

解説

界面活性物質油溶液の恒温滴定カロリーメトリー

村上 良, 高田陽一, 荒殿 誠

(受取日: 2003年7月1日, 受理日: 2003年7月27日)

Titration Calorimetry of Oil Solutions of Surface Active Substances

Ryo Murakami, Youichi Takata, and Makoto Aratono

(Received July 1, 2003; Accepted July 27, 2003)

The thermodynamic equations that take account of aggregate formation in the oil solutions were developed to analyze the enthalpy of mixing of an oil soluble substance with solvent oil measured by the isothermal titration calorimetry (ITC). They were applied to the ITC results of the oleyl alcohol-cyclohexane and -benzene mixtures. The enthalpy of aggregate formation of the alcohol molecules was obtained as $-16 \sim -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ and thus the hydrogen-bonded cyclic tetramer was supposed to be a predominant aggregate for the cyclohexane system. On the other hand, the corresponding enthalpy of the benzene systems was -2 kJ mol^{-1} and thus a hand drum-shaped aggregate or normal micelle with small aggregation number and a large quantity of solvation of the OH group was suggested.

1. はじめに

熱測定は系の物性や反応を分子間相互作用の観点から知る上で重要な研究手段の一つである。精密な熱測定と正しい解析が、構造に関する情報をも与えることも少なくない。恒温滴定カロリーメトリー (Isothermal titration calorimetry, 以下 ITC) もナノワットレベルの精密測定が可能となり、生体系や微小試料系などの研究に威力を発揮している。¹⁾ ミセルやベシクルなど溶液中の組織体形成の研究分野でも Olofsson や児玉らの優れた成果が報告されている。²⁻⁵⁾ 我々も界面活性剤の1成分系および混合系水溶液の ITC に関する研究を積み重ねてきた。これらの論文では、水と界面活性剤 (あるいはその水溶液) の混合熱の測定結果と、適用すべき熱力学関係式の導出、さらに導かれた関係式による測定結果の解析とそこから得られる熱力学的情報 - 部分モル溶解エンタルピー、会合体形成エンタルピー、ミセル形成相図の応用など - が、報告されている。それらの主要部

は本誌の解説としてもまとめて報告した。⁶⁾

今回の解説では、両親媒性物質が油に溶解する際の ITC の測定結果、測定結果の解析に使用する熱力学関係式の導出、解析により得られた情報と考察をまとめることにする。両親媒性物質としてオレイルアルコール (*cis*-9-octadecene-1-ol, OLA) を、また油としてシクロヘキサンとベンゼンを用いた。このような両親媒性物質と油を実験系として選んだのは、これらの油/水界面における OLA の吸着膜の相転移現象が、OLA と油の分子間相互作用と深く関連しており、したがって吸着現象を明らかにするためには、熱測定によりその分子間相互作用に関する情報を得る必要があったからである。会合体形成と吸着の熱力学量の関係はここでは割愛するが、会合体と吸着膜が平衡にあるときの溶液中の化学ポテンシャルに関する式、それをとりいれた吸着の熱力学関係式、さらに OLA の油溶液/水界面吸着への適用と結果の考察など、重要な基礎的事項が含まれている。⁷⁾ 興味のある読者は最近の我々の論文を参考にされたい。

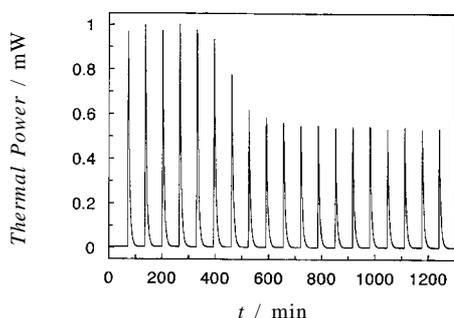


Fig.1 Thermal power vs time curve of C8E5 at 283.15 K.

