(日本化学会誌, 1976, (9), p. 1349~1352)

NMR による非イオン界面活性剤とケイ光染料 との相互作用の研究

(1976 年 1 月 5 日 受理)

本間 意富・常盤 文克・美濃 順亮*

非イオン界面活性剤、ヘキサオキシエチレンドデシルエーテル ($C_{12}(EO)_6$) のミセル水溶液にケイ光染料、4,4'-ビス(2-スルホステリル)ビフェニル二ナトリウム塩 (FD) を加えていくと、界面活性剤のアルキル基のメチレンプロトンの NMR シグナルが尖鋭化してくる。両者の混合溶液について、 $C_{12}(EO)_6$ のアルキルメチレンシグナルの半値幅ならびに 1H -および ^{13}C -緩和時間 T_1 を測定し、この尖鋭化について考察した。

NMR 緩和時間に関し、分子内および分子間の寄与を分離することにより、この尖鋭化はミセル中でアルキル基のメチレンプロトンの拡散定数が増大することによるものであることがわかった。これは、 $C_{12}(EO)_6$ ミセル溶液中に FD を加えていくと、ミセルの親水基、すなわち、ポリオキシエチレン鎖に FD が取り込まれ、これが荷電をもっているため、ミセルの疎水部分の構造が変化し、あたかもアニオン界面活性剤との混合ミセルのような構造をとるとして説明される。

1 緒 言

既報¹⁾に述べたように、ケイ光染料水溶液にポリオキシエチレン型の非イオン界面活性剤を加えていくと、この界面活性剤の臨界ミセル形成濃度 (CMC) 以上の濃度においてケイ光強度が急激に増加し、同時に UV 吸収スペクトルの長波長シフトが起こる。

1H -NMR の化学シフトから、ケイ光染料は界面活性剤ミセルの親水部分、すなわちポリオキシエチレン鎖の殻に取り込まれることがわかった。また、この染料がミセルのポリオキシエチレン殻に取り込まれるにしたがってミセルを形成しているアルキル基のメチレンプロトンの NMR シグナル半値幅が尖鋭化することもわかった。

また、非イオン界面活性剤のミセル溶液に油溶性色素イエロー OB を可溶化させると、この色素は今回用いたケイ光染料と同様に、ミセルのポリオキシエチレン殻に取り込まれることが知られている²⁾。しかるに $C_{12}(EO)_6$ にイエロー OB を可溶化しても界面活性剤のアルキルメチレンプロトン NMR のシグナル半値幅は変化なく 11.79 Hz であった³⁾。すなわち、ポリオキシエチレン殻への単なる可溶化だけでは NMR シグナルの尖鋭化は起こらない。

本報では、CMC 以上の濃度において非イオン界面活性剤水溶液にケイ光染料を加えていったとき、この界面活性剤の分子運動の変化を、NMR 緩和時間およびシグナル半値幅を測定することにより検討した。

2 実 験

2.1 試 料

非イオン界面活性剤、ヘキサオキシエチレンドデシルエーテル (以下 $C_{12}(EO)_6$ と略記する)、およびケイ光染料、4,4'-ビス(2-スルホステリル)ビフェニル二ナトリウム塩 (以下 FD と略記する) は既報¹⁾で用いたものと同じものである。また、陰イオン界面活性剤、ドデシル硫酸ナトリウム (以下 $C_{12}SNa$ と略記する) は常法にしたがってドデシルアルコールを硫酸エステル化し、中和後エタノールで再結晶をくり返したものをを用いた。

2.2 実験方法

シグナル半値幅の測定は日本電子製 JNM-PS-100 を用いて 100 MHz で行なった。なお掃引速度は 540 Hz を 250 秒で 10 回測定した。また、緩和時間の測定は同じく日本電子製 JNM-PS/PFT-100 を用い、 1H については 100 MHz、 ^{13}C については 25.15 MHz で測定した。緩和時間の測定には Inversion Recovery 法⁴⁾を採用した。すなわち $\pi-t-\pi/2$ のパルス系列を用い、 $\pi/2$ パルス後の FID 信号をコンピューターでサンプリングし、Fourier 変換した。パルス間隔 t を変えることにより次式を用いてスピン-格子緩和時間 T_1 を求めた。

$$M_z(t) = M_0[1 - 2 \exp(-t/T_1)] \quad (1)$$

4) R. L. Vold, J. S. Wangh, M. P. Klein, D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 48, 3831 (1968).

