各種界面活性剤水溶液におけるニトロキシド ラジカルの ESR

(1983 年 11 月 11 日 受理)

一色 正 順・田 中 教 子・宇 津 雄 平*

ニトロキシドラジカルすなわち、ジ-*t*-ブチルニトロキシドをスピンプローブとして、各種の界面活性剤水溶液へ可溶化させて、ESR 測定からミセルの安定性とラジカル分子の可溶化過程の関連について研究した。(1) 臨界ミセル濃度以上でも、ラジカルの回転相関時間は比較的、小さいことから、ラジカルはミセル表面上に固く吸着するのではなく、むしろミセル内部での易動性をもつ動的過程である。(2) 超微細結合定数から、ラジカルの存在する平均的な位置は、ミセル表面の近くの極性の大きな環境である。(3) これらの値は AOT, SDS, STS, CTAB の順に対応し、ラジカル分子とミセルの相互作用の強さが界面活性剤のアルキル鎖長によることを示唆する。とくに、鎖長が大きく、ミセルが稠密なパッキングをすると考えられる CTAB や OTAB においては、高磁場側の吸収線が、明瞭に二つに分裂した。これはバルク水相とミセル相内に分配したラジカル分子によると考えられる。さらに、両相へのラジカル分子の分配比とミセル 1 個あたりの平均ラジカル数を求めるため、分裂したスペクトルのシミュレーションを試みた。

1 緒 言

ニトロキシドラジカルをスピンプローブとして用いたミセル溶液について、ESR 測定などによるミクロ的研究が近年行なわれている^{1)~3)}。一般にミセルそのものは静的でも、剛直でもないもので、可溶化したラジカル物質は比較的大きな易動性をもつ動的平衡過程にあると報告されている^{1)~4)}。既報⁵⁾において、著者らはとくにミセルの大きさ、形および構造に影響をおよぼす可能性が比較的小さいと予想されるジ-*t*-ブチルニトロキシド(以下、DTBN と略記する)をプローブとして使用して、代表的界面活性剤について、ESR スペクトルの吸収線の形の解析からミセル構造の稠密さとラジカルの相互作用について、若干の知見を得た。本報では、これらの事実を詳細にしらべるために、さらに鎖長の異なる同系列の界面活性物質について検討を加える一方、液体バルク相とミセル相内のラジカル分子の回転運動とか、両相への分配に関する情報を得ようとした。

2 実 験

2.1 実験試料

実験に用いた界面活性剤は陰イオン界面活性剤として 1,2-ビス(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)エタンスルホン酸ナトリウム(以下 AOT と略記する)、ドデシル硫酸ナトリウム(以下 SDS と略記する)、テトラデシル硫酸ナトリウム(以下 STS と略記する)とカチオン界面活性剤、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド(以下 DTAB と略記する)、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(以下 CTAB と略記する)、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド(以下 OTAB と略記する)である。AOT, SDS, STS, CTAB の合成、精製は既報⁵⁾のとおりである。OTAB はオクタデシルブロミドから合成、精製した⁶⁾。DTAB は市販品を数回、再結晶をくり返して精製した。表面張力法による、これらの界面活性剤の臨界ミセル濃度(以下 CMC と略記する)はほぼ文献値と一致した⁷⁾。スピンプローブとしての DTBN は *t*-ブチルアミンから合成、精製した⁸⁾(赤色液体, bp 60~61°C/11 mmHg, 文献値 59~60°C/11 mmHg)。

2.2 実験方法

ESR 測定のためには、試料溶液はつぎのように調製した。すなわち所定濃度の界面活性剤を再蒸留水に溶解させたのち、一定

信州大学理学部化学教室, 390 松本市旭町

- 1) a) A. S. Waggoner, O. H. Griffith, C. R. Christensen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **57**, 1198(1967).
b) A. S. Waggoner, A. D. Keith, O. H. Griffith, *J. Phys. Chem.* **12**, 4129(1968).
- 2) N. M. Atherton, S. Strach, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **68**, 374(1972).
- 3) J. Oaks, *ibid.*, **68**, 1464(1972).
- 4) S. Ohnishi, T. J. R. Cyr, H. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 673(1970).
- 5) S. Isshiki, Y. Uzu, *ibid.*, **54**, 3205(1981).