2. 水溶液系と油溶液系のITC サーモグラムの比較

Fig.1は、4 mlのステンレスセルに純水を約3.2 g入れ、カニューラから非イオン性界面活性剤であるペンタエチレングリコールモノオクチルエーテル (C8E5) 液体を毎回約2.5 μ lずつ注入した際のサーモグラムである。カロリメータは Thermometric 社の Thermal Activity Monitor (TAM2277) である。ペルチェ素子でできたサーモパイルにより0.15 μ Wまで検出されており、実験誤差は約0.5 μ Wである。C8E5と水の混合は発熱である。滴定6滴目までは1滴あたり950 μ W程度でほぼ一定であるが、7滴目で750 μ Wに急激に低下し、さらに8滴目以降は約550 μ W程度で再度ほとんど一定である。7滴目付近がC8E5の臨界ミセル濃度 (CMC) にあたる。この図から予想されるように、純液体C8E5が水に溶解する際のC8E5の部分モルエンタルピー変化 (微分溶解エンタルピー) $\Delta_0^w h_s$ は CMC 前後ではほとんど一定であり、CMC 付近で急激に変化する。この様子はFig.2に示されている。濃度が希薄な領域ではC8E5は単量体として、またCMCよりも十分高い濃度では単量体濃度はほとんど変化せずに加えたC8E5はミセル粒子として分散溶解すると考えると、低濃度領域と高濃度領域の $\Delta_0^w h_s$ の差は、C8E5単位物質質量あたりに換算したミセル形成のエンタルピー変化を与える。⁶⁾

次に油溶性両親媒性物質の油への溶解についてITCの結果を検討する。Fig.3は、4 mlのステンレスセルに約3 mlのシクロヘキサンを入れ、OLAの純液体を毎回約2.5 μ lずつ注入した際のサーモグラムである。Fig.1との大きな違いは、油とOLAの混合は吸熱をとまなうこと、また6~7滴目まではほぼ一定の高さの吸熱ピークを示すが、その後徐々にピークの高さが低くなることである。あとで述べるように、前者は溶媒-溶質間相互作用の項で説明される。後者はある濃度以上では、純液体OLAが油に溶解する際のOLAの部分モルエンタルピー変化 (微分溶解エンタルピー、上記の $\Delta_0^w h_s$ に対応している量) が濃度とともに変化する

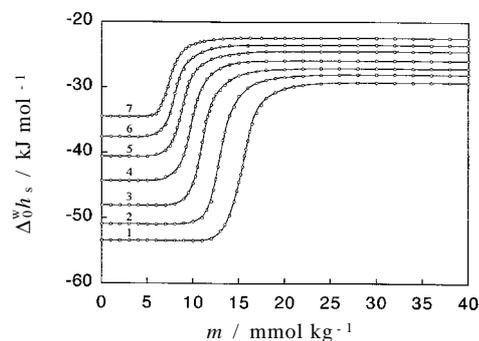


Fig.2 Differential enthalpy of solution of C8E5 vs total molality curves: (1) $T = 283.15$, (2) 288.15, (3) 293.15, (4) 298.15, (5) 303.15, (6) 308.15, (7) 313.15 K.

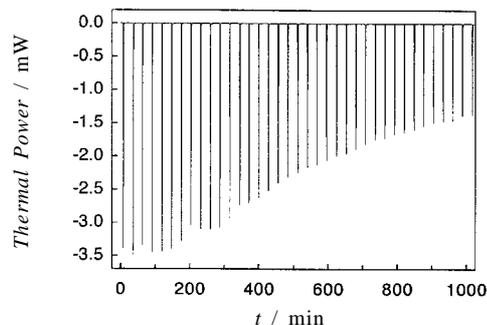


Fig.3 Thermal power vs time curve of cyclohexane system at 298.15 K.