* 花王石鹼株式会社東京研究所, 131 東京都墨田区文花

1) 本間意富, 常盤文克, 日化, 1974, 1832.

2) F. Tokiwa, *J. Phys. Chem.*, 72, 1214 (1968).

3) 未発表データ.

ただし、 M_0 は熱平衡時の z 軸方向の磁化、 $M_z(t)$ は π -パルス照射後 t 時間後の z 軸方向の磁化である。

^1H - T_1 の場合は t ごとに 10 回、 ^{13}C - T_1 の場合は 1000 回の積算を行なった。緩和時間の測定は 3 回行なったが、よりよく合致する二者を選びその平均をとった。全体を通しての緩和時間の測定誤差は約 10% であった。重水は Merck 社製(重水素化率 99.75% 以上)を用い、溶存酸素の影響を除くため凍結脱気をくり返した試料で測定した。なお、すべての測定は温度 30°C で行なった。

3 結 果

一定濃度 0.11 mol/l の $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ 水溶液に FD を加えていったときの $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ のアルキルメチレンプロトンのシグナル半値幅と FD 濃度との関係を図 1 に示した。また、FD のかわりに C_{12}SNa を加え、 $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ と C_{12}SNa との合計濃度を一定 (0.11 mol/l) にして、両者のモル分率を変えたときのアルキルメチレンプロトンのシグナル半値幅を図 2 に示した。ただし、図 1, 2 ともシグナル半値幅は、磁場の不均一性による線幅を考慮して四塩化炭素溶液中でのアルキルメチレンプロトンのシグナル半値幅 3.5 Hz を差し引いてある。

また、一定濃度の $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ に FD を添加したときの $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$

Fig. 1 The NMR line width of alkyl CH_2 protons of $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ plotted against the concentration of added FD at 30°C

The concentration of $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ was kept at 0.11 mol/l.

Fig. 2 The NMR line width of alkyl CH_2 protons plotted against the molar fraction of C_{12}SNa in binary solution of $\text{C}_{12}(\text{EO})_6 + \text{C}_{12}\text{SNa}$ at 30°C

The total concentration of the two components was kept at 0.11 mol/l.

Table 1 The effect of addition of FD on ^1H spin-lattice relaxation time T_1 of $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ in D_2O at 30°C

FD added (mmol/l)	Terminal CH_3 (sec)	Alkyl CH_2 (sec)	POE chain CH_2^a (sec)
0	0.75	0.48	0.47
3.0	0.84	0.52	0.43
6.0	0.97	0.54	0.38
10.0	0.95	0.54	0.36

The concentration of $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ was kept at 0.11 mol/l.

a) Average value.

Table 2 The effect of addition of FD on ^{13}C spin-lattice relaxation time T_1 of $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ in D_2O at 30°C

FD added (mmol/l)	Terminal CH_3 (sec)	Alkyl ^{a)} CH_2 (sec)	POE chain ^{b)} CH_2 (sec)
0	2.9	0.51	0.41
6.0	3.3	0.53	0.38

The concentration of $\text{C}_{12}(\text{EO})_6$ was kept at 0.11 mol/l.

a) The 4th~10th carbon atoms counted from the terminal methyl group.

b) Four oxyethylene units out of six, excluding two units at the terminals.

の ^1H -および ^{13}C -NMR 緩和時間 T_1 をそれぞれ表 1 および表 2 にあげた。なお、 T_1 の測定には 10% の誤差があった。

4 考 察

NMR 緩和時間にはエネルギー授受に関するスピン-格子緩和時間 T_1 と、スピンの位相に関するスピン-スピン緩和時間 T_2 があり、分子内 (intra) における磁気双極子相互作用から、緩和時間 T_1 , T_2 と、分子運動の目安となる相関時間 τ_c との間には次式のような関係が知られている⁵⁾。

$$(1/T_1)_{\text{intra}} = \frac{3}{10} \frac{\gamma_H^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_H^2 \tau_c^2} \right) \quad (2)$$

$$(1/T_2)_{\text{intra}} = \frac{3}{20} \frac{\gamma_H^4 \hbar^2}{r^6} \left(3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_H^2 \tau_c^2} \right) \quad (3)$$

