

東海大学大学院平成 27 年度博士論文

クラウンエーテル界面活性剤会合挙動
に対する陽イオン包接の効果

指導 岩岡道夫 教授

東海大学大学院総合理工学研究科
総合理工学専攻

鈴木麻希

第1章	序論	1
1.1.	界面活性剤	1
1.1.1.	界面活性剤の定義と構造	1
1.1.2.	界面活性剤の2大物性	1
1.1.2.1.	界面吸着能	1
1.1.2.2.	ミセル形成能	2
1.1.3.	ミセルが生成する理由	2
1.1.3.1.	非イオン性界面活性剤の場合	3
1.1.3.2.	イオン性界面活性剤の場合	4
1.1.4.	界面活性剤の分類	5
1.1.4.1.	親水基による分類(最も一般的な分類)	5
1.1.4.2.	疎水基の分岐による分類	6
1.1.4.3.	溶解性による分類	6
1.1.4.4.	分子量による分類	6
1.1.4.5.	疎水基の種類による分類	6
1.1.4.6.	特殊な界面活性剤	6
1.1.4.7.	用途による分類	6
1.1.5.	イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の相違点	6
1.1.5.1.	クラフト点(イオン性界面活性剤)	7
1.1.5.2.	曇点(非イオン性界面活性剤)	7
1.2.	クラウンエーテル	8
1.3.	表面張力	12
1.4.	電気伝導度	13
1.5.	クラウンエーテル界面活性剤	15
1.6.	本研究の目的	16
第2章	クラウンエーテル界面活性剤の合成	18
2.1.	諸言	18
2.2.	Octanoyloxymethyl-15-crown-5 (C7Φ5)	18
2.3.	Dodecanoyloxymethyl-15-crown-5 (C11Φ5)	22
2.4.	Octanoyloxymethyl-18-crown-6 (C7Φ6)	22
2.5.	Dodecanoyloxymethyl-18-crown-6 (C11Φ6)	24
2.6.	考察	26
2.7.	まとめ	27
第3章	クラウンエーテル界面活性剤の表面張力	28
3.1.	諸言	28
3.1.1.	表面過剰量と Gibbs の吸着等温式	28

3.1.2. 可溶化	31
3.2. 測定方法	32
3.2.1 表面張力	32
3.2.2. 可溶化	37
3.3. 15-crown-5 を親水基に持つクラウンエーテル界面活性剤の測定結果	37
3.3.1. C11Φ5 無塩系	37
3.3.2. C7Φ5 無塩系	41
3.3.3. C11Φ5-KCl 系一塩濃度依存性	44
3.3.4. C11Φ6-0.22 mol kg ⁻¹ 添加塩系一塩の種類の効果	47
3.3.5. 考察	50
3.4. 18-crown-6 を親水基に持つクラウンエーテル界面活性剤の測定結果	52
3.4.1. C7Φ6, C11Φ6 無塩系	52
3.4.2. C7Φ6-0.22 mol kg ⁻¹ 添加塩系一塩の種類の効果	59
3.4.3. C11Φ6-0.22 mol kg ⁻¹ 添加塩系一塩の種類の効果	65
3.4.3. 考察	75
3.5. まとめ	79
第4章 クラウンエーテル界面活性剤/カチオン錯体の安定度定数	80
4.1. 諸言	80
4.2. 安定度定数の求め方	80
4.3. 測定方法	81
4.4. 測定結果	83
4.5. まとめ	96
第5章 クラウンエーテル界面活性剤のミセル会合数	97
5.1. 諸言	97
5.2. 蛍光測定によるミセル会合数の求め方	97
5.3. 測定方法	98
5.3.1. 蛍光プローブ	99
5.3.2. 消光剤	99
5.4. 測定結果	99
5.5. まとめ	103
第6章 総括	104
参考文献	107
謝辞	111

第1章 序論

1.1. 界面活性剤¹⁻³⁾

1.1.1. 界面活性剤の定義と構造

かつては、「界面活性剤とは、界面活性を示す有用な物質である」と言われていた。ここで、界面活性とは、水に溶けて、その表面張力を低下させる作用のことである。この定義は 1972 年の国際界面活性剤会議においてさらに拡張され、今では界面活性剤とは

- 1) 分子中に親水基と疎水基を持ち、
- 2) 液体(溶媒)に溶けるか、または分散するかして、
- 3) 選択的、優先的に界面へ吸着し、
- 4) 実用性のある性質を持つ

化合物であると定義されている。

したがって、界面活性剤の構造のポイントは、親水基と疎水基を持つことである。溶媒が水の場合、表面に吸着するためにはある程度の長さを持つ疎水基が必要であり、界面活性剤分子を水溶性にするために、疎水基の長さに見合った親水性の強い親水基を必要とする。疎水基を直鎖炭化水素とすると、炭素数が 10~18 個位のものが使われ、親水基としてはイオン性基 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_4^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{NH}_3^+$ などが必要になる。非イオン性基 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ などでは親水性が不十分である。この親水基と疎水基のバランスを示す良い例は、オキシエチレン基を親水基に持つ非イオン性界面活性剤で、疎水基の炭素数とオキシエチレン基の数を変えることで、親水・疎水のバランスを連続的に変化させ、水溶性界面活性剤と油溶性界面活性剤を作り出すことが出来る。

1.1.2. 界面活性剤の 2 大物性

界面活性剤には重要な物性が 2 つある。1 つは界面吸着能であり、もう 1 つはミセル形成能である。

1.1.2.1. 界面吸着能

水溶液中に溶解している界面活性剤分子の疎水基は、その疎水性のため水から逃げようとする。あるいは、水分子間の凝集力が大きいと、疎水基を水からはじき出そうとする傾向があると考えることも良い。何れにせよ、これによって、界面活性剤は水溶液表面へ吸着する (**Fig. 1.1 (a), (b)**)。また、水-固体、水-油の界面が存在する場合は、その界面に吸着する。このように、界面活性剤が表面または界面へ吸着しようとする傾向を界面吸着能という。

界面活性剤の水溶液表面への吸着は泡の形成を容易にするし、水-油界面への吸着はエマルションの生成を助けるし、液-固界面への吸着は微粒子分散系の安定性に寄与する。これらはいずれも、界面活性剤の表面または界面への吸着による表面張力または界面張力の低下が原因で起こる。

1.1.2.2. ミセル形成能

ミセル形成は、界面吸着と同様、疎水基が水からはじき出されることによって起こる。水溶液中に界面活性剤分子が増え、水溶液表面が吸着した界面活性剤分子で飽和されると、行き場のなくなった界面活性剤分子は、親水基を水がある外側、疎水基を水がない内側に向けて互いに集まることで、安定な集合体（ミセル）を作る（Fig. 1.1 (c), (d)）。このミセルを形成し始める濃度を、臨界ミセル濃度（critical micelle concentration, CMC）と呼ぶ。

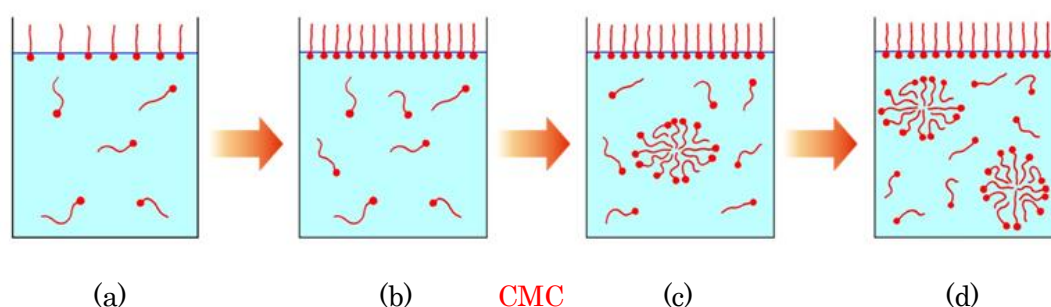


Fig. 1.1: Schematic model of adsorption and micellization of surfactant molecules with increasing concentration from (a) to (d). There is the critical micelle concentration, CMC, between (b) and (c).

1.1.3. ミセルが生成する原因

前述したように、界面活性剤の2大物性の原因は、界面活性剤分子中の疎水基が水相よりはじき出され、界面吸着およびミセルを形成することにある、基本的には両親媒性構造に原因づけられる。ここでの問題点は、疎水基が水相よりはじき出される原因と、ある濃度で突然そのようなことが起こる原因である。

Kauzmann らは、炭化水素の水への溶解という問題に対して、液体の炭化水素から水中の炭化水素に移行する際の熱力学的量の変化を調べた⁴⁻⁷⁾。 ΔH が負である場合は発熱過程であり、本来自然に進行する変化であること、および ΔS が正である場合もエントロピーの増加する変化であるため、自然に変化する過程であることの2つに注意してデータを見たところ、propane や *n*-butane を水に入れたときの ΔH は負となり自然に起こる変化と判断されたが、 $\Delta S < 0$ から判断すると、この反応は自然に

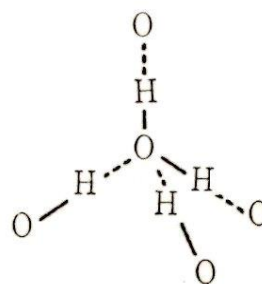


Fig. 1.2: Iceberg responsible for hydrophobic bond.³⁾

は進行しないことになった。これより、炭化水素が水に溶けないのはエンタルピーが原因でなく、エントロピーの減少に大きな原因があると考えられた。

このエントロピー減少については、Frank と Evans がすでに説明していた。⁸⁾ それは、炭化水素が水中に存在するときには、その周りの水は同温度の普通の水より規則正しい、より強固に水素結合した氷構造をとるというものであった。そして、このような常温における水の氷構造を **iceberg** (**Fig. 1.2**)と呼んだ。

iceberg が出来る方向、または大きくなる方向は、配列がそれだけ規則正しくなるので、エントロピーは小さくなる方向であり自然には起こりにくい。逆に、**iceberg** が壊れる方向、または小さくなる方向はエントロピーが増大するため、自然には起こる反応であると言える。

炭化水素が水より追い出されるのは、このような **iceberg** を小さくする変化になるからである。炭化水素基は水中で互いに炭化水素基を接近させ、水との界面を小さくしようとする。このような炭化水素基の接近を疎水結合という。界面活性剤が水中でミセルを生じるのは **iceberg** を小さくする疎水結合のためである。

1.1.3.1. 非イオン性界面活性剤の場合

非イオン性界面活性剤がミセルを作らないで水中にいるときは、炭化水素の周りの水は **iceberg** を作っているが、ミセルを作ると炭化水素鎖同士が接触するので水の **iceberg** はなくなる(**Fig. 1.3**)。一方、オキシエチレン基の部分はミセルを作っても作らなくても大きな違いはない。

ミセルを形成し **iceberg** がなくなればエントロピーは増大して、自由エネルギーは減少することになり、自然に起こる反応となる。つまり、ミセル生成では、大部分においてエントロピー効果が支配している。エンタルピー効果は少ないが、ミセル

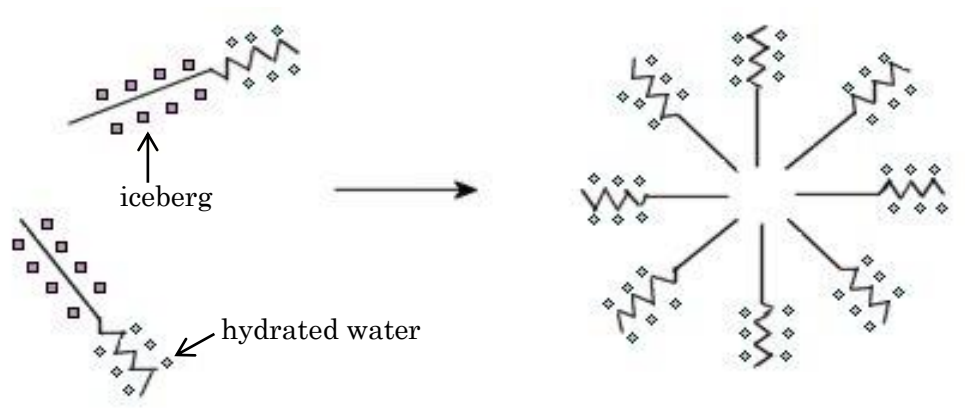


Fig. 1.3: Disappearance of iceberg in micellization of nonionic surfactant.

が生成するとエンタルピーは減少し、炭素数が多くなるほど減少する。 ΔS は炭素数が増えると増大するが、これは疎水基の表面の **iceberg** がミセル生成とともになくなること考えれば理解できる。

このような iceberg の考え方は、Corkill ら⁹⁾ による非イオン性界面活性剤のミセル生成熱を熱力学的に測定した結果からも支持される。

界面活性剤が水に溶けると、混合のエントロピー分だけ系のエントロピーは増大する。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln x_i \quad (1.1)$$

しかし、iceberg が出来て、系のエントロピーは減少する。

$$\Delta S_{\text{iceberg}} = n_i \Delta \bar{S}_{\text{iceberg}} \quad (1.2)$$

ここで、 $\Delta \bar{S}_{\text{iceberg}}$ は界面活性剤 1 モルの iceberg によるエントロピー変化である。この 2 つが等しくなった時にミセルが出来ると考えられ、その時の濃度が非イオン性界面活性剤の CMC と考える。

このようにして得られる非イオン性界面活性剤の CMC は、いずれも $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のオーダーである。

1.1.3.2. イオン性界面活性剤の場合

イオン性界面活性剤水溶液の物理化学的性質の濃度依存性 (Fig. 1.4)を見ると、ある濃度領域で共通して大きく変化しており、非イオン性界面活性剤に比べてはるかに明瞭である。

Hartley¹⁰⁾ や McBain¹¹⁾ らによって、この現象はこの濃度領域からミセルという界面活性剤が集合したコロイドイオンが出来ているためであると考えられ、このミセルのできる濃度領域をイオン性界面活性剤の臨界ミセル濃度と呼んだ。

イオン性界面活性剤のミセルが生成する原因の 1 つは、非イオン性界面活性剤の場合と同様、両親媒性構造である。Goddard ら¹²⁾ は、デシルおよびオクチル硫酸ナトリウムの CMC 付近の希釈熱測定からミセル生成熱を見積もったところ、エンタルピー変化が正になることから、ミセル生成にはエントロピー効果が大きく、疎水結合が原因だとしている。

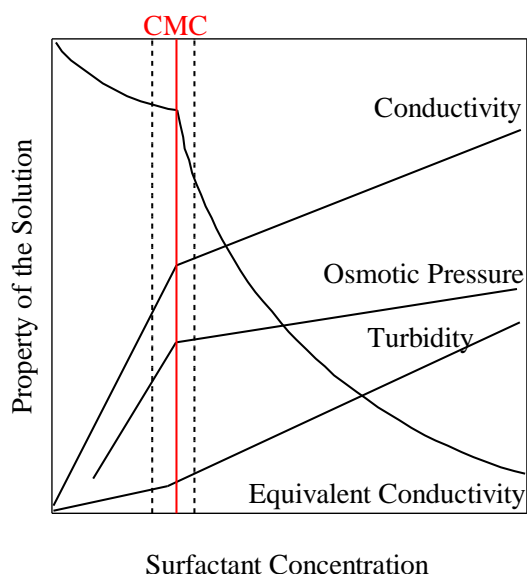


Fig. 1.4: Physicochemical properties of aqueous solution of ionic surfactant.

しかし、イオン性界面活性剤の場合、疎水結合だけでミセル生成を説明することはできない。なぜなら、イオン性界面活性剤の CMC は C_{12} くらいの疎水基のときは $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のオーダーであるが、これが非イオン性界面活性剤では 1 桁小さく $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のオーダーであり、イオン性界面活性剤の方がミセルをつくり難いことになる。これは、イオン性界面活性剤ではミセルの表面で親水基が電離しており、そのイオンが互いに同一符号のため反発し、ミセルをつくり難くなるからである (Fig. 1.5)。

したがって、ミセルができるためには、対イオンが吸着し、ミセル表面の電荷を一部中和する必要がある。対イオンの吸着がミセル生成に重要なことは、水和度の異なる対イオンを持つ界面活性剤を比べると良くわかる。対イオンの水和が大きければ、それだけミセルの表面に吸着され難く、ミセル表面の電荷の中和効果も小さくなり、ミセルができ難くなるはずである。実際、CMC は、陰イオン性界面活性剤では $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ 、陽イオン性界面活性剤では $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ であり、水和順に大きくなることが分かっている。

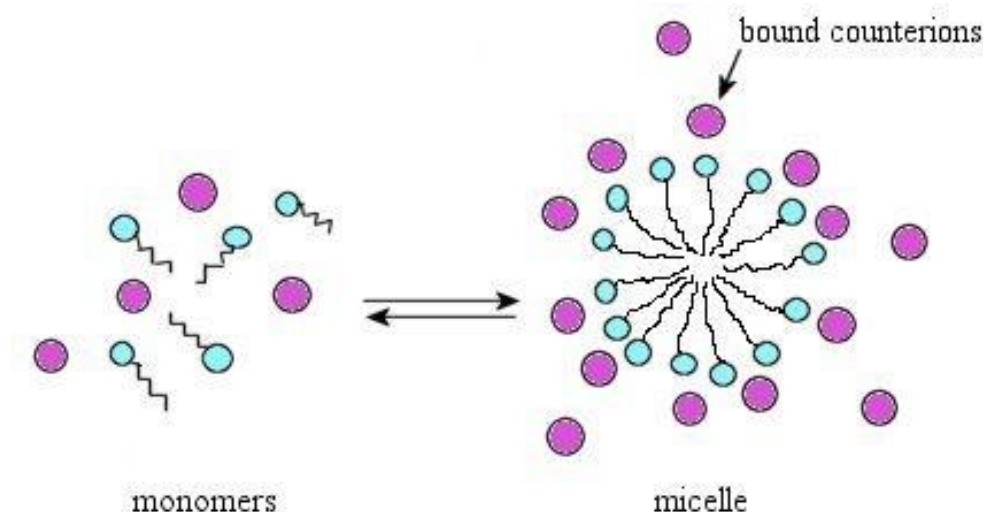


Fig. 1.5: Dynamic equilibrium between monomer and micelle for ionic surfactant.¹³⁾

A micelle consists typically of 50-100 monomers.

1.1.4. 界面活性剤の分類

界面活性剤は天然にも多く存在し、合成によって開発されているものも多くある。界面活性剤の分類は、その視点によりさまざまであるので、以下に挙げてみる。

1.1.4.1. 親水基による分類（最も一般的な分類）

- i. 陰イオン性界面活性剤（アニオン界面活性剤）：水に溶かすと親水基が電離し、負に荷電するもの
- ii. 陽イオン性界面活性剤（カチオン界面活性剤）：水に溶かすと親水基が電離し、正に荷電するもの

- iii. 非イオン性界面活性剤（ノニオン界面活性剤）：水に溶かしても親水基が電離しないもの
- iv. 両イオン性界面活性剤（両性界面活性剤）：水に溶かすと pH によって親水基が正に荷電したり負に荷電したりするもの

1.1.4.2. 疎水基の分岐による分類

- i. 直鎖型界面活性剤: 1 本の直鎖状の疎水基を持つもの
- ii. 二本鎖界面活性剤: 2 本の直鎖状の疎水基を持つもの

1.1.4.3. 溶解性による分類

- i. 水溶性界面活性剤: 水に可溶なもの
- ii. 油溶性界面活性剤 (非水系界面活性剤): 水に不溶または難溶なもの

1.1.4.4. 分子量による分類

- i. 低分子界面活性剤: 分子量が数 100 程度の、従来の界面活性剤
- ii. 高分子界面活性剤: 界面吸着機能、ミセル形成能を示す高分子
- iii. 重合性界面活性剤: 始め低分子型であるが、吸着させた後重合させると、高分子型になるもの

1.1.4.5. 疎水基の種類による分類

- i. 炭化水素系界面活性剤: 疎水基が炭化水素であるもの
- ii. 炭化フッ素系界面活性剤: 疎水基が炭化フッ素であるもの

1.1.4.6. 特殊な界面活性剤

- i. 機能性界面活性剤: 界面活性剤の性質以外に有用な性質をもつもの
- ii. 自然指向型界面活性剤: 天然成分から成り、生分解可能なもの
- iii. 生体内界面活性剤: 胆汁酸などの生体内に存在するもの

1.1.4.7. 用途による分類

起泡剤、消泡剤、乳化剤、分散剤、湿潤剤、可溶化剤、家庭用界面活性剤、衣料用洗剤、台所用洗剤、トイレタリー洗剤、身体洗浄剤、化粧品用界面活性剤、繊維用界面活性剤、乳化重合用界面活性剤、セメント用界面活性剤、食品工業用界面活性剤、農業用界面活性剤など

本研究では、親水基による分類を用いて話を進めていく。

1.1.5. イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の相違点

界面活性剤を水溶液として使用する場合、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤、それぞれの溶解性の温度変化を調べると、ある温度に特異点が存在する。**Fig. 1.6** は、(a)イオン性界面活性剤と(b)非イオン性界面活性剤の CMC の温度依存性を示してい

る。イオン性界面活性剤の場合、温度を下げていくと、急激に溶解度が低くなりミセルを生成できなくなる温度（クラフト点）があるが、非イオン性界面活性剤の場合には温度を上げていくとそのような温度（曇点）が現れる。

1.1.5.1. クラフト点（イオン性界面活性剤）

イオン性界面活性剤は電解質の一種である。低濃度では分子溶解して解離しており、その溶解度は固体塩のように温度の上昇とともに少しずつ増加する(**Fig. 1.7, B→A**)。このとき、溶液と平衡にある沈殿は水和固体である。溶解度が CMC(**Fig. 1.7, A**)に達すると、ミセルを形成し始めるので、界面活性剤の溶解度は急激に増加する(**Fig. 1.7, A→C**)。溶解度と CMC が一致する点 A での温度 T_k をクラフト点という。 T_k 以上の温度では、ミセルと共存しているモノマーの濃度はあまり変化せず、ほぼ一定に保たれる(**Fig. 1.7, A→D**)。ただし、精密な測定を行うと **Fig. 1.6 (a)** のようにわずかながら変化している。

クラフト点は界面活性剤の疎水基の炭素数が長くなるほど高くなる。また、枝分かれがあり結晶性の悪い界面活性剤のクラフト点は低くなる。

イオン性界面活性剤は、クラフト点以下では溶解度が低くミセルを作らないから、界面活性剤らしい使い方をするためにはクラフト点以上で使用する必要がある。

1.1.5.2. 曇点（非イオン性界面活性剤）

非イオン性界面活性剤水溶液の温度を上げていくと、ある温度から濁り始

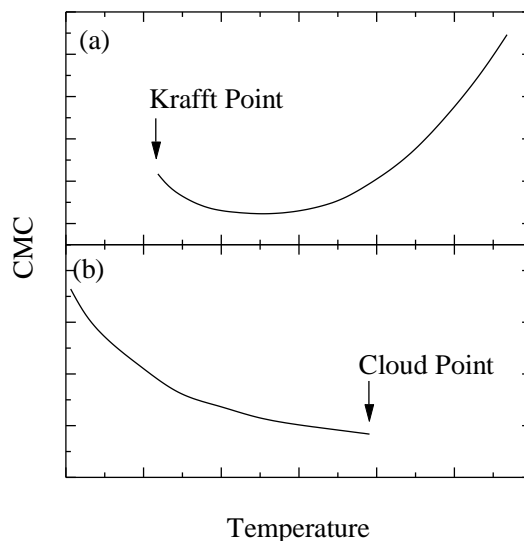


Fig. 1.6: Typical temperature dependence of CMC for: ¹⁴⁾

(a) ionic surfactant

(b) nonionic surfactant

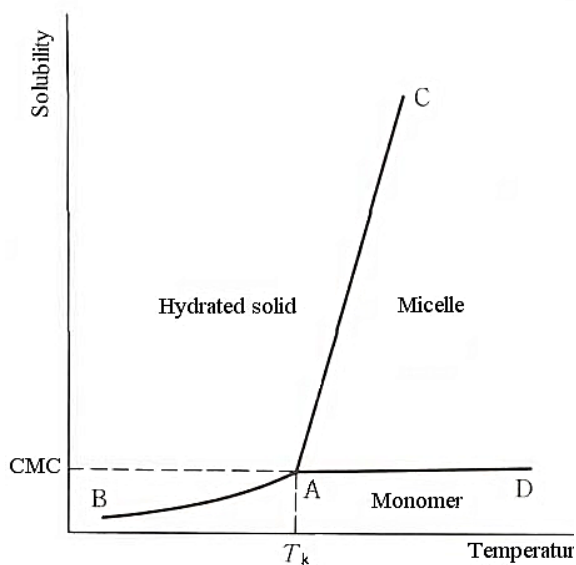


Fig. 1.7: Schematic temperature dependence of solubility of ionic surfactant into water.¹⁾

める。この温度を曇点（曇り点）という。濁る理由は、界面活性剤が析出し始めるからである。

大部分の水溶性の非イオン性界面活性剤は、親水基としてオキシエチレン基($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)を持っており、このオキシエチレン基の酸素原子に水分子が水素結合で水和して溶解している(**Fig. 1.8**)。温度上昇でこの水素結合が切れ、溶解の役目をしていた水和水がなくなって、界面活性剤の析出が始まる。

非イオン性界面活性剤は曇点より低温度側では水溶性であるが、高温度側になると油溶性になる。曇点は非イオン性界面活性剤の水溶性または油溶性を表す 1 つの尺度であり、曇点の高いものほど水溶性が大きい。

曇点は、界面活性剤の疎水基の炭素数が増すと低下し、オキシエチレン基が増すにつれて上昇する。また、界面活性剤濃度が 1% 前後では、濃度が変化しても曇点はほとんど変わらない。

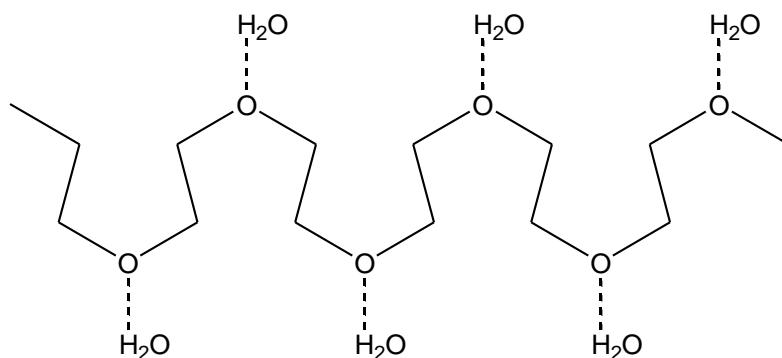


Fig. 1.8: Model of water molecules linked to poly(oxyethylene) chain. Dashed lines represent hydrogen bonds.¹⁵⁾

1.2. ク라운エーテル¹⁶⁾

クラウンエーテルは 1967 年に Pedersen によって合成された環状のポリオキシエチレンであり、これらの環状ポリエーテルの立体的な化学構造式を紙上に描くと (**Fig. 1.9**)、そのエーテル酸素が王冠にちりばめられたダイヤモンドのような王冠型であることから、クラウンエーテルという名称がつけられた。

クラウンエーテルの代表的な一例である 18-crown-6 は、正確には 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane と呼ぶべきであるが、いちいちこのような化学名

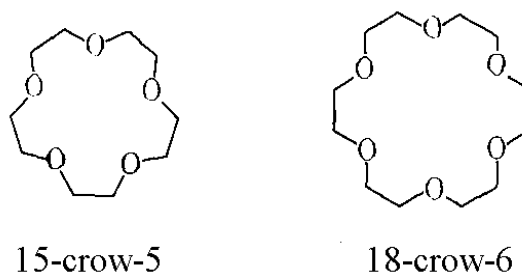


Fig. 1.9: Structural formulae of typical crown ethers.

で呼ぶことは煩雑であり、またその必要もないので 18-crown-6 と略される。クラウンエーテルの酸素の代わりに、窒素または硫黄の入った多種類のものが開発されており、窒素の時は oxa という表現の代わりに aza という表現が用いられ、硫黄の時は thia という表現が用いられる。

クラウンエーテルは水中で様々な無機塩、有機塩と錯体を形成することが知られている。このとき、クラウンエーテルをホスト、これと錯体を形成する塩類をゲストと呼ぶこともある。クラウンエーテルはその環の大きさ、つまりその分子の空孔サイズの大きさが様々であり、また包接するカチオンの直径も様々である。クラウンエーテルの空孔サイズを **Table 1.1** に、カチオンの結晶イオン直径を **Table 1.2** に示す。したがって、クラウンエーテルとカチオンの間に安定な錯体ができるは、クラウンエーテルの空孔サイズとカチオンの大きさがどれだけフィットしているかに依っている。

また、クラウンエーテル/カチオン錯体を生成する反応は以下のような平衡反応である。



ここで、L はクラウンエーテル、 M^+ はカチオンを表している。この反応の平衡定数を安定度定数 (stability constant, K_s)と使い、その大小で錯体の安定度の大小を表す。その値が大きいほどそのカチオンを包接しやすい。本研究で用いた 18-crown-6 の安定度定数について、これまでに得られているデータを **Table 1.3** に示す。

Table 1.1: Hole sizes of some crown ethers.¹⁷⁾

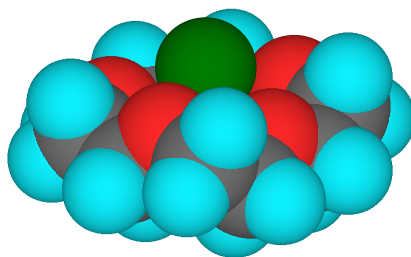
Crown ether	Hole size (nm)
14-crown-4	0.12-0.15
15-crown-5	0.17-0.22
18-crown-6	0.26-0.32
21-crown-7	0.34-0.43

Table 1.2: Crystal ionic diameters of some cations.¹⁷⁾

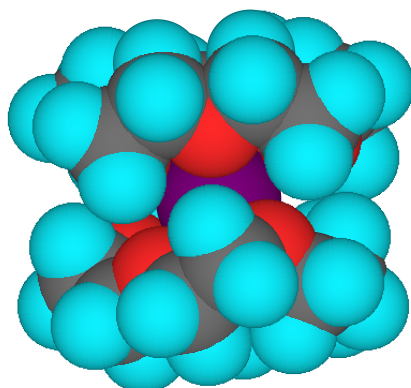
Cation	Ionic diameter (nm)
Li^+	0.136
Na^+	0.194
K^+	0.266
Rb^+	0.294
Cs^+	0.334

Table 1.3: Stability constants of 18-crown-6 at 25°C.¹⁷⁾

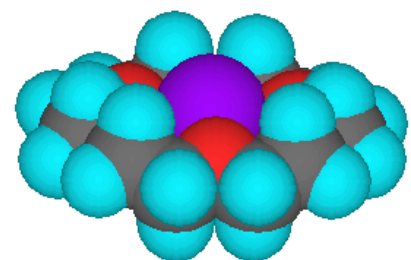
Solvent	log K_s		
	Na^+	K^+	Cs^+
Water	<0.3	2.06	0.8
Methanol	4.32	6.10	4.62



15-crown-5/ Na⁺
1:1 complex



15-crown-5/ K⁺
2:1 complex



18-crown-6/ K⁺
1:1 complex

Fig. 1.10: Space-filling model showing stoichiometry of crown ether / metal ion complexes based on Poonia's schematic representation¹⁶⁾.

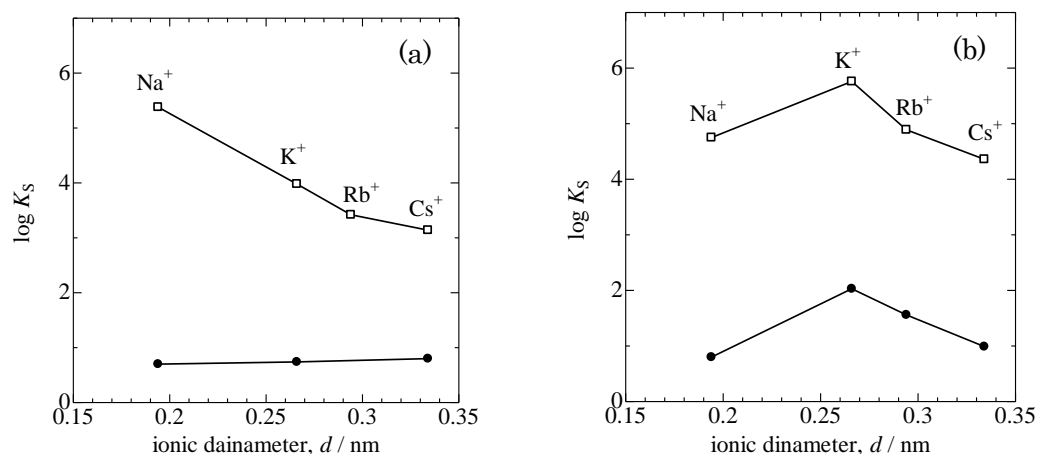


Fig. 1.11: Stability constants of alkali metal ion complexes with (a) 15-crown-5 and (b) 18-crown-6, plotted against ionic radii of metal ions at 25.¹⁹⁾
Solvent: ●, water; □, acetonitrile.