ことを示しており、少なくともミセル形成のように狭い濃度範囲で急激に会合体形成がおこることはなさそうである。したがって、会合体ができているにしても、微分溶解エンタルピーが変化している領域では、ミセル形成のように単量体濃度はほとんど変化せずに加えたOLAが会合体として分散溶解すると考えることはできない。このことからサーモグラムの解析にはミセル形成系と異なる新たな熱力学関係式が必要となる。

3. 熱力学関係式

Fig.1の系では共存相 (空気相) の水相への溶解は、ITCの結果には影響を与えないとして定式化がなされているが、今回は採用する実験系が油/水界面吸着と関連していることもあって、水飽和の油溶液を使っている。このことも考慮した熱力学関係式が必要である。Fig.4にあるように、滴定用のステンレスセルには n_w^* モルの水で飽和されている n_o モルの油が入っており、これは n_w^E モルの過剰な水と共存し

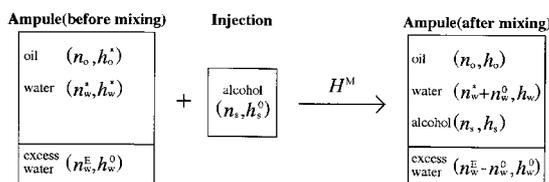


Fig.4 Mixing process of oil and alcohol and definition of the quantities used in the text.

ている。このセルに、 n_s モルの純粋なOLA液体を注入する
としよう。油相での混合や分子間相互作用に焦点をあてる
ために過剰な水相は純水であるとし、またこの混合の過程
で n_w^0 モルの水が過剰な水相から油相に移行したと考える
(これとは逆に、混合過程で水が油相から過剰水相へ移行す
るとしても以下の式で n_w^0 を $-n_w^0$ に変えるだけでよい)。混
合前後のそれぞれの状態の部分モルエンタルピーをFig.4に
あるように定義すると、温度 T および圧力 p 一定下での混
合エンタルピー H^M は

$$H^M = [n_o h_o + n_s h_s + n_w h_w] - [(n_o h_o^* + n_w^* h_w^*) + n_s h_s^0 + n_w^0 h_w^0] \quad (1)$$

である。ここで $n_w = n_w^* + n_w^0$ とおいた。(1)式から油の単位
質量あたりの混合エンタルピー h^M は次式で与えられる

$$h^M = H^M/n_o M_o = M_o^{-1}(h_o - h_o^*) + m_s(h_s - h_s^0) + m_w^*(h_w - h_w^*) + m_w^0(h_w - h_w^0) \quad (2)$$

ここで油のモル質量を M_o 、OLAの重量モル濃度を m_s 、 n_w^*
と n_w^0 に対応する水の重量モル濃度をそれぞれ m_w^* と m_w^0 とし
た。したがって h^M のOLA濃度 m_s への依存性は、油相に関
するGibbs-Duhemの式を利用して、

$$(h^M/m_s) = h_s - h_s^0 + (m_w^0/m_s)_{T,p}(h_w - h_w^0) \quad (3)$$

となる。この式は一般式であり、OLAを滴定することによ
る過剰水相からの水の移行の影響(右辺第2項)が無視で
きるならば、OLAの純液相から油相への溶解に伴う部分モ
ルエンタルピー変化 $h_s - h_s^0$ が求まることを示している。

ところで長鎖アルカノールは油中で会合体を形成する場
合があることが知られている。⁸⁻¹²⁾OLAの油溶液の場合にも
会合体が形成されるならば、その溶存状態の変化をあか
らさまに含む関係式を用いてITCの結果を解析すると、会
合体形成に関する情報が得られることが期待される。そこ
でOLAと油を混合した際に、部分モルエンタルピーが h_a
である会合体が n_a モル形成され、部分モルエンタルピーが
 h_{1s} である単量体が n_{1s} モル存在している状態にあるとす
ると(1)式は

$$H^M = [n_o h_o + n_{1s} h_{1s} + n_a h_a + n_w h_w] - [(n_o h_o^* + n_w^* h_w^*) + n_s h_s^0 + n_w^0 h_w^0] \quad (4)$$

と書くことができる。単量体と会合体の重量モル濃度を m_{1s}
と m_a 、平均会合数を N_a とすると、OLAの質量保存の関係は

$$m_s = m_{1s} + N_a m_a \quad (5)$$

となるので、油単位質量あたりの混合エンタルピーは

$$h^M = H^M/n_o M_o = M_o^{-1}(h_o - h_o^*) + m_{1s}(h_{1s} - h_s^0) + N_a m_a (h_a/N_a - h_s^0) + m_w^*(h_w - h_w^*) + m_w^0(h_w - h_w^0) \quad (6)$$