- 6) W. Broning, A. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4865(1961).
- 7) P. Mukerjee, K. J. Mysels, "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", Nat. Stand. Ref. Data Series, Nat. Bur. Stand. (U. S.) Feb., 1961.
- 8) A. K. Hoffmann, A. M. Feldman, E. Gelublum, W. G. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 639(1964).

Table 1 Hyperfine coupling constant (a_N) and g -value of DTBN in water, hydrocarbon and CTAB solution at 30°C ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DTBN)

Solvent	H ₂ O	Heptane	Dodecane	Tetradecane	Hexadecane	0.18 mol·dm ⁻³ CTAB
$a_N/10^{-4} \text{ T}^a$	16.8 ₂	14.7 ₃	14.9 ₆	14.9 ₄	14.9 ₆	15.9 ₃
g -value	2.0056	—	—	—	2.0061	2.0058

a) All coupling constants were calculated from the interval between the low field and middle field peaks of the ESR spectrum.

The estimated error is $\pm 0.05 \times 10^{-4} \text{ T}$.

量の DTBN 水溶液をプローブとして添加し, 十分かきまぜをくりかえした。ここで添加した DTBN はラジカル同志による相互作用にもとづく線幅の増大がさけられるような希薄な濃度である。

ESR スペクトルの測定には, 試料溶液を毛细管 (Xバンド内径 1 mm, Qバンド内径 0.3 mm) に封入し, 一定温度で磁場変調 100 kHz, 変調幅 0.32 G (Xバンド), 1.0 G (Qバンド) で測定した。測定装置としては日本電子製 JES-ME-3 XESR スペクトロメーターを用いた。表面張力の測定は Wilhelmy の平板法 (協和科学 CBVP) を使用した。ミセルの会合数の測定のために, クロマティクス (KMX-6) 低角度光散乱光度計を使用した。なお, 屈折率の濃度変化 ($\partial n/\partial c$) の測定には島津製 Brice 示差屈折計を用いた。

3 実験結果と考察

3.1 ニトロキシドラジカルの同定

スピンプローブとしての DTBN を水, ヘプタン, ドデカン, テトラデカンとヘキサデカンの炭化水素溶媒にとかしたときの ESR スペクトルは, ニトロキシドラジカルに特徴的なほぼ線幅の等しい 3 本の鋭い線からなる。図 1 a は水についてのスペクトルを示す。この DTBN ラジカルの各種溶媒中での窒素の超微細結合定数 a_N を表 1 に示した。いちじるしくラジカルプローブの周囲の溶媒の極性に支配されることをうかがわせる。

3.2 各種のミセル水溶液中での DTBN の ESR スペクトル

各種の界面活性剤水溶液に, それぞれ DTBN 水溶液 ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を添加したときの ESR スペクトルを図 1, 図 2 に示す。CMC 値から低濃度のすべての活性剤について, 水の場合 (図 1 a) と同一の吸収を得た。図中に OTAB (図 1 b) と SDS (図 2 a) の場合を例示した。しかし, CMC 値から高濃度側においては, DTAB では高磁場側の吸収線の線幅がいちじるしく幅広になった (図 1 c)。類似のスペクトルが SDS (図 2 b) と AOT (図 2 d) でも得られる。より鎖長の長い STS (図 2 c), CTAB (図 1 d), OTAB (図 1 e) では高磁場の吸収線がさらに 2 本に分裂して, 違った挙動を示した。CTAB 水溶液に対しては, さらに図 3 に Qバンドの測定結果を示す。

図中には比較のため, Xバンドの結果をも併せて示した。(a) の実線は水中の, 破線はヘキサデカン (CTAB の疎水部分の炭化水素鎖長に対応する) 中における DTBN の共鳴吸収線の相対的位置をそれぞれ図示している。(c) のスペクトルは水とヘキサデカンのおのおのの試料管をキャビティー中に, とともに挿入して, 同時測定したときに得られたスペクトルである。このように, DTBN が異なった環境中で, たがいにまったく交換しないときはニトロキシド基に対する異なった溶媒効果のために, g 値およ

Fig. 1 X-band ESR spectra of $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DTBN at 30°C in (a) H₂O, (b) $0.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ OTAB, (c) $40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DTAB, (d) $33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB and (e) $40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ OTAB