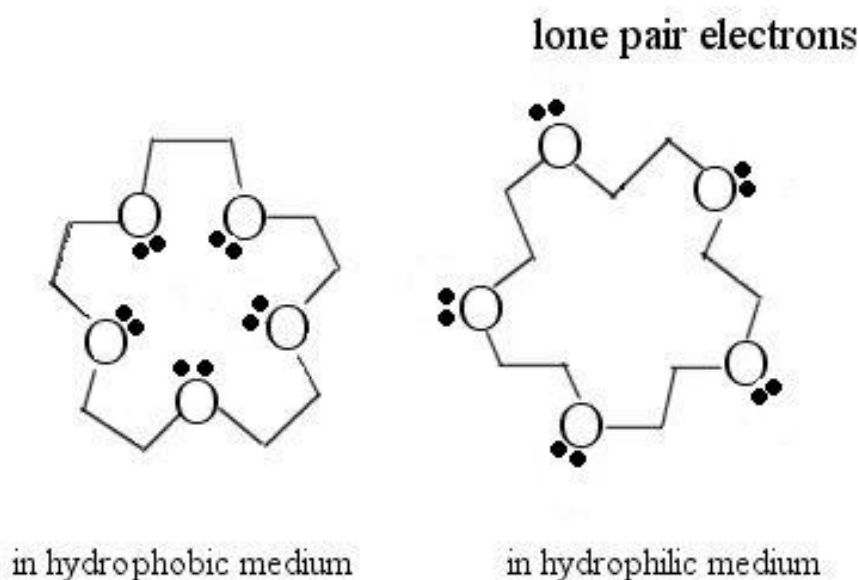


Fig. 1.12: Conformation of crown ether in hydrophobic and hydrophilic media.²¹⁾

一般的には空孔サイズに適合したイオン直径をもつカチオンほど安定な 1:1 錯体を形成する。空孔サイズよりも大きいカチオンの場合には安定度は小さく、クラウン環のヘテロ原子の配列する平面よりも少し離れた位置にカチオンが存在したり、クラウンエーテル/カチオンのモル比が 2:1 または 3:2 のサンドイッチ構造を取ることがある。また空孔サイズよりもサイズの小さすぎるカチオンでは、クラウン環がコンホメーションを変えてカチオンに対しそれぞれのヘテロ原子が最短距離にくるような立体配置をとったり、環内に 2 個のカチオンが取り込まれて 1:2 錯体を形成することがある。Poonia¹⁸⁾ は、

組成分析、IR、X線解析により決定したサイズの異なる各種のクラウンエーテルと Na^+ および K^+ との錯体の模式図を示した (Fig. 1.10)。

これまでに、各種のクラウンエーテルとカチオンとの錯体の安定度定数は、水中およびメタノール等の有機溶媒中で測定されている。水中では、有機溶媒中よりも安定度定数が小さく、また、クラウン環の大きさから予想される選択性を必ずしも示さない (Fig. 1.11)¹⁹⁾。これは、水中ではカチオンのクラウンエーテルによる包接と溶媒和が競合するためである。

空孔内包接(cavity inclusion)における主要な結合力はヘテロ原子とカチオンとの間に働くクーロン力、すなわち電荷/双極子間力である。このため、安定度定数には溶媒効果が大きく効いてくる²⁰⁾。クラウンエーテルは、それ自身両親媒性物質であり、有機溶媒などの親油性媒質中では疎水性の炭化水素部分を外側に向けて溶けている。一方、水などの親水性媒質中では酸素原子を外側に向けて、非共有電子対に基づく極性を最大限にするようにして溶け込む (Fig. 1.12)²¹⁾。このように、クラウンエーテルはゲストの持つ親媒性をちょうど逆の性質に変える。ゲストを包接したクラウンエーテルは疎水性の炭化水素部分を外側に向けているので、錯体全体は親油性である。水中でのクラウンエーテルの安定度定数が小さいのはこのためでもある。

水中での安定度定数は UV^{22,23)}、NMR^{24,25)}などの分光学的法、イオン選択性電極を用いた電位差滴定¹⁷⁾、電気伝導度²⁶⁾のような電気化学的方法のほか、イオン交換膜²⁷⁾、カロリメトリー²⁸⁻³⁰⁾により求められている。

1.3. 表面張力⁵⁴⁾

液体の表面には絶えずその表面積を減少させようとする力が作用している。これを表面張力または二相の界面に作用する力ととらえ界面張力と呼ぶ。

Fig. 1.13 のように枠 ABCD に液体の薄い膜を張る。AD は長さ l の可動部分で、AD は膜の表面張力 γ による力のために左方向へ引かれる。これを静止させるためには外力 F を反対方向に作用させる必要がある。この F を測ることで表面張力 γ がわかる。力 F は AD の全長 l にわたり、膜の表裏二面に作用している張力の総和であるので、単位長さに作用する力 γ は、以下ようになる。

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (1.3)$$

この γ が表面張力であり、表面張力は膜面で単位長さに沿ってそれに直角に作用する力として表され、その単位は [力/長さ] = N/m である。

液体の表面張力の場合、純粋な液体については瞬間的に表面構造が作られ、ほとんど時間を考慮する必要はないが、ある種の

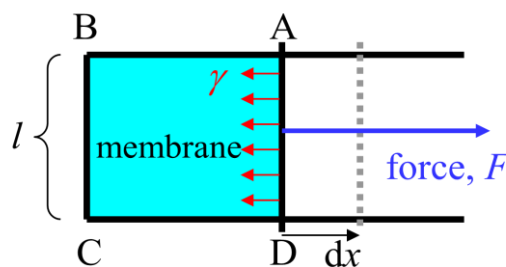


Fig. 1.13: Principle for measuring surface tension.

界面活性物質のように数日、数週間表面張力の降下が続くものもある。これらの場合、平衡に達した表面張力を静的表面張力、平衡に達していないものを動的表面張力と呼ぶ。

表面張力の測定法には、静滴法、懸滴法、毛管上昇法、Wilhelmy 法、滴重法などがある⁵⁵⁾。

1.4. 電気伝導度⁶⁷⁾

真空中で蒸留を繰り返して得られる純粋な水（伝導度水と呼ばれる）は、水の電離 ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$) によってわずかに生じる H^+ と OH^- しかイオンを含まないため、ほとんど電気を通さない。しかし、一定量の電解質を溶かすと Arrhenius の電離説で述べられているように正負の電荷を持つイオンが溶液中に生成し、これらが溶液中を流れる電気の担い手になる。

電解質溶液に 2 枚の電極を平行に入れ、電極間に挟まれた溶液に電位差 E を与えると電流 I が流れる。このときの電解質溶液の電気抵抗 R は、金属の場合と同様に Ohm の法則が成立するので、

$$R = \frac{E}{I} \quad (1.4)$$

与えられる。また、断面積が $A(\text{m}^2)$ で、長さが $l(\text{m})$ の円柱状の電解質溶液の電気抵抗は、金属線と同じように

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.5)$$

で表される。ここで、 $\rho(\Omega \text{ m})$ は比抵抗(specific resistance)である。式(1.5)は、電気抵抗の逆数として定義される電気伝導度(conductivity) $G(\text{S} = \Omega^{-1})$ を用いて、次式のように書くこともできる。

$$G \equiv \frac{1}{R} = \left(\frac{1}{\rho} \right) \frac{A}{l} = \kappa \frac{A}{l} \quad (1.6)$$

ここで、 $\kappa(\text{S m}^{-1})$ は比伝導度(specific conductivity)であり、溶液に固有の値である。

電気伝導度の測定には、2 枚の白金黒つき白金電極を備えた電気伝導度測定セルを用いる。式(1.6)中の l と A は、これらの電極の大きさや配置などによって値が決まるセルに固有の定数であるので、両者の比

$$\theta = \frac{l}{A} \quad (1.7)$$

をセル定数と呼んでいる。セル定数は、あらかじめ比伝導度が既知の溶液（例えば特定の濃度の KCl 水溶液）を入れて抵抗を測定し、式(1.6), (1.7)より値を求めておく。

電解質溶液の比伝導度の値は電解質の濃度によって変化する。したがって、電解質 1 mol 当たりに換算した量をモル電気伝導度(molar electric conductivity) $\Lambda(\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1})$ とし定義する。

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \quad (1.8)$$

ただし、 C は電解質の容量モル濃度(mol m^{-3})である。

強電解質の場合の Λ と濃度の平方根との間の直線関係は Kohlrausch の平方根則と呼ばれる。

$$\Lambda = \Lambda^\infty - k\sqrt{C} \quad (1.9)$$

ここで Λ^∞ は $C \rightarrow 0$ のときの Λ であって、無限希釈におけるモル電気伝導度(molar electric conductivity at infinite dilution)という。定数 k は 1:1 電解質では電解質の種類によらずほぼ等しくなり、2:2 電解質ではほぼ 4 倍になる。

Kohlrausch は様々な強電解質について Λ^∞ を測定した結果、イオンには特有のモル電気伝導度があることを発見した。一般に電解質 $\text{M}_{\nu_+}^{z_+} \text{X}_{\nu_-}^{z_-}$ の Λ^∞ は無限希釈における陽イオンと陰イオンのモル電気伝導度(λ_+^∞ 、 λ_-^∞)によって与えられる。

$$\Lambda^\infty = \nu_+ \lambda_+^\infty + \nu_- \lambda_-^\infty \quad (1.10)$$

これは、無限希釈ではイオンは独立に移動することを示しており、Kohlrausch のイオン独立移動の法則(Kohlrausch's law of independent ionic migration)と呼ばれ、弱電解質についても成立する。

単位電場(1 V m^{-1})でのイオンの移動速度をイオン移動度(ionic mobility)という。陽イオンおよび陰イオンの移動度 u_+ 、 u_- ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)と無限希釈におけるモル電気伝導度との間には次のような関係がある。

$$\left. \begin{aligned} \lambda_+^\infty &= z_+ F u_+ \\ \lambda_-^\infty &= |z_-| F u_- \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

ここで、 F は Faraday 定数である。

イオンを半径 r_s の剛体球と仮定し、イオンの移動をあたかも水中で剛体球が等速運動する際の状況と同じとみなして流体力学の Stokes の法則を適用すると、イオン移動度は次のように表される。

$$u = \frac{|z|e}{6\pi\eta r_s} \quad (1.12)$$

ただし、 e は電気素量、 η は水の粘性率である。この式を用いて移動度からイオンの Stokes 半径 r_s を見積もることが出来る。

1.5. クラウンエーテル界面活性剤

クラウンエーテルに疎水基を導入すれば、カチオン包接能と界面活性、ミセル形成能の複合機能をもつ一群の化合物を得ることができる。例として、本研究で合成した dodecanoyloxymethyl-18-crown-6 (C11Φ6) の構造式を **Fig. 1.14** に示す。これらの化合物は界面活性クラウンエーテルや両親媒性クラウンなどと呼ばれることもあるが、ここではクラウンエーテル界面活性剤と呼ぶことにする。

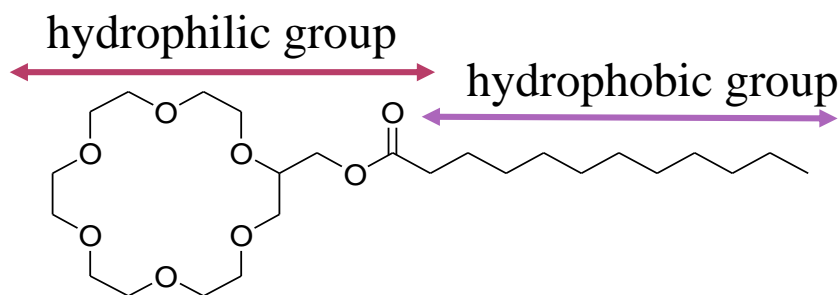


Fig. 1.14: Molecular structure of dodecanoyloxymethyl-18-crown-6 (C11Φ6).

C18 程度の疎水基を導入した不溶性単分子膜における研究³¹⁻³⁴⁾もなされているが、水溶性のクラウンエーテル界面活性剤の界面物性に限ってみると、これまでに Le Moigne 等^{35, 36)}、Moroi 等³⁷⁾、Kuwmura 等³⁸⁻⁴¹⁾、Okahara 等⁴²⁻⁴⁴⁾および Ozeki 等⁴⁵⁻⁵²⁾によって各種クラウンエーテル化合物の界面物性が報告されてきた。総合してみると、クラウンエーテル界面活性剤は鎖状ポリオキシエチレン界面活性剤に比べて親水性が低く、C10-12 以上の長鎖疎水基を持つ 18-crown-6 では水に不溶で、水溶液系での界面化学物性を調べるのが難しい。しかし、これらを金属塩で錯化すれば水溶性が増加して、カチオン界面活性剤に類似した挙動が見られる。また、1-2 個の N 原子を含む 18-crown-6 では、C14 程度の疎水基を導入しても界面活性を検討するのに十分な水溶性を示す。

Ozeki 等は、dodecyloxymethyl-18-crown-6 水溶液の表面張力、電気伝導度測定から、この界面活性剤は塩濃度によらずプレミセルを形成することを示唆した^{53,54)}。無塩系では、低濃度で分子分散状態にある分子は、界面活性剤濃度の増加に伴い、まず 2 量体を形成、それに次いで 5 量体未満の小会合体を形成し、これらが会合してミセルを形成すると推測されている。Gibbs 吸着等温式による熱力学的な解析から、カチオンを包接した化学種(以下包接種)と包接していない化学種(以下非包接種)の合計の吸着量を見積もり、添加塩濃度が 0.1 mol dm^{-3} までは、カチオン包接により CMC が上昇し、分子占有面積が増加するが、それ以上の濃度ではカチオン包接種の親水基間静電反発がバルクのイオン強度増加により遮蔽され、CMC が低下し、分子占有面積が減少することを示した。Corrin-Harkins プロットから、カチオンが包接することでミセル化のエネルギーが 6.2 kJ mol^{-1} 高くなることが報告されている。また、ミセルは無塩系では扁平楕円体であるが、塩の添加により親水基間静電反発が起り、小さな球状ミセルを形成する。ミセルの構造や温度変化などへの添加塩効果も詳細に研究されている⁴⁷⁻⁵²⁾。

1.6. 本研究の目的

クラウンエーテル界面活性剤はカチオン包接能を持つため、塩化ドデシルアンモニウムなどの適当な陽イオン性界面活性剤と混合すると、二本鎖界面活性剤として働く錯体を形成すると期待される。この錯体は、適当な無機塩を添加すると、包摂されたカチオンの交換が起こり、元のクラウンエーテル界面活性剤に戻ると考えられる。したがって、適当なクラウンエーテル界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤を設計することにより、ドラッグデリバリーシステム等に応用可能な、無機塩添加でベシクルーミセル転移を起こす界面活性剤混合系を構築できると考えている。

一方、クラウンエーテル界面活性剤そのものについての研究報告は少なく、塩添加による界面物性の変化に興味を持たれる。一般的に、非イオン性界面活性剤の CMC は低く(1.1.3.参照)、CMC における表面張力も低い値を示す。しかし、クラウンエーテル界面活性剤に塩を添加すると、クラウン環がカチオンを包接することで水溶性が増し、吸着膜やミセルでは親水基間に静電反発を生じるようになるため、CMC も CMC における表面張力も増大すると考えられる。更に塩を添加すると、カチオンを包接した親水基間の静電反発はバルク溶液のイオン強度の増加により遮蔽され、CMC も CMC における表面張力も低下すると考えられる(Fig. 1.15)。

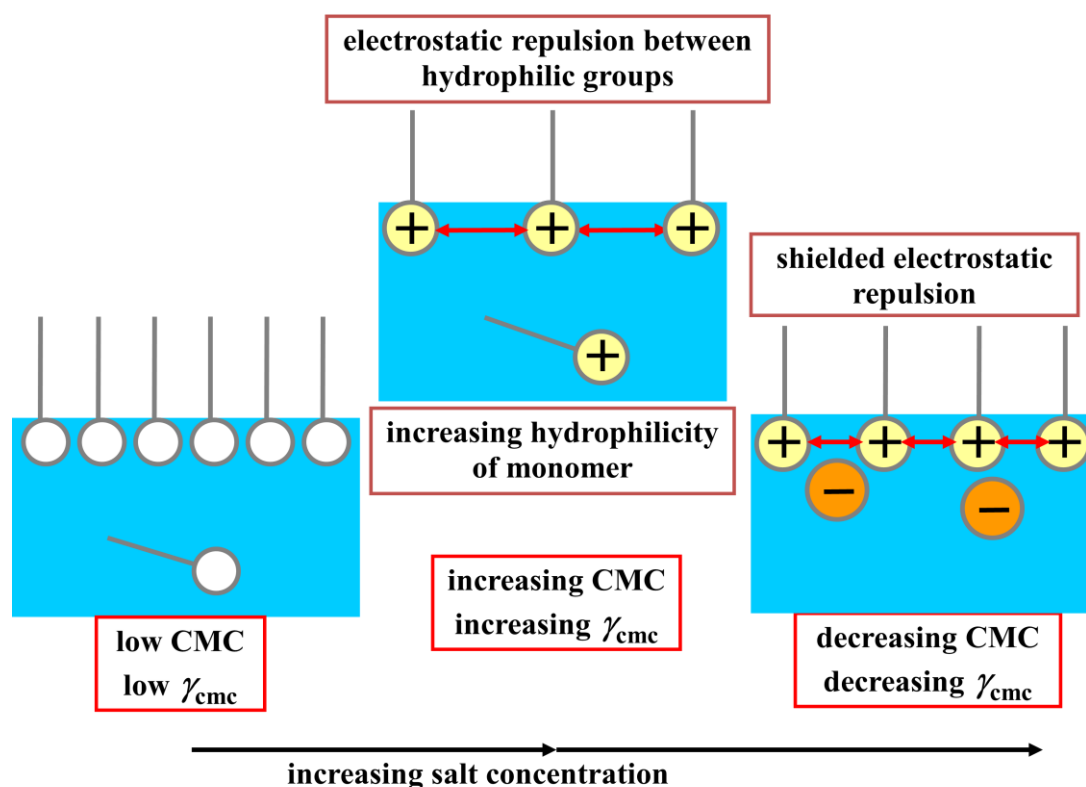


Fig. 1.15: Added salt effect on surface properties and aggregation behavior of crown-ether surfactant.

本研究は、ドラッグデリバリーシステム等に応用可能な無機塩添加でベシクルーミセル転移を起こす界面活性剤混合系の開発を目指し、そのための基礎研究として、クラウンエーテル界面活性剤の吸着膜やミセルへの会合挙動に対するカチオン包接の効果を明らかにすることを目的に行った。

第2章 クラウンエーテル界面活性剤の合成

2.1. 諸言

本研究では、クラウンエーテル界面活性剤の空孔サイズとカチオンのイオン直径がどの程度フィットしているのかが重要であるため、15-crown-5 を親水基とする octanoyloxymethyl- (C7Φ5) と dodecanoyloxymethyl-15-crown-5 (C11Φ5) 及び 18-crown-6 を親水基とする octanoyloxymethyl- (C7Φ6) と dodecanoyloxymethyl-18-crown-6 (C11Φ6) を新規に合成した(**Fig. 2.1**)。測定に影響を与える曇点や CMC は疎水基の長さに依存するため、疎水基の異なる界面活性剤を2種類ずつ合成した。

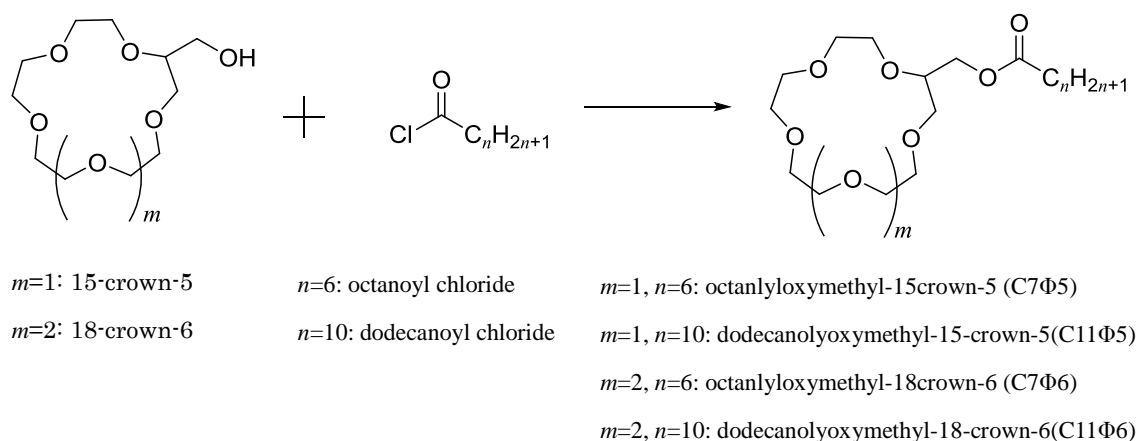


Fig. 2.1: Synthesis of four crown-ether surfactants, C7Φ6, C11Φ6, C7Φ6 and C11Φ6.

2.2. Octanoyloxymethyl-15-crown-5 (C7Φ5)の合成

まず初めに、100 mL 二口フラスコに 2-(hydroxymethyl)-15-crown-5(93.0%、東京化成)を 5 mmol とり、そこへ pyridine(99.5%、ナカライテスク)を 25 mmol、dichloromethane (99%、ナカライテスク)を 35 mL 加え、これを溶液 A とした。次に 50 mL 三角フラスコへ octanoyl chloride(99.0%、東京化成)を 5 mmol とり、dichloromethane を 3 mL 加え、これを溶液 B とした。次に **Fig. 2.2** のように溶液 A を氷浴に浸し、攪拌(スターラー：ヤマト科学株式会社、回転子：0.5 cm×1 cm)しながら溶液 B を添加していった。この時、液温が 5℃以下になるように注意を払っ

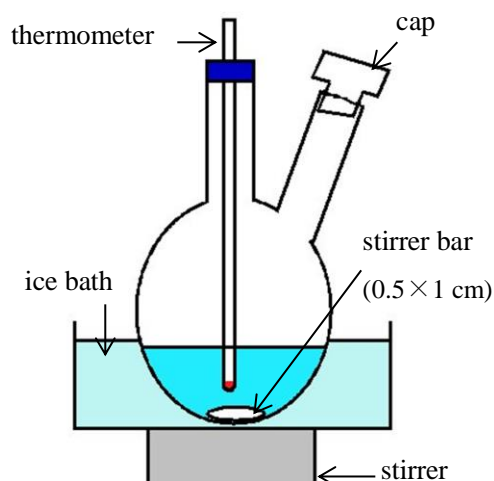


Fig. 2.2: Reaction container.

た。溶液 B の添加後、二口フラスコは室温で 43 時間放置した。反応の進行は TLC によって確認した。

TLC は、ethanol (99.5 %、和光) と *n*-hexane (95.0%、和光) を用い、比率は ethanol:*n*-hexane=1:9 (v:v) で行った。展開溶媒で展開させた後、一度 TLC プレート (Whatman、250 μ m LAYER、ALUMINUM、UV₂₅₄、Silica gel、CAT No.4420 222) を乾燥させ、ヨウ素ガス(99.8%、ナカライテスク)で飽和させたサンプル瓶に 4 分間放置し、スポットに印をつけた。その後 UV (アズワン株式会社、Handy UV Lamp SLUV-4、254/365 nm、定格電力 AC100V 50/60 Hz、9.0W、0.15 A、FL4W×1、LOT No.01126) でもスポットの有無を確認した。

反応終了後、反応溶液を 200 mL 分液漏斗へ移した。これを、1 mol/dm³ の HCl aq. (35-37%、ナカライテスク) を調製し、15 mL で 3 回洗った。3 回とも白濁が見られたのでドライヤー(株式会社泉精器製作所 IZUMI DR-1165)で加温しながら、分液した。この時の温風の温度は 60℃であった。水相と有機相がハッキリ分かれたところで有機相を取り出した。分液にかかった時間は 1 回目がおおよそ 24 時間、2 回目が 4 時間、3 回目が 50 分であった。次に、5% Na₂CO₃ aq. (99.8%、ナカライテスク) を調製し 15 mL で 1 回洗った。この時もエマルション状に白濁し泡だったので、ドライヤーで加温した。5 時間後に相が分かれたので分離した。

次に有機相のみ取り出し、無水硫酸ナトリウム(99.0%、ナカライテスク)で約 20 時間乾燥させた。これをガラスフィルター(2G)で濾過し、ロータリーエバポレーター(ヤマト科学株式会社 RE200)で溶媒を除去した。

最後にカラムクロマトグラフィーによって精製した。カラムは **Fig. 2.3** のようにセットした。溶液が出でくるところには脱脂綿(白十字)をつめ、充填剤の上下には海砂(30-50 mesh、ナカライテスク)を入れた。充填剤は Silica gel 60 (0.063-0.200 mm ,70-230 mesh, ASTM, MERCK)、溶離剤は ethanol と *n*-hexane を用い、比率は ethanol:*n*-hexane=1:9 (v:v) で行った。

これによって得られた目的物は 1.026 g であり、収率は 14%であった。

C7Φ5 が合成できているかの確認は NMR より行った(**Fig. 2.4**)。測定には、ブルカー・バイオスピン株式会社の AVANCE-series を使用した。プログラムは XWIN-NMR で、¹H 共鳴周波数は 500.133 MHz であった。測定溶液の調製は重量モル濃度(mol kg⁻¹)で行った。試料

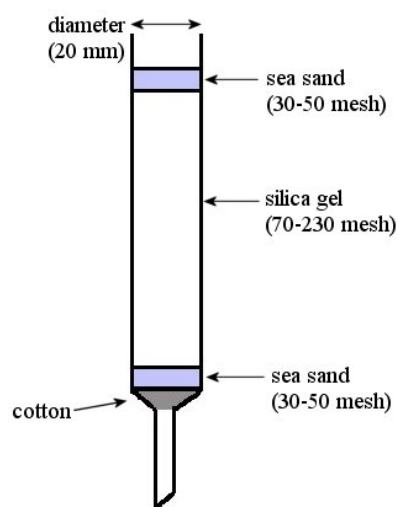


Fig. 2.3: Column for purifying the reaction product.

管は、株式会社草野科学の直径 5 mm のものを用いた。溶媒には deuterium oxide (99.9%ATOM%D, ISOTEC) または chloroform-d1 (99.8%,MERCK)を用い、標準物質にはそれぞれ、3-trimethylsilyl propionic acid-4d (98%)と tetramethylsilane (99.9+%, ACROS ORGANICS)を用いた。

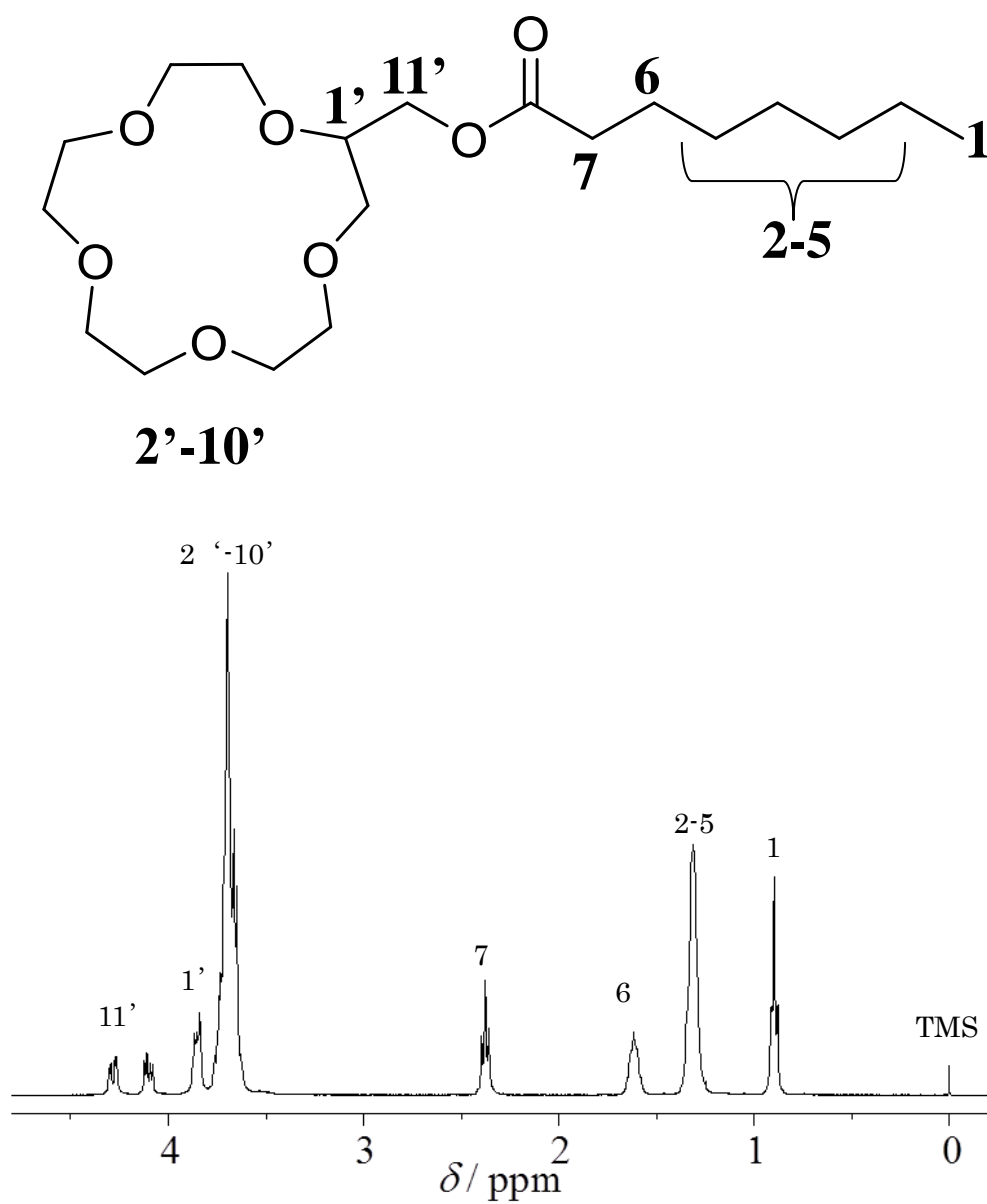


Fig. 2.4: ^1H NMR spectrum of **C7Φ5** in CDCl_3 .

2.3. Dodecanoyloxymethyl-15-crown-5(C11Φ5)の合成

まず初めに、100 mL 二口フラスコに 2-(hydroxymethyl)-15-crown-5(93.0%、東京化成)を 5 mmol とり、そこへ pyridine を 25 mmol、dichloromethane を 35 mL 加え、これを溶液 A とした。

次に 50 mL 三角フラスコへ dodecanoyl chloride (98.0%、東京化成)を 5 mmol とり、dichloromethane を 3 mL 加え、これを溶液 B とした。

次に C7Φ5 と同様に、**Fig. 2.2** のように溶液 A を氷浴に浸し、攪拌しながら溶液 B を添加していった。この時、液温が 5℃以下になるように注意を払った。溶液 B の添加後、反応溶液は攪拌したまま室温で 43 時間放置した。反応の進行は TLC によって確認した。

Pyridinium chloride を取り除くために、ガラスフィルター(4G)を用いて吸引ろ過した。

その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーで精製した。溶離剤の比率は、ethanol: *n*-hexane=1:9 (v:v)で行った。

TLC、NMR の条件は C7Φ5 と全て同じであった。

これによって得られた目的物は 0.779 g であり、収率は 36%であった。また、この界面活性剤を C11Φ5 とする。合成できているかの確認は NMR より行った。

2.4. Octanoyloxymethyl-18-crown-6 (C7Φ6)の合成

まず初めに、100 mL 二口フラスコに 2-(hydroxymethyl)-18-crown-6 を 4.5092 g(15.32 mmol)とり、そこへ pyridine(99.5%、ナカライテスク)を 6.0681 g、dichloromethane を 35 mL 加え、これを溶液 A とした。

次に 50 mL 三角フラスコへ octanoyl chloride を 3.3623 g (20.67 mmol)とり、dichloromethane を 3 mL 加え、これを溶液 B とした。

次に **Fig. 2.2** のように溶液 A を氷浴に浸し、攪拌(スターラー: ヤマト科学株式会社、回転子: 0.5 cm×1 cm)しながら溶液 B を添加していった。この時、液温が 5℃以下になるように注意を払った。溶液 B の添加後、二口フラスコは室温で 169 時間放置した。反応の進行は TLC によって確認した。TLC は、ethanol と *n*-hexane を用い、比率は ethanol:*n*-hexane=5:5 (v:v)で行った。TLC、NMR の条件は C7Φ5 を全て同じであった。

最後にカラムクロマトグラフィーによって精製した。カラムは **Fig. 2.3** のようにセットした。溶液が出でくるところには脱脂綿をつめ、充填剤の上下には海砂を入れた。充填剤は Silica gel 60、溶離剤は ethanol と *n*-hexane を用い、比率は ethanol:*n*-hexane=3:7 (v:v)で行った。

これによって得られた目的物は 4.0800 g であり、収率は 63.33%であった。また、この界面活性剤を C7Φ6 とする。合成できているかの確認は NMR より行った(**Fig. 2.5**)。TLC、NMR の条件は C7Φ6 と全て同じであった。

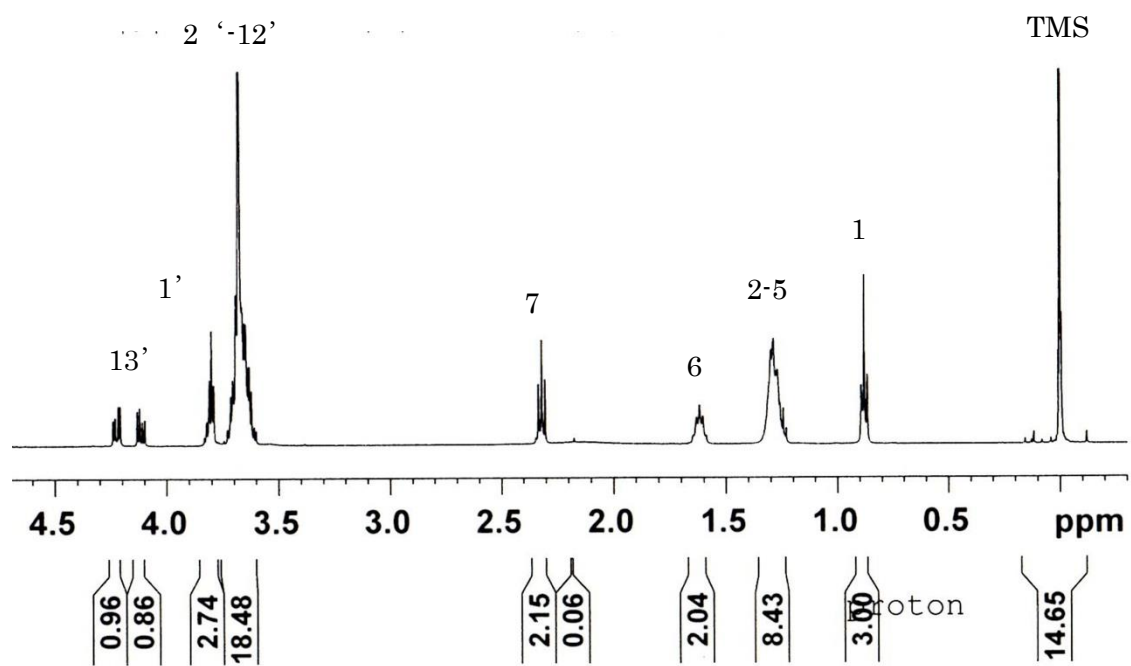
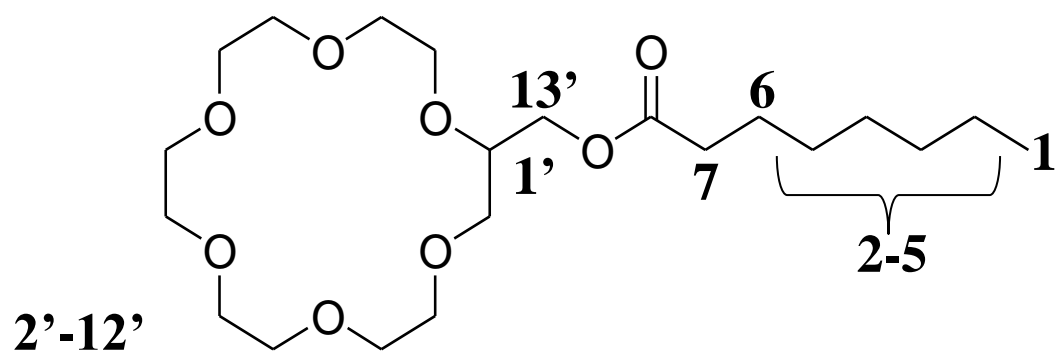


Fig. 2.5: ¹H NMR spectrum of C7Φ6 in CDCl₃.