となる。したがって h^M の濃度依存性は

$$(h^M/m_s) = \Delta_0^A h_s - (\Delta_0^A h_s - \Delta_0^1 h_s)(m_{1s}/m_s) - (h_a m_a/N_a)(N_a/m_s) + (m_w^0/m_s)(h_w - h_w^0) \quad (7)$$

となる。ここで、純粋な液体OLAが油中に単量体として分
散する際の部分モルエンタルピー変化を $\Delta_0^1 h_s$ 、会合体とし
て分散する際のOLAの部分モルエンタルピー変化を $\Delta_0^A h_s$
とした。すなわち

$$\Delta_0^1 h_s = h_{1s} - h_s^0 \quad (8)$$

および

$$\Delta_0^A h_s = h_a/N_a - h_s^0 \quad (9)$$

である。

あとでFig.8で示すように、OLAの混合により移行する
水の量に関連した項(m_w^0/m_s)は無視できるほど小さい
ので、式(3)は

$$(h^M/m_s) = h_s - h_s^0 \quad (10)$$

となり、OLAの微分溶解エンタルピーを与える。一方(7)
式からは

$$(h^M/m_s) = \Delta_0^A h_s - (\Delta_0^A h_s - \Delta_0^1 h_s)(m_{1s}/m_s) - (h_a m_a/N_a)(N_a/m_s) \quad (11)$$

が得られる。したがって(11)式は微分溶解エンタルピーを
単量体および会合体の対応する量で具体的に表現したもの
となっている。Fig.3で示したように、(h^M/m_s)は濃度
とともに変化するので、 m_s 濃度における(h^M/m_s)を
 $\Delta h_s(m_s)$ と書くことにする。

会合体が形成されていない希薄な領域($m_s \rightarrow 0$)では

$$\Delta h_s(m_s \rightarrow 0) = \Delta_0^1 h_s \quad (12)$$

である。会合体が存在していても単量体と溶媒(油)との
相互作用は変化しない、すなわち会合溶液が理想会合溶液

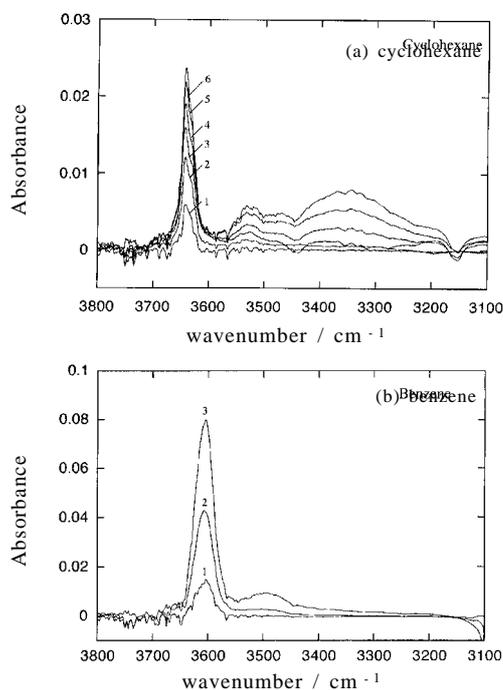


Fig.5 FT-IR Spectra of oleyl alcohol. (a) cyclohexane solution: (1) $m_s = 14.93$, (2) 29.54, (3) 39.88, (4) 50.11, (5) 59.14, (6) 68.97 mmol kg^{-1} , (b) benzene solution: (1) $m_s = 19.92$, (2) 58.38, (3) 119.3 mmol kg^{-1} . m_s is the molality of oleyl alcohol in the cyclohexane or benzene solution.

