

## C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/D<sub>2</sub>O/デカン三成分系ラメラ液晶相の <sup>2</sup>H-および <sup>129</sup>Xe-NMR による検討

(富山大教、阪大博物館\*、阪大院理†)

○片岡弘、一明大輔、上田貴洋\*\*、宮久保圭祐†、江口太郎\*\*†

[ 序 ] 両親媒性分子・水・油を主成分とする混合系では、メゾスコピックなスケールを有する多彩な構造が組成・温度・圧力などに応じて出現する。例えば非イオン性界面活性剤ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH, C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>) / 重水(D<sub>2</sub>O) / デカン(*n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)三成分系では、室温近傍で oil-in-water (L<sub>1</sub>)、ラメラ (L<sub>α</sub>)、双連結 (L<sub>3</sub>) などの相が形成される。我々はこれまでに L<sub>1</sub> 相のミクロ環境を <sup>129</sup>Xe-NMR 法を用いて検討してきた。その結果、L<sub>1</sub> 相において形成されるオールドロップレット内部の制限空間中に溶存させたキセノンガスの <sup>129</sup>Xe-NMR 化学シフトが、ドロップレットサイズとの相関性を有し、サイズ測定法として応用できる可能性を報告した[1]。今回は L<sub>1</sub> 相よりも高温領域である L<sub>3</sub> 相、L<sub>α</sub> 相の微細構造を検討するため、<sup>129</sup>Xe-及び <sup>2</sup>H-NMR 測定を行った。

[ 実験 ] C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> (日光ケミカルズ)、デカン (Aldrich)、重水 (Aldrich) を重量比 15.6 : 14.4 : 70.0 で混合し、8 気圧の Xe/O<sub>2</sub> 混合ガス (Xe 比 90%) とともに NMR 試料管に封入して試料とした。この試料の相転移温度の絶対値は Olsson らの大気圧下での値[2]と比較して約 2 K 低下したが、相変化の傾向は一致した。この試料の NMR スペクトルを JEOL-α400 分光器 (共鳴周波数: <sup>129</sup>Xe 110.6 MHz、<sup>2</sup>H 61.25 MHz) で 21-45°C の温度範囲で測定した。

[ 結果と考察 ] Fig.1 に C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/D<sub>2</sub>O/デカン系に溶存したキセノンの代表的な <sup>129</sup>Xe NMR スペクトルを示す。キセノンガスの各成分への溶解度はデカン: C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>: D<sub>2</sub>O = 6 : 1 : 0.2 であることから、<sup>129</sup>Xe NMR スペクトルはデカン及び C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> の局所構造を反映していると考えられる。低温の L<sub>1</sub> 相においては尖鋭化した 1 本のピークが観測され、温度上昇に伴って高磁場シフトが見られた。続く L<sub>3</sub> 双連結相ではメインピークの他にブロードなピークが観測されたことから、キセノンの運動性が低下し、原子周囲の環境が異なる領域が複数共存していることがわかった。L<sub>α</sub> 相においても比較的ブロードなピークが観測されたが、温度上昇に伴う吸収線の尖鋭化傾向が見られたことから、ラメラ層構造の均一化あるいはキセノン分子の運動性の増大が起こると考えられる。40°C 以上の L<sub>3</sub> 相においてはピークは再び尖鋭化し、低温側の L<sub>3</sub> 相とは局所構造が異なることが示唆された。

局所構造をより詳細に検討するために D<sub>2</sub>O の挙動を <sup>2</sup>H-NMR で観測した結果を Fig.2 に示す。低温の L<sub>1</sub> 相では尖鋭化した 1 本の信号が観測され、連続媒体中の自由水と考えられる。続く L<sub>3</sub> 相では自由水の他に、新たにブロードな成分が出現した。L<sub>3</sub> 相中の水は迷路のように入組んだ構造の連続体として存在すると考えられているため、このブロードな成分は C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> 分子膜と相互作用した水分子 (束縛水) と考えられる。温度上昇とともに強度を増すことから、L<sub>3</sub> 相では束縛水が増加する構造変化が連続的に起きていることがわかった。31°C 以上の L<sub>α</sub> 相ではブロードな成分のみとなったことから、水分子の運動性が低下して不均一な環境中に束縛されていると考えら