2.5. Dodecanoyloxymethyl-18-crown-6(C11Φ6)の合成

まず初めに、100 mL 二ロフラスコに 2-(hydroxymethyl)-18-crown-6 を 1.0540 g (3.581 mmol)とり、そこへ pyridine を 1.3485 g、dichloromethane を 35 mL 加え、これを溶液 A とした。

次に 50 mL 三角フラスコへ dodecanoyl chloride を 0.7490 g (3.424 mmol)とり、dichloromethane を 3 mL 加え、これを溶液 B とした。

次に C7Φ6 と同様に、**Fig. 2.2** のように溶液 A を氷浴に浸し、攪拌しながら溶液 B を添加していった。この時、液温が 5℃以下になるように注意を払った。溶液 B の添加後、反応溶液は攪拌したまま室温で 602 時間放置した。反応の進行は TLC によって確認した。

攪拌中、反応が進行するにつれて、二ロフラスコ内に白色沈殿が生じた。顕微鏡(Nikon OPTIPHOT2-POL)を用いて観察したところ、この白色沈殿は無色の結晶であることが分かった。pyridinium chloride であると考えられる。

pyridinium chloride を取り除くために、ガラスフィルター(4G)を用いて吸引ろ過した。

その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーで精製した。溶離剤の比率は、ethanol: *n*-hexane=5:5 (v:v)で行った。

これによって得られた目的物は 0.6748 g であり、収率は 41.35%であった。また、この界面活性剤を C11Φ6 とする。合成できているかの確認は NMR より行った(**Fig. 2.6**)。TLC、NMR の条件は C7Φ6 と全て同じであった。

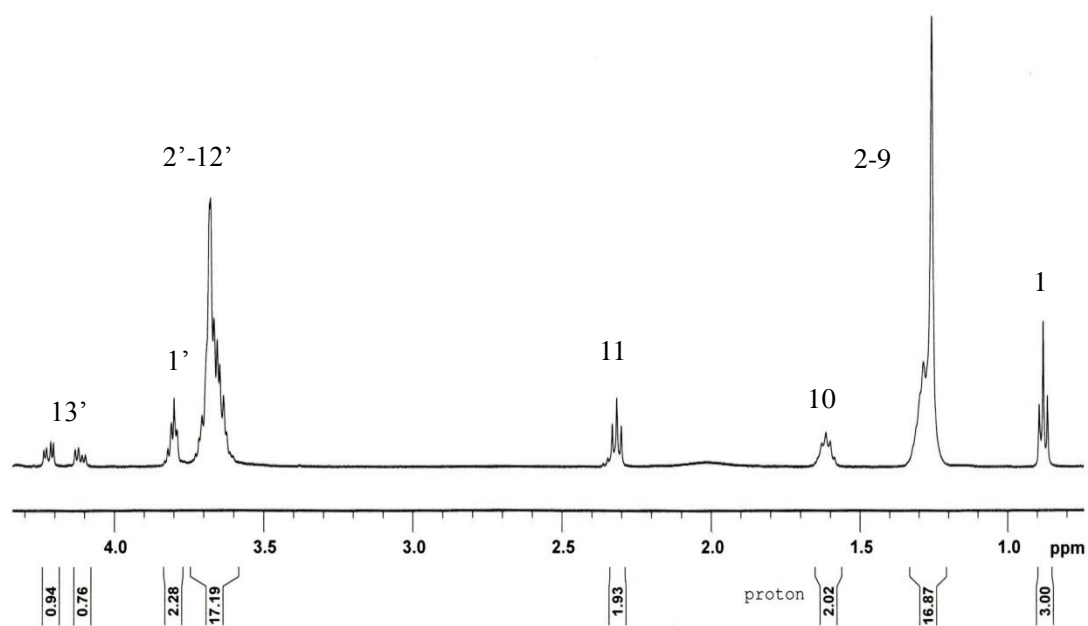
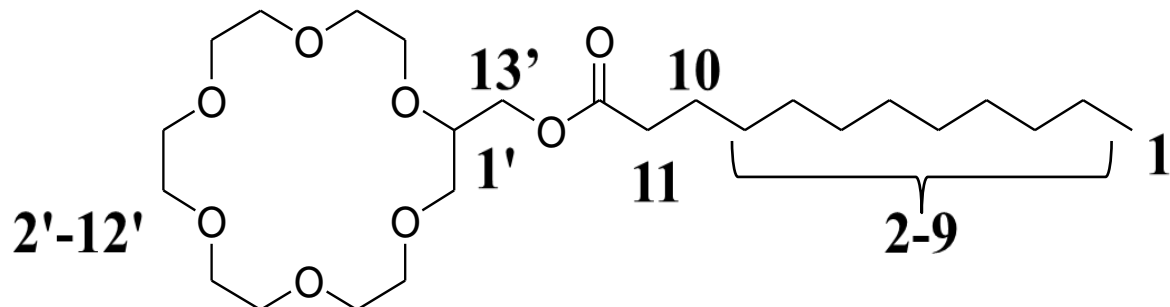


Fig. 2.6: ¹H NMR spectrum of C11Φ6 in CDCl₃.

2.6. 考察

最初 C11Φ6 を合成したときには収率があまり良くなかった。合成法の改善のため、その原因について考察を行った。C11Φ6 では、分液漏斗に反応溶液を入れ、反応によって得られた溶液を精製する。その過程で塩酸、炭酸ナトリウム水溶液、温水で洗っていた。塩酸は、反応過程で使われなかった pyridine を除去するためであり、炭酸ナトリウムは有機相に残る塩酸を取り除くために、温水は有機相中に残る炭酸ナトリウムを取り除くために用いた。しかし、合成しているのは界面活性剤であるため、それぞれの水溶液を入れ、分液漏斗を振るとエマルションを作り、白濁してしまっていた。このエマルションを壊すために、ドライヤー(60℃)で加温した。しかし、溶媒である dichloromethane の沸点は 39.75℃と低いため、あまり加温時間が長いと沸騰してしまった。これを考慮し、丁寧にエマルションを壊していた。塩酸と炭酸ナトリウムについては、1-3 時間ずつ掛かるものの 1 日も掛からず分液できたが、温水を用いた時はかなり微細なエマルションを作り、分液に約 24 時間掛かった。このように分液に時間と手間が掛かる上に、目的物質が水溶性界面活性剤であるので、分液の際に水相に溶けてしまい、収率が低かったのではないかと考えられた。

そこで、C7Φ6 を精製する際、温水で有機相を洗うという操作は行わないことにした。その結果、収率は上がったので、やはり温水で有機相を洗うことはしない方がよいと言える。また、分液に用いる水溶液中に少しであっても、合成した界面活性剤が溶けていると考えられる。しかし、分液する際に少量しか振らないと、分液漏斗を用いる意味がない。この方法でこれからも合成するのであれば、分液の際はなるべく短時間で分液できるように配慮が必要であると考ええる。また、C7Φ6 の収率が C11Φ6 よりも高かった理由は、疎水基が短いため、乳化剤としての能力が低いので、長時間エマルション状態でいらなかったのが、良かった点だと考えられる。

また、合成時に水と接触する時間は短い方がよいと考えられることから、溶媒の試薬ビンにはモレキュラーシーブを入れ乾燥した。この方法は有益であると考えられ、この先の合成の時も、モレキュラーシーブを入れ乾燥した溶媒を準備する必要があると言える。

これらのことから、C11Φ6 の合成を新たに行うにあたり、2.5.に示したように、各水溶液を用いて反応溶液を洗うという操作は行わなかった。反応溶液をそのままカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、収率は大幅に上がった。このことから、各水溶液を用いた溶液洗浄は不要であると言える。

また、この方法が妥当であるか検討するにあたり、反応後、TLC で反応の終了を確認せず、すぐにカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。この理由は、本研究のクラウンエーテル界面活性剤の反応メカニズムは、有機化学の教科書で紹介されるような単純な反応であり、発熱と同時に瞬時に反応が終了すると言われているからである。しかし、この収率は、2.5.に示したものよりも低かった。このことから、反応後は、必ず

TLC を用いて反応終了を確認するべきであると言える。

また、C7Φ6 は pyridine を除去するために塩酸を用いているが、分液後臭いが残っていた。この点から、分液で上手く取り除けていないのではないかと考えた。しかし、カラムクロマトグラフィー後は臭いがなくなっているし、また、¹H NMR にも pyridine のピークが見られないことから、最終的には除去できていると思われる。反応中、フラスコ壁面に白色結晶が付着していたことから、pyridine はうまく機能しており、反応過程で生じる HCl は上手く取り除けていると言えるが、この時に利用しなかった pyridine を取り除くことが出来ていないと思われる。反応過程に必要な pyridine の量についても考慮が必要だと考えられる。

2.7. まとめ

C7Φ5 と C11Φ5 は収率 14% と 36% で合成できたが、収率が低かったので検討が必要であった。それらの合成では、反応溶液を温水等で数回洗浄してからカラムで精製していたが、目的物質は水に可溶であるため、洗浄過程での損失が大きいと考えた。そこで、C7Φ6 と C11Φ6 は、洗浄を行わず反応溶液をそのままカラムで精製する方法を採り、収率 63% と 41% で合成できた。

第3章 クラウンエーテル界面活性剤の表面張力

3.1. 諸言

合成した新規クラウンエーテル界面活性剤の吸着膜やミセルへの会合挙動に対するカチオン包接の効果を明らかにするため、無塩系及び添加塩系の表面張力測定を行い、CMC、表面過剰量、分子占有面積を下記の原理に従い求めた。

3.1.1. 表面過剰量と Gibbs の吸着等温式⁵⁹⁾

巨視的には気-水界面がどこにあるのかは明瞭であるが、微視的には界面付近で水の濃度は連続的に変化しており、どこを気-水界面とすればよいのかははっきりしない。そこで、気相側の濃度の増加量(A_1^G)と液相側の濃度の減少量(A_1^L)が等しくなるように気-液界面面(平面 $x=0$)を決める(**Fig. 3.1**)。これを Gibbs の規約と言う。

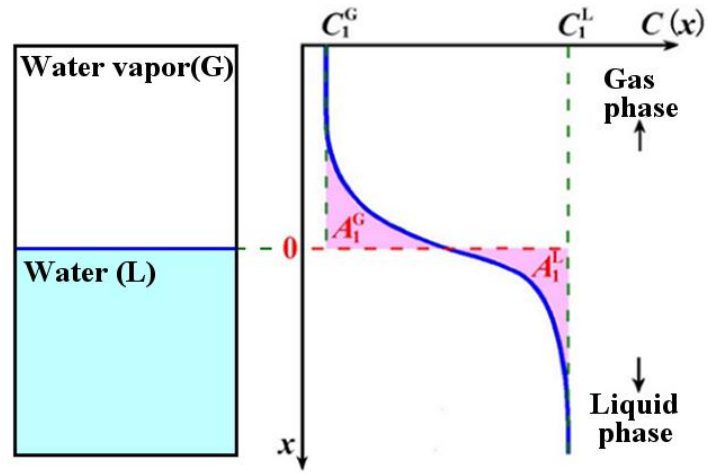


Fig. 3.1: Concentration profile across a gas-liquid interface and definition of interface position.

$$A_1^G = \int_{-\infty}^0 [C_1(x) - C_1^G] dx = \int_0^{\infty} [C_1^L - C_1(x)] dx = A_1^L \quad (3.1)$$

系が2成分以上からなるときは、ある1つの成分(多くの場合溶媒)についての Gibbs の規約によって界面を決める(**Fig. 3.2**)。そうすると、界面の単位面積当たり、相内部より界面に過剰に存在する成分2の物質量、すなわち表面過剰量(surface excess density: Γ)は、

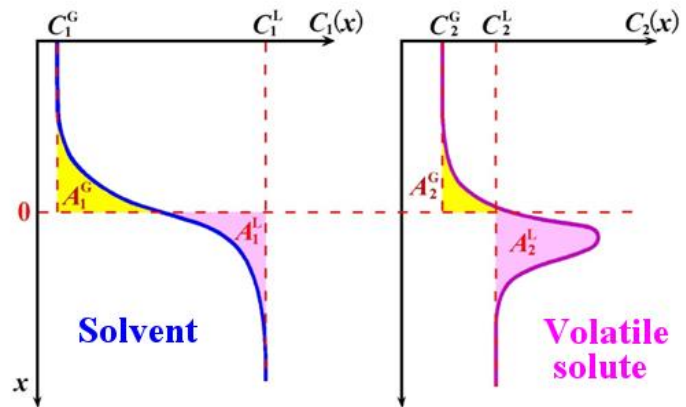


Fig.3.2: Definition of interface position for a binary system.

$$\Gamma_2^{(1)} \equiv \int_{-\infty}^0 [C_2(x) - C_2^G] dx + \int_0^{\infty} [C_2(x) - C_2^L] dx \quad (3.2)$$

で与えられる。ここで、 $\Gamma_2^{(1)}$ は界面における成分2の過剰分、つまり、成分2の界面への吸着分である。この $\Gamma_2^{(1)}$ は吸着密度 (adsorption density)とも呼ばれる。

次に、表面過剰量と表面張力との関係を調べるために、多成分2相系について考える(**Fig. 3.3**)。

系全体の内部エネルギー変化は

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.3)$$

と書くことができる。ただし、系全体の体積 V 、エントロピー S 、各成分の物質質量 n_i は、気相、液相、界面の値の和であり、

$$\left. \begin{aligned} V &= V^G + V^L \\ S &= S^G + S^L + S^\sigma \\ n_i &= n_i^G + n_i^L + n_i^\sigma \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

である。気相と液相の各々に対しては

$$\left. \begin{aligned} dE^G &= TdS^G - pdV^G + \sum_i \mu_i dn_i^G \\ dE^L &= TdS^L - pdV^L + \sum_i \mu_i dn_i^L \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

となる。したがって、式(3.3)~(3.5)より、界面 σ の内部エネルギー変化は、

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (3.6)$$

となる。

温度 T を一定のまま界面の面積 A を変えると、 S^σ と n_i^σ は A に比例して変化するが、

組成は変化しないから、 γ と μ_i は一定である。したがって、式(3.6)から、

$$E^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (3.7)$$

が得られる。全微分をとると、

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (3.8)$$

となるが、式(3.6)と式(3.8)は等しいので、

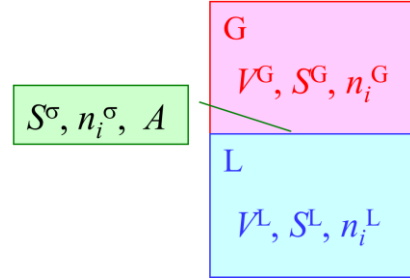


Fig. 3.3: Multi-component two-phase system.

$$S^\sigma dT + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (3.9)$$

が得られる。界面の面積(A)で割ると、

$$-d\gamma = s^\sigma dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.10)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} s^\sigma &\equiv S^\sigma / A \\ \Gamma_i &\equiv n_i^\sigma / A \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

であり、それぞれ吸着エントロピー密度、吸着密度と呼ばれている。温度一定の場合、式(3.10)は

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.12)$$

となる。これは **Gibbs** の吸着等温式と呼ばれている。

2 成分系(成分 1: 溶媒、成分 2: 溶質)の場合、溶媒に対して **Gibbs** の規約を適用して界面を決めると、 $\Gamma_1^{(1)} = 0$ であるから、式(3.12)は

$$-d\gamma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (3.13)$$

となる。溶液の濃度が薄く、理想溶液とみなせる場合、溶質の化学ポテンシャルは

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln C \quad \text{溶質が非電解質} \quad i = 1 \quad (3.14)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + 2RT \ln C \quad \text{溶質が 1:1 型電解質} \quad i = 2 \quad (3.15)$$

のように溶液の濃度を用いて表すことができるので、式(3.14)または式(3.15)を式(3.13)に代入して整理すると、

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{iRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (3.16)$$

が得られる。この式を用いれば、表面張力を濃度の対数に対してプロットしたグラフの勾配から、溶質の表面過剰量を求めることができる。

分子占有面積(A)とは、1 つの界面活性剤分子が界面においてどれだけの面積を占めるかを示したものであり、以下のように表すことができる。

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (3.17)$$

ここで N_A は Avogadro 定数であり、 Γ には求めた表面過剰量を用いる。

3.1.2. 可溶化

可溶化とは、水に全く溶けない、もしくは微量にしか溶けない物質が、界面活性剤水溶液中で溶解度を著しく増加する現象の事である。水に溶けにくく可溶化される物質を、被可溶化物質という。この現象は、古くから知られていた。身近な例では、洗剤を使って汚れを落とす、洗濯がある。

可溶化のメカニズムは、ミセルの存在と密接な関係がある。水溶液中で被可溶化物質は、CMC まではほとんど溶けず、CMC を超えミセルが形成されると被可溶化物質はミセル内に可溶化する。被可溶化物質の可溶化量は、界面活性剤のかなりの濃度範囲において、ほぼ直線的に増加する。すなわち、CMC 以上で界面活性剤濃度と被可溶化物質の溶解度の間には比例関係がある。この比例関係に基づき、1947 年 Stearn 等によって、「ミセルに可溶化した被可溶化物質のモル数と、ミセルを形成している界面活性剤のモル数の比を可溶化能 S_e と定義する」と定義された⁶⁰⁾。すなわち可溶化能は、ミセルを形成している界面活性剤 1 mol あたりに可溶化されている被可溶化物質の物質量を示し、次式で定義される。

$$S_e \equiv \frac{C_D}{C - C_0} \quad (3.18)$$

ここで、 C_D は被可溶化物質の溶解度 (mol dm^{-3})、 C は全界面活性剤濃度 (mol dm^{-3})、 C_0 は臨界ミセル濃度 (mol dm^{-3})、 $C - C_0$ はミセルを構成している界面活性剤の濃度 (mol dm^{-3}) である。

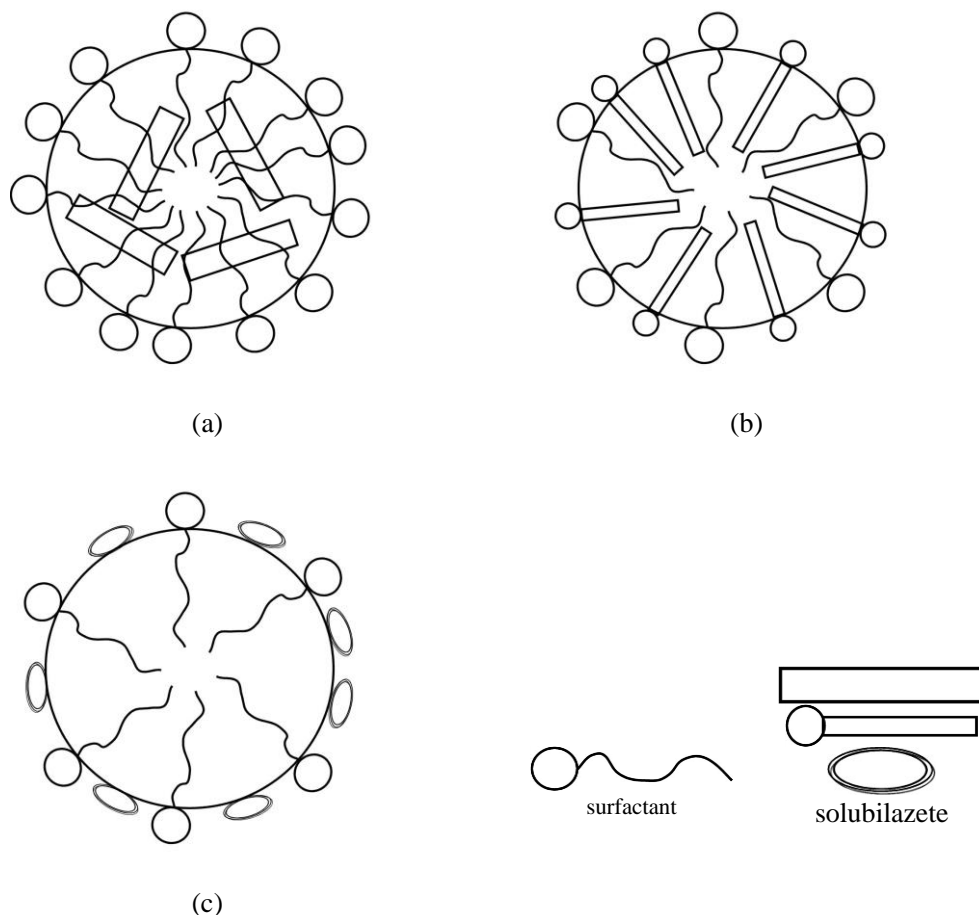


Fig. 3.4: Three types of solubilization.

ミセル内における被可溶化物質の可溶化位置は、界面活性剤および被可溶化物質の分子構造や親水基と疎水基の相対的なバランスに依存する。**Fig. 3.4** に、被可溶化物質のミセルへの可溶化モデルを示す^{61)~66)}。(a)は、ミセルの疎水性中心部への溶解である。ベンゼンなどのような小さい分子の可溶化の場合に、このような形で可溶化される。(b)は、ミセル表面近くへの侵入で、分子内に-OH 基をもつ被可溶化物質の可溶化の場合はこのような形で可溶化される。(c)は、ミセル表面への吸着で、フタル酸ジエチルのような物質の場合である。

3.2. 測定方法

3.2.1. 表面張力

表面張力測定は滴重法で行った。本研究で用いた方法は、滴重法であった。滴重法とは、垂直に立てた細い管の先端から、液滴をゆっくり滴下させる(**Fig. 3.5**)⁵⁰⁾。そして、この液滴の重さを測る。滴重法から表面張力を求めるには以下の式を用いる。

$$\gamma = \frac{Wg}{2\pi r} \phi \quad (3.19)$$

ここで、 γ は表面張力(mN m^{-1})、 W は液滴の質量(g)、 g は重力加速度(cm s^{-2})、 r は管の半径(cm)、 ϕ は補正因子である。補正因子が必要な理由は以下の 3 点である。

- 1) 液滴は管の先端から、全て落ちるわけではない。
- 2) 表面張力が正確に鉛直方向に働くことは希である。
- 3) 曲がった液体表面を縦に横切る圧力差がある

補正因子 ϕ の値は Harkins-Brown の数表⁵⁷⁾に与えられているが、本研究では Land と Oakley⁵⁸⁾ が導いた次式を用いて求めた。

$$\frac{\phi}{2\pi} = 0.14782 + 0.27896X - 0.166X^2 \quad (3.20)$$

ここで、 X は

$$X = \frac{r}{V^{1/3}} \quad (3.21)$$

であり、 V は 1 滴の液滴の体積である。しかし、体積は滴重法ではわからないので、以下の式より求める。

$$V = \frac{W}{\rho_0} \quad (3.23)$$

ここで ρ_0 は測定した温度における水の密度である。

式(3.23)の W へ実験から得られた液滴の質量を入れ、式(3.21)、式(3.20)、式(3.19)を順に使用して表面張力を求める。

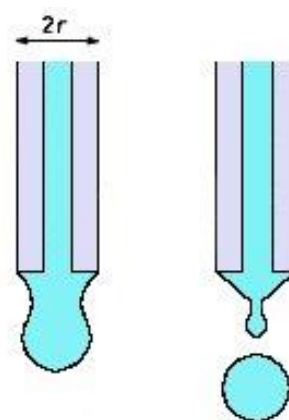


Fig. 3.5: The way that a droplet departs from a tip of capillary tube.

測定装置は自作したものである(**Fig. 3.6**)⁷²⁾。図中の文字が青色のところは、マイクロメーター駆動制御部であり、赤色のところは温度制御部である。

マイクロメーター駆動制御部(**Fig. 3.7**)では、まずパソコンで測定溶液を管より押し出す量と速度、次に測定溶液を押し出すまでの時間、終了滴数を設定する。その後測定を開始し、**Fig. 3.7** のようにプログラムによって測定される。

温度制御部は、**Fig. 3.8** のようにマグコン・サーモレギュレーターによって水槽の温度を一定に保つ。更に、測定中の温度の変動を最小限にするために、この装置はアクリル板で覆われている。測定は水槽の温度 $25 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 、アクリル板内の温度 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ で行った。滴重計の詳細を **Fig. 3.9, 3.10** に示す。

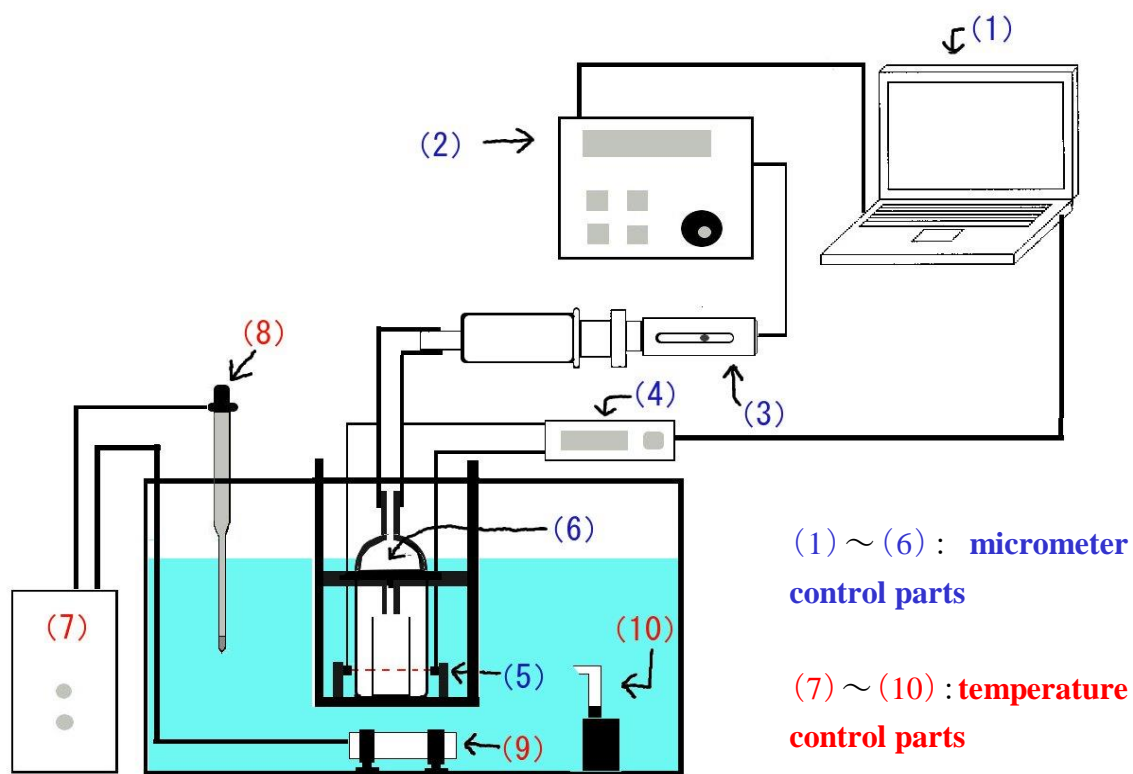


Fig. 3.6: Home-made apparatus for measuring surface tension by the drop weight method.

- (1): personal computer (program: Dro Wei 2)
- (2): micrometer controller
- (3): micrometer head
- (4): sensor
- (5): light of the sensor
- (6): glassware for drop weight method
- (7): power source for a heater
- (8): magnetically controlled thermo-regulator
- (9): heater
- (10): submersible pump

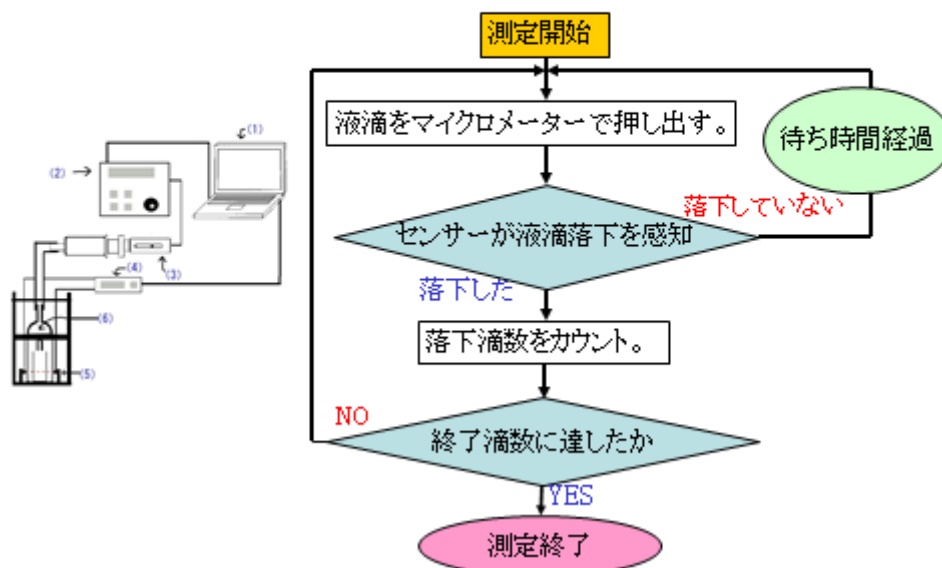


Fig. 3.7: Flow chart of the program DroWei2 for surface tension measurement.

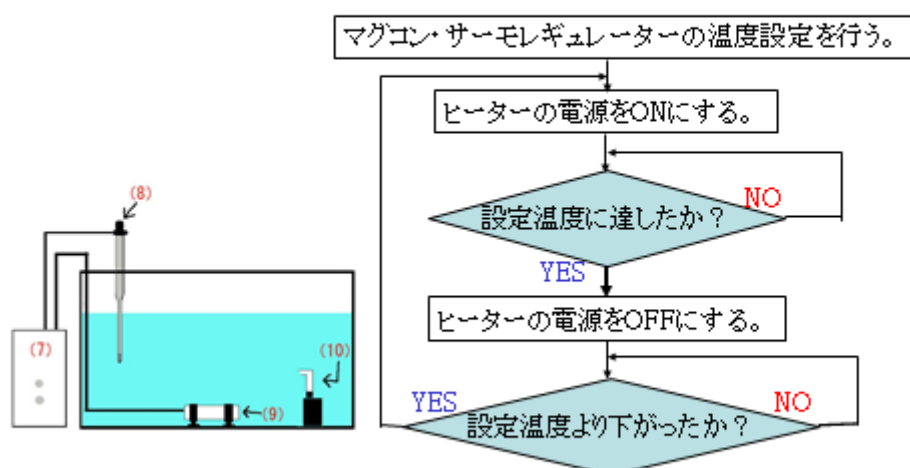


Fig. 3.8: Flow chart of temperature control.

測定溶液は、重量モル濃度(mol kg^{-1})を用いてストック溶液を調製し、狙った濃度へと薄めることで調製した。測定した濃度範囲が広いためストック溶液は2種類調製した。測定に用いた塩は、それぞれ120℃で10時間乾燥させたNaCl (99.5%、ナカライテスク)、KCl (99.5%、ナカライテスク)、RbCl (ナカライテスク)、CsCl (99.0%、和光)であった。

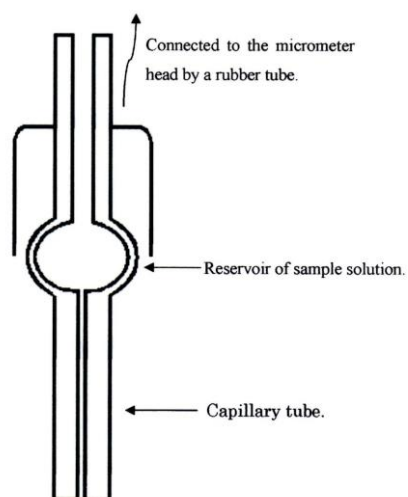


Fig. 3.9: Glassware for drop weight method.

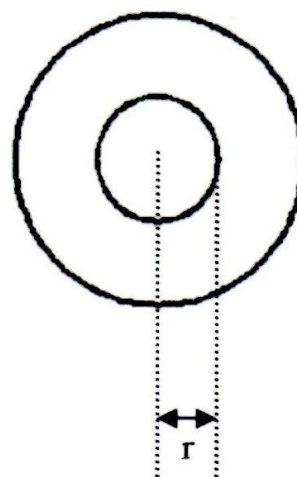


Fig. 3.10: Tip of capillary tube.