であるとすると、次式

$$\Delta_1^{\hat{h}} h_s(m_s) = h_a / N_a - h_{1s}^0 \quad (13)$$

で定義される会合体形成のエンタルピーは、(11)式より

$$\Delta_1^{\hat{h}} h_s(m_s) = [\Delta h_s(m_s) - \Delta h_s(m_s = 0) + (h_{am} / N_a) (N_a / m_s)] \div [1 - (m_{1s} / m_s)] \quad (14)$$

で計算される。すなわち平均会合数や単量体濃度のOLA濃度依存性がわかれば、会合体形成のエンタルピーを見積もることができる。

4. 実験結果と考察

FTIR: OLAの油中での会合状況について予め情報を得るために、OLAのOH基準伸縮振動に着目して赤外線吸収測定をおこなった。また会合状況のOLA濃度依存性と(14)式に現れている(m_{1s} / m_s)を見積もるために、幾つかのOLA濃度でFTIRスペクトルを測定した。シクロヘキサン系とベンゼン系の例をFig.5に示してある。シクロヘキサン系では、濃度が高くなると、 3644 cm^{-1} のフリーのOH伸

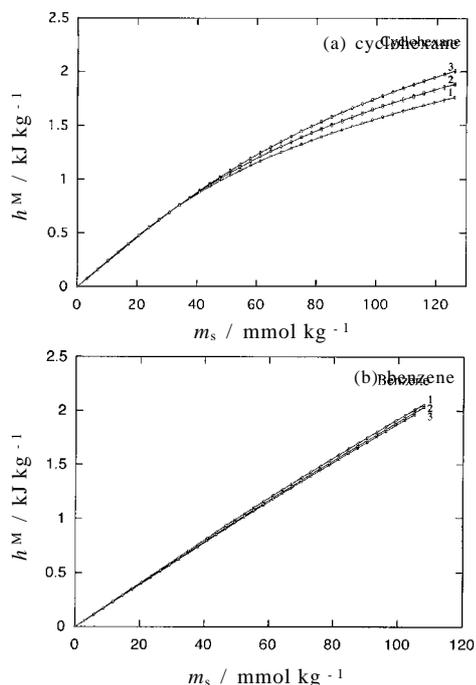


Fig.6 Enthalpy of mixing vs. molality curves of oleyl alcohol (a) cyclohexane system: (1) $T = 288.15$, (2) 293.15, (3) 298.15 K, (b) water-saturated benzene system: (1) $T = 288.15$, (2) 293.15, (3) 298.15 K.

縮振動に由来するものに加えて 3535 および 3340 cm^{-1} 付近の吸収が顕著になってくる。いずれも水素結合による会合体のものと考えられており、前者は2量体や鎖状会合体、後者は環状4量体とされている。一方ベンゼン系では、フリーのOH伸縮振動に由来する吸収は 3644 cm^{-1} から約 40 cm^{-1} 程度低波数側へシフトしている。これは溶質間の相互作用ではなく、OH基とベンゼン分子の引力的相互作用であると思われる。また 120 mmol kg^{-1} 程度の高濃度でも環状会合体に由来する吸収は見られず、2量体や鎖状会合体由来の吸収がわずかに認められる程度である。したがってシクロヘキサン系とベンゼン系ではアルコールの溶存状態は大きく異なることがわかる。ITCの結果からはさらにもどのような情報が得られるのだろうか。

ITC: OLAの純液体とシクロヘキサンとの系のITCサーモグラムはFig.3に示した。ベンゼン系のサーモグラムの基本形もFig.3と大きくは変わらない。一滴あたりの混合エンタルピーは対応するピークの面積から計算され、また与えられたOLA物質質量 n_s での混合エンタルピー H^M は、第1ピークから対応するピークまでの面積の積分値で与えられる。このようにして濃度の関数として得られた量 H^M を溶媒の単

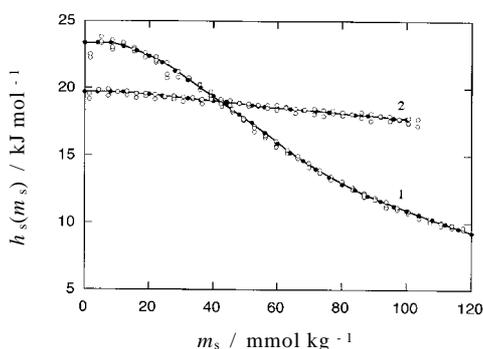


Fig.7 Comparison between values of $\delta h^M/\delta m_s$ and h^M/m_s at 298.15 K: (1) cyclohexane system, (2) water-saturated benzene system: (○) $\delta h^M/\delta m_s$, (□) h^M/m_s .