れる。35°C 以上の  $L_{\alpha}$  相では尖鋭化した自由水とともに Pake ダブルレットに類似の線形が観測された。この成分はラメラ層間に束縛された水分子と考えられる。膜に束縛された水分子の  $^2\text{H}$  線形は、水分子の運動性（拡散係数や緩和時間）及び膜の構造の双方に關係するため[3]詳細は現在検討中であるが、温度上昇とともに分裂幅が広がりつつ強度が減少することから、連続的な層間構造変化が起きていることがわかった。40°C 以上の  $L_3$  相では比較的尖鋭化したピークが観測されたが、低温側の  $L_3$  相で観測されたブロードな束縛水成分は見られず、局所構造の相違を示唆している。これらの  $^2\text{H}$ -NMR からの結論は  $^{129}\text{Xe}$ -NMR の解釈と定性的に一致する。

以上のことから、 $L_3$  相及び  $L_{\alpha}$  相においては温度変化に伴いマイクロ構造が連続的に変化していることがわかる。また  $^{129}\text{Xe}$ -NMR を用いることで  $L_{\alpha}$  相、 $L_3$  相の局所的な構造変化を検討できることも判明した。

#### 参考文献

- [1] 片岡ら、分子構造総合討論会要旨集、3P045、2004、広島。
- [2] U. Olsson and P. Schurtenberger, *Langmuir*, 1993, **9**, 3389.
- [3] K. Åman et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1394.

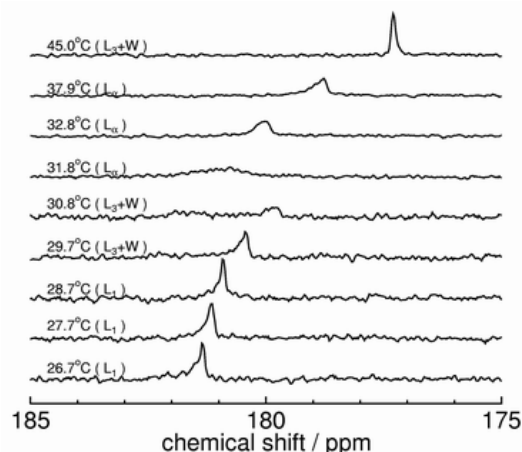


Fig.1  $\text{C}_{12}\text{E}_5/\text{D}_2\text{O}/\text{Decane}$  系  $L_1$ ,  $L_3$ ,  $L_{\alpha}$  の代表的な  $^{129}\text{Xe}$ -NMR スペクトル

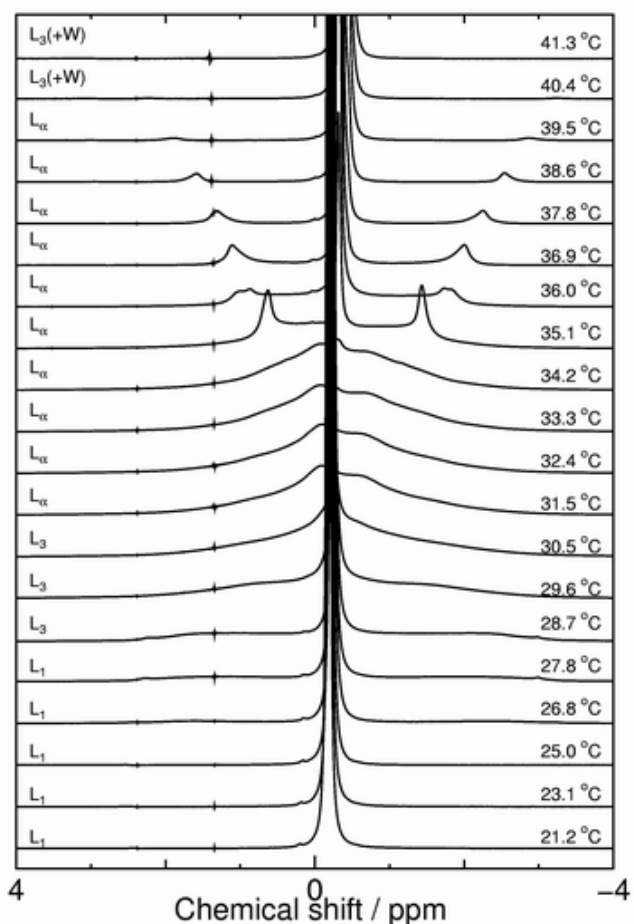


Fig.2  $\text{C}_{12}\text{E}_5/\text{D}_2\text{O}/\text{Decane}$  系における  $^2\text{H}$ -NMR スペクトルの温度変化