また、 ^{13}C の緩和時間については次式がなり立つ⁶⁾。

$$(1/T_1)_{\text{CHN}} = \frac{N_H}{10} \frac{\gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau_c^2} \right) \quad (4)$$

ただし、式(2), (3)および(4)において、 γ_H および γ_C はプロトンおよびカーボンの磁気回転比、 ω_H および ω_C は ^1H および ^{13}C の Larmor 周波数、 r はプロトン-プロトンまたはプロトン-カーボン間の距離、 τ_c は CH_2 または CH_N 基の運動の相関時間、 N_H はカーボンに結合しているプロトンの数、 $\hbar$ は修正 Planck 定数である。

さて、分子内緩和過程を考えると、ミセル内部は液体状であるので τ_c は十分小さく⁷⁾、注目するプロトンが $\omega_H \tau_c \ll 1$ の範

5) A. Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press (1961) p. 264~353.

6) K. F. Kuhlman, D. M. Grant, R. K. Harris, *J. Chem. Phys.*, 52, 3439 (1970).

7) C. J. Clemett, *J. Chem. Soc., (A)*, 1970, 2251.

8) J. Clifford, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1276 (1965).

図にあると考えられる。また、1個の結合で結ばれたプロトンおよびカーボンの τ_c は等しいとしてよい⁹⁾。このように分子運動が速い extreme narrowing の条件下では、式(2)、(3)および(4)からつぎの関係がなり立っていないなければならない。

$$(1/T_1)_{H, intra} = (1/T_2)_{H, intra} < (1/T_1)_{CH_2, intra} \quad (5)$$

さて、表1および2から実測された $C_{12}(EO)_6$ のプロトンおよびカーボンの緩和時間を比較すると、FD 無添加の場合、および FD 6 mmol/l 添加の場合いずれも

$$\text{アルキル基 } CH_3 \text{ に関して } (T_1)_H < (T_1)_{CH_3}$$

$$\text{アルキル基 } CH_2 \text{ に関して } (T_1)_H \approx (T_1)_{CH_2}$$

$$\text{ポリオキシエチレン基 } CH_2 \text{ に関して } (T_1)_H \approx (T_1)_{CH_2}$$

の関係がある。また、磁場の不均一性による線幅の補正をしたシグナル半値幅 $A_{1/2}$ は Lorentz 型の共鳴線であるとき、よく知られている次式で T_2 に結びつく。

$$A_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (6)$$

図1から式(6)を用いて $C_{12}(EO)_6$ のアルキルメチレンプロトンの T_2 を求めると、FD 無添加のとき $T_2 = 0.04 \text{ sec}$ 、また FD 6 mmol/l 添加のとき $T_2 = 0.12 \text{ sec}$ となる。すなわち、つねに $T_1 > T_2$ となる。なお、これらの緩和時間は主として分子内あるいは分子間相互作用を含んだ全体の緩和時間である。

以上から、本報におけるミセル溶液中でのプロトンの緩和は、単に同一分子内における分子の回転によって生ずる局所磁場の変化による磁気双極子相互作用だけでは説明できない(なお、上述の議論は、分子の集合体とみなせるミセルが回転しているとしても同じである)。したがって、上記の実験を上手に説明するためには、分子間の磁気双極子相互作用を考慮する必要があるであろう。

図1に示したように、 $C_{12}(EO)_6$ のアルキルメチレンプロトンの半値幅は、FD を加えるにしたがい尖鋭化し、ある濃度で一定となる。これは、系に加えられた FD に由来する荷電がミセルの親水基部分に存在することにより、同時にアルキル基部分の運動性にも影響を与えているのであろう。