位質量あたりに換算した量 h^M をもとめ、これを濃度 m_s に対してプロットするとFig.6が得られる。両系ともに吸熱であり曲線の基本的な形は変わらない。しかしながら、シクロヘキサン系では曲線が明確に上に凸でありしかも温度依存性が明瞭であるのに対して、ベンゼン系では直線に近くまた温度依存性もほとんどないように見える。これらの二つの系の定性的な挙動の違いを、部分モルエンタルピー変化を計算して定量的に議論することにしよう。

純OLA液体の油への溶解にともなう部分モルエンタルピー変化(微分溶解エンタルピー)は(3)式をFig.6の曲線に適用して計算される。298.15 Kにおいて(3)式の右辺第二項は無視できる量であるとして計算された値をFig.7にプロットした。今回の実験のように決まった量の溶媒に単一成分を滴定する場合で、しかも滴定あたりの濃度増加 δm_s が非常に小さい場合には、一ピークあたりのピーク面積 δh^M との比 $\delta h^M/\delta m_s$ が h^M/m_s と近似的に等しいと見なすことができる。⁶⁾ Fig.7にはこのようにして計算されたものが印でプロットされている。 $\pm 0.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ の誤差範囲内で両者は非常に良い一致を示している。しかしながらここでは、滴定液として溶液を扱うことも視野にいれて、一般性を損なわないように h^M/m_s を微分溶解エンタルピーであるとして計算を進めることにする。

幾つかの温度における与えられた溶液濃度における微分溶解エンタルピー $\Delta h_s(m_s)$ をFig.8に示した。両系ともに無限希釈での値 $\Delta h_s(m_s = 0)$ は正であり、溶媒-溶質分子間相互作用は溶媒-溶媒、溶質-溶質間相互作用よりも弱いことがわかる。ベンゼン系の $\Delta h_s(m_s = 0)$ がシクロヘキサンのものよりも 4 kJ mol^{-1} 程度小さいことがわかる。これはFTIRスペクトルにおいて、単量体のOH基の吸収極大がOH基とベンゼン分子との相互作用により約 40 cm^{-1} 程度

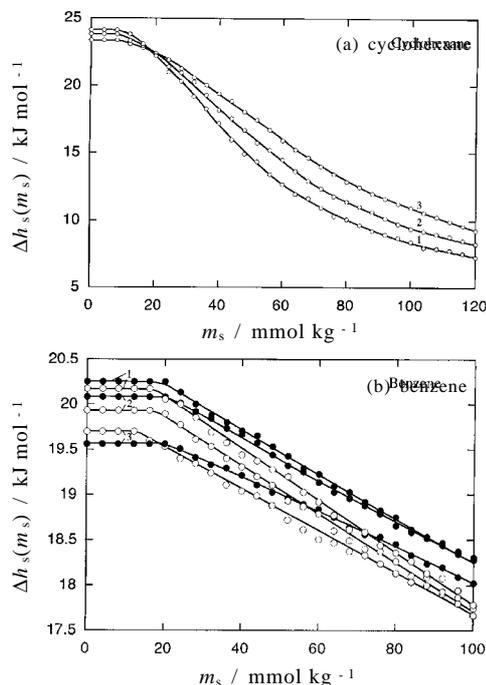


Fig.8 Partial molar enthalpy change of oleyl alcohol vs. molality curves. (a) cyclohexane system: (1) $T = 288.15$, (2) 293.15 , (3) 298.15 K, (b) benzene system: (○) water-saturated benzene, (□) dry benzene: (1) $T = 288.15$, (2) 293.15 , (3) 298.15 K.