び a_N 値が異なり, その結果, 3 本の吸収線はすべて 2 本に分裂すると考えられる。CMC 値より高濃度の CTAB ミセル水溶液では, QバンドスペクトルはXバンドの場合よりも高磁場側の吸収線が大きく 2 本のピークに分裂した (c, d)。ここで水, ヘキサデカン, CTAB ミセル環境中の DTBN の g 値⁹⁾を求めた結果を表 1 に a_N 値と併せて示してある。水からヘキサデカンへ溶媒の極性低下とともに g 値は a_N 値とは逆にわずかに増加したが, CTAB ミセル環境中の g 値は a_N 値の場合と同様に, 両者の溶媒の値の中間値を示した。以上のことは図 1 d, 図 1 e の高磁場の

9) g 値は DPPH を標準試料として求めた。また, g 値は DPPH の g 値が 2.0036 として計算した。なお, 磁場校正用試料として酸化マグネシウムで希釈した Mn^{2+} を用いた。

Fig. 2 X-band ESR spectra of $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DTBN at 30°C in (a) $5.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS, (b) $33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS, (c) $15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ STS and (d) $33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AOT

分裂ピークBがバルク水相に分配したプローブに、他方ピークAがミセル相に分配したDTBNプローブに帰属することを示す。これらは既報⁵⁾のCTABスペクトルの分裂についての推測をも支持する。なお、この2本のピークの線幅をみると、ミセル内(ピークA)の方が、バルク水相中でBrownian運動しているDTBNプローブの示す線幅(ピークB)より少し広がっている。これはミセル内のDTBN分子の運動が多少制限されていることを意味する。鋭く分裂を示したCTAB, OTABにくらべ、その他の界面活性剤ではDTBNプローブの両相間の交換が速いので、ミセル内外の状態の時間荷重した平均値が観測され、明瞭な吸収線の分裂を示さない。そこでブロードニングのみを起こしたと推測される。

3.3 回転相関時間

一般にラジカル分子の回転運動の速さは定量的に回転相関時間 τ_c で表わされる。そこでスペクトルの線幅と高さから Martinie の方法¹⁰⁾により τ_c を次式から計算した。

$$\tau_c = A \Delta H_{(m=+1)} = [(I_{m=+1}/I_{m=-1})^{1/2} - 1]$$

ここで $\Delta H_{(m=+1)}$ は $m=+1$ に対応する吸収線のピークとピークの間隔、 $I_{m=+1}$ と $I_{m=-1}$ はそれぞれ低磁場と高磁場側の微分曲線ピークの高さである。定数Aの値としてはDTBNプローブに対して報告されている値¹¹⁾、 $A = 6.6 \times 10^{-10}$ を用いた。

添加濃度 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のDTBNに対するAOT, SDS, CTAB水溶液に対しての 30°C と 50°C での相関時間 τ_c を濃度

Fig. 3 ESR spectra of $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DTBN at 9.5 GHz (X-band) and 35 GHz (Q-band)

に対して表わしたのが図4である。図5はDTABの 33°C と 50°C の結果を示す。なお、ラジカルの添加によるCMCの変化¹²⁾は、DTBNラジカルにおいてはほとんど認められなかった。

Fig. 4 Plot of the rotational correlation time of DTBN in AOT, SDS and CTAB against the concentration

(↑): CMC of the surfactants

10) J. Martinie, J. Michon, A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1818(1975).

11) O. H. Griffith, D. W. Corneli, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2909(1965).

Fig. 5 Plot of the rotational correlation time and coupling constant of DTBN in DTAB and CTAB against the concentration

各界面活性剤水溶液とも、CMC 値以下の低濃度では、 τ_c 値はほぼ水中の値と等しく、 1.4×10^{-11} s となり、濃度に依存しなかったが、CMC 値付近ではミセル形成にともない、 τ_c 値が増加し、さらに高濃度領域ではふたたび一定値に近づくことをうかがわせる。同様な τ_c -濃度曲線は STS 水溶液においてもみられた。これらの挙動は、すでに報告されている各種のラジカルの添加によって得られた他の結果¹¹⁾¹²⁾¹³⁾とも一致する。これはバルク水相で、最初急速に回転していたプローブが、CMC を越えるとミセルとの相互作用のため、その運動が弱められたことを示唆する。さらに、AOT については、DTBN の濃度依存性をも調べた。図 6 に示すように、DTBN の濃度が高くなるにつれ、プラトー部分