さてここで、分子の並進拡散による分子間の磁気双極子相互作用に由来する NMR 緩和について考えてみる。この緩和に関しては、すでに Torrey ら⁹⁾¹⁰⁾ および Kruger¹¹⁾ により検討されている。彼らは分子内における回転緩和と同じように、分子の拡散を考慮し、一定のスピン密度の液体における拡散過程をスピンの酔歩運動を仮定することにより誘導している。このような過程の相関時間 τ_c および緩和時間 T_1 、 T_2 はそれぞれ次式で表わされる¹¹⁾。

$$\tau_c = \left(\frac{1}{5} d^2 + \frac{1}{12} \langle r^2 \rangle \right) / D \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{5} \frac{\gamma_H^2 \hbar^2 N}{d^3 \omega_H} [f(\alpha, y) + 4f(\alpha, 2y)] y \quad (8)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{2\pi}{5} \frac{\gamma_H^2 \hbar^2 N}{d^3 \omega_H} \left[\frac{3}{2} + \frac{5}{2} f(\alpha, y) + f(\alpha, 2y) \right] y \quad (9)$$

ただし、 $y = \omega_H \tau_c$ 、 $\alpha = \langle r^2 \rangle / 12 d^2$

$$f(\alpha, y) = 3 \left(\frac{1}{5} + \alpha \right) \left\{ v \left(1 - \frac{1}{u^2 + v^2} \right) + \left[v \left(1 + \frac{1}{u^2 + v^2} \right) + 2 \right] \exp(-2v) \cos 2u + u \left(1 - \frac{1}{u^2 + v^2} \right) \exp(-2v) \sin 2u \right\} \cdot \frac{1}{y^2}$$

$$u = \frac{1}{2} [q(1-q)/\alpha]^{1/2}$$

$$v = \frac{1}{2} [q(1+q)/\alpha]^{1/2}$$

$$q = \left[1 + \left(1 + \frac{1}{5\alpha} \right)^2 \cdot \frac{1}{y^2} \right]^{-1/2}$$

ここで、 d はプロトン同志の最近接距離、 $\langle r^2 \rangle$ は平均平方飛程距離、 D は拡散係数、 N はプロトン密度である。

式(9)に関して、 T_2 と $\omega_H \tau_c$ との関係を知るため、コンピューター UNIVAC-1106 を用いて下記の条件でこの式を計算した。条件は、 $d = 5 \text{ \AA}$ ¹²⁾、 $N = 5.6 \times 10^{22} \text{ protons/cm}^3$ である(ただし、 N はミセルの会合数を 100、ミセルの疎水基部分の半径を $20 \text{ \AA}$ として求めた)。計算結果を図3にあげた。式(9)において、 $1 \leq \omega_H \tau_c < 100$ の範囲では、 α の変化は $1/T_2$ と $\omega_H \tau_c$ との関係にはほとんど影響しない¹¹⁾。なお、FD の添加にともなうミセルの形状の変化は親水基部分で大きく、この影響でミセル内部の運動性は変化しても、スピン密度はそれほど変わらないとして考察を進めた。

実測した半値幅から求められる緩和時間 $(T_2)_{obs}$ と分子内および分子間の緩和時間とはつぎの関係にある。

$$(1/T_2)_{obs} = (1/T_2)_{intra} + (1/T_2)_{inter} \quad (10)$$

式(10)において分子内緩和の寄与を除くため、まず、この値を求めねばならない。観測された ^{13}C のスピン-格子緩和は、分子間緩和の寄与が無視し得ることから、分子内緩和に一致する⁹⁾。そこで、 $\omega_H \tau_c \ll 1$ および $\omega_c \tau_c \ll 1$ の条件で式(3)および(4)から τ_c を消去し、表2のアルキル CH_2 の ^{13}C の T_1 を用いると $(T_2)_{intra}$ が求まる。つぎに、式(10)にしたがって $(T_2)_{inter}$ を求め、さらに図3の $(1/T_2) \sim \omega_H \tau_c$ 曲線から拡散に基づく τ_c を得る。

Fig. 3 Relation between spin-spin relaxation time T_2 due to diffusion and $\omega_H \tau_c$ in the region $1 \leq \omega_H \tau_c < 100$ in Eq. 9

9) H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, 92, 962(1953); 96, 690(1954).

10) H. A. Resing, H. C. Torrey, *ibid.*, 131, 1102(1963).

11) G. J. Kruger, *Z. Naturforsch.*, 24 A, 560(1969).

12) N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73, (7), 679(1948).