3.2.2. 可溶化

被可溶化物質であるミセル中に可溶化させる色素は、オレンジ OT を用いた(**Fig. 3.11**)。オレンジ OT は、東京化成工業社においてオイルオレンジ SS の名で販売されているものをエタノールで3回再結晶して用いた。

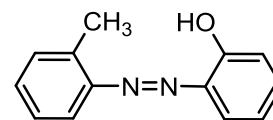


Fig. 3.11: Orange OT

測定手順を示す。ストック溶液の界面活性剤濃度は、CMC の3倍になるように調製した。それをふた付き試験管へ必要量取り、Milli-Q 水で薄め、各サンプル溶液とした。サンプル溶液にスパチュラー1杯ずつオレンジ OT を加え、振とう機へセットした。25±1℃で4日間振とうした後、同じ温度で2日間放置した。溶け残ったオレンジ OT を濾別し、可溶化平衡になった溶液:エタノール=4:6(w:w)になるようにエタノールで希釈することにより、測定溶液を調製した。測定溶液の吸光度を島津製作所の UV-mini1240 で1×1 cm のセルを用いて測定した。オレンジ OT の最大吸収波長における吸光度より、ミセルに可溶化したオレンジ OT の量、すなわち可溶化量を求めた。

3.3. 15-crown-5 を親水基に持つクラウンエーテル界面活性剤の測定結果

3.3.1. C11Φ5 無塩系

合成した界面活性剤 C11Φ5 の CMC を得るために表面張力測定を 25℃で行った(**Fig. 3.12**)。比較のために、一般的な非イオン性界面活性剤である Hexa(oxyethylene) dodecyl ether (C12E6)を共に示した。C12E6 では屈曲点が1つであったのに対し、C11Φ5 では2つの屈曲点が得られた。C12E6 の1つの屈曲点は $7.6 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ であり、これは CMC であった。C11Φ5 で得られた屈曲点の濃度は、 $m_1=5.6 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $m_0=13.9 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ であった。 m_1 より低濃度側では、C11Φ5 の濃度が増加するにつれて表面張力は低下していき $m_1 \sim m_0$ では表面張力の低下はゆっくりになり、 m_0 より高濃度側では表面張力は一定となった。 m_0 より高濃度側では表面張力は一定となったことから、 m_0 が CMC である。

界面活性剤濃度に対する表面張力の依存性のグラフでの CMC 以外で生じる屈曲点は、他のクラウンエーテル界面活性剤の研究でも報告されており⁴⁶⁾、プレミセルの形成が示唆されている。このプレミセル形成の示唆は、非イオン性界面活性剤色素⁷⁵⁾や、脂肪酸である *N*-methylethanalamides⁷⁶⁾などの研究でなされている。これらのことから、本研究でも m_1 ではプレミセルが形成されているものと考えられる。

Gibbs の吸着等温式を用いて、**Fig. 3.12** の曲線の傾きから(m_1 における低濃度側の接線の傾きから)、 m_1 における C11Φ5 の表面過剰量は $4.6 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ 、分子占有面積は 0.36 nm^2 と見積もられた。この値から、C11Φ5 分子は、クラウン環を水面に対して垂直に配向した状態で吸着分子膜を形成していることが示唆された。

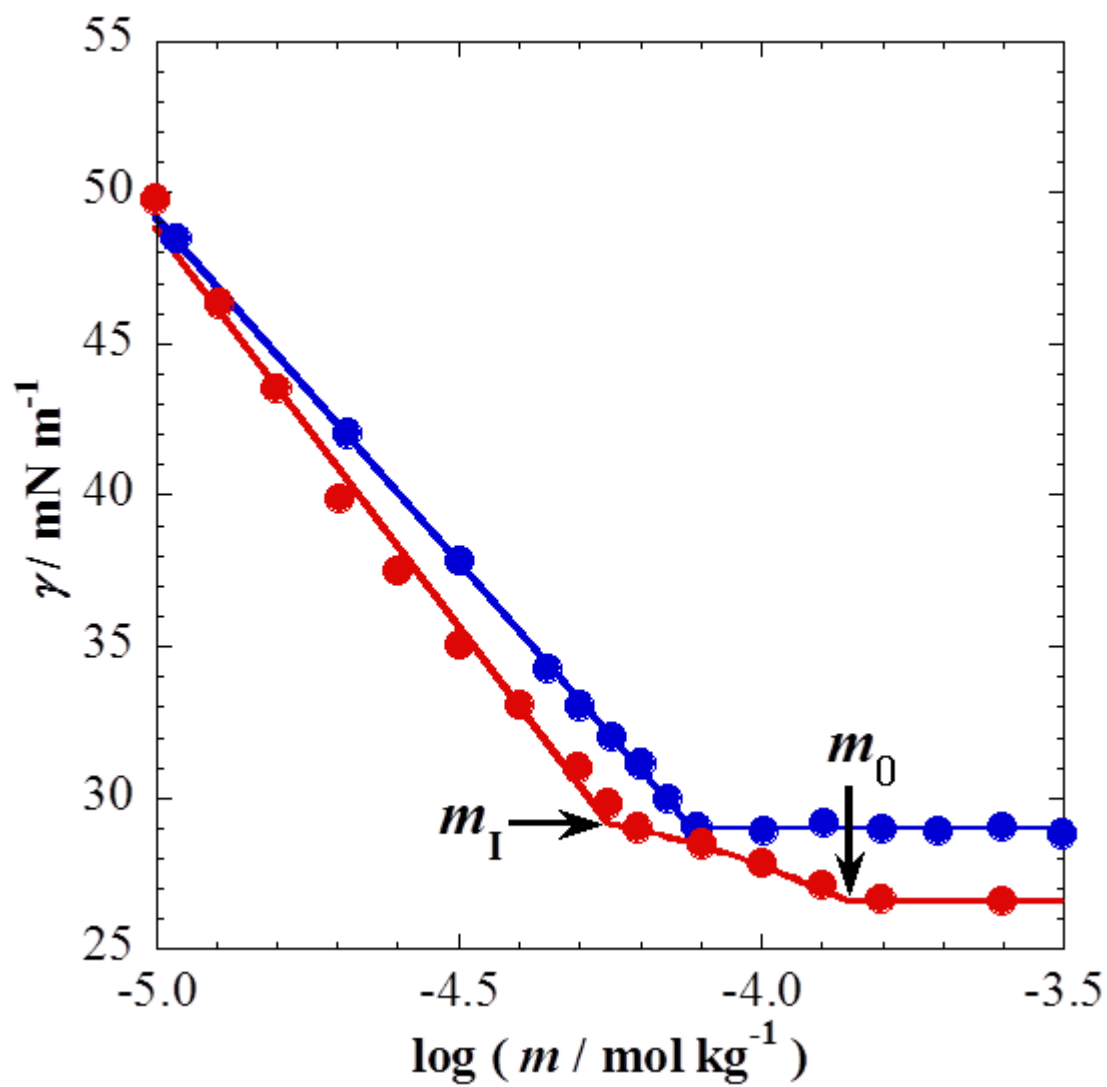


Fig. 3.12: Surface tension of aqueous solutions of C11 Φ 5 (red) and C12E6 (blue) as a function of concentration in the absence of salt at 25°C. m_I and m_0 represent the C11 Φ 5 concentrations at two break points.

Table 3.1: Concentrations (m_1 and m_0) and surface tensions (γ_1 and γ_0) at two break points in **Fig. 3.12.**

	$m_1/10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$	$\gamma_1/\text{mN m}^{-1}$	$m_0/10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$	$\gamma_0/\text{mN m}^{-1}$
C11Φ5	56	29.0	139	26.6
C12E6	-	-	76	29.0

また、C11Φ5 の m_0 が CMC であるか確認するために、C12E6 と共に可溶化測定を行った (**Fig. 3.13**)。

C12E6 の屈曲点は CMC である $7.3 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ に現れた。C11Φ5 の場合、白濁した $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ 以上のデータを無視すると、屈曲点は m_0 より低濃度で、 m_1 より高濃度である $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ で現れた。このことから、 m_0 における屈曲点がミセル形成によるものであることが確かめられた。

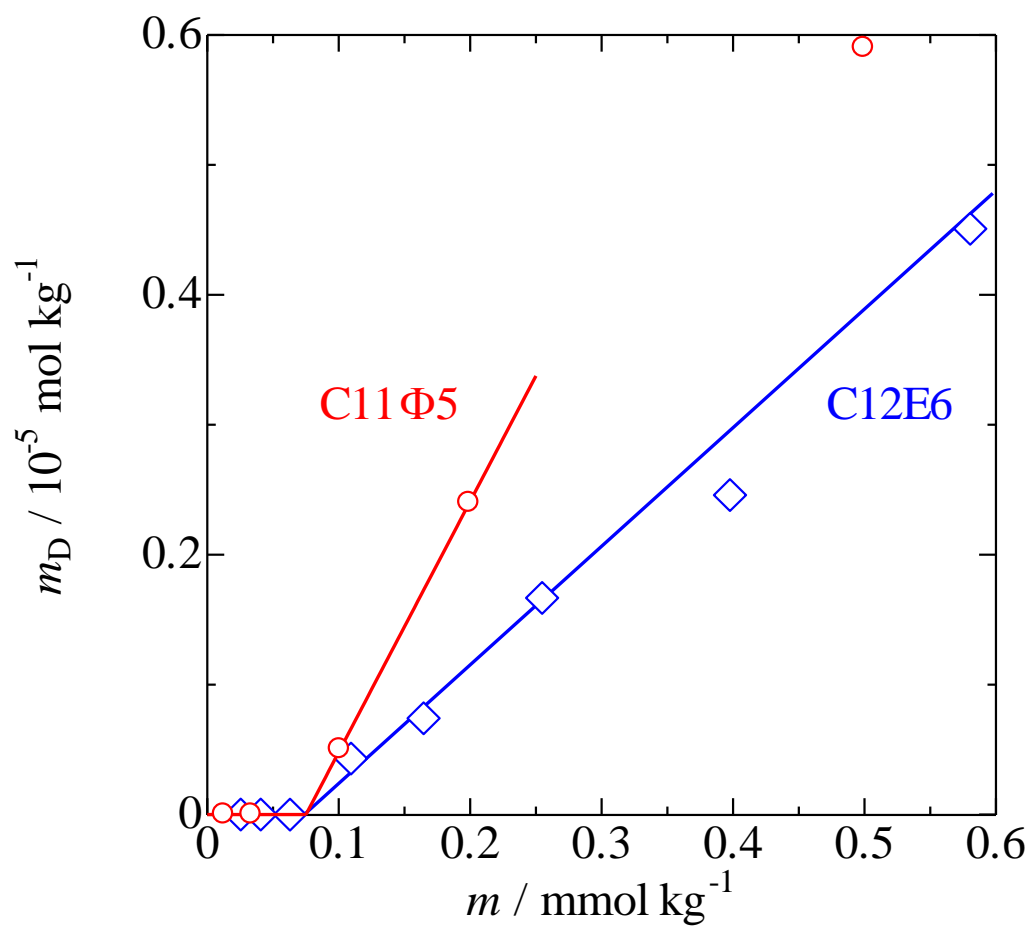


Fig. 3.13: Solubility of Orange OT in aqueous solutions of C11Φ5 and C12E6 as a function of concentration without any salt at 25°C.

3.3.2. C7Φ5 無塩系

C7Φ5 についても、表面張力を測定した。C11Φ5 と同様に 25°C で測定を行ったが、測定溶液に白濁が見られたため、正確な測定結果が得られなかった。これより、C7Φ5 の曇点は 18.2-19.2°C であることが分かった。そこで 15°C で測定を行ったところ、C11Φ5 と同様、2 つの屈曲点が得られた(**Fig. 3.14**)。2 つの屈曲点の濃度は $m_1 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, $m_0 = 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ となった。

しかし今回は高濃度側の屈曲点以降、表面張力は一定にならず緩やかに上昇した。このことから、CMC を確認するために ^1H NMR を用い、ケミカルシフトを測定した(**Fig. 3.15**)。これより得られた CMC を **Table 3.3** に示す。この結果より、 m_0 が CMC であることが分かった。

Table 3.2: Concentrations (m_1 and m_0) and surface tensions (γ_1 and γ_0) at two bending points in **Fig.3.14** at 15°C.

	$m_1/\text{mmol kg}^{-1}$	$\gamma_1/\text{mN m}^{-1}$	$m_0/\text{mmol kg}^{-1}$	$\gamma_0/\text{mN m}^{-1}$
C7Φ5	2.8	35.8	9.0	30.4

Table 3.3: CMC of C7Φ5 obtained from the chemical shift change of proton i vs. inverse surfactant concentration curves shown in **Fig. 3.15** at 15°C.

i	CMC/ $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
9	12.2
1'	11.8
2'	13.2
7	12.4
6	11.0
1	12.0
Average	12.1

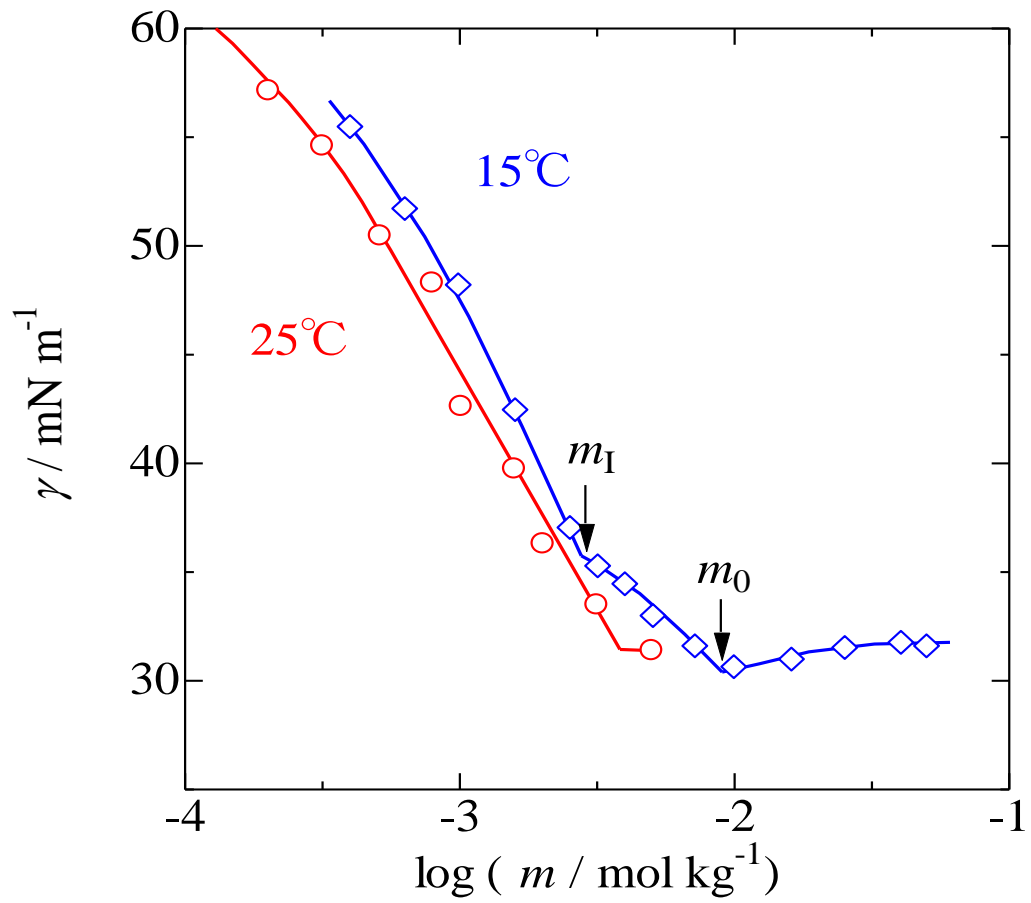


Fig. 3.14: Surface tension of aqueous solution of C7Φ5 as a function of concentration in the absence of salt at 25°C and 15°C. m_I and m_0 represent the C7Φ5 concentrations at two break points.

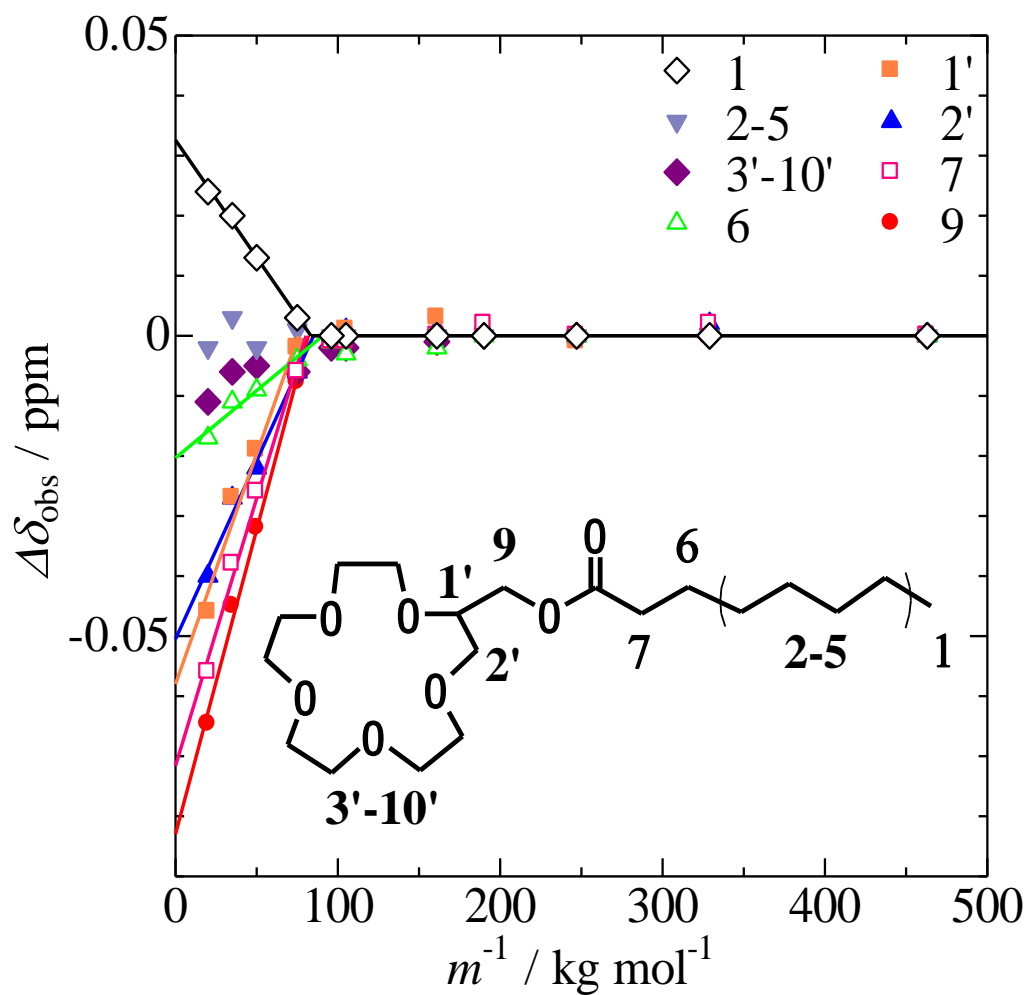


Fig. 3.15: Variation of the chemical shift change ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) of all protons of C7Φ5 as a function of the inverse surfactant concentration in the absence of salt at 15°C and the proton numbering of C7Φ5 molecule.

3.3.3. C11Φ5-KCl 系 - 塩濃度依存性

無塩系の表面張力の測定結果から、クラウンエーテル界面活性剤は 2 つの屈曲点が得られることが分かった。次に、塩を添加した系についても検討した。まず添加する塩の濃度を定めるべく、KCl を用いて表面張力の測定を行った(**Fig. 3.16**)。

この結果からも、添加した塩の濃度に限らず、2 つの屈曲点が得られた。各 KCl 濃度における、2 つの屈曲点での界面活性剤濃度と表面張力の値を **Table 3.4** に示す。

また、それらの値を KCl 濃度に対してプロットした(**Fig. 3.17**)。

KCl 濃度の増加に伴い、 m_1 と m_0 は減少し、 0.05 mol kg^{-1} 付近で最小となった後、ゆっくりと増加した。低 KCl 濃度における m_1 と m_0 の減少は、KCl の塩析効果によるものと考えられる。 0.05 mol kg^{-1} 以上では、 K^+ を包接した C11Φ5(C11Φ5/ K^+ 錯体)のモル分率が増えることにより、C11Φ5/ K^+ 錯体の正に荷電した親水基間の斥力相互作用が支配的となり、 m_1 と m_0 を増加させたと考えられる。C11Φ5/ K^+ 錯体の安定度定数が 15-crown-5/ K^+ 錯体と同じであると仮定すると ($\log K_s = 0.74$ 、 K_s は各溶質のモル濃度で定義されている)、C11Φ5/ K^+ 錯体のモル分率は 0.05 mol kg^{-1} KCl で 0.22、 0.22 mol kg^{-1} KCl で 0.55 である。

一方、 γ_1 と γ_0 は、 0.05 mol kg^{-1} KCl 付近のデータがないためはっきりとしたことは言えないが、一旦 0.05 mol kg^{-1} KCl 付近で最大値をとった後、ほぼ一定値になるようである。この濃度依存性の原因については解明できていないが、おそらく C11Φ5 分子の吸着膜中の状態 (2 つのクラウン環のスタックやクラウン環の配向) が変化するためだと推測される。

Table 3.4: C11Φ5 concentrations and surface tensions at two break points of the surface tension vs. surfactant concentration curves shown in **Fig. 3.16** in the presence of KCl of several concentrations, m_s .

m_s mol kg^{-1}	m_1 $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$	m_0 $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$	γ_1 mN m^{-1}	γ_0 mN m^{-1}
0	5.6	13.9	29.0	26.6
0.01	4.1	10.2	31.9	27.2
0.10	3.4	8.1	33.8	26.5
0.22	5.1	11.2	29.4	26.3

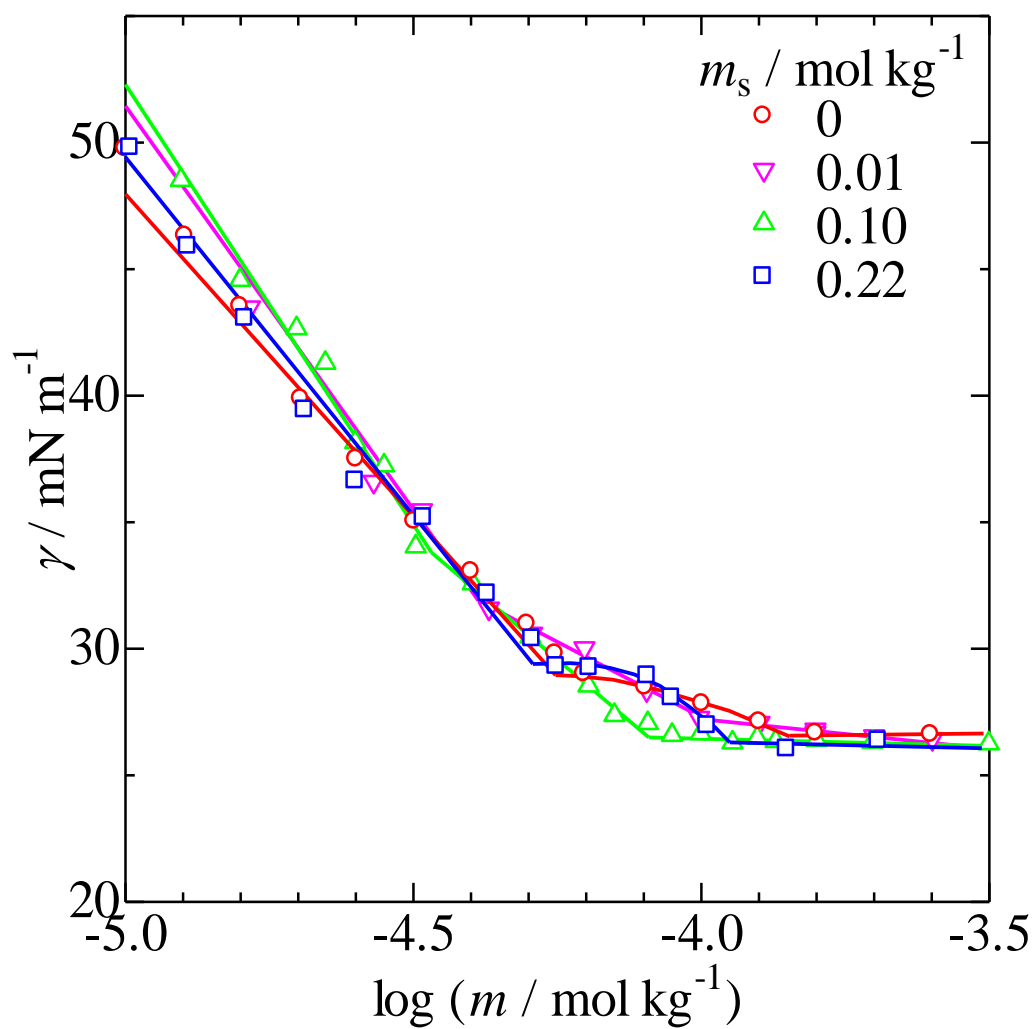


Fig. 3.16: Surface tension of aqueous C11 Φ 5 solutions as a function of surfactant concentration at 0, 0.01, 0.10, 0.22 mol kg^{-1} KCl at 25°C.

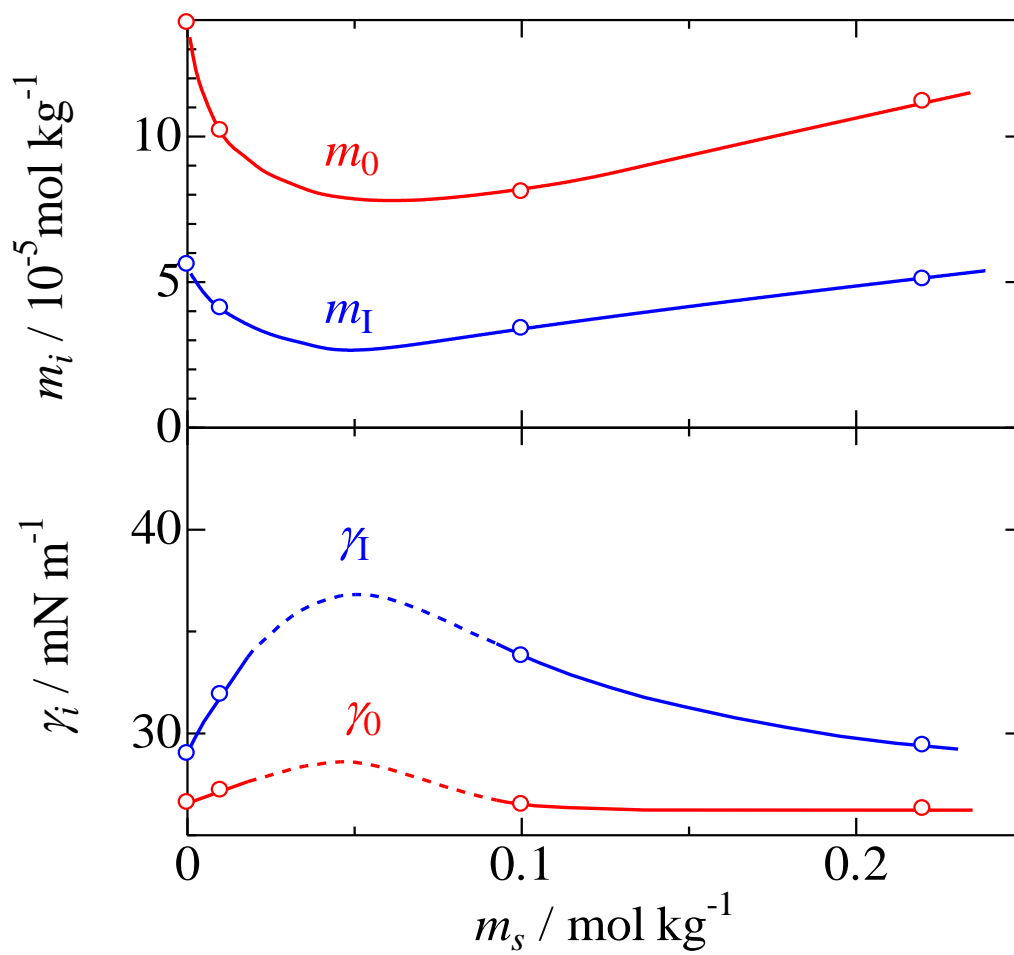


Fig. 3.17: Dependence of C11Φ5 concentrations and surface tension at two break points of surface tension vs. concentration curves shown in **Fig. 3.16** on KCl concentration (m_s).

3.3.4. C11Φ5-0.22 mol kg⁻¹ 添加塩系—塩の種類の効果

前の節より、塩濃度を 0.22 mol kg⁻¹ に固定し、種々の塩を添加して表面張力測定を行った。塩の種類が変わっても、2 つの屈曲点が得られた(**Fig. 3.18**)。

得られた m_0 をカチオンの結晶イオン直径に対してプロットしたところ(**Fig. 3.19**)、親水基である 15-crown-5 の空孔サイズにフィットする Na⁺ を添加した系の CMC が、他の添加塩系よりも高くなった。このことから、クラウンエーテルの空孔サイズにフィットする塩を添加した系は、陽イオン性界面活性剤のように振舞っていると考えられる。

Table 3.5: C11Φ5 concentrations and surface tensions at two break points of the surface tension vs. surfactant concentration curves shown in **Fig. 3.18** in the presence of various salt of 0.22 mol kg⁻¹.

salt	m_1 10 ⁻⁵ mol kg ⁻¹	m_0 10 ⁻⁵ mol kg ⁻¹	γ_1 mN m ⁻¹	γ_1 mN m ⁻¹
LiCl	4.5	10.8	31.0	27.9
NaCl	7.0	12.6	29.0	27.3
KCl	5.1	11.2	29.4	26.3
CsCl	5.2	10.4	29.6	27.1
NH ₄ Cl	5.1	11.3	29.9	27.0

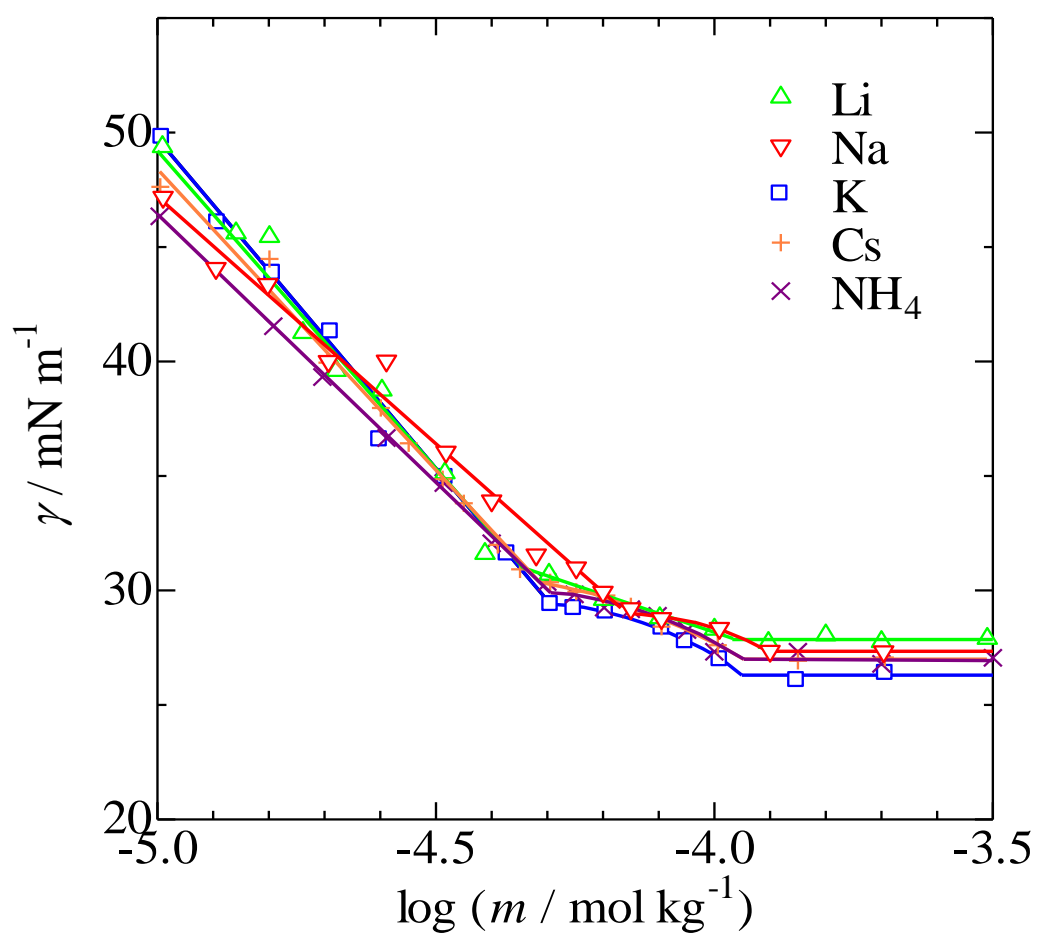


Fig. 3.18: Surface tension of aqueous solutions as a function of surfactant concentration at 25°C in the presence of 0.22 mol kg⁻¹ LiCl, NaCl, KCl, CsCl and NH₄Cl.

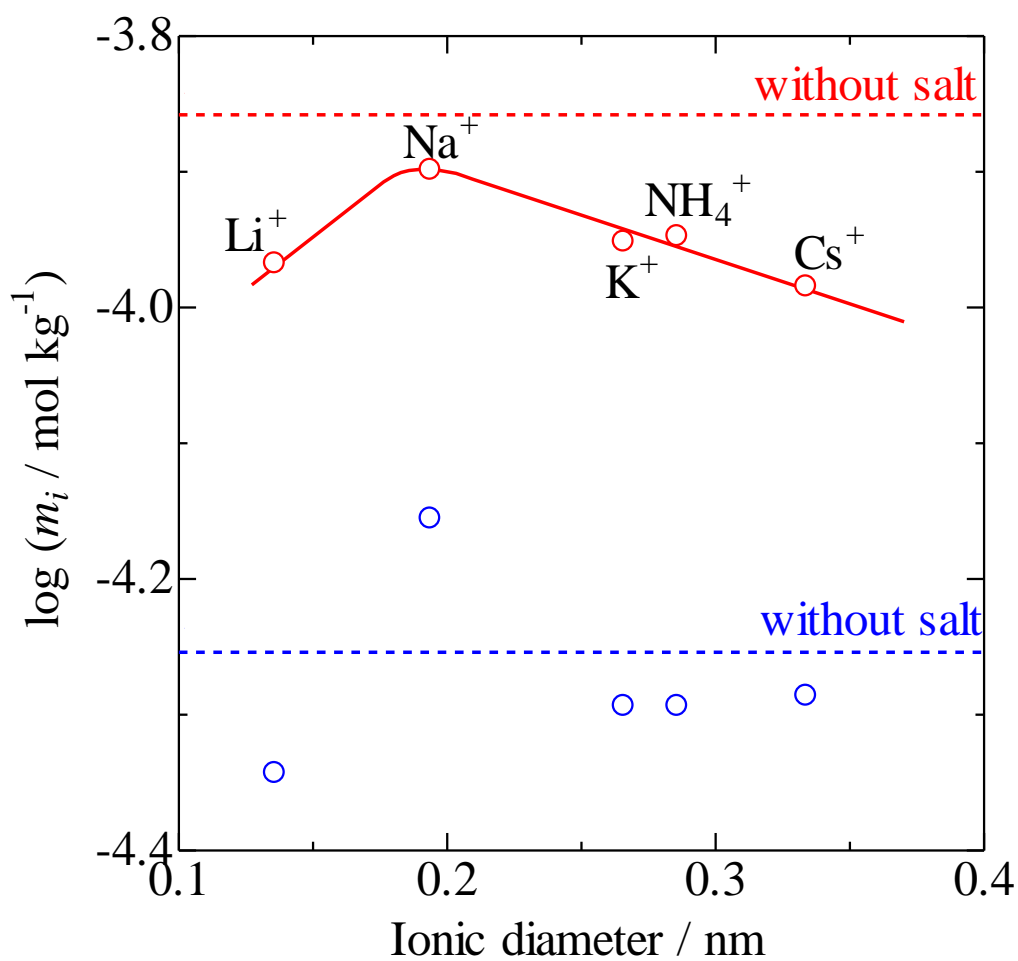


Fig. 3.19: Dependence of m_1 (red) and m_0 (blue) on crystal ionic diameter of added cation. Dashed lines represent m_1 and m_0 in the absence of salt.