Fig. 6 Plot of the rotational correlation time of DTBN against AOT concentration for various DTBN concentrations

が AOT の高濃度側へ移動する傾向がみられた。このシフトは、おそらくバルク水相とミセル相中へ分配されるラジカル濃度の相対比の変化によると考えられる。すなわちそれは DTBN の濃度増加とともに、ミセル内に可溶化されたラジカル濃度が相対的に低下することを意味する。DTBN 濃度に対してミセル濃度およびその可溶化量が十分大きいような AOT の高濃度になってはじめてプラトーが出現するものと思われる。一方、各界面活性剤について、温度増加による τ_c 値の減少はミセルの会合状態の変化によるミセル相とバルク相間のラジカルの交換速度の増加による。なお、図 4 では、30°C の CTAB が $2.0 \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 領域で高磁場の吸収線が明確に 2 本に分裂したため、そのうち波高の大きい方を高磁場側の吸収シグナルとみなして（低濃度領域ではバルク相ピーク B、高濃度ではミセル相ピーク A）求めた τ_c 値を破線で表わした。しかし 50°C では CTAB の高磁場の吸収線の分裂は消失し、他の界面活性剤においてみられた単一のピークを示す。表 2 は 30°C と 50°C における、プラトー部分を示す高濃度領域における各種界面活性剤の τ_c 値を表わす。ここで 33°C の DTAB の値などを参考にすると、

$$\text{AOT} < \text{DTAB} \approx \text{SDS} \approx \text{STS} < \text{CTAB}$$

の順に τ_c の増大がみられる。AOT および CTAB とは異なり、DTAB, SDS および STS 相互間ではほとんど差異がみられなかった。しかし、これらの τ_c 値は Waggoner ら¹⁴⁾が SDS の球状ミセルが剛直であり、ラジカル分子がそのミセル表面に、かたく結合したと仮定して計算した τ_c 値 (1.1×10^{-8} s) と比較すると、はるかに小さい。これらの事実から DTBN プローブのミセルへの可溶化に対しては、ミセル表面上に固く吸着するモデルが適用されるのではなくて、ミセル内での比較的大きな易動性をもつ動的過程を含むモデルが適用されることを示唆する。その中でも、AOT よりも CTAB の方が DTBN プローブの回転運動が、より強く拘束され、バルク水相とミセル相間の交換が比較的ゆっくりであると推測できる。これはスペクトルの高磁場の吸収線の分裂などと併せて考えても妥当である。

3.4 超微細結合定数

図 5 のうちで、DTAB, CTAB について例示しているように、各界面活性剤水溶液では超微細結合定数 a_N 値は、CMC までは水中の a_N 値とほぼ等しく、ミセル形成とともに減少の傾向をたどり、プラトー領域に近づく。この領域での各界面活性剤の a_N 値を、 τ_c 値とともに表 2 に示してある。DTAB に対しては τ_c 値の場合と同様に 33°C の値を示す。表 1 に示したように、各界面活性剤の炭化水素鎖に対応する炭化水素溶媒に対する DTBN の a_N 値にくらべて、各界面活性剤の a_N 値はすべて大きく、水中での値により近い。また、これらの a_N 値はすでにのべた τ_c 値の傾向とよく対応している。すなわち、AOT と CTAB において、とくに他の活性剤といちじるしい差異がみとめられる。30°C におけるこれらの a_N 値から、水と炭化水素溶媒における a_N 値をそれぞれ極性と非極性の両極限の値として用いて、各種界面活性剤ミセル中に、可溶化した DTBN プローブのおかれたおおよその環境を知る尺度としての極性パラメーター¹¹⁾¹⁴⁾を概算した。

12) M. J. Povich, J. A. Mann, A. Kawamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 145(1972).

13) G. P. Rabold, *J. Polym. Sci.*, **7**, 1187(1969).

14) a) G. Lassman, B. Ebert, A. N. Kuznetsov, W. Damrau, *Biochim. Biophys. Acta*, **310**, 298(1973).

b) 石津和彦, “実用 ESR 入門”, 講談社 (1981) p.149.