Table 3 Values of T_2 , τ_2 and D for alkyl methylene group

FD concn. (mmol/l)	$\Delta_{1/2}$ (Hz)	$(1/T_2)_{\text{obs}}$ (sec ⁻¹)	$(1/T_2)_{\text{intra}}$ (sec ⁻¹)	$(1/T_2)_{\text{inter}}$ (sec ⁻¹)	τ_2 (sec)	D (cm ² /sec)
0	8.2	26	1.2	25	5.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}
6.0	2.6	8.1	1.2	7.0	1.4×10^{-8}	3.6×10^{-8}

いま, $d^2 \gg \langle r^2 \rangle$ とすると⁽¹¹⁾⁽¹³⁾, 式(8)は式(11)のようになる。

$$\tau_2 = d^2/5D \quad (11)$$

式(11)にしたがえば, 上述のようにして得られた τ_2 からミセル中でのアルキルメチレンプロトンの拡散係数 D を求めることができる。以上の結果を表3に示した。

表3からわかるように, ミセル内のアルキルメチレンプロトンの拡散係数は FD を添加すると, 3.6 倍大きくなる。さて, 種々の純液体の自己拡散係数と, ここで求めたミセル内での核スピンの拡散係数とを比較してみる。グリセリンについては 4×10^{-8} cm²/sec (30°C)⁽¹³⁾, 1-ブタノールについては 4×10^{-8} cm²/sec (25°C)⁽¹⁴⁾, デカンについては 1.3×10^{-8} cm²/sec (25°C)⁽¹⁵⁾ の値が得られており, また脂質二層膜内の脂質の拡散については, ミセルのように分散した脂質に対して 1.8×10^{-8} cm²/sec⁽¹⁶⁾ という値が得ら

れている。すなわち, C₁₂(EO)₈ ミセル内のアルキルメチレンプロトンの拡散係数は, FD を添加することによりほぼ脂質二層膜内の脂質の拡散係数程度からグリセリンの値まで変化することがわかった。

非イオン界面活性剤のミセルに関してしは, Clemett⁽⁷⁾ が述べているように, ミセルのアルキル基部分には水が入り込んでいない, 逆にいえば, アルキル基の一部がバルク水層に飛び出すことはない。一方, C₁₂SNa のようなアニオン界面活性剤のミセルに関しては, Clifford⁽⁸⁾ が述べているように, 非イオン界面活性剤ミセルとは逆に, 水がかなり自由にアルキル基の一部に近づきうのような構造をしていることがわかっている。

C₁₂(EO)₈ ミセル溶液中に FD を添加していくと, ポリオキシエチレン基に荷電をもった FD が取り込まれ, 非イオン界面活性剤ミセル特有の構造がいちじるしい変化を受け, あたかもアニオン界面活性剤のようなルーズなミセルとなることがわかった。その結果, C₁₂(EO)₈ のアルキルメチレンプロトンの半値幅はせばまり, ほぼ C₁₂SNa のそれと同程度となる。このことはミセル内のアルキルメチレンプロトンの拡散係数の増大により説明される。

NMR Study on Mixed Solutions of a Nonionic Surfactant and a Fluorescent Dye

Itomi HOMMA, Fumikatsu TOKIWA and Junryo MINO

Research Laboratories, Kao Soap Company; Bunka,
Sumida-ku, Tokyo 131 Japan

NMR line widths and ¹H and ¹³C spin-lattice relaxation times T_1 have been measured on mixed solutions of a nonionic surfactant, hexaoxyethylene dodecyl ether (abbreviated as C₁₂(EO)₈) and a fluorescent dye, sodium 2,2'-(4,4'-biphenyldiyl)divinylene)dibenzene sulfonate (abbreviated as FD) in H₂O and/or D₂O. Narrowing of the line width of the alkyl CH₂ protons of C₁₂(EO)₈, which is related to spin-spin relaxation time T_2 , takes place with increasing concentration of FD. The relaxation time due to intermolecular interaction, calculated from the observed T_1 and T_2 , suggests an increase in the diffusion coefficient of alkyl CH₂ protons in the hydrocarbon core of the micelle. This could be explained as a result of a change of the micelle structure of C₁₂(EO)₈ by the electrical charge of FD molecules trapped in the poly(oxyethylene) shell of the micelle. An anion-like nature of the micelle, developed as increasing amount of the FD trapped in the poly(oxyethylene) shell, presumably cause the diffusion of alkyl CH₂ protons of C₁₂(EO)₈ in the micelle core.