3.3.5. 考察

CMC のカチオン種に対する依存性

添加塩 (LiCl、NaCl、KCl、CsCl、NH₄Cl) の有無に関わらず、C7Φ5 および C11Φ5 共に表面張力の界面活性剤濃度依存性を示すグラフ (γ vs. $\log m$ プロット) において 2 つの屈曲点が得られた。無塩系の高濃度側の屈曲点は、油溶性色素の可溶化およびプロトン化学シフトの濃度依存性から CMC であることが確かめられた。C11Φ5 添加塩系の CMC は添加塩中のカチオンの直径がクラウン環の空孔サイズにフィットする系ほど高くなること、すなわち $\text{no salt} > \text{NaCl} > \text{KCl} \approx \text{NH}_4\text{Cl} > \text{LiCl} > \text{CsCl}$ となることが分かった。クラウン環にフィットするカチオンを包接したクラウンエーテル界面活性剤は、カチオン界面活性剤のように親水基間の静電反発によりミセルを形成し難くなり、CMC が高くなると考えられる。

表面吸着膜とミセル

C11Φ5 の CPK モデルを Fig. 3.20 に示した。クラウンエーテル界面活性剤分子の大きさを大雑把に見積もった。クラウン環の直径は約 1.0 nm、厚みは約 0.4 nm、疎水基の長さは約 2.0 nm である。クラウンエーテル界面活性剤が Fig. 3.20 のように気-液界面に垂直に配向するとき、その断面積は約 0.4 nm² であり、クラウン環を水平にして存在すると断面積は約 1.0 nm² であると考えられる。

表面張力測定によって求めた分子占有面積は、溶媒が Milli-Q 水の場合、C11Φ5 で 0.36 nm² molecule⁻¹ あった。このことから、C11Φ5 は気-液界面において垂直に配向していると考えられる。炭化水素鎖をエーテル結合によりクラウンエーテルに導入した界面活性剤 octyl-18-crown-6⁷³⁾、dodecyl-18-crown-6⁴⁶⁾ 水溶液の表面張力測定においても、このことは報告されている。

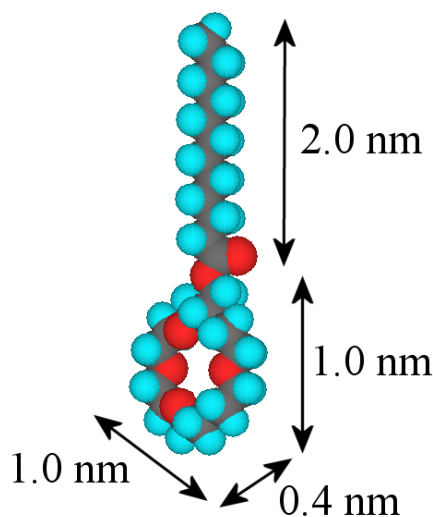


Fig. 3.20: CPK molecular model for C11Φ5.

表面張力の測定結果より示唆されるプレミセル形成の検討

これまでに、Mysels や Mukerjee は界面活性剤のミセル形成以前に小さな会合数 n のプレミセル形成が起こることを提唱した。しかし、かさ高い分子構造をもつ界面活性剤以外ではプレミセルの存在は認められていない⁷⁴⁾。

かさ高い分子構造を持つ界面活性剤の例としては、代表的な胆汁酸ステロイドであるコール酸(Fig. 3.21)がある。コール酸の構造上の特徴を 2 つ挙げると、1 つは、かなり大きい曲面を持ち、この曲面の裏表が親水部、疎水部として区別されることである。つま

り、多数の水素結合性官能基が片面に配置されて親水面となり、反対側が疎水面となる。2 つ目は、二次元の硬く大きく折れ曲がった骨格に、一次元の柔らかく短い側鎖が付いている。クラウン環もかなりかさ高い分子構造を持っており、クラウンエーテル界面活性剤においてもプレミセルが形成される可能性がある。

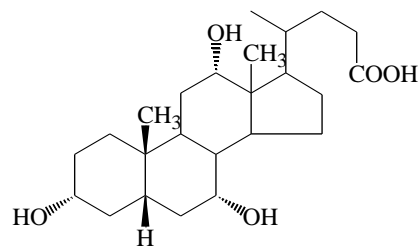


Fig. 3.21: Structure of cholic acid.

Ozeki らはその一連の研究により、クラウンエーテル界面活性剤 dodecyloxymethyl-18crown-6 でも、ミセル形成以前の低界面活性剤濃度から界面活性剤分子が逐次的に小会合体を形成することを報告している⁴⁵⁻⁵²⁾。

ここでは、Imae ら⁷⁵⁾ が2本のオキシエチレン鎖を持つ非イオン性界面活性剤に適用した”2段階ミセル形成”モデルに基づき、プレミセルの会合数 n を見積もった。

プレミセルの会合数 n は、表面張力の測定結果である γ vs. $\log m$ プロットの m_1 と m_0 における傾きから求まる表面過剰量 Γ_1 と Γ_0 の比で表される。

$$n = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} \quad (3.24)$$

式(3.24)より見積もったプレミセル会合数 n を **Table 3.6** に示す。C11Φ5 添加塩系の場合、プレミセルは2~4 量体であると見積もられた。

Table 3.6: Aggregation number, n , of C11Φ5 premicelle estimated from surface excesses, Γ_1 and Γ_0 , at two break points of the surface tension vs. surfactant concentration curves in the absence and the presence of various salts.

salt	m_s /mol kg ⁻¹	Γ_1 / 10 ⁻⁶ mol m ⁻²	Γ_0 / 10 ⁻⁶ mol m ⁻²	n
none	0	4.62	1.20	3.8
LiCl	0.22	4.98	1.46	3.4
NaCl	0.22	3.78	1.73	2.2
KCl	0.01	5.03	2.32	2.2
	0.10	6.26	3.23	1.9
	0.22	5.00	2.30	2.2
CsCl	0.22	3.99	2.69	1.5
NH ₄ Cl	0.22	4.62	1.93	2.4

3.4. 18-crown-6 を親水基に持つクラウンエーテル界面活性剤の測定結果

3.4.1. C7Φ6, C11Φ6 無塩系

溶媒に Milli-Q 水を用いて測定した C11Φ6、C7Φ6 の表面張力 γ の測定結果を **Table 3.7** と **3.8** にまとめた。これらの表には、液滴 1 滴の質量の平均値 W 、Harkins-Brown の補正因子 $\phi/2\pi$ (式(2.20)参照)、および補正因子を計算するために必要な X (式(2.21)参照) の値もまとめた。また、C11Φ6、C7Φ6 の表面張力の測定結果と、一般的な非イオン性界面活性剤である C12E6 の表面張力の測定結果を、界面活性剤濃度 m の常用対数に対してプロットしたものを **Fig. 3.22** に示す。

C12E6 は直線的に表面張力が減少し、屈曲点は 1 つであった。これに対し、クラウンエーテル界面活性剤は、2 つの屈曲点を持つということがわかった。これは、他の界面活性剤にはない特徴である。

高濃度側の屈曲点よりも右側では、表面張力もほぼ一定になったことから、この点が CMC であると考え、 m_0 とした。CMC は C11Φ6 よりも C7Φ6 の方が大きくなった。また、低濃度側の屈曲点は、屈曲点より高濃度側で低濃度側よりも傾きが緩やかになり、上に凸の曲線が得られたことから、この点でプレミセルを形成し始めると考え、 m_1 とした。

それぞれの m_1 および m_0 を **Table 3.9** にまとめた。C12E6 は、屈曲点は見られなかったもので、 m_0 についてのみ示した。

Table 3.7: Result of surface tension measurement for aqueous C11Φ6 solutions without salt.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	W / g	X	$\phi/2\pi$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$
1.579E-06	0.09140	0.7421	0.2634	70.50
3.584E-06	0.08837	0.7505	0.2637	68.23
6.993E-06	0.07878	0.7798	0.2644	60.99
1.000E-05	0.07476	0.7935	0.2647	57.93
1.583E-05	0.06564	0.8287	0.2650	50.93
2.816E-05	0.05646	0.8714	0.2649	43.79
3.990E-05	0.05386	0.8852	0.2647	41.74
7.082E-05	0.04574	0.9347	0.2535	35.30
1.078E-04	0.04085	0.9706	0.2622	31.36
1.584E-04	0.03863	0.9889	0.2614	29.56
2.015E-04	0.03758	0.9980	0.2609	28.71
2.797E-04	0.03772	0.9968	0.2610	28.82
3.871E-04	0.03688	1.0043	0.2606	28.14
4.990E-04	0.03766	0.9973	0.2609	28.77

Table 3.8: Result of surface tension measurement for aqueous C7Φ6 solutions without salt.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	W / g	X	$\phi/2\pi$	$\gamma / \text{mN m}^{-1}$
3.502E-06	0.09095	0.7350	0.2632	70.88
5.797E-06	0.09046	0.7363	0.2632	70.51
1.105E-05	0.08798	0.7432	0.2635	68.64
1.582E-05	0.08674	0.7467	0.2636	67.69
2.678E-05	0.08270	0.7587	0.2639	64.63
4.148E-05	0.08190	0.7612	0.2640	64.02
5.111E-05	0.08384	0.7552	0.2638	65.50
6.524E-05	0.08034	0.7661	0.2641	62.83
8.143E-05	0.07988	0.7675	0.2641	62.48
1.004E-04	0.07804	0.7735	0.2643	61.07
1.819E-04	0.06890	0.8063	0.2648	54.03
3.212E-04	0.05652	0.8613	0.2649	44.34
5.744E-04	0.05211	0.8850	0.2647	40.84
1.018E-03	0.05041	0.8948	0.2645	39.49
1.609E-03	0.04673	0.9177	0.2640	36.53

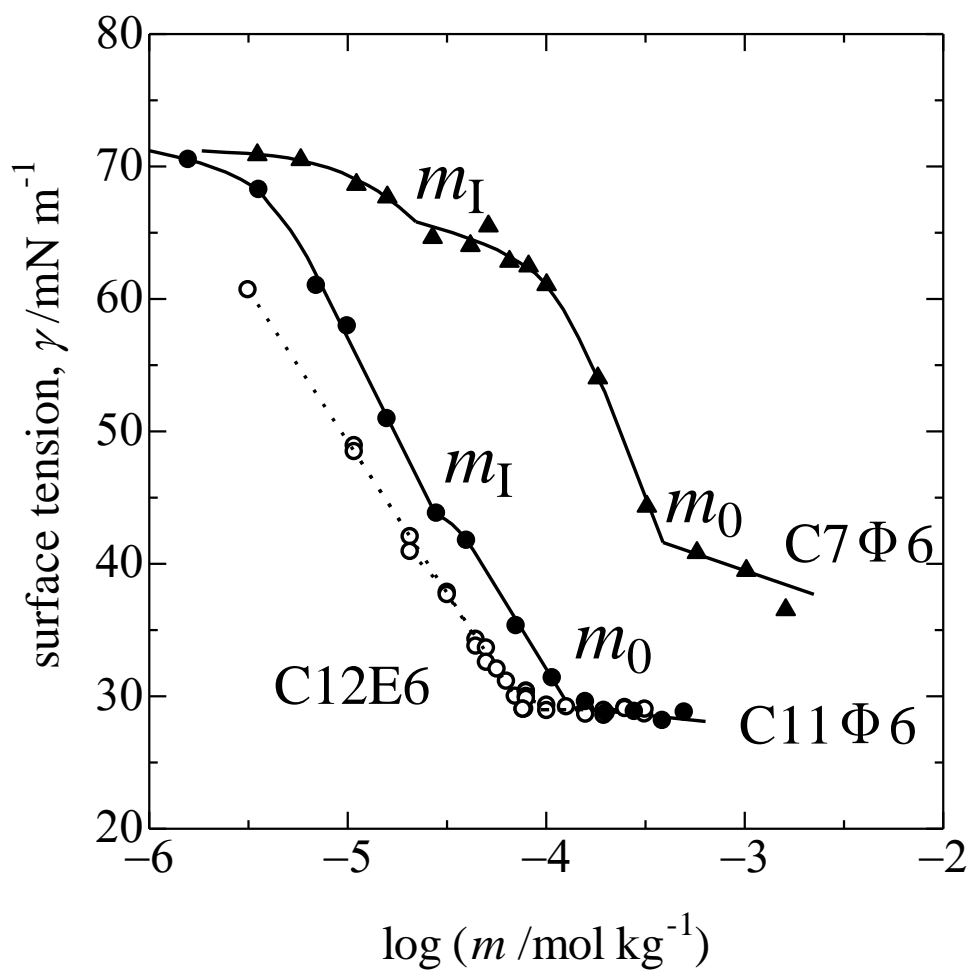


Fig. 3.22: Concentration dependence of surface tension for aqueous solutions of C11Φ6 (●), C7Φ6 (▲), and C12E6 (○) in the absence of salt.

Table 3.9: Concentrations (m_1 and m_0) and surface tensions (γ_1 and γ_0) at two break points in **Fig.3.22**.

	$m_1/\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\gamma_1/\text{mN m}^{-1}$	$m_0/\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\gamma_0/\text{mN m}^{-1}$
C7Φ6	22.1	65.8	388	41.6
C11Φ6	27.7	43.7	131	29.2
C12E6	-	-	76	29.4

溶媒に Milli-Q 水を用いて調製した C7Φ6 の可溶化測定サンプル溶液の濃度を **Table 3.10** にまとめた。表には、振とう後 UV 測定のために希釈した際の可溶化した水溶液とエタノールの混合割合も示した。

オレンジ OT の最大吸収波長における吸光度の値より求めた可溶化されたオレンジ OT の濃度（オレンジ OT の界面活性剤溶液への溶解度、あるいは可溶化量）を界面活性剤濃度に対してプロットしたものを **Fig. 3.23** に示す。界面活性剤濃度が薄いところではオレンジ OT の可溶化はほとんど起こっておらず、 $319 \mu\text{mol kg}^{-1}$ を超えるとオレンジ OT の溶解度は直線的に増加した。したがって、 $319 \mu\text{mol kg}^{-1}$ が無塩系の C7Φ6 の CMC である。このことから、**Fig. 3.22** の 2 つの屈曲点のうち濃度の高い m_0 ($388 \mu\text{mol kg}^{-1}$) の方が CMC であることが確かめられた。CMC の値に多少差があるが、CMC の値が測定方法によって差があることはよく知られた事実であり、特に可溶化から求めた CMC は、被可溶化物質を核としてミセル形成が起こりやすくなるため低めに出るので、この程度の差は問題ないと考えられる。

Fig. 3.23 の高濃度側の直線の傾きから、C7Φ6 のオレンジ OT に対する可溶化能は 1.5×10^{-3} であった。この値は、C11Φ5 の可溶化能 1.9×10^{-2} ⁵³⁾ の 1/10 以下であった。これは、クラウン環の大きさの違いによるものではなく、疎水基の長さの違いによるものであると考えられる。C7Φ6 の疎水基はメチレン基 4 個分短いため、ミセルの体積が小さく、オレンジ OT を収容する空間が小さいことが原因であると考えられる。

Table 3.10: Solutions prepared for solubilization measurement.

sample No.	surfactant aq. /g	Solvent/g	surfactant conc.	soln. for UV	
			mol/kg	aq. Soln./g	ethanol/g
1	0.0000	9.9756	0	3.9998	5.9993
2	0.1202	9.8580	1.408E-05	4.0072	6.0352
3	0.1867	9.7882	2.188E-05	4.0054	6.0075
4	0.6001	9.3752	7.032E-05	4.0001	6.0045
5	1.2091	8.7615	1.417E-04	4.0037	6.0030
6	1.8032	8.1686	2.114E-04	4.0006	5.9987
7	2.5047	7.4648	2.937E-04	4.0011	6.0001
8	3.0008	6.9764	3.516E-04	4.0138	6.0202
9	3.5108	6.4634	4.115E-04	4.0055	6.0204
10	4.0021	5.9792	4.687E-04	4.0007	5.9998
11	4.5029	5.4712	5.278E-04	4.0005	5.9961
12	5.0084	4.9787	5.863E-04	4.0039	6.0003
13	5.5022	4.4773	6.446E-04	4.0051	6.0079
14	6.0052	3.9670	7.041E-04	4.0139	6.0130
15	6.5014	3.5136	7.590E-04	4.0084	6.0106
16	7.0083	2.9698	8.212E-04	4.0003	5.9900
17	7.5004	2.4782	8.789E-04	4.0157	6.0184
18	7.9999	1.9853	9.368E-04	4.0170	6.0065
19	8.5019	1.4979	9.942E-04	4.0057	6.0022
20	9.0052	0.9790	1.055E-03	4.0046	6.0072

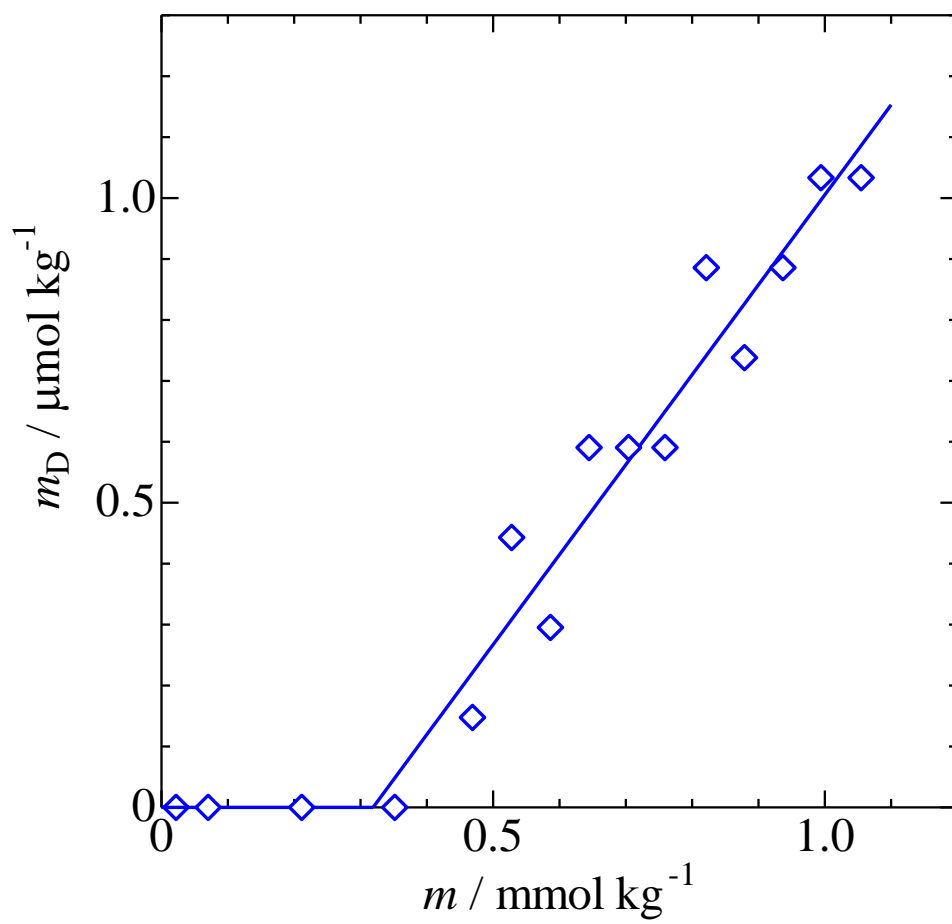


Fig. 3.23: Solubility of Orange OT in aqueous C7Φ6 solution as a function of concentration in the absence of salt at 25°C.

3.4.2. C7Φ6 - 0.22 mol kg⁻¹ 添加塩系一塩の種類の効果

KCl 水溶液を溶媒として用いた C7Φ6 水溶液の表面張力の測定結果を **Table 3.11** に、CsCl 水溶液を溶媒として用いた結果を **Table 3.12** にまとめた。また、それらの結果を、無塩系のデータと比較し、界面活性剤濃度 m の常用対数に対してプロットした(**Fig. 3.24, 3.25**)。

どちらの系においても、2つの屈曲点を得られた。低濃度側の屈曲点を m_1 、高濃度側の屈曲点を m_0 とし、これらの屈曲点における界面活性剤濃度とその濃度における表面張力を **Table 3.13** にまとめた。 m_1 の値の大きさは、CsCl > KCl > no salt となり、 γ_1 については逆に、no salt > KCl > CsCl となった。 m_0 については、no salt > KCl > CsCl となり、 γ_0 については、KCl > CsCl \approx no salt となった。

式(3.16)と式(3.17)を用い、 m_1 における **Fig. 3.22, 3.24, 3.25** の曲線の傾きから、 m_1 における表面過剰量と分子占有面積を求めた(**Table 3.14**)。表面過剰量は CsCl > KCl > no salt となり、 m_1 の値と同じ順序だった。一方、分子占有面積は no salt > KCl > CsCl であり、 m_0 の値と同じ順序になった。

各測定溶液を調製しているとき、溶液に白濁が生じた。そのような現象が見られたのは、温度が 22.0–24.1°C の時だけであった。顕微鏡で溶液を観たところ、エマルションの形成が確認できた。

Table 3.11: Result of surface tension measurement for aqueous C7Φ6 solutions with 0.22 mol kg⁻¹ KCl.

m /mol kg ⁻¹	W /g	X	$\phi/2\pi$	γ /mN m ⁻¹
3.228E-06	0.09092	0.7351	0.2632	70.86
5.667E-06	0.09054	0.7361	0.2632	70.57
1.009E-05	0.08886	0.7407	0.2634	69.30
1.598E-05	0.08720	0.7454	0.2635	68.04
2.535E-05	0.08637	0.7478	0.2636	67.42
4.008E-05	0.08337	0.7567	0.2639	65.14
6.352E-05	0.08174	0.7617	0.2640	63.90
9.728E-05	0.07744	0.7755	0.2643	60.61
1.606E-04	0.07715	0.7765	0.2643	60.39
2.253E-04	0.07366	0.7854	0.2646	57.71
3.183E-04	0.06747	0.8120	0.2649	52.92
3.996E-04	0.06219	0.8343	0.2650	48.81
5.657E-04	0.06125	0.8386	0.2650	48.07
1.005E-03	0.05173	0.8872	0.2647	40.54
1.595E-03	0.04828	0.9078	0.2643	37.78

Table 3.12: Result of surface tension measurement for aqueous C7Φ6 solutions with 0.22 mol kg⁻¹ CsCl.

m /mol kg ⁻¹	W /g	X	$\phi/2\pi$	γ /mN m ⁻¹
3.141E-06	0.08989	0.7379	0.2633	70.08
5.679E-06	0.08954	0.7389	0.2633	69.81
9.993E-06	0.08729	0.7452	0.2635	68.11
1.587E-05	0.08613	0.7485	0.2636	67.23
2.508E-05	0.08398	0.7548	0.2638	65.60
3.974E-05	0.08206	0.7607	0.2640	64.14
6.304E-05	0.07698	0.7771	0.2644	60.26
1.032E-04	0.07178	0.7954	0.2647	56.26
1.618E-04	0.07093	0.7985	0.2647	55.60
2.283E-04	0.05969	0.8458	0.2650	46.84
3.229E-04	0.05287	0.8807	0.2647	41.45
4.072E-04	0.05244	0.8831	0.2647	41.11
5.717E-04	0.05050	0.8943	0.2645	39.56
1.020E-03	0.04198	0.9511	0.2630	32.69
1.618E-03	0.03959	0.9699	0.2622	30.74

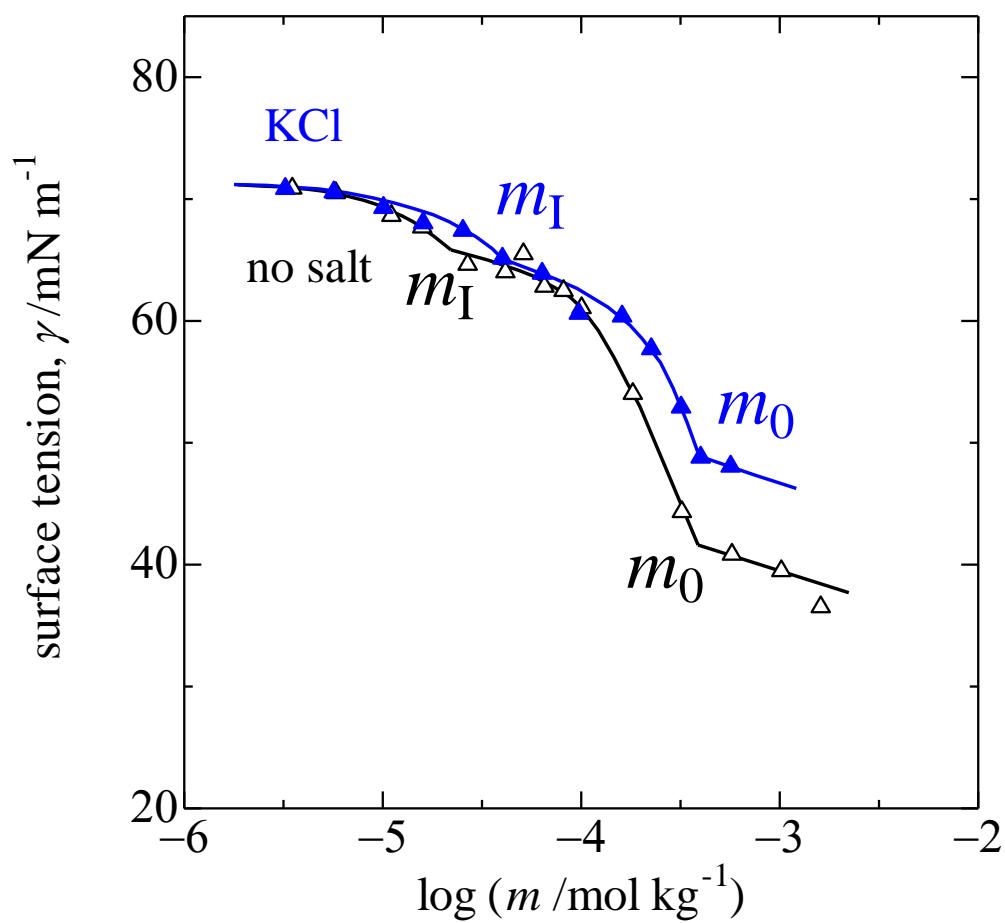


Fig. 3.24: Concentration dependence of surface tension for aqueous $\text{C}_7\Phi_6$ solutions with (\blacktriangle) and without KCl (\triangle).

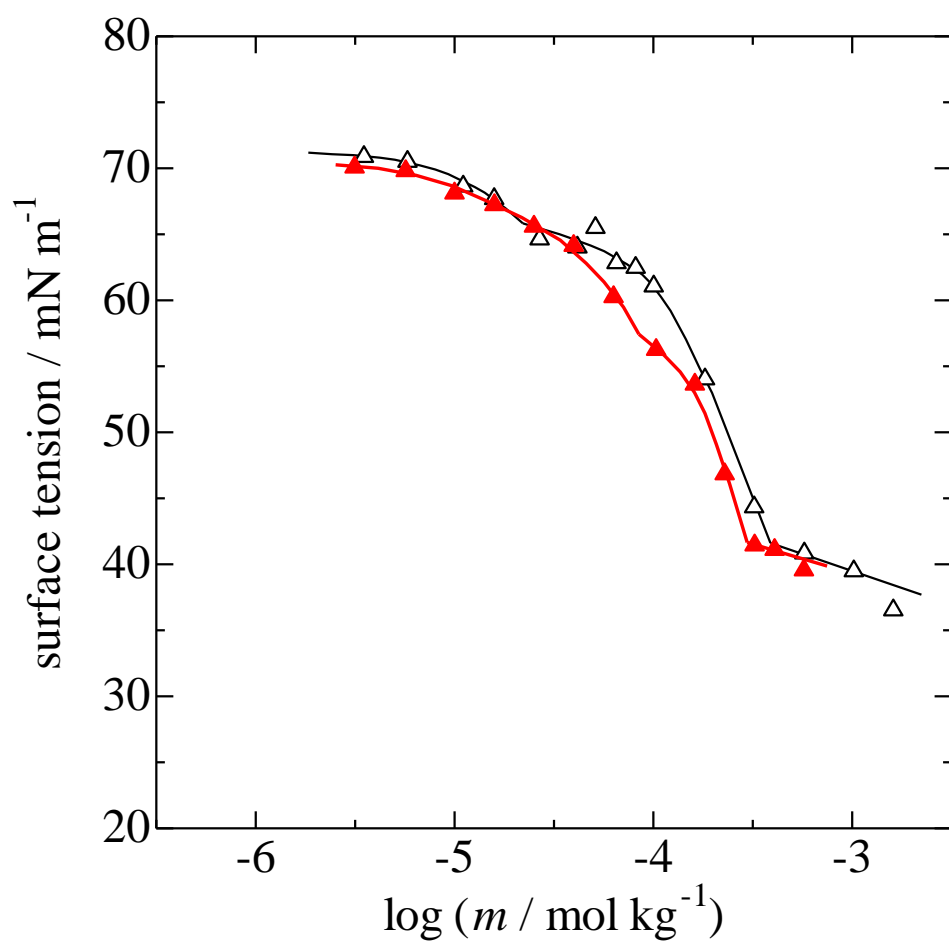


Fig. 3.25: Concentration dependence of surface tension for aqueous C7Φ6 solutions with (▲) and without CsCl (△).

Table 3.13: Concentrations (m_1 and m_0) and surface tensions (γ_1 and γ_0) at two bending points in γ vs. $\log m$ plots for aqueous C7 Φ 6 solutions with and without salts.

	$m_1/\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\gamma_1/\text{mN m}^{-1}$	$m_0/\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\gamma_0/\text{mN m}^{-1}$
KCl	40.2	65.08	341	51.66
CsCl	84.6	57.43	296	41.66
no salt	22.1	65.83	388	41.61

Table 3.14: Surface excesses (Γ_1) and molecular areas (A_1) of C7 Φ 6 at m_1 in the presence and the absence of salt.

