

2V03

不整分子のミセルに可溶化された色素の誘起円偏光二色性
(お茶の水大, 理) ○立花太郎 栗原和枝Induced Circular Dichroism of Achiral Dyes Solubilized
in Micelles of Chiral Molecules

By T. Tachibana & K. Kurihara

Department of Chemistry, Ochanomizu University, Tokyo 112.

非対称の環境におかれた非旋光性物質の電子遷移に旋光性が誘起される現象は最近誘起円偏光二色性(ICD)として研究されるようになった。液晶に対しては Hatano (1975) の報告が前討論会で行われた。我々は水に不溶の非旋光性色素が旋光性の界面活性物質のミセル溶液に可溶化したときにもICDの観測される場合があることを発見した。この現象は実験上再現性に問題があり、詳細な解析にたえるデータは得にくい。しかし *chiral* な分子の100個程度集合したミセルに色素が可溶化してICDを示す現象自体はそれ自身興味ある現象である。この場合、ミセル分子は一定の配向をしてスメクチック液晶の単位構造に近似し、可溶化された色素はその表面又は内部に存在している。

実験: *chiral* なミセル形成物質として D-12-hydroxystearic acid のK塩 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOK}$ を用いた。このミセル溶液は70°Cにおいて得られるが、KOH過剰の場合は室温においても得られる。ミセル形成濃度(CMC)は70°Cにおいて、7.9 mM, 0.1N KOH中では1.4 mMであった。これに水に不溶のアゾ色素Sudan IIIを可溶化させた。種々の検討からこの色素はミセル1コに1分子が可溶化されているとみなされた。他の可溶化物ではICDの再現性に問題があった。

色素Sudan IIIの可溶化量は色素の精製とともに減少したが、30時間の振とうで飽和に達した。この溶液について吸収スペクトルとCDスペクトルを測定した。

結果と考察: 図1から明かなようにSudan IIIの吸収帯に対応するICDスペクトルが得られた(CD極大, 590 and 360 nm)。可溶化量が平衡に達した後でもICDスペクトルの強度は時間とともに増加し、その分子楕円率 $[\theta]$ のほぼ定常になったとき(100時間後)の値は、590 nmで 4.05×10^3 , 360 nmで 7.59×10^3 であった(図2)。これを非対称因子に直すと、 $\theta = \Delta \epsilon / \epsilon$ で表わすと、 1.75×10^{-3} (590 nm), 1.53×10^{-4} (360 nm) であった。

Norden (1975) & Mason (1975) の計算によると、*achiral* な分子が *chiral* な分子と一定の配置をとらないときの θ 値は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ のオーダー、一定の配置をとるとき θ 値は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ のオーダーである。後者の場合の溶液についての実験値は両分子間に特別な結合がない場合 (Hayward & Totty, 1971) は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ であり、イオン対結合が存在する場合 (Tokura et al, 1974) は 10^{-3} と報告されている。これらの文献値を参考にすると Sudan III-ミセル系での θ 値、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ は色素とミセル分子との間に一定

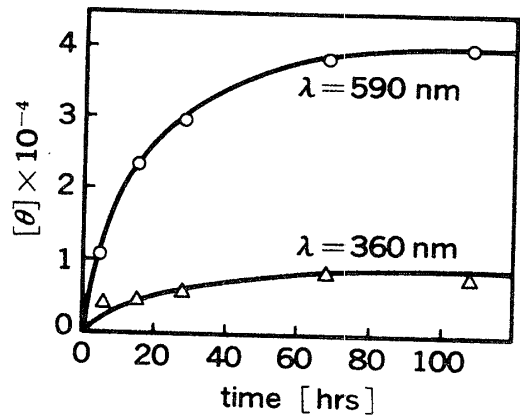
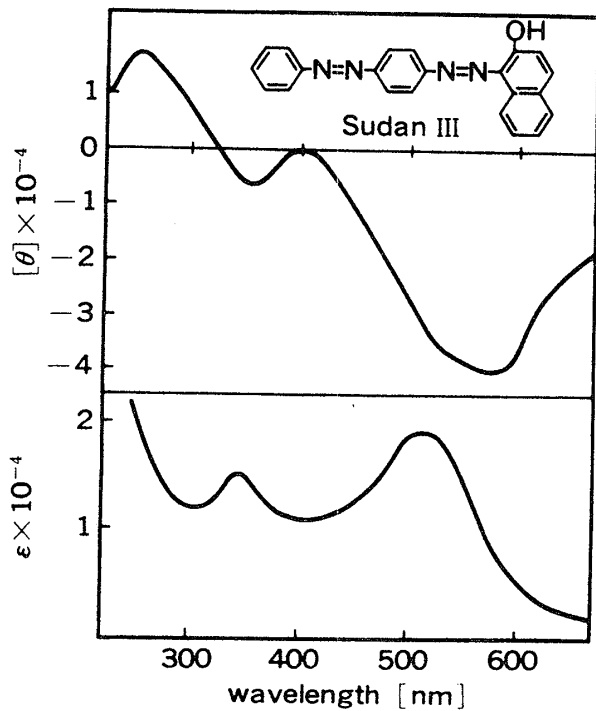


図 2 ↑

← 図 1

の配置が存在していることを示唆している。この配置は色素がミセル表面に penetrate してミセル分子と一定の配向をとっていることを意味している。この推定構造はステアリン酸単分子膜とこの色素が混合単分子膜をつくるという事実 (佐々木ら, 1951) から支持される。図2の $[\theta]$ の時間変化は色素分子の可溶化状態が平衡に達するのに長時間を要することを示している。

この実験において、dimethylamino azo benzene, Orange OT の ICD スペクトルは再現がとぼしかった。その場合吸収スペクトルは常に再現性よく観測された。水溶性色素 pinacyanol chloride は cmc 以下で強い ICD を現わし、cmc で溶液の色も吸収スペクトルも変化し、ミセル溶液中では ICD は観測できなかった。この色素はカチオンでありミセル形成分子はアニオンであるから、cmc 以下では両分子は複合体を形成し、cmc 以上では色素が複合体から解離していることを示している。

この研究はミセル及びリोटロピック液晶中での立体特異的反応に対する基礎研究となるものである。