Table 2 Rotational correlation time (τ_c), hyperfine coupling constant (a_N) and polarity of local environment of DTBN in the surfactants ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DTBN)

solvent	τ_c/s at 30°C	τ_c/s at 50°C	$a_N/10^{-4} T$ at 30°C	Polarity ^{a)} at 30°C	
				H ₂ O(X)%	hydrocarbon (100-X)%
$3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AOT	7.1×10^{-11}	5.8×10^{-11}	16.5 ₄	87	13
$6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS	1.3×10^{-10}	1.1×10^{-10}	16.4 ₅	80	20
$5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ STS	1.2×10^{-10}	1.0×10^{-10}	16.4 ₃	79	21
$7.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DTAB	$1.3 \times 10^{-10b)}$	0.9×10^{-10}	16.4 _{3b)}}	—	—
$1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CTAB	2.7×10^{-10}	2.1×10^{-10}	16.0 ₂	57	43

a) $\frac{a(\text{micelle}) - a(\text{hydrocarbon})}{a(\text{water}) - a(\text{hydrocarbon})} \times 100 = X(\text{H}_2\text{O})\%$.

b) The values at 33°C.

表2からわかるように、カチオンヘッドグループ間で稠密なパッキングをされると考えられる CTAB ミセルでも¹⁵⁾、せいぜい 57% 水と 43% 炭化水素からなる環境に位置することを示唆している。これらの結果から DTBN プローブの可溶化の位置はミセルの炭化水素部よりもむしろ、極性の大きい比較的水に近い環境（ミセル表面近く）に平均的に位置していると推定される。同時に、各界面活性剤の種類による差異はミセルの構成分子の稠密さなどによるミセルの安定性に強く依存するように思える。

3.5 分裂した ESR 吸収スペクトルの解析

3.5.1 分配比: CTAB, OTAB の二つに分裂した高磁場ピーク高の比は界面活性剤の濃度に依存する⁵⁾。しかし、それぞれのピークの線幅の違いにより、ピーク高の比は厳密にはミセル相とバルク水相へのラジカル分子の分配比とならないと考えられる。そこで、高磁場側の実測ピークを、両相におけるラジカルによる、二つの一次微分の Lorentz 曲線から合成されたものとして、逐次近似法で実測された吸収線のシミュレーションを試みた¹⁶⁾。分離した二つのピークの相対面積から、それぞれの吸収強度 $I^{17)}$ を概算し、DTBN プローブの両相への分配比

$$f \text{ (ミセル相 } f_A = I_{\text{micelle}} / (I_{\text{micelle}} + I_{\text{bulk}}), \text{ バルク水相 } f_B = I_{\text{bulk}} / (I_{\text{micelle}} + I_{\text{bulk}}))$$

を求めた¹⁸⁾。この結果を活性剤濃度に対して図示したのが図7である。OTAB と CTAB との差異は明らかではなかったが、両者ともミセル相への DTBN 分子の分配比 f_A は活性剤濃度とともに、ほぼ直線的に増加していることがうかがえる。この傾向は図5で示された、その測定濃度範囲での a_N 値の減少とよく対応している。この可溶化量の増加は活性剤の濃度増加にともなうミセル数、ミセルの大きさの増加、増大に帰因すると考えられる。

3.5.2 CTAB ミセル中への可溶化量: CTAB ミセル1個あたりの平均ラジカル数 $\bar{p}$ について、若干の知見を得るため、DTBN ラジカル濃度を変化させ、それぞれのスペクトル解析を試みた。ミセル1個あたりの平均ラジカル数を次式で表わす。

$$\bar{p} = [\text{MR}] \cdot m / (S - S_0) \quad (1)$$

15) U. Henrikson, L. Ödberg, J. Eriksson, L. Westman, *J. Phys. Chem.*, **81**, 76(1977).

16) 日本物理学会編, “物理分析法”, 朝倉書店 (1964) p. 209. バルク水相の高磁場の吸収線の位置を原点にとった。

17) J. E. Wertz, J. R. Bolton, “Electron Spin Resonance”, McGraw-Hill (1972) p. 34.

18) H. M. McConnell, K. L. Wright, B. G. McFarland, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **47**, 273(1972).