	$\Gamma_1 / 10^{-3} \text{ mol m}^{-2}$	$\Gamma_0 / 10^{-3} \text{ mol m}^{-2}$
KCl	5.79	18.45
CsCl	5.79	18.45
none	4.76	15.63

3.4.3. C11Φ6 - 0.22 mol kg⁻¹ 添加塩系—塩の種類の効果

各塩水溶液を溶媒として用いた C11Φ6 水溶液の表面張力の測定結果を Table 4.15–4.18 にまとめた。また、それらの結果を、無塩系のデータと比較し、界面活性剤濃度 m の常用対数に対してプロットした(Fig. 3.26-3.29)。Li⁺添加塩系の結果がないが、これは、ストック溶液を調製した際、白濁してしまったので測定しなかったためである。

どの界面活性剤溶液においても、2つの屈曲点が得られた。無塩系と同様に低濃度側の屈曲点を m_1 、高濃度側の屈曲点を m_0 とし、これらの屈曲点における界面活性剤濃度とその濃度における表面張力を Table 3.19 に示した。 m_1 の値の大きさは、no salt > KCl > NaCl > CsCl > RbCl となり、 γ_1 については逆に、RbCl > CsCl > NaCl > CsCl > KCl > no salt となった。 m_0 については、KCl > RbCl > no salt > NaCl > CsCl となり、 γ_0 については、逆順の CsCl > NaCl > no salt > RbCl > KCl となった。

m_1 における表面過剰量と分子占有面積を Table 3.20 に示す。表面過剰量は RbCl > no salt > CsCl > KCl \approx NaCl となり、分子占有面積は NaCl \approx KCl > CsCl > no salt > RbCl となった。

また、各測定溶液の調製時、温度が 23.5–25.0°C の時だけ溶液に白濁が見られた。

Table 3.15: Result of surface tension measurement for aqueous C11Φ6 solutions with 0.22 mol kg⁻¹ NaCl.

m /mol kg ⁻¹	W /g	X	$\phi/2\pi$	γ /mN m ⁻¹
1.336E-06	0.09198	0.7405	0.2634	70.93
3.070E-06	0.09190	0.7408	0.2634	70.87
5.308E-06	0.08182	0.7700	0.2642	63.30
8.405E-06	0.07537	0.7914	0.2646	58.40
1.326E-05	0.06942	0.8134	0.2649	53.85
2.360E-05	0.06230	0.8432	0.2650	48.34
3.987E-05	0.04739	0.9237	0.2639	36.61
6.038E-05	0.05436	0.8824	0.2647	42.14
7.861E-05	0.04008	0.9768	0.2619	30.74
1.066E-04	0.04208	0.9620	0.2626	32.35
1.633E-04	0.03844	0.9905	0.2613	29.41
2.299E-04	0.03752	0.9985	0.2609	28.66
2.870E-04	0.03678	1.0052	0.2605	28.05

Table 3.16: Result of surface tension measurement for aqueous C11Φ6 solutions with 0.22 mol kg⁻¹ KCl.

m /mol kg ⁻¹	W /g	X	$\phi/2\pi$	γ /mN m ⁻¹
1.687E-06	0.08746	0.7531	0.2638	67.54
3.505E-06	0.08490	0.7606	0.2640	65.62
6.196E-06	0.07764	0.7836	0.2645	60.13
9.814E-06	0.07316	0.7993	0.2647	56.71
1.559E-05	0.06630	0.8259	0.2650	51.44
2.766E-05	0.05950	0.8563	0.2650	46.16
3.047E-05	0.05877	0.8598	0.2650	45.60
5.393E-05	0.05281	0.8910	0.2646	40.91
8.587E-05	0.04618	0.9317	0.2636	35.65
1.206E-04	0.04252	0.9577	0.2627	32.71
1.517E-04	0.04063	0.9724	0.2621	31.18
2.149E-04	0.03790	0.9952	0.2610	28.97
3.089E-04	0.03658	1.0070	0.2604	27.89
3.818E-04	0.03639	1.0088	0.2603	27.74
6.800E-04	0.03536	1.0185	0.2597	26.89

Table 3.17: Result of surface tension measurement for aqueous C11Φ6 solutions with 0.22 mol kg⁻¹ RbCl.

m /mol kg ⁻¹	W /g	X	$\phi/2\pi$	γ /mN m ⁻¹
5.895E-07	0.09167	0.7414	0.2634	70.70
1.292E-06	0.09059	0.7443	0.2635	69.89
2.310E-06	0.08724	0.7537	0.2638	67.38
3.672E-06	0.08302	0.7663	0.2641	64.20
5.781E-06	0.07744	0.7844	0.2645	59.95
1.033E-05	0.06966	0.8124	0.2649	54.03
2.467E-05	0.06217	0.8438	0.2650	48.25
4.388E-05	0.05356	0.8868	0.2647	41.51
6.918E-05	0.04723	0.9248	0.2638	36.49
9.765E-05	0.04251	0.9578	0.2627	32.70
1.235E-04	0.04086	0.9706	0.2622	31.37
1.745E-04	0.03756	0.9981	0.2609	28.69
2.463E-04	0.03630	1.0096	0.2603	27.66
3.094E-04	0.03489	1.0230	0.2595	26.51
5.515E-04	0.03482	1.0237	0.2594	26.45

Table 3.18: Result of surface tension measurement for aqueous C11Φ6 solutions with 0.22 mol kg⁻¹ CsCl.

m /mol kg ⁻¹	W /g	X	$\phi/2\pi$	γ /mN m ⁻¹
5.657E-07	0.09258	0.7389	0.2633	71.38
1.240E-06	0.09048	0.7446	0.2635	69.81
2.209E-06	0.08882	0.7492	0.2636	68.57
3.490E-06	0.08364	0.7644	0.2641	64.67
5.550E-06	0.07666	0.7869	0.2645	59.38
9.867E-06	0.06874	0.8160	0.2649	53.32
1.637E-05	0.06253	0.8422	0.2650	48.52
2.325E-05	0.05771	0.8650	0.2649	44.76
2.955E-05	0.05459	0.8812	0.2647	42.32
5.204E-05	0.04496	0.9401	0.2634	34.67
8.264E-05	0.04476	0.9415	0.2633	34.51
1.171E-04	0.04018	0.9760	0.2620	30.82
1.462E-04	0.04094	0.9699	0.2622	31.43
2.076E-04	0.03679	1.0051	0.2605	28.06

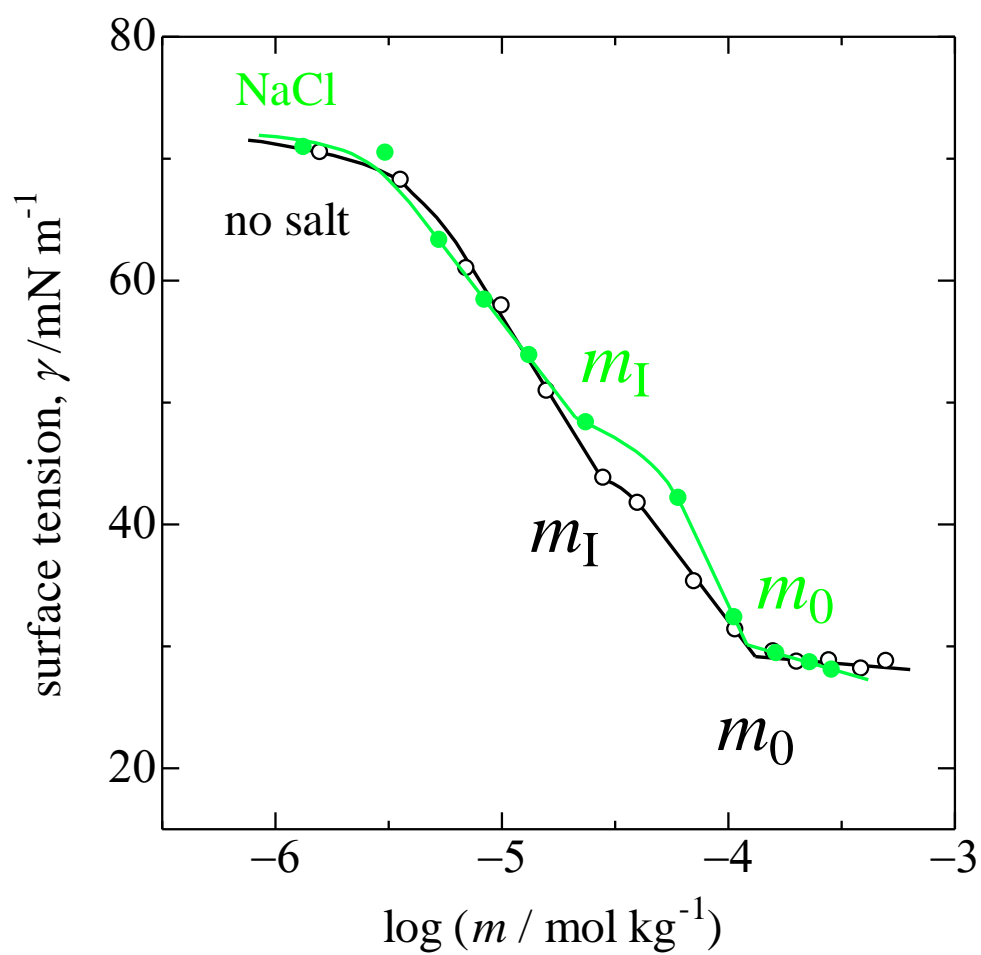


Fig. 3.26: Concentration dependence of surface tension for aqueous C11 Φ 6 solutions with (●) and without NaCl (○).

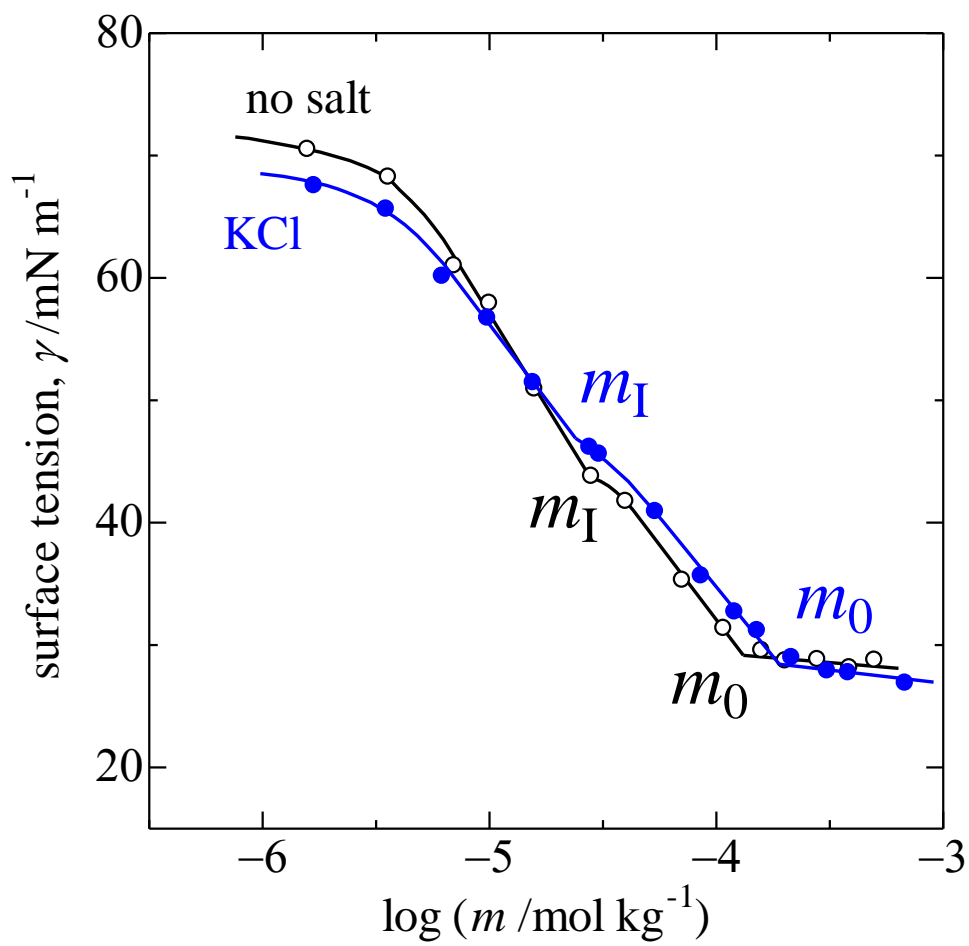


Fig. 3.27: Concentration dependence of surface tension for aqueous C11Φ6 solutions with (●) and without KCl (○).

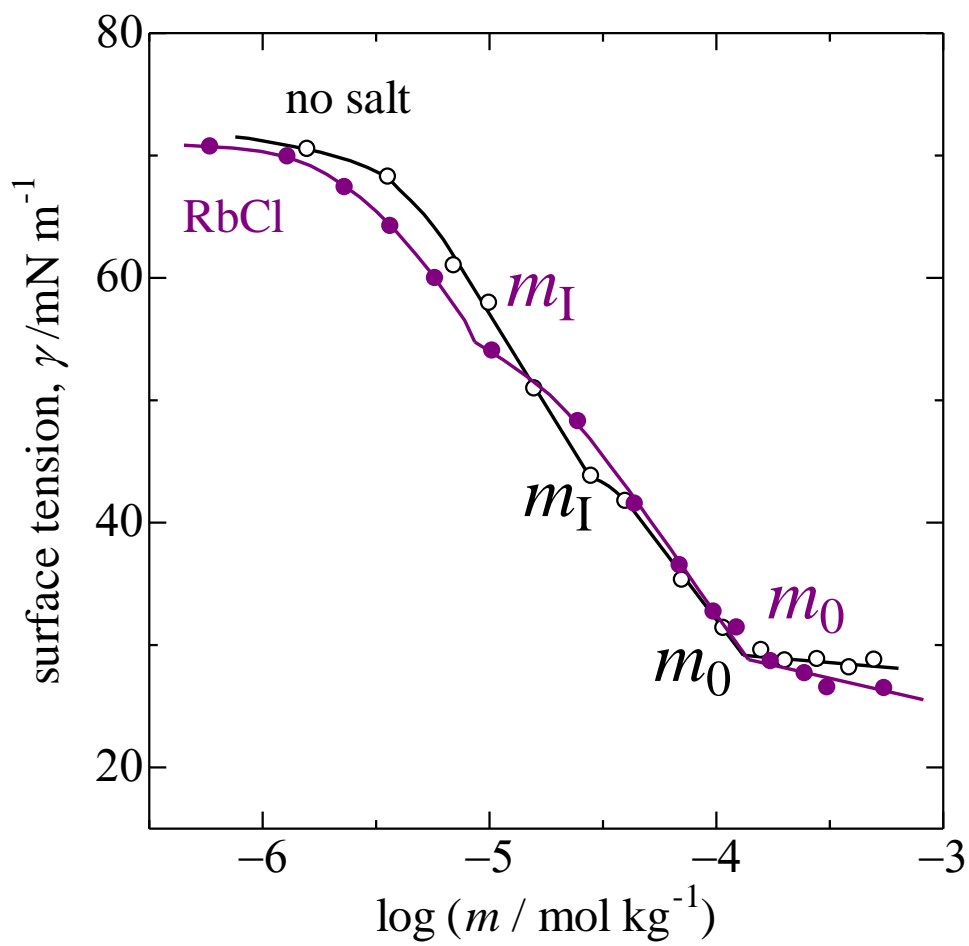


Fig. 3.28: Concentration dependence of surface tension for aqueous C11 Φ 6 solutions with (●) and without RbCl (○).

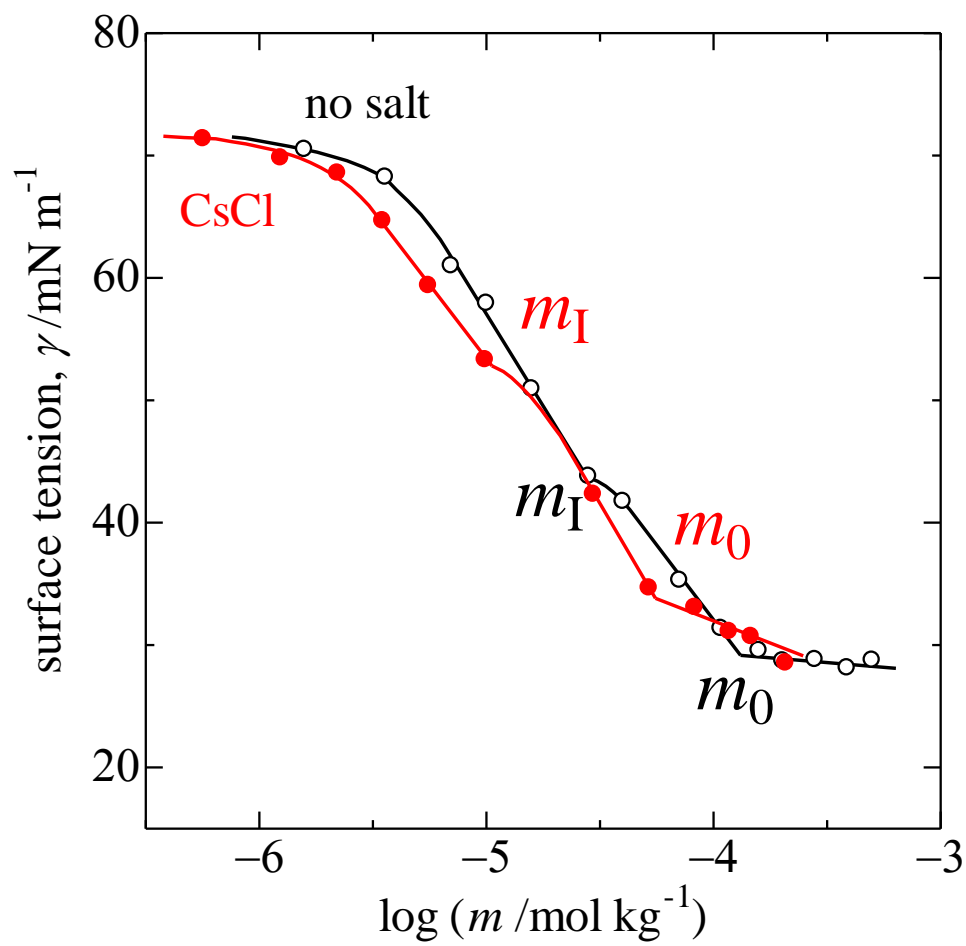


Fig. 3.29: Concentration dependence of surface tension for aqueous C11Φ6 solutions with (●) and without CsCl (○).

Table 3.19: Concentrations (m_1 and m_0) and surface tensions (γ_1 and γ_0) at two bending points in γ vs. $\log m$ plots for aqueous C11 Φ 6 solutions with and without salts.

	$m_1/\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\gamma_1/\text{mN m}^{-1}$	$m_0/\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\gamma_0/\text{mN m}^{-1}$
NaCl	21.1	48.79	121	30.13
KCl	23.9	46.90	189	28.43
RbCl	8.61	54.76	139	28.81
CsCl	10.6	52.81	55.5	33.82
no salt	27.7	43.73	131	29.16

Table3.20: Surface excesses (Γ_1) and molecular areas (A_1) of C11 Φ 6 at m_1 in the presence and the absence of salt.

	$\Gamma_1/\mu\text{mol m}^{-2}$	$A_1/\text{nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$
NaCl	4.192	0.396
KCl	4.243	0.391
RbCl	5.300	0.313
CsCl	4.209	0.395
no salt	5.263	0.316

3.4.3. 考察

CMC のカチオン種に対する依存性

C7Φ6 および C11Φ6 も、添加塩の有無に関わらず、 γ vs. $\log m$ プロットに 2 つの屈曲点が観測された。C11Φ6 の場合、高濃度側の屈曲点 m_0 以上の濃度では表面張力がほぼ一定であったことから、この m_0 を CMC と判断した。C7Φ6 の無塩系については、色素の可溶化により m_0 が CMC に相当することを確認した。C7Φ6 の場合、無塩系と KCl、CsCl 添加塩系以外溶液が白濁したため CMC のカチオン依存性は分からなかったが、C11Φ6 の CMC は、クラウン環の空孔サイズとカチオンの大きさがフィットするほど高くなることが分かった (KCl > RbCl > no salt > NaCl > CsCl)。これにより、クラウン環の大きさを変えても、クラウンエーテル界面活性剤の CMC は、クラウン環の空孔サイズとカチオンの大きさがフィットするほど高くなることが確かめられた。

表面吸着膜とミセル

クラウンエーテル界面活性剤分子の大きさを大雑把に見積もった。クラウン環の直径は約 1.0 nm、厚みは約 0.4 nm、疎水基の長さは約 2.0 nm である。クラウンエーテル界面活性剤が Fig. 3.24 のように気-液界面に垂直に配向するとき、その断面積は約 0.4 nm^2 であり、クラウン環を水平にして存在すると断面積は約 1.0 nm^2 であると考えられる。

表面張力測定によって求めた分子占有面積は、溶媒が Milli-Q 水の場合、C7Φ6 で $0.35 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ あった (Table 3.21)。このことから、C7Φ6 は気-液界面において垂直に配向していると考えられる。炭化水素鎖をエーテル結合によりクラウンエーテルに導入した界面活性剤 octyl-18-crown-6⁷³⁾、dodecyl-18-crown-6⁴⁶⁾ 水溶液の表面張力測定においても、このことは報告されている。一方、C11Φ6 は $0.13 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ と非常に小さな値であった (Table 3.21)。この値は、脂肪酸の極限断面積 (アルキル鎖の断面積に相当) である 0.2 nm^2 よりも小さく、吸着膜が単分子膜でなく多分子層である可能性を示唆している。

表面張力の測定結果より示唆されるプレミセル形成の検討

これまでに、Mysels や Mukerjee は界面活性剤のミセル形成以前に小さな会合数 n のプレミセル形成が起こることを提唱した。しかし、かさ高い分子構造をもつ界面活性剤以外ではプレミセルの存在は認められていない。⁷⁴⁾

ここでも Imae ら⁷⁵⁾ が 2 本のオキシエチレン鎖を持つ非イオン性界面活性剤に適用した“2 段階ミセル形成”モデルに基づき、式(3.24)より、プレミセルの会合数 n を見積もった。

式(3.24)より見積もったプレミセル会合数 n を Table 3.21 に示す。

Table 3.21: Premicellar aggregation number in the region from m_1 to m_0 .

surfactant	salt	$\Gamma_1(\mu\text{mol m}^{-2})$	$\Gamma_0(\mu\text{mol m}^{-2})$	n
C7Φ6	KCl	5.8	18.5	0.30
	no salt	4.8	15.6	0.31
C11Φ6	NaCl	9.7	16.6	0.59
	KCl	9.9	9.3	1.07
	RbCl	14.9	10.7	1.40
	CsCl	11.0	12.8	0.86
	no salt	12.4	9.9	1.25

表面張力を測定した結果、C12E6 は直線的に表面張力が減少し、屈曲点は 1 つであった。直線的に表面張力が減少していることから、界面への C12E6 の吸着量は一定であることが考えられ、屈曲点は C12E6 の CMC であると考えられる。それに対しクラウンエーテル界面活性剤は、通常の界面活性剤には見られない 2 つの屈曲点が存在した。 m_1 とした低濃度側の屈曲点について考える。 m_1 より少し濃い濃度におけるグラフの傾きは、どの結果も m_1 以下の濃度における傾きより緩やかになり、上に凸であった。このことから、吸着量は一定ではなく、減少しているように見える。これらの事と上述の文献から、 $m_1 \sim m_0$ の間ではプレミセルが形成しているのではないかと考えられる。しかし、**Table 3.21** に示したように、表面張力の濃度依存性から見積もったプレミセルの会合数は最大でも 1.40 であり、プレミセルの形成を否定する結果であった。特に、C7Φ6 の場合はいずれも 1 未満と、あり得ない結果であり、“2 段階ミセル形成”モデルの妥当性が疑われる。したがって C7Φ6 と C11Φ6 の m_1 における屈曲点の原因は、プレミセル形成ではなく、吸着膜の構造変化(単分子膜から多分子膜)ではないかと考えられる。

さらに、表面張力測定にも問題点があると思われる。クラウンエーテル界面活性剤は非イオン性界面活性剤であるため、イオン性界面活性剤と比較して吸着平衡になるのが遅い。そのため、表面張力測定はとても時間が掛かった。また、装置をアクリル板で覆ってあるとはいえ、その温度制御は難しく、室温のちょっとした変化で大きく測定結果が変わってしまうことがあった。表面張力を測定する際、いかに上手く温度制御するかが大きなポイントの 1 つであると思われる。また、今は装置がないので測定できないが、動的表面張力を測定することで液-気界面への吸着速度がわかり、さらに厳密な表面張力測定ができるのではないかと考えられる。

カチオンの大きさと CMC の関係

Fig. 3.30 に m_1 と m_0 の対数を添加したアルカリ金属イオンの結晶イオン直径に対してプロットした。 m_1 は点がバラバラであるため、 m_0 のみを **Fig. 3.31** にプロットした。これより、クラウンの空孔サイズと結晶イオン直径の大きさが適合するものほど CMC が

より高くなることがわかる。これは、クラウンエーテル界面活性剤がカチオンを包接したことで陽イオンのように振舞っているためと考えられる。

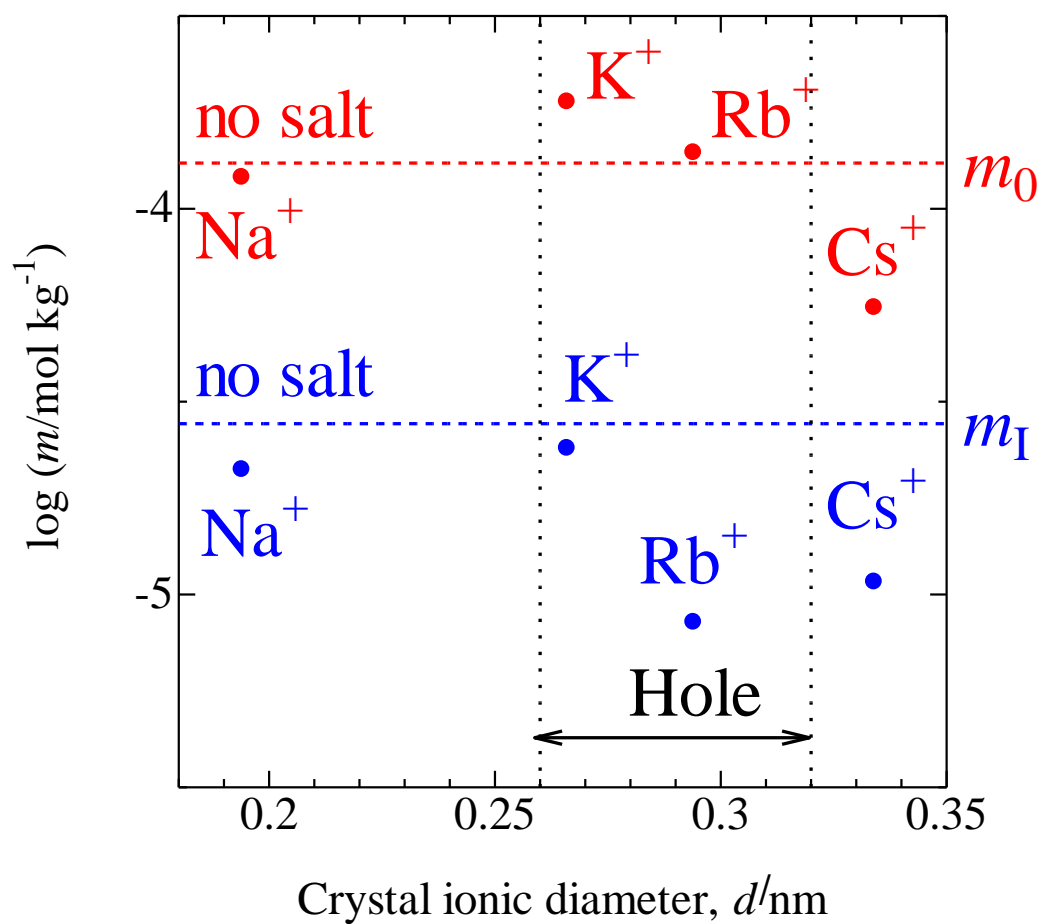


Fig. 3.30: Relationships of m_0 (red marks) and m_I (blue marks) of C11Φ6 with crystal ionic diameter, d , of coexisting cation. Hole size of 18-crown-6 is 0.26-0.32 nm. Dashed lines represent m_0 (red line) and m_I (blue line) for aqueous C11Φ6 solution without salt.

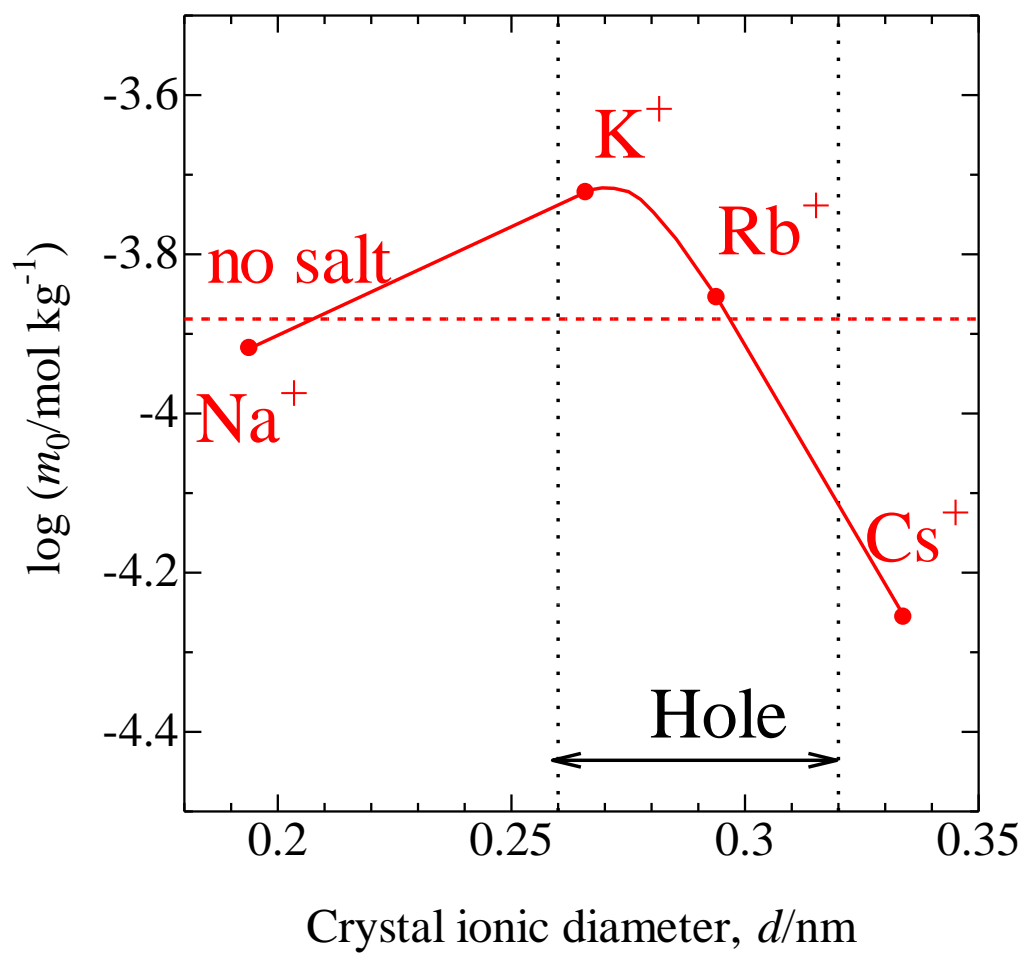


Fig. 3.31: Dependence of CMC on crystal ionic diameter of added cation.

3.5. まとめ

添加塩の有無に関わらず、C7Φ5 および C11Φ5 共に γ vs. $\log m$ プロットに 2 つの屈曲点が得られた。無塩系の高濃度側の屈曲点は、油溶性色素の可溶化等から CMC であることが確かめられた。C11Φ5 添加塩系の CMC は添加塩中のカチオンの直径がクラウン環の空孔サイズにフィットする系ほど高くなることが分かった (no salt > NaCl > KCl \approx NH₄Cl > LiCl > CsCl)。クラウン環にフィットするカチオンを包接したクラウンエーテル界面活性剤は、カチオン界面活性剤のように親水基間の静電反発によりミセルを形成し難くなり、CMC が高くなると考えられる。

C7Φ6 および C11Φ6 も、添加塩の有無に関わらず、 γ vs. $\log m$ プロットに 2 つの屈曲点が観測された。C11Φ6 の場合、高濃度側の屈曲点 m_0 以上の濃度では表面張力がほぼ一定であったことから、この m_0 を CMC と判断した。C7Φ6 の無塩系については、色素の可溶化により m_0 が CMC に相当することを確認した。C7Φ6 の場合、無塩系と KCl、CsCl 添加塩系以外溶液が白濁したため CMC のカチオン依存性は分からなかったが、C11Φ6 の CMC は、クラウン環の空孔サイズとカチオンの大きさがフィットするほど高くなることが分かった (KCl > RbCl > no salt > NaCl > CsCl)。

C7Φ6 無塩系の場合、 γ vs. $\log m$ プロットの低濃度側の屈曲点 m_1 における傾きから求めた分子占有面積より、C7Φ6 分子は気-液界面においてクラウン環を垂直に配向した単分子膜を形成していると考えられる。C7Φ6 の KCl 添加系の m_1 における分子占有面積は、単分子層吸着では説明できないほど小さい値であった。上記以外の C7Φ6 系および C11Φ6 系の m_1 での分子占有面積は、脂肪酸の極限断面積 (アルキル基の断面積に相当) よりも小さく、吸着膜は単分子層ではなく多分子層である可能性が示唆された。

m_1 の屈曲点がプレミセル形成によるものだと、2 段階ミセル形成モデルを仮定した Imae らの方法によりプレミセルの会合数を求めた。C11Φ5 添加塩系の場合、プレミセルは 2~4 量体であると見積もられた。しかし、C7Φ6 および C11Φ6 の場合は、何れも 1.4 以下であり仮定を満たさないため、 m_1 の屈曲点の原因はプレミセル形成ではなく、吸着膜の構造変化でないかと考えられる。

第4章 クラウンエーテル界面活性剤/カチオン錯体の安定度定数

4.1. 諸言

塩添加により形成されるクラウンエーテル界面活性剤/カチオン錯体のモル分率がカチオンのイオン直径によって変化すること、すなわち、クラウン環の空孔サイズとカチオンのイオン直径が違ふほど高くなることを確かめるため、CMC が最大で、最も収率良く合成できた C7Φ6 について安定度定数の測定を行った。

4.2. 安定度定数の求め方⁶⁸⁾

安定度定数の求め方には pH 滴定法、NMR 滴定法、放射線トレーサー法など色々な方法があるが、本研究では電気伝導度の測定結果より安定度定数を求める。以下にその方法を示す。

1:1 錯体の安定度定数 K_s は、錯形成平衡



の平衡定数であるため、以下のように表すことが出来る。

$$K_s = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]} \quad (4.2)$$

M^+ は添加したカチオンであり、 L は合成したクラウンエーテル界面活性剤 C7Φ6 であり、 ML^+ は添加したカチオンを包接して正電荷を持ったクラウンエーテル界面活性剤である。

また、この平衡反応における界面活性剤および添加塩の物質収支は、それらの全濃度をそれぞれ m 、 m_s とすると、

$$m = [L] + [ML^+] \quad (4.3)$$

$$m_s = [M^+] + [ML^+] \quad (4.4)$$

のように表すことが出来る。

式(4.3)と式(4.4)を式(4.2)に代入して $[M^+]$ と $[L]$ を消去し、 $[ML^+]$ の多項式の形に整理すると、

$$[ML^+]^2 - \left(m + m_s + \frac{1}{K_s} \right) [ML^+] + mm_s = 0 \quad (4.5)$$

となる。2 次方程式の解の公式を用いて、この式を $[ML^+]$ について解くと、

$$[ML^+] = \frac{\left\{ m + m_s + K_s^{-1} - \sqrt{(m + m_s + K_s^{-1})^2 - 4mm_s} \right\}}{2} \quad (4.6)$$

が得られる。

また、2つの仮定

仮定 1: イオンは2つの状態（錯体とフリーなイオン）でのみ存在する

仮定 2: モル電気伝導度 Λ は2つの状態（錯体とフリーなイオン）で異なり、それぞれクラウンエーテル界面活性剤の濃度には依存しない

をすることにより、観測されるモル電気伝導度 Λ_{obs} を、フリーなイオン（包接されていないイオン）のモル電気伝導度 Λ_{M^+} と錯体（包接されたイオン）のモル電気伝導度 Λ_{ML^+} の加重平均で表すことが出来る。

$$\Lambda_{\text{obs}} = \frac{m_s - [\text{ML}^+]}{m_s} \Lambda_{\text{M}^+} + \frac{[\text{ML}^+]}{m_s} \Lambda_{\text{ML}^+} \quad (4.7)$$

式(4.6)と式(4.7)を組み合わせることで安定度定数を見積もることが出来る。 m 、 m_s 、 Λ_{obs} は実験により直接求めることができるので、未知変数は K_s 、 Λ_{M^+} 、 Λ_{ML^+} である。

これらの未知変数は、上記の式を非線形最小二乗法で実験データにフィットさせることにより決定できる。

4.3. 測定方法

測定は、東亜ディーケーケー株式会社の電気伝導率計 CM-30R 型で行った。用いた電気伝導率セルの型式は CT-57101B で、セル定数は $J=106.3 \text{ m}^{-1}$ であった。電気伝導度測定はストック溶液を調製し、溶媒に添加していく方法で行った。測定は、水槽の温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で、窒素ガスをフローしながら行った(Fig. 4.1)。

塩溶液が熱平衡になるように、また測定セル中と塩溶液中の酸素と二酸化炭素の除去のために、測定を始める前に各塩溶液を測定セルへ 30 g 入れ、その測定セルを水槽へ浸して、30 分間窒素ガスをフローした。この時、 25°C における各塩溶液の比伝導度を計算で予測し、30 分後に予測した値と実測値が近くなり、安定になったところで測定を開始した。

また、電気伝導度測定に当たり、ストック溶液を添加してから次を添加するまでの時間は 5 分とした。この時間は予備実験を行い決定した。

電気伝導度測定は、安定度定数を求めるために行った。本研究で合成したクラウンエーテル界面活性剤は非イオン性で電荷をもっていないので、無塩系の測定は行わなかった。測定に用いた塩は表面張力で用いたものと同様に、 120°C で 10 時間乾燥させた LiCl (原子吸光分析用特性試薬、ナカライテスク)、NaCl (99.5%、ナカライテスク)、KCl (99.5%、

ナカライテスク)、RbCl (ナカライテスク)、CsCl (99.0%、和光)であった。添加塩系の塩水溶液の濃度は $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ 、ストック溶液の界面活性剤の濃度は $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ に揃えた。

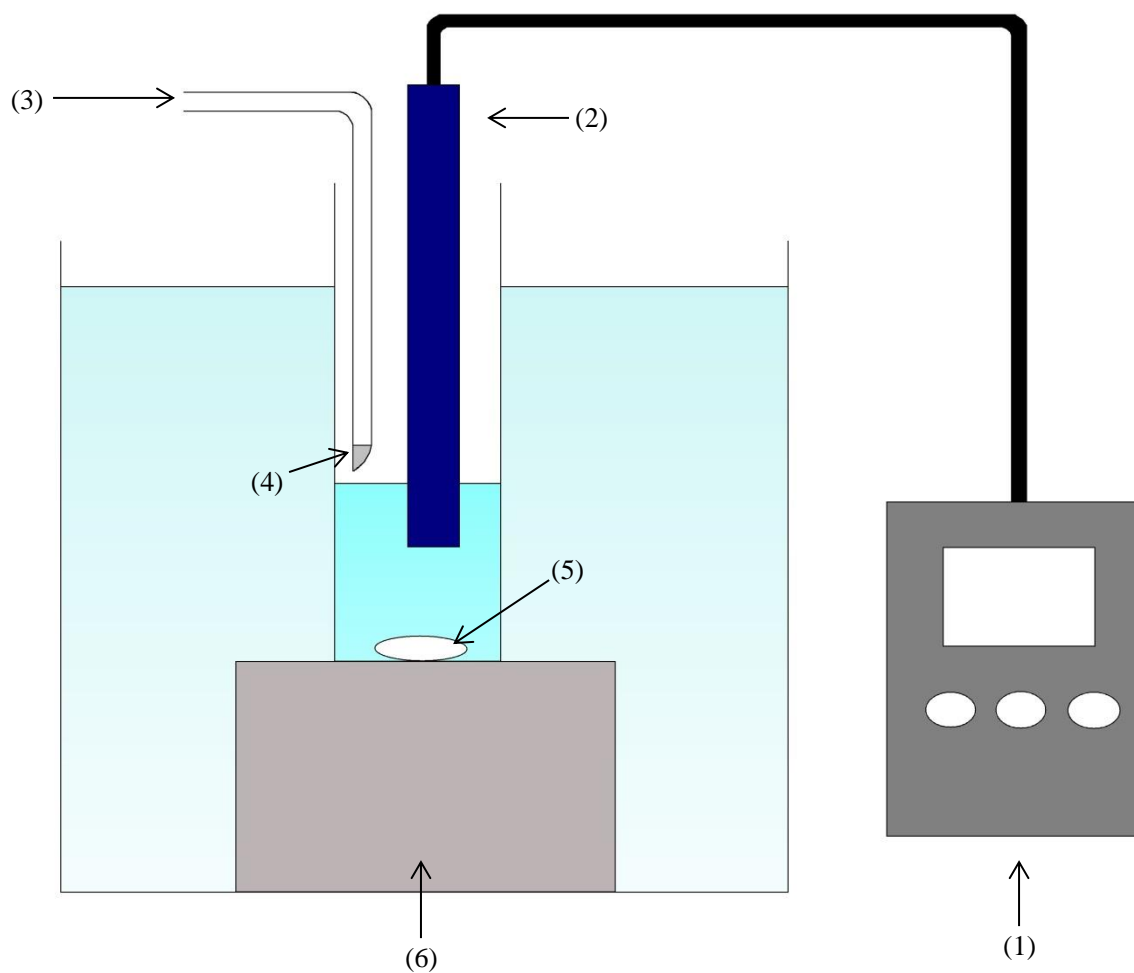


Fig. 4.1: Apparatus for measuring electric conductivity

- (1): conductivity meter CM-30R
- (2): conductivity cell CT-57101B (cell constant: $J=106.3 \text{ m}^{-1}$)
- (3): N_2 gas
- (4): needle
- (5): stirrer bar ($0.5 \times 1 \text{ cm}$)
- (6): stirrer

4.3. 測定結果

$5.00 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl 添加系の電気伝導度の測定結果である比伝導度 κ とモル伝導度 Λ_{obs} を **Table 4.1–4.5** にまとめた。

Fig. 4.2 は、モル伝導度を界面活性剤濃度 m に対してプロットしたものである。モル電気伝導度の大きさは、 $\text{RbCl} > \text{CsCl} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$ となった。

また、各測定溶液調製の際溶液が白濁したが、調製後にビンを軽く振ったところ、すぐに無色透明になった。この時の温度は 22.0°C であった。

4.2.節で述べた方法で、各添加塩系のデータに式(4.6)、(4.7)をフィッティングした結果を **Fig. 4.2–4.7** に示す。フィッティング結果は測定値とほぼ合っていた。更にこの結果をもとに、安定度定数 K_s の常用対数、包接していないイオン種のモル伝導度 Λ_{M^+} 、包接されたイオン種のモル伝導度 Λ_{ML^+} を得たので、**Table 4.6** にまとめて記す。C7Φ6/カチオン錯体の安定度定数 K_s の大きさは、 $\text{KCl} > \text{RbCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$, CsCl となり、予想通り表面張力から得られた CMC の結果と同じ傾向が見られた。また、18-crown-6/カチオン錯体の安定度定数に比べ、値が大きく、かつカチオンの大きさに対する依存性が弱いことから、クラウン環とアルキル鎖の連結部のカルボニル基の酸素原子もカチオン包接に関与していると考えられる。

Table 4.1: Result of electric conductivity measurement for aqueous C7Φ6 solutions with $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ LiCl.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\kappa / \text{mS m}^{-1}$	$\Lambda_{\text{obs}} / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$
4.969E-05	3.85	8.16
9.929E-05	3.94	8.35
1.488E-04	4.00	8.48
1.982E-04	4.05	8.58
3.458E-04	4.19	8.88
4.958E-04	4.31	9.14
9.945E-04	4.59	9.73
1.491E-03	4.81	10.20
1.993E-03	4.99	10.58
2.484E-03	5.16	10.94
2.988E-03	5.31	11.26
3.481E-03	5.45	11.55
3.978E-03	5.57	11.81
4.478E-03	5.70	12.08
4.979E-03	5.82	12.34

Table 4.2: Result of electric conductivity measurement for aqueous C7Φ6 solutions with $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\kappa / \text{mS m}^{-1}$	$\Lambda_{\text{obs}} / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$
5.179E-05	6.37	12.42
1.035E-04	6.78	13.21
1.551E-04	6.84	13.33
2.065E-04	6.90	13.45
3.604E-04	7.03	13.70
5.167E-04	7.13	13.90
1.036E-03	7.39	14.40
1.554E-03	7.65	14.91
2.077E-03	7.84	15.28
2.589E-03	8.00	15.59
3.114E-03	8.16	15.90
3.627E-03	8.30	16.18
4.145E-03	8.44	16.45
4.666E-03	8.57	16.70
5.190E-03	8.70	16.96

Table 4.3: Result of electric conductivity measurement for aqueous C7Φ6 solutions with $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ KCl.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\kappa / \text{mS m}^{-1}$	$\Lambda_{\text{obs}} / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$
5.246E-05	9.02	14.95
1.048E-04	9.05	15.00
1.571E-04	9.09	15.07
2.092E-04	9.13	15.13
3.685E-04	9.25	15.33
5.233E-04	9.35	15.50
1.050E-03	9.55	15.83
1.574E-03	9.69	16.06
2.104E-03	9.83	16.29
2.622E-03	9.93	16.46
3.154E-03	10.02	16.61
3.674E-03	10.09	16.72
4.198E-03	10.16	16.84
4.726E-03	10.23	16.95
5.256E-03	10.30	17.07

Table 4.4: Result of electric conductivity measurement for aqueous C7Φ6 solutions with $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ RbCl.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\kappa / \text{mS m}^{-1}$	$\Lambda_{\text{obs}} / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$
5.232E-05	9.22	18.58
1.045E-04	9.31	18.77
1.566E-04	9.39	18.93
2.087E-04	9.48	19.11
3.641E-04	9.62	19.39
5.220E-04	9.72	19.59
1.047E-03	9.97	20.10
1.570E-03	10.16	20.48
2.098E-03	10.33	20.82
2.616E-03	10.47	21.10
3.146E-03	10.60	21.37
3.665E-03	10.72	21.61
4.188E-03	10.82	21.81
4.714E-03	10.92	22.01
5.243E-03	11.02	22.21

Table 4.5: Result of electric conductivity measurement for aqueous C7Φ6 solutions with $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ CsCl.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\kappa / \text{mS m}^{-1}$	$\Lambda_{\text{obs}} / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$
5.253E-05	7.76	15.84
1.050E-04	7.80	15.92
1.573E-04	7.85	16.02
2.095E-04	7.91	16.15
3.655E-04	8.05	16.43
5.240E-04	8.16	16.66
1.051E-03	8.45	17.25
1.576E-03	8.67	17.70
2.106E-03	8.86	18.08
2.626E-03	9.02	18.41
3.158E-03	9.17	18.72
3.679E-03	9.30	18.98
4.204E-03	9.42	19.23
4.732E-03	9.55	19.49
5.263E-03	9.66	19.72

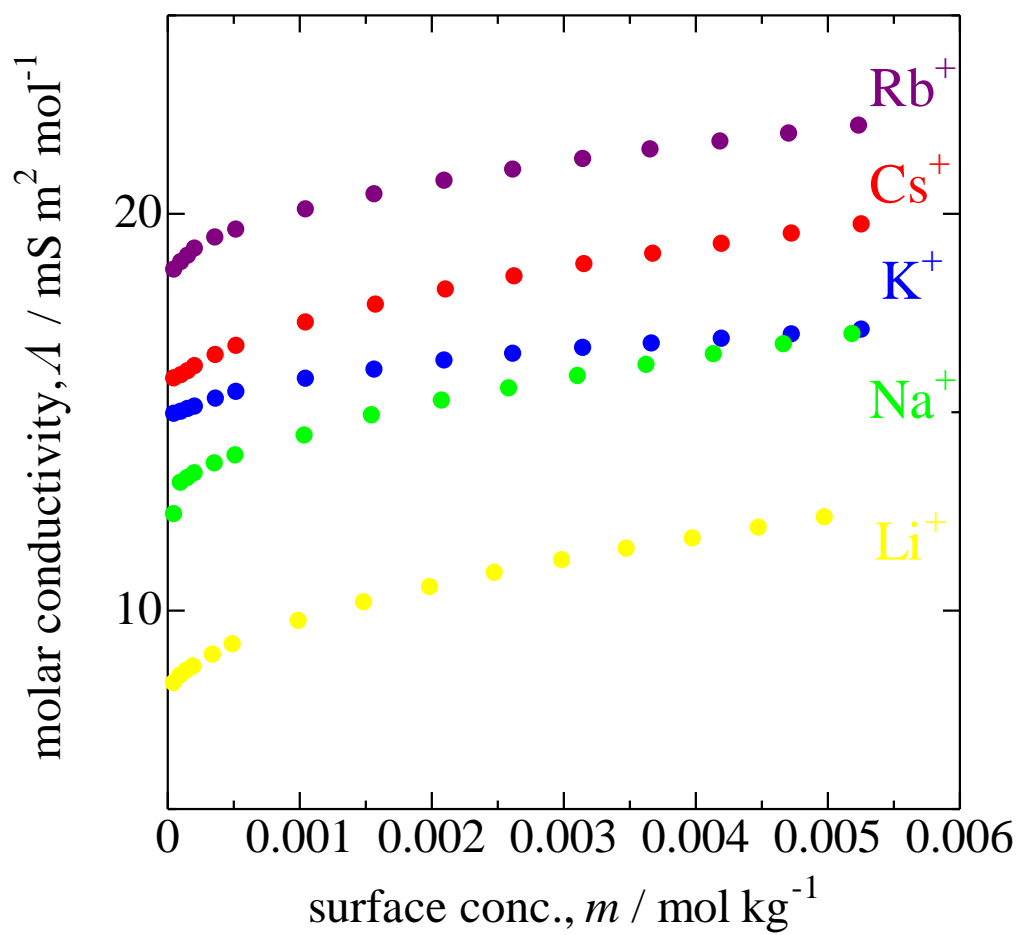


Fig. 4.2: Dependence of molar conductivity on surfactant concentration for aqueous $\text{C7}\Phi\text{6}$ solutions with $5 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ alkali chloride.

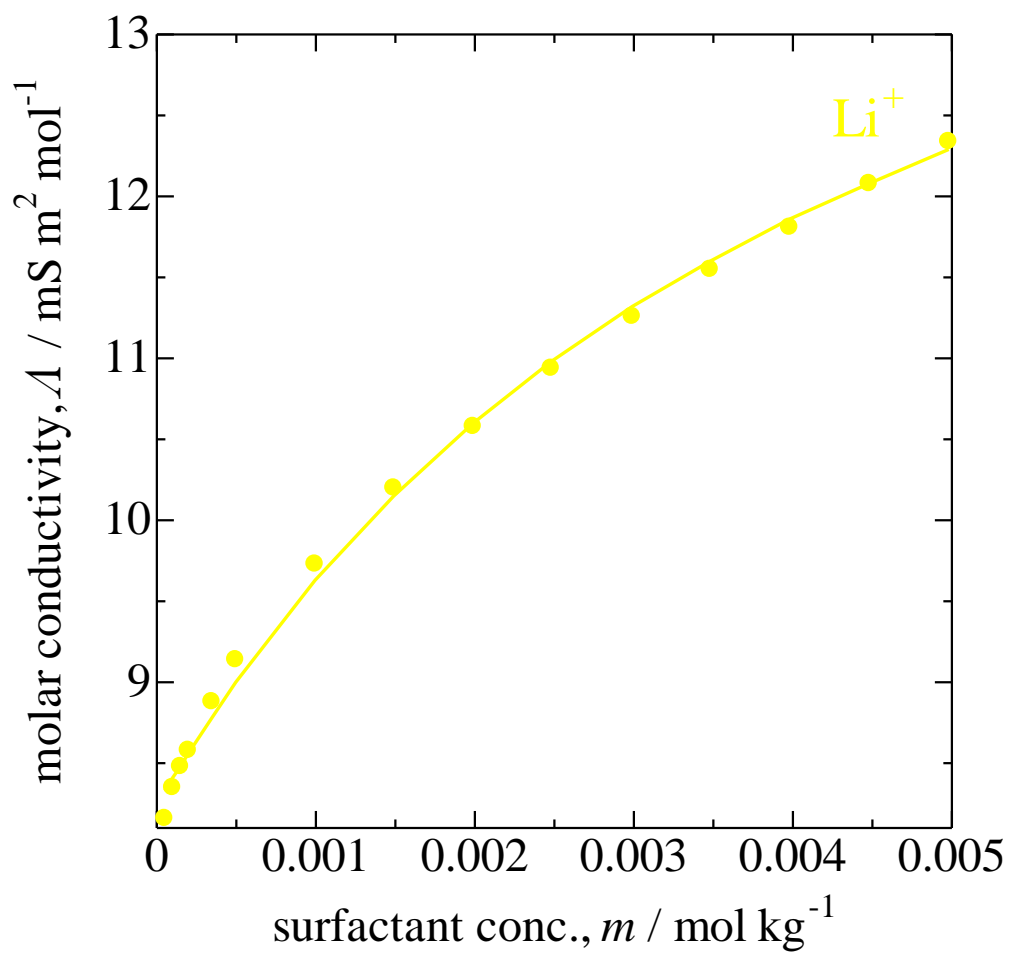


Fig. 4.3: Result of fitting Eqs. (2.37) and (2.38) to the experimental data of molar conductivity for C7 Φ 6 solution with $5 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ LiCl.

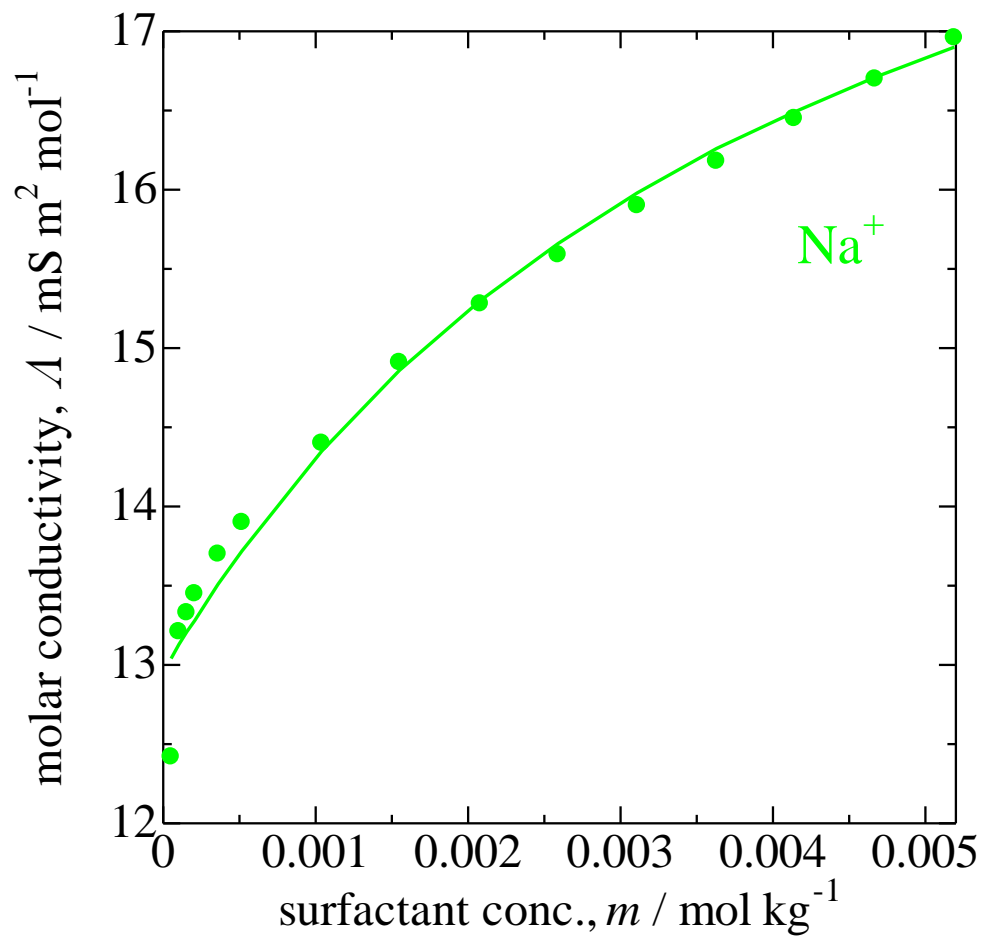


Fig. 4.4: Result of fitting Eqs. (2.37) and (2.38) to the experimental data of molar conductivity for C7Φ6 solution with $5 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl.

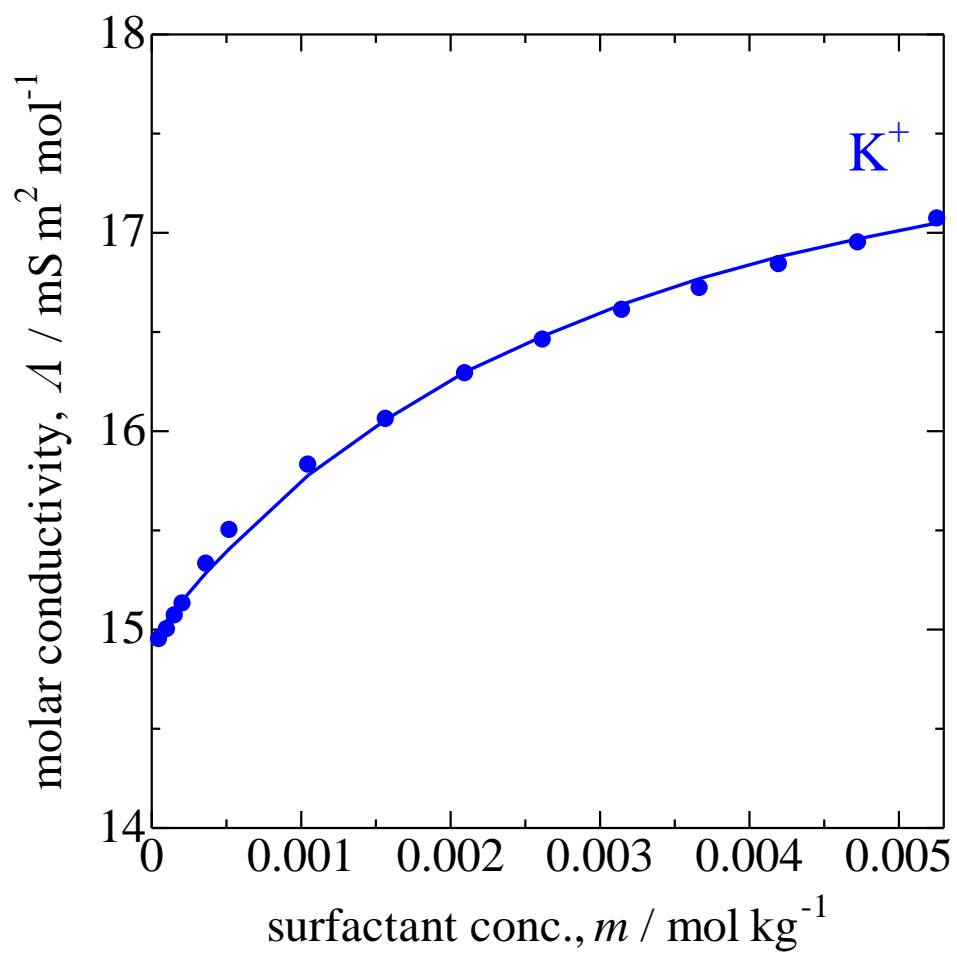


Fig. 4.5: Result of fitting Eqs. (2.37) and (2.38) to the experimental data of molar conductivity for C7 Φ 6 solution with $5 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ KCl.

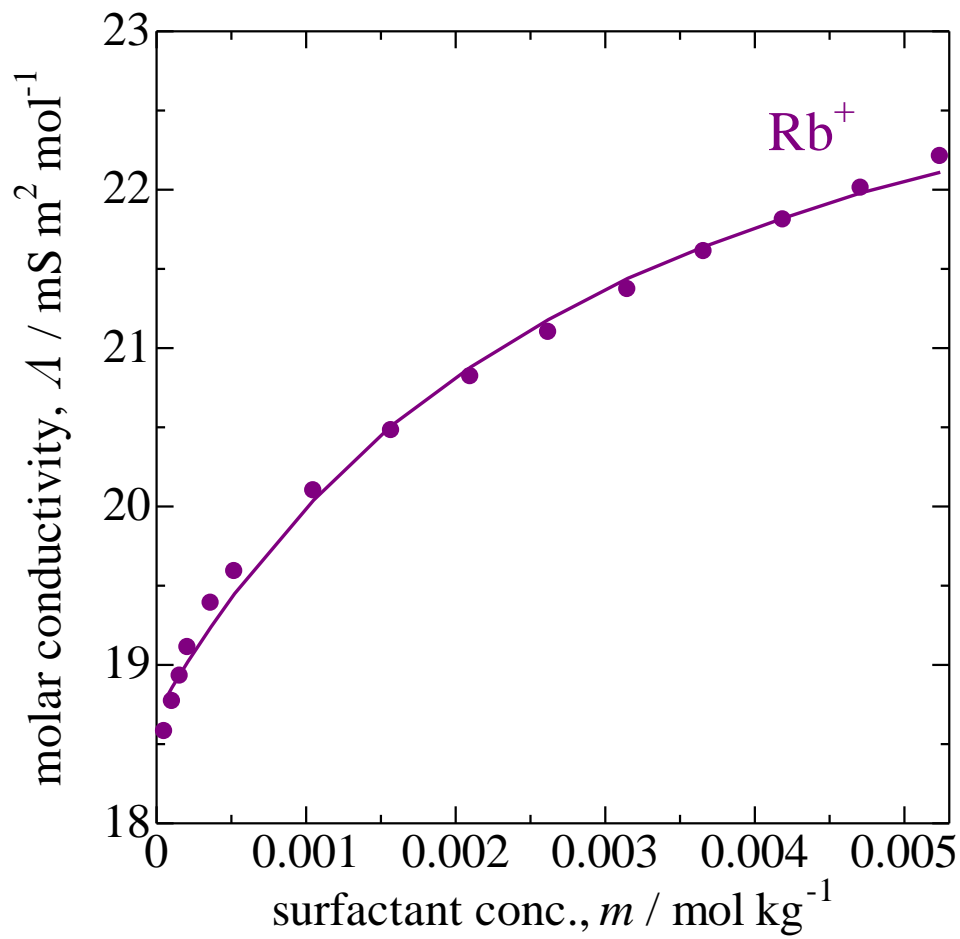


Fig. 4.6: Result of fitting Eqs. (2.37) and (2.38) to the experimental data of molar conductivity for C7 Φ 6 solution with $5 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ RbCl.

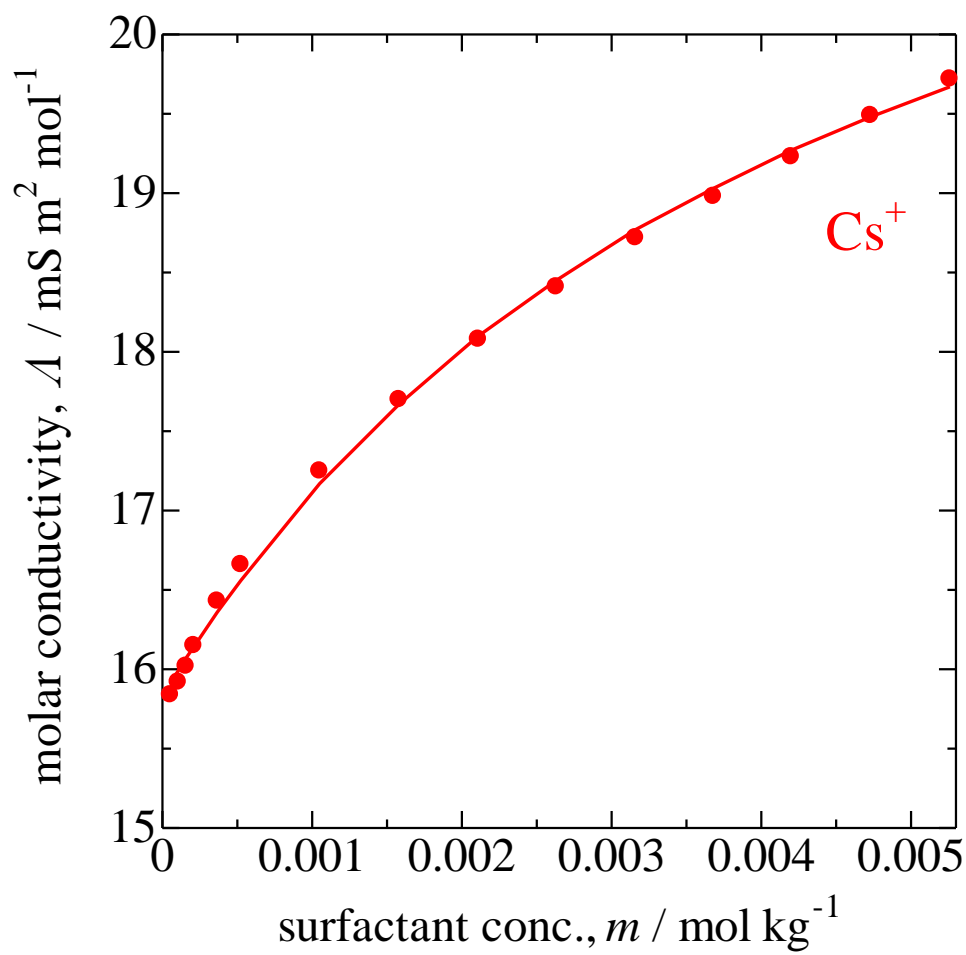


Fig. 4.7: Result of fitting Eqs. (2.37) and (2.38) to the experimental data of molar conductivity for C7 Φ 6 solution with $5 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ CsCl.

Table 4.6: Stability constant and molar conductivities of free cation and cation complexed with C7Φ6.

	C7Φ6			18-crown-6	
	$\Lambda_{M^+}/(\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$	$\Lambda_{ML^+}/(\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$	$\log (K_S/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3)$	$\log (K_S/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3)$	
Li ⁺	8.23 ± 0.04	15.2 ± 0.4	2.46 ± 0.06	—	
Na ⁺	12.93 ± 0.12	19.3 ± 0.9	2.51 ± 0.14	0.80	
K ⁺	14.92 ± 0.02	18.0 ± 0.1	2.66 ± 0.05	2.03	
Rb ⁺	18.68 ± 0.06	24.0 ± 0.4	2.58 ± 0.07	1.56	
Cs ⁺	15.82 ± 0.03	22.5 ± 0.3	2.44 ± 0.04	0.99	

4.5. まとめ

測定結果は、濃度が濃くなるにつれてモル伝導度の値が大きくなっていった。本来ならクラウンエーテル界面活性剤がカチオンを包接し、イオンのサイズが大きくなるので、分子は動きにくくなる。したがって、測定結果は右下がりになると考えられるが、実際には逆の結果が得られた。このことについては、文献⁷⁾を参考にしたが、有機溶媒中では予測通り右下がりになるようであるが、水中では同様に右上がりになることがあった。この原因については解明されていないようである。

電気伝導度測定から得られた各添加塩系での $C7\Phi6$ /カチオン錯体の安定度定数は、予測通り $KCl > RbCl > NaCl > LiCl, CsCl$ 、表面張力から得られた CMC の結果と同じ傾向が見られた。また、18-crown-6/カチオン錯体の安定度定数に比べ、値が大きく、かつカチオンの大きさに対する依存性が弱いことから、クラウン環とアルキル鎖の連結部のカルボニル基の酸素原子もカチオン包接に関与していることが示唆された。

第5章 クラウンエーテル界面活性剤のミセル会合数

5.1. 諸言

クラウンエーテル界面活性剤がミセルを形成し始める濃度、すなわち CMC が、添加カチオンのイオン直径がクラウン環の空孔サイズにフィットするほど高くなることは前2章で示された。この章では、形成されるミセルの大きさ、すなわちミセル会合数がカチオン種にどのように依存しているのかを調べるために、蛍光測定によりミセル会合数を求めた。

5.2. 蛍光測定によるミセル会合数の求め方

あらゆる微不均一媒質の構造を調べる最も広く使用される方法の中に、「プローブ」として働く分子の、分光学的性質に基づく手法がある。本研究では、ミセルの基本的パラメーターである会合数 N を決定するために、蛍光プローブの手法を用いる。会合数とは、ミセルを作るのに必要なモノマーの数である(**Fig. 1.1**)。つまり、ミセルあたりの界面活性剤分子の平均数である。

本研究で使用した方法は、Turro と Yekta によって開発されたもの⁶⁹⁾で、ミセルを蛍光プローブ **P** で標識付けし、第二の化学種である消光剤 **Q** の添加前後の定常状態の蛍光を測定することからなる。蛍光プローブとしてはピレンが、消光剤としてセチルピリジニウムクロリド(CPC)が用いられる。

プローブは無極性であり、消光剤は長い炭素数を持つので、ミセル溶液に添加すると、どちらもほぼ完全にミセルに取り込まれる。CPC が励起分子であるピレンに近づくと、消光剤のアミノ基への励起電子の遷移により、励起したピレン分子は不活性化される⁷⁰⁾。この方法の基本的な仮定として、ミセル1つの中に、消光剤分子1つが存在すれば、このミセル中の全てのプローブ分子を不活性化できるとしている。この仮定のもと、会合数 N は、消光剤添加前後で観測される蛍光に次のように関係づけられる⁶⁹⁾。

ミセル濃度を $[M]$ 、消光剤のバルク濃度を $[Q]$ とする。プローブと消光剤分子がミセルとランダムに会合すると仮定すると、両者について Poisson 分布が得られる。ミセルあたりの消光剤分子の平均個数 $\langle Q \rangle$ は、

$$\langle Q \rangle = [Q]/[M] \quad (5.1)$$

と書けるので、ある1つのミセルが n 個の消光剤分子を持つ確率 P_n は

$$P_n = \frac{\langle Q \rangle^n}{n!} e^{-\langle Q \rangle} \quad (5.2)$$

である。

特に $P_0 (= e^{-\langle Q \rangle})$ は、ある1個のミセルが消光剤分子を持たない確率である。したがって、 P_0 はプローブ分子が蛍光放出を許されるミセル中に見いだされる確率、すなわち蛍光を放出するプローブ分子の個数とプローブ分子の総数との比である。消光剤が存在す

ときの蛍光強度 I は、前者のプロープ分子の個数に比例し、消光剤が存在しない時の蛍光強度 I_0 は後者のプロープ分子の総数に比例する。したがって、比 I/I_0 は以下のようになる。

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\langle Q \rangle} = e^{-\frac{[Q]}{[M]}} \quad (5.3)$$

ミセル濃度 $[M]$ は、会合数、界面活性剤のバルク濃度 $[S]$ 、フリーな界面活性剤の濃度(CMC に等しいとみなす)によって、

$$[M] = \frac{[S] - \text{CMC}}{N} \quad (5.4)$$

で与えられる。これより、式(5.3)は

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{[Q]N}{[S] - \text{CMC}} \quad (5.5)$$

となる。

界面活性剤濃度 $[S]$ を固定し、様々な消光剤濃度 $[Q]$ において蛍光強度を測定すると、CMC が既知であれば会合数 N は、 $\ln(I_0/I)$ を $[Q]$ に対してプロットして得られる直線の傾きから算出することが出来る。

5.3. 測定方法

ストック溶液となる界面活性剤溶液を、50 ml の三角フラスコへ CMC の 5 倍の濃度になるように調製した。本来ならここにピレンの固体を加えて溶かしたいが、ピレンの固体を直接界面活性剤溶液に加えても極めて溶け難い。そこでまずピレンの固体を、濃度が $1.00 \text{ mmol dm}^{-3}$ になるように、50 ml の三角フラスコへエタノールを用いて溶かした。このピレンが溶けたエタノール溶液を 0.1807 g、13.5 ml 入るスクリー管へ入れ、デシケーター内でエタノールを揮発させた。このエタノールが揮発したスクリー管に、調製した界面活性剤溶液を入れ、超音波を照射してピレンをミセルに可溶化させた。これを溶液 A とする。

次に、濃度 $5.00 \times 10^{-1} \text{ mmol dm}^{-3}$ になるように CPC 水溶液を調製した。これを溶液 B とする。

各濃度のサンプル溶液の調製は、まず溶液 A をスクリー管に取り、次に溶液 B、最後に溶媒である Milli-Q 水を加えた。全てのサンプル溶液には、調製後再び超音波を照射した。

また、今回の測定条件である界面活性剤溶液濃度、ピレン濃度および CPC 濃度を定めるために、手に入りやすい hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)を用いてテストした。