Fig. 7 The fraction of DTBN in bulk and micellar phase

— : CTAB, --- : OTAB

Fig. 8 Variation of r as a function of total DTBN concentration for various CTAB concentrations

[MR]: DTBN concentration in micellar phase
[R]: DTBN concentration in bulk phase

Fig. 9 Plot of DTBN concentration in micellar phase vs. $(S-S_0)/m$

ここで, $[MR]$: ミセル相へ可溶化した DTBN 濃度
 m : ミセルの会合数, S : 活性剤の全濃度
 S_0 : CMC

また, DTBN の全濃度は次式で表わせる。

$$[DTBN] = [MR] + [R] \quad (2)$$

ここで $[R]$: バルク水相中の DTBN の濃度

(2)式に, ミセル相とバルク水相中の DTBN ラジカルの濃度の相対比 $r(r = [MR]/[R] = I_{\text{micelle}}/I_{\text{bulk}})$ を代入すると,

$$[MR] = [DTBN]/(1/r + 1) \quad (3)$$

そこで, 両相への DTBN の相対比 r を DTBN 全濃度に対して図示したのが図 8 である。この図から, 活性剤の各濃度における, 種々の r 値に対する DTBN の全濃度を読みとり, (3)式から $[MR]$ を求めた。図 9 は DTBN ラジカルの種々の濃度にお

Fig. 10 Plot of $\bar{p}$ against total DTBN concentration in CTAB

ける $[MR]$ を $(S-S_0)/m$ に対して図示してある。ここでは, CTAB の会合数 m の値として, 光散乱測定から得た 96.1 を用いた¹⁹⁾。この値は Ekwall らが得た値 ($M_w = 34000 \sim 35000$)²⁰⁾ とよい一致をみた。図 9 から得られた各直線の勾配 $\bar{p}$ とラジカル濃度との関係を表わしたのが図 10 である。ミセル 1 個あたりの平均可溶化量は, 添加 DTBN ラジカル濃度とともに増加する傾向がみられる。この CTAB の測定濃度範囲内では, 1 個のミセルあたり, たかだか一つのラジカル分子が溶解することが期待されるので, ミセル内でのラジカル-ラジカル相互作用によるスピン交換による線幅のブロードニング効果は無視できることを示唆している。

最後に, 光散乱測定に便宜をはかっていただいた信州大学繊維学部黒岩研究室の各位に謝意を表する。

19) Zimm-plot 法より測定した。

20) P. E. Ekwall, L. Mandelle, P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 519(1971).

The ESR Study of Nitroxide Radical in Micellar Solution

Shojun ISSHIKI, Noriko TANAKA and Yuhei UZU*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University; Asahi, Matsumoto-shi 390 Japan

The ESR spectrum of the nitroxide radical, di-*t*-butyl nitroxide (DTBN), was investigated in aqueous solutions of the following surfactants: sodium 1,2-bis(2-ethylhexyloxycarbonyl) ethanesulfonate (AOT), sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium tetradecyl sulfate (STS), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and octadecyltrimethylammonium bromide (OTAB). The spectra were recorded as a function of surfactant concentration, temperature and radical concentration. The rotational correlation time and the coupling constant were obtained at 30, 33 and 50°C, in order to obtain some informations about the region of solubilization in the micellar unit. Above the critical micelle concentration (CMC), the DTBN radical associates with micelles and the tumbling rate of the radical reduces as a result of the interactions with micelles.

The solubilized DTBN is more associated with the polar surface than with the hydrocarbon portion of the micelles, as stated by others. The surfactants containing long alkyl chains, such as CTAB and OTAB, lead to a large immobilization of the DTBN radical. Moreover, there exhibited the splitting at the high-field line, which could be attributed to the radicals in aqueous bulk and micellar phases. This is interpreted as reflecting a tighter packing of the composite soap molecules in the micelle. In the CTAB solution, a full resolution of the spectral lines was obtained at 35 GHz (Q-band), in contrast to the ones at 9.5 GHz (X-band). The spectrum was simulated by trial and error method to determine the partition of the DTBN between the two phases and the number of the radicals per micellar unit. It was concluded that at most one DTBN radical dissolved in a micelle: the radical did not aggregate within a micelle. The line broadening was interpreted as being due to the exchange of the radical between the aqueous and the micellar phases.