蛍光測定は島津製作所の蛍光分光光度計 RF-5300PC で、 $1 \times 1 \text{ cm}$ のセルを用いて行

った。励起波長は 337 nm、走査範囲は 350-450 nm であった。測定中の温度制御は行っていないが、サンプル溶液は測定直前まで 25℃の恒温槽に浸けておいた。

5.3.1. 蛍光プローブ

蛍光プローブとは、蛍光を発する色素のことである。本研究で蛍光プローブとして使用したものはピレンである(**Fig. 5.1**)。ピレンは、ミセル系のいくつかの性質を決定するためにしばしば用いられる。

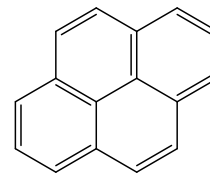


Fig. 5.1: Pyrene

5.3.2. 消光剤

消光剤とは、プローブの励起分子を不活性化することである。本研究で消光剤として使用したものは陽イオン性界面活性剤である hexadecylpyridinium chloride (CPC)である(**Fig. 5.2**)。

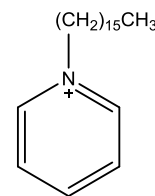


Fig.5.2:

Hexadecylpyridinium
chloride (CPC)

4.4.測定結果

無塩系の C11Φ6 ミセルに可溶化されたピレンの蛍光スペクトルを **Fig. 5.3** に示す。ピレンに特徴的な 5 つのピークが 373、379、384、389、394 nm に観測された。消光剤である CPC の濃度増加に伴い蛍光強度が減少するのが分かる。

無塩系および各添加塩系の 394 nm における蛍光強度の CPC 濃度依存性を **Fig. 5.4-5.8** に示す。縦軸は、CPC を含まない時の蛍光強度 I_0 を、CPC を含む時の蛍光強度 I で割ったものの自然対数である。溶液が白濁して測定できなかった LiCl 系と、データのばらつきが大きい CsCl 系 (**Fig. 5.8**) を除いて、低 CPC 濃度領域において $\ln(I_0/I)$ と CPC 濃度の間に直線関係が得られた。この直線関係から、式(5.5)を用いて、ミセル会合数 N を求めた。結果を **Table 5.1** に示す。会合数は no salt > NaCl > KCl > RbCl の順となった。クラウン環がイオンを包接すると、親水基が正電荷を帯びるため、親水基間の静電反発によりミセル会合数は小さくなると考えられるので、安定度定数が大きな K^+ と Rb^+ が小さなミセルを作るといふこの結果は妥当なものだと考えられる。

Table 5.1: Aggregation number of C11Φ6 micelle and crystal diameter of cation.

cation	d / nm	N
none	—	66
Li ⁺	0.136	—
Na ⁺	0.194	60
K ⁺	0.266	47
Rb ⁺	0.294	45
Cs ⁺	0.334	—

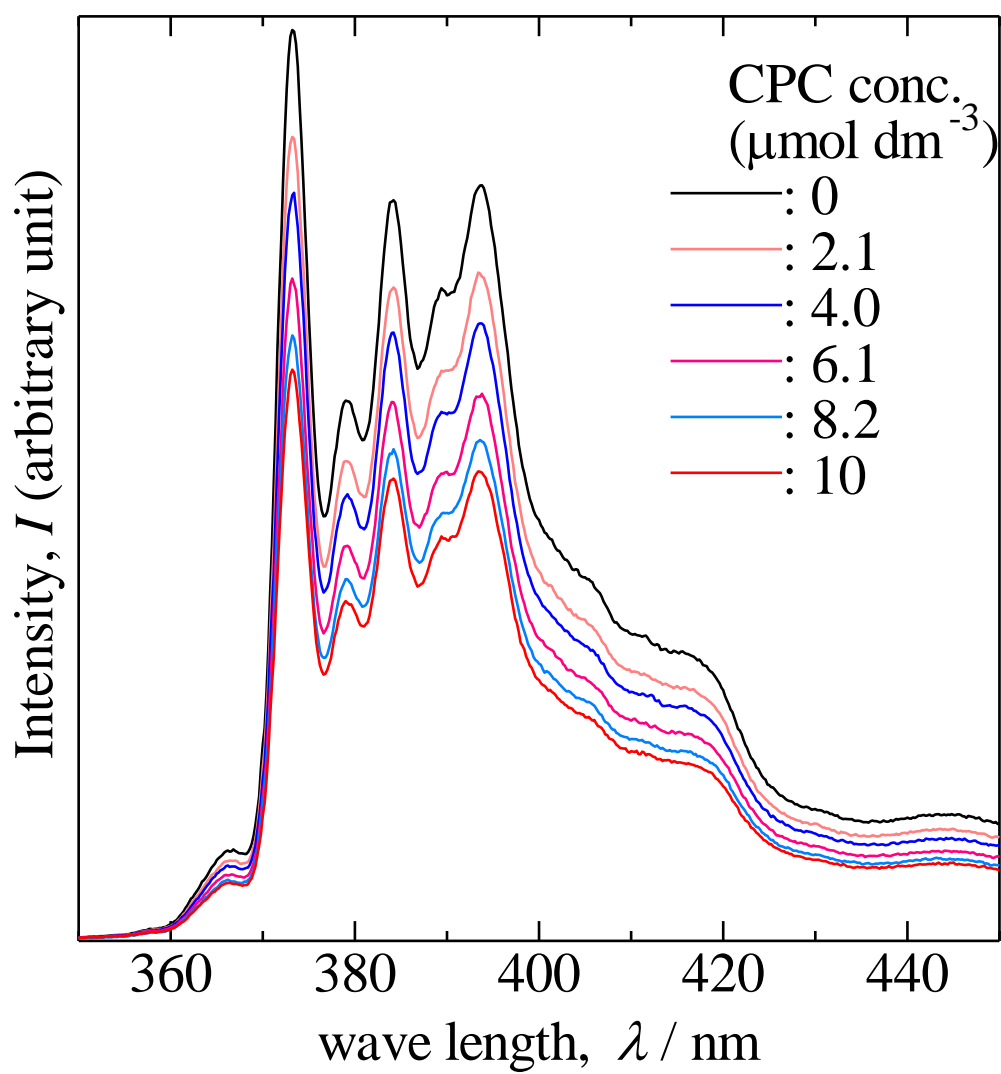


Fig. 5.3: Fluorescence spectrum of pyrene solubilized by C11Φ6 in the absence of salts with various CPC concentrations. Concentrations of C11Φ6 and pyrene are 1.3 mmol dm^{-3} and 3.8 mol dm^{-3} , respectively.

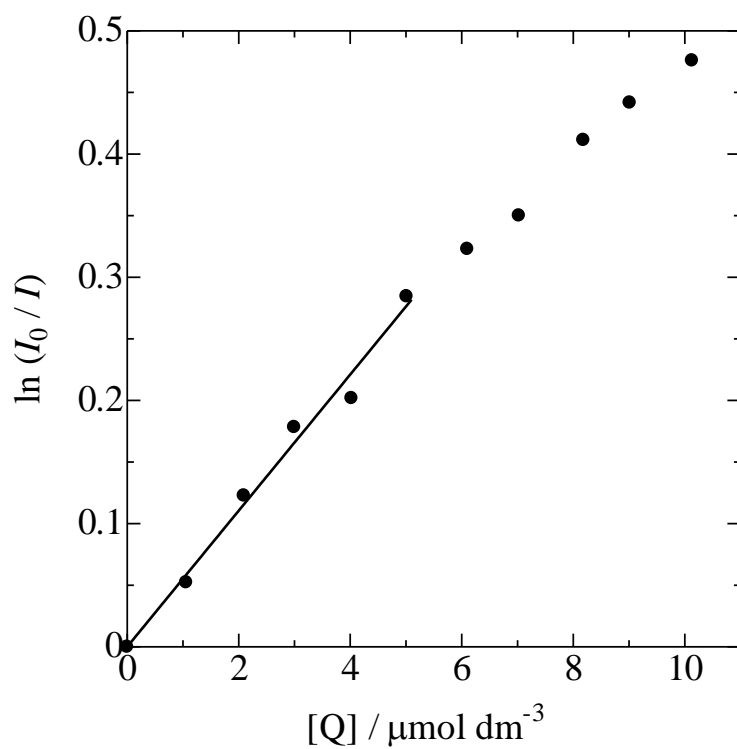


Fig. 5.4: Dependence of fluorescence intensity on CPC concentration for C11 Φ 6 without salt.

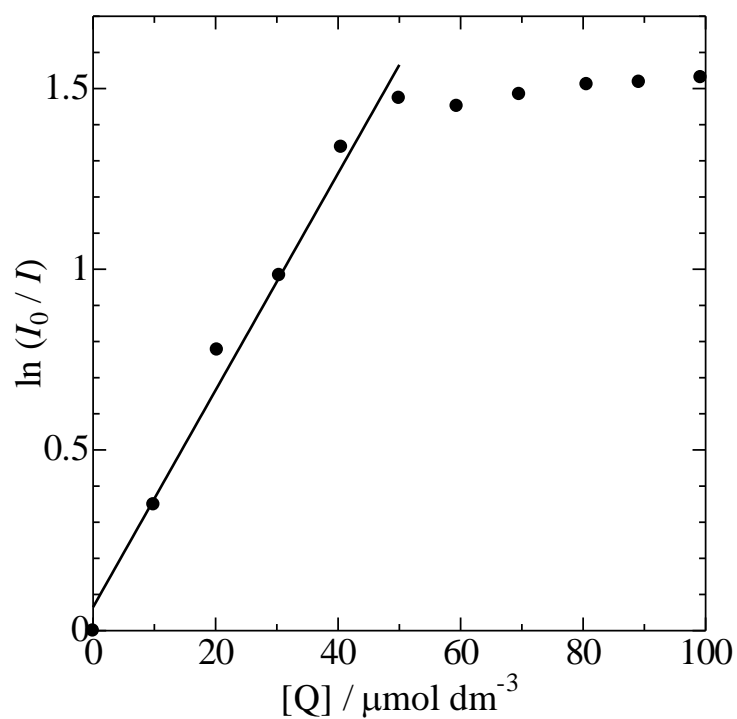


Fig. 5.5: Dependence of fluorescence intensity on CPC concentration for C11 Φ 6-NaCl system

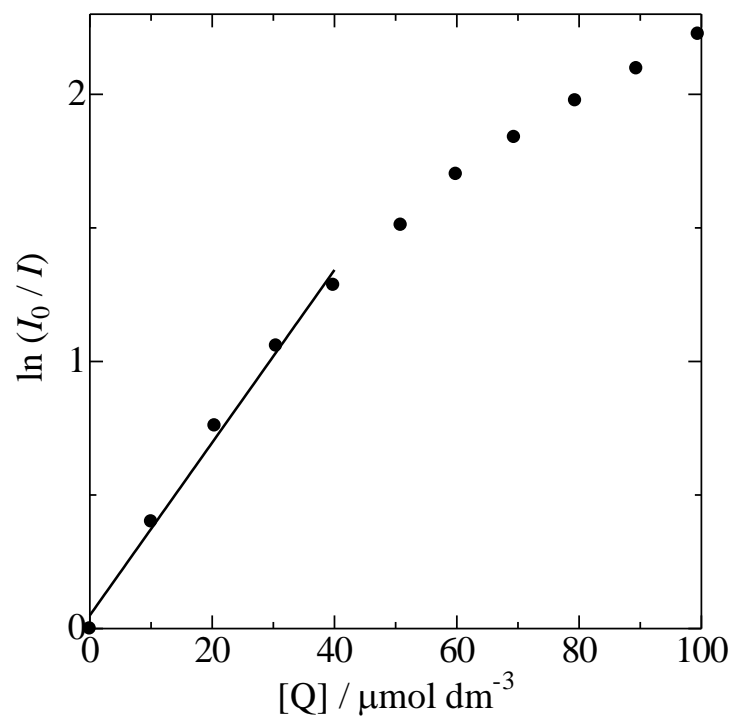


Fig. 5.6: Dependence of fluorescence intensity on CPC concentration for C11Φ6-KCl system

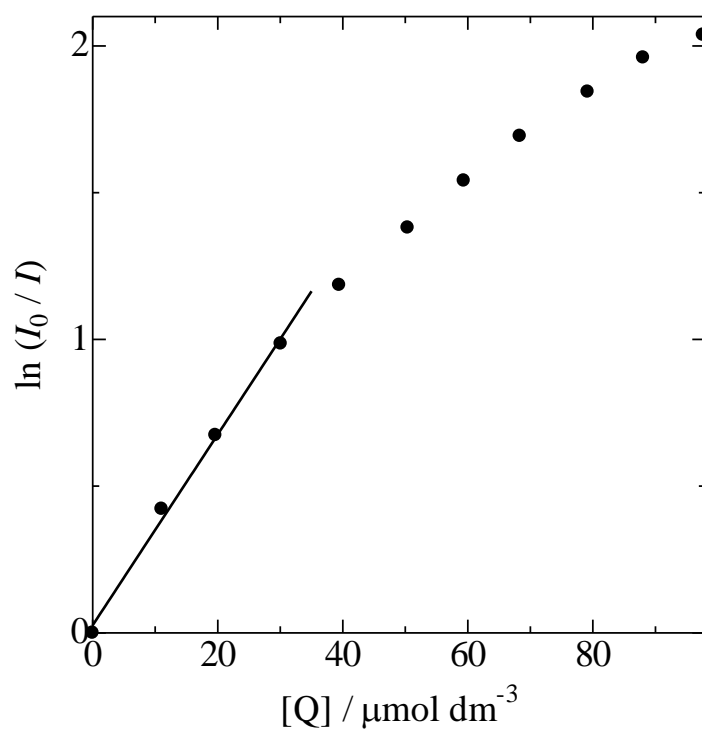


Fig. 5.7: Dependence of fluorescence intensity on CPC concentration for C11Φ6-RbCl system

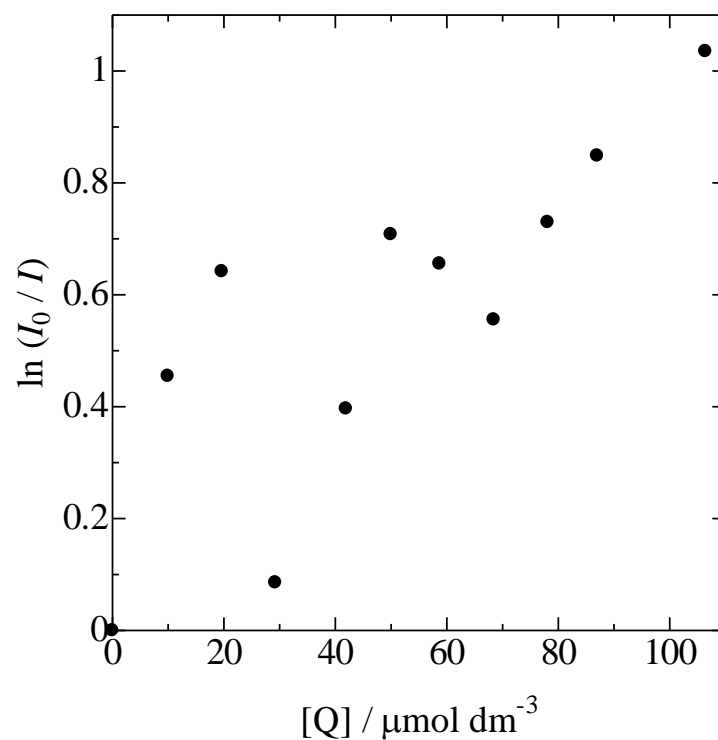


Fig. 5.8: Dependence of fluorescence intensity on CPC concentration for C11Φ6-CsCl system

5.5.まとめ

溶液が白濁したため測定ができなかった LiCl および CsCl 添加系を除き、蛍光測定より求めた C11Φ6 のミセル会合数は no salt > NaCl > KCl > RbCl の順となった。安定度定数が大きな K^+ と Rb^+ が小さなミセルを作るのは、親水基であるクラウン環がイオンを包接すると、正電荷を帯び、親水基間に静電反発が生じるためと考えられる。

第6章 総括

クラウンエーテルを親水基として持つ界面活性剤(クラウンエーテル界面活性剤)は、カチオン包接能を持つ非イオン性界面活性剤である。クラウンエーテル界面活性剤の水溶液に塩を添加すると、クラウンエーテルがカチオンを包接することにより親水基が正電荷を帯び、界面物性や会合挙動が変化すると考えられる。特に、塩として塩化ドデシルアンモニウムのような陽イオン性界面活性剤を用いると、クラウンエーテル界面活性剤/陽イオン性界面活性剤錯体が生成し、ドラッグデリバリーシステム等に応用可能なベシクルを形成できると期待される。本研究は、その基礎研究として、クラウンエーテル界面活性剤の吸着膜および会合挙動に対する種々の添加塩の影響、特にクラウン環によるカチオンの選択的包接の効果を明らかにすることを目的に行った。

クラウンエーテル界面活性剤として、15-crown-5 を親水基とする octanoyloxymethyl-15-crown-5 (C7Φ5) および dodecanoyloxymethyl-15-crown-5 (C11Φ5) と 18-crown-6 を親水基とする octanoyloxymethyl-18-crown-6 (C7Φ6) および dodecanoyloxymethyl-18-crown-6 (C11Φ6) を新規に合成し用いた。添加塩には、含まれるカチオンのイオン直径が異なる LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、NH₄Cl を用いた。

第1章では、原理や本研究の背景について述べた。これまでに様々なクラウンエーテル界面活性剤が合成されているが、クラウンエーテル界面活性剤の界面物性や会合挙動に対する添加塩効果を詳細に調べた研究は少ない。Ozeki 等は dodecyloxymethyl-18-crown-6-KCl 系について詳細に研究し、臨界ミセル濃度 (CMC) が KCl 濃度の増加とともに 0.1 mol dm^{-3} KCl までは増加し、 0.1 mol dm^{-3} KCl 以上では減少することを示した。また、表面張力-界面活性剤濃度曲線に複数の屈曲点が現れることを発見し、その原因がプレミセル (2~5 量体) の形成であることを示唆した。

第2章では、クラウンエーテル界面活性剤の合成について述べた。C7Φ5 と C11Φ5 はそれぞれ収率 14% と 36% で合成できたが、収率が低かったので検討が必要であった。それらの合成方法では、反応溶液を温水、塩酸、炭酸ナトリウム水溶液で順次洗浄してから、カラムクロマトグラフィーで精製していたが、目的物質は界面活性剤であるので温水や水溶液に可溶であるため、洗浄過程での目的物の損失が大きいと考えた。そこで、洗浄操作を行わず反応溶液をそのままカラムクロマトグラフィーにより精製する方法を採用し、C7Φ6 と C11Φ6 はそれぞれ収率 63% と 41% で合成できた。

第3章では、クラウンエーテル界面活性剤の表面張力について述べた。添加塩 (LiCl、NaCl、KCl、CsCl、NH₄Cl) の有無に関わらず、C7Φ5 および C11Φ5 共に表面張力の界面活性剤濃度依存性を示すグラフ (γ vs. $\log m$ プロット) において2つの屈曲点が得られた。無塩系の高濃度側の屈曲点は、油溶性色素の可溶化およびプロトン化学シフトの濃度依存性から CMC であることが確かめられた。C11Φ5 添加塩系の CMC は添加塩中

のカチオンの直径がクラウン環の空孔サイズにフィットする系ほど高くなること、すなわち $\text{no salt} > \text{NaCl} > \text{KCl} \approx \text{NH}_4\text{Cl} > \text{LiCl} > \text{CsCl}$ となることが分かった。クラウン環にフィットするカチオンを包接したクラウンエーテル界面活性剤は、カチオン界面活性剤のように親水基間の静電反発によりミセルを形成し難くなり、CMC が高くなると考えられる。

C7Φ6 および C11Φ6 も、添加塩の有無に関わらず、 γ vs. $\log m$ プロットに 2 つの屈曲点が観測された。C11Φ6 の場合、高濃度側の屈曲点 m_0 以上の濃度では表面張力がほぼ一定であったことから、この濃度を CMC と判断した。C7Φ6 の無塩系については、オレンジ OT の可溶化実験により高濃度側の屈曲点が CMC に相当することを確認した。C7Φ6 の場合、無塩系と KCl、CsCl 添加塩系以外溶液が白濁したため CMC のカチオン依存性は分からなかったが、C11Φ6 の CMC は、クラウン環の空孔サイズと共存するカチオンの大きさがフィットするほど高くなる、すなわち $\text{KCl} > \text{RbCl} > \text{no salt} > \text{NaCl} > \text{CsCl}$ となることが分かった。

C7Φ6 の無塩系の場合、 γ vs. $\log m$ プロットの低濃度側の屈曲点 m_1 における傾きから求めた分子占有面積は 0.35 nm^2 であった。このことから、C7Φ6 分子は気-液界面においてクラウン環を垂直に配向した単分子膜を形成していると考えられる。C7Φ6 の KCl 添加系の m_1 における分子占有面積は 0.29 nm^2 であり、もはや単分子層吸着では説明できないレベルである。さらに、上記以外の C7Φ6 の系および全ての C11Φ6 の系での m_1 および m_0 における分子占有面積は、脂肪酸の極限断面積 (アルキル基の断面積に相当) である 0.2 nm^2 よりも小さな値であった。これらの場合、吸着膜は単分子層ではなく多分子層である可能性が示唆された。

低濃度側の屈曲点 m_1 がプレミセル形成によるものだとして、2 段階ミセル形成モデルを仮定した Imae らの方法によりプレミセルの会合数を求めた。C11Φ5 添加塩系の場合、プレミセルは 2~4 量体であると見積もられた。しかし、C7Φ6 および C11Φ6 の場合は、何れも 1.4 以下であり、2 段階ミセル形成の仮定を満たさないので、 m_1 の屈曲点の原因はプレミセル形成ではなく、吸着膜の構造変化でないかと考えられる。

第 4 章では、クラウンエーテル界面活性剤/カチオン錯体の安定度定数について述べた。電気伝導度測定から得られた各添加塩系での C7Φ6/カチオン錯体の安定度定数は、予測通り KCl を添加したものが最大となり ($\text{KCl} > \text{RbCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}, \text{CsCl}$)、表面張力から得られた CMC の結果と同じ傾向が見られた。また、18-crown-6/カチオン錯体の安定度定数に比べ、値が大きく、かつカチオンの大きさに対する依存性が弱いことから、クラウン環とアルキル鎖の連結部のカルボニル基の酸素原子もカチオン包接に関与していることが示唆された。

第 5 章では、クラウンエーテル界面活性剤のミセル会合数 N について述べた。溶液が白濁したため測定ができなかった LiCl および CsCl 添加系を除き、蛍光測定より求め

た C11Φ6 のミセル会合数は no salt > NaCl > KCl > RbCl の順となった。安定度定数が大きな K^+ と Rb^+ が小さなミセルを作るのは、親水基であるクラウン環がイオンを包接すると、正電荷を帯び、親水基間に静電反発が生じるためと考えられる。

以上の結果から以下の事がわかった。15-crown-5 を親水基とするクラウンエーテル界面活性剤も 18-crown-6 を親水基とするクラウンエーテル界面活性剤も、表面張力-濃度曲線に 2 つの屈曲点を持っており、表面張力-濃度曲線に複数の屈曲点を持つことがクラウンエーテル界面活性剤の特徴であることが確かめられた。低濃度側の屈曲点の原因は、15-crown-5 を親水基とするクラウンエーテル界面活性剤の場合 2~4 量体のプレミセルの形成であると示唆されたが、18-crown-6 を親水基とするクラウンエーテル界面活性剤の場合は吸着膜の構造変化であると推測された。高濃度側の屈曲点は CMC に対応しており、CMC の値はカチオンの直径とクラウン環の空孔サイズがフィットするほど高くなることを初めて明らかにした。これは、安定度定数の順序とよく一致していた。したがって、陽イオン性界面活性剤の親水基の大きさや形状をクラウン環にフィットするようにデザインすることにより、ベシクルを形成できるクラウンエーテル界面活性剤/陽イオン性界面活性剤錯体を作ることが可能であると考えられる。

8. 参考文献

- 1) 北原文雄, 「界面・コロイド化学の基礎」, 4 章, 講談社サイエンティフィク (1994).
- 2) John H. Clint, “*Surfactant aggregation*”, chap. 1, Chapman and Hall, New York (1992).
- 3) 目黒謙次郎, 「コロイド化学の進歩と実際」, 目黒謙次郎監修, 1 章, 日光ケミカルズ (1987).
- 4) W. Kauzmann, *Adv. Protein Chem.*, **14**, 1 (1959).
- 5) I. M. Klotz, *Science*, **128**, 815 (1958).
- 6) G. Namethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3401 (1962).
- 7) G. Namethy, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1773 (1962).
- 8) H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
- 9) J. M. Corkill, J. F. Goodman, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 996 (1964).
- 10) G. S. Hartley, “*Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts*”, Hermann et Cie, Paris (1936).
- 11) J. W. McBain, “*Colloid Science*”, Heath, Boston (1950).
- 12) E. D. Goddard, C. A. J. Hoeve, G. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 593 (1957).
- 13) M. N. Jones, D. Chapman, “*Micelles, Monolayers, and Biomembranes*”, chap. 3, Wiley-Liss, New York (1995).
- 14) J. C. Berg, “*An Introduction to Interfaces & Colloids: The Bridge to Nanoscience*”, chap. 3, World Scientific Publishing, Singapore (2010).
- 15) 鈴木四朗, 近藤保, 「入門コロイドと界面の科学」, 3 章, 三共出版 (1994).
- 16) 小田良平, 庄野利之, 田伏岩夫編, 「化学増刊 74 クラウンエーテルの化学」, 化学同人 (1978).
- 17) H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
- 18) N. S. Poonia, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1012 (1974).
- 19) S. Katsuta, Y. Kudo, Y. Takeda, *Current Topics in Solution Chemistry*, **2**, 219 (1997).
- 20) 西尾元宏, 「有機化学のための分子間力入門」, p.91, 講談社サイエンティフィク (2000).
- 21) 齋藤勝裕, 「超分子化学の基礎」, p.152, 化学同人 (2001).

- 22) E. Shochori, N. Nae, J. J. Grodzinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2381 (1975).
- 23) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr., *Anal. Chem.*, **52**, 1039 (1980).
- 24) A. J. Smetana, A. I. Popov, *J. Solution Chem.*, **9**, 183 (1980).
- 25) J. D. Lin, A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3773 (1981).
- 26) Y. Takeda, O. Arima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3403 (1985).
- 27) H. Høiland, J. A. Ringeseth, T.S. Brun, *J. Solution Chem.*, **8**, 779 (1979).
- 28) R. M. Izatt, R. E. Terry, D. P. Nelson, Y. Chan, d. j. Eatough, J. S. Bradshaw, L. D. Hansen, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7626 (1976).
- 29) R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7620 (1976).
- 30) J. D. Lamb, J. E. King, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, **53**, 2127 (1981).
- 31) H. Matsumura, K. Furusawa, S. Inokuma, T. Kuwamura, *Chem. Lett.*, 453 (1986).
- 32) S. Wang, Q. Zhang, P. K. Datta, R. E. Gawley, R. M. Leblance, *Langmuir*, **16**, 4607 (2000).
- 33) P. A. Heiney, M. R. Stezer, O. Y. Mindyuk, E. DiMasi, A. R. McGhie, H. Liu, A. B. Smith III, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6206 (1999).
- 34) P. Kele, J. Orbulescu, T. L. Calhoun, R. E. Gawley, R. M. Leblance, *Langmuir*, **18**, 8523 (2002).
- 35) J. Le Moigne, Ph. Gramain, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 565 (1977).
- 36) J. Le Moigne, J. Simon, *J. Phys. Chem.*, **84**, 170 (1980).
- 37) Y. Moroi, E. Pramauro, M. Grätzel, E. Pelizzetti, P. Tundo, *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 341 (1979).
- 38) T. Kuwamura, T. Kawachi, *Yukagaku*, **28**, 195 (1979).
- 39) T. Kuwamura, S. Yoshida, *Nippon Kagaku Kaishi*, 427 (1980).
- 40) S. Inokuma, N. Aoki, E. Kameyama, T. Kuwamura, *Yukagaku*, **29**, 767 (1980).
- 41) S. Inokuma, T. Negishi, E. Kameyama, T. Kumamura, *Nippon Kagaku Kaishi*, 479 (1982).
- 42) M. Okahara, P. -L. Kuo, S. Yamamura, I. Ikeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 586 (1980).
- 43) P. -L. Kuo, I. Ikeda, M. Okahara, *Tenside Detergents*, **19**, 4 (1982).

- 44) P. -L. Kuo, I. Ikeda, M. Okahara, *Tenside Detergents*, **19**, 204 (1982).
- 45) S. Ozeki, T. Ikeda, H. Takahashi, T. Kuwamura, *Langmuir*, **4**, 1070 (1988).
- 46) S. Ozeki, T. Ikeda, H. Takahashi, T. Kuwamura, *Langmuir*, **5**, 222 (1989).
- 47) S. Ozeki, S. Harada, A. Kojima, M. Abe, K. Ogino, H. Takahashi, S. Inokuma, T. Kuwamura, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8213 (1990).
- 48) S. Ozeki, S. Harada, A. Kojima, M. Abe, K. Ogino, H. Takahashi, T. Kuwamura, H. Uchiyama, M. Abe, K. Ogino, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8207 (1990).
- 49) S. Ozeki, K. Tanaka, H. Seki, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5689 (1991).
- 50) S. Ozeki, H. Seki, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10074 (1992).
- 51) S. Ozeki, A. Kojima, S. Harada, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19446 (1996).
- 52) S. Ozeki, *Trends in Physical Chemistry*, **3**, 199 (1992).
- 53) 宮澤隆雄, 信州大学大学院工学系研究科修士論文 (2004).
- 54) 小田良平, 寺村一広, 「界面活性剤の合成と其応用」, 第3部第1章, 槇書店 (1957).
- 55) R. J. Hunter, “*Foundations of Colloid Science*”, vol. I, p.309, Oxford University Press, Oxford (1989).
- 56) D. J. Shaw, 「コロイドと界面の化学」(北原文雄, 青木幸一郎訳), 3版, p.65, 廣川書店 (1983).
- 57) W. D. Harkins, F. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499 (1919).
- 58) J. L. Land, H. T. Oakley, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 526 (1967).
- 59) 池田勝一, 「コロイド化学」, 4章, 裳華房 (1986).
- 60) R. S. Stearn, H. Oppenheimer, E. Simons, W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **15**, 496 (1947)
- 61) S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, **74**, 117 (1970)
- 62) S. J. Rehfeld, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3905 (1971)
- 63) J. J. Jacobs, R. A. Anderson, T. R. Watoson, *J. Pharm. Pharmacol.*, **23**, 148 (1971)
- 64) S. Miyagishi, M. Nishida, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 195 (1980)
- 65) S. Riegelman, N. A. Allwale, M. K. Hrenoff, L. A. Strait, *J. Colloid Sci.*, **13**, 208 (1958)
- 66) K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Isemura, “*Colloidal Surfactants*”, Academic Press, New York (1963)

- 67) 大塚利行, 加納健司, 桑畑進, 「ベーシック電気化学」, 2 章, 化学同人 (2000).
- 68) Y. Takeda, H. Yano, M. Ishibashi, H. Isozumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 72 (1980).
- 69) N. J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5951 (1978)
- 70) S. S. Atik, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5868 (1982)
- 71) D. M. Dishong, C. J. Diamond, M. I. Cinoman, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 586 (1983).
- 72) 渡邊隼人, 東海大学理学部化学科卒業論文 (2010).
- 73) M. Campagna, L. Dei, C. M. C. Gambi, P. L. Nostro, S. Zini, P. Baglioni, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10373 (1997).
- 74) D. M. Small, *Adv. Chem. Ser.*, **84**, 31(1968).
- 75) T. Imae, C. Mori, S. Ikeda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1359 (1982).
- 76) T. Sakai, Y. Kaneko, K. Tsujii, *Langmuir*, **22**, 496 (2006)
- 77) Yasuyuki Takeda, Hisao Yano, Masayuki Ishibashi, Hiroshi Isozumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 72-76 (1980)

謝辞

本研究を進めるにあたり、大変多くの方々に御世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

研究活動全般にわたり格別なる御指導と御高配を賜りました、東海大学理学部化学科 藤尾克彦教授に甚大なる謝意を表します。私が 3 年間で博士論文をまとめることができましたのも、大学院に進学して研究をするという目標を達成し、沢山の経験が出来ましたのも、藤尾先生が研究者としてのやりがいと面白さを常に私に示してくださり、私の成長に辛抱強く付き合ってくださったからです。研究室での経験を糧に、今後も研究者として、一人の人間として、物事に真摯に向き合っていく所存です。

博士課程の 3 年間、お忙しい中御指導頂きました、東海大学理学部化学科 岩岡道夫教授に心から謝意を表します。岩岡先生には、学部時の有機化学の授業を始め、修士課程でも大変お世話になりました。本当にありがとうございました。

東海大学理学部化学科に在籍するにあたり、高校生の頃から御指導頂きました、東海大学理学部化学科 石原良美教授には、研究のみならず、心構えなど、数えきれないほど様々な事を御教授頂きました。大変感謝しております。

また、学会などで貴重な御教示を賜りました、九州大学 名誉教授 前田悠先生、花王株式会社 マテリアルサイエンス研究所 坂井隆也様、地方独立行政法人大阪市立工業研究所 有機材料研究部 界面活性剤研究室 懸橋理枝様を始め、数えきれないほどの方々に支えられて研究をしてまいりました。先生方に心より感謝申し上げます。先生方の御助言により、実験での問題点が改善され、本論文の完成度が高まりました。本当にありがとうございました。

学生生活においては、幸いにも多くの先生方、友人、関係者の方々との出会いに恵まれ、大いなる刺激を受けました。特に現在も親交があります、島弓子さんには沢山支えていただきました。これからも共に切磋琢磨していけるよう、私も精進してまいります。そして藤尾研究室に在籍したこの 5 年間、日々意見交換をしてくださいました、藤尾研究室の皆さんに心から感謝しております。

また、東海大学入学から 9 年間私を応援し支えてくださった大家さん、中学から御世話になっております伊藤敏子先生、田村秀紀先生、S4 ルームのクラスメイト、吹奏楽部の皆さんの、現在も変わらぬ応援、励ましに、深く感謝しております。

最後になりましたが、博士課程に進学する機会を与えてくださり、ありとあらゆる場面で私を温かく見守り続けてくれた家族に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、支えてくださった全ての方へ、ここに重ねて厚く謝意を表し、謝辞といたします。

2015 年 10 月 6 日

東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻 材料・化学コース 鈴木麻希