低波数側へシフトしていることと対応している。また両系ともに低濃度での $\Delta h_s(m_s)$ は濃度によらずほぼ一定(理想希薄溶液)であるが、 $10 \sim 20 \text{ mmol kg}^{-1}$ を越えた付近から低下がみられる。

FTIRの結果をみると、シクロヘキサン系の高濃度では会合体ができていることは確かである。したがって会合体形成を考慮した解析式(14)を利用すると、会合体形成のエンタルピーを評価できる。但しこのためには、平均会合数や単量体濃度の全濃度依存性、すなわち N_a/m_s と m_{1s}/m_s を知らなければならない。会合数そのものが $2 \sim 4$ 量体程度であるので前者は無視できるとして、後者は無視できそうにない。これはミセルのような比較的大きな会合体を形成する場合-すなわち相分離的に会合体が形成される場合-とちがって、 Δh_s が広い濃度領域で緩やかに変化することからわかる。そこで、FTIRスペクトルを利用して m_{1s}/m_s を次のようにして近似的に求めることとした。フリーのOH基の吸収極大 3644 cm^{-1} における吸収極大値を A_{3644} とおくと低濃度では m_s の増加に伴って直線的に増加する。すなわち $A_{3644} = \alpha m_s$ である。しかしながら、高濃度においてはこ

Table 1 Enthalpy of aggregate formation.

T/K	$\Delta \hat{h}_s(m_s = 100) / \text{kJ mol}^{-1}$		
	cyclohexane	sat. benzene	dry benzene
288.15	-20.66 ± 0.51	-2.39 ± 0.40	-1.95 ± 0.34
293.15	-18.95 ± 0.50	-2.27 ± 0.48	-1.80 ± 0.36
298.15	-16.34 ± 0.53	-1.95 ± 0.36	-1.53 ± 0.38

の直線から ΔA_{3644} だけ低い強度を与える。この低分 ΔA_{3644} は会合体中のOLA分子の数に比例すると考えると、単量体濃度 m_{1s} は次式で計算される

$$\Delta A_{3644}/\alpha m_s = (m_s - m_{1s})/m_s \quad (15)$$

したがって会合体形成のエンタルピー計算に必要な m_{1s}/m_s は

$$m_{1s}/m_s = 1 - (1/\alpha)(\Delta A_{3644}/m_s) \quad (16)$$

により見積もることができる。たとえば 100 mmol kg^{-1} において $m_{1s}/m_s = 0.22 \sim 0.26$ 程度である。

このようにして計算されたシクロヘキサン系の会合体形成のエンタルピー ($m_s = 100 \text{ mmol kg}^{-1}$) の値が **Table 1** に纏められている。 $\Delta \hat{h}_s$ は $-16 \sim -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度の大きさである。通常水素結合エネルギーは $-10 \sim -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度とされているので、得られた結果はFTIRスペクトルの結果とも一致している。これは、ここで示した熱力学関係式とそのITCへの適用が適切であることを示している。

さてベンゼン系のITC結果の解析を行う。ベンゼン系に関してはシクロヘキサン系のように m_{1s}/m_s を計算することができない。これは 3644 cm^{-1} 付近での吸収バンドはOLA単量体からの寄与だけでなく会合体からの寄与も含んでいると考えられるからである。しかしながら、 $\Delta h_s(m_s) - \Delta h_s(m_s = 0)$ の値そのものがシクロヘキサン系の $15 \sim 20\%$ 程度であるので、 m_{1s}/m_s の補正の寄与がある程度影響するにしても、 $\Delta \hat{h}_s$ の値に大きな影響は与えないと考えられる。計算された値は表に示されている。 $m_s = 100 \text{ mmol kg}^{-1}$ の高い濃度でも僅かに 2 kJ mol^{-1} 程度しかエンタルピーは低下しない。したがって水素結合が関与した会合体形成ではないと結論してよいと思われる。

ではベンゼン中ではどのような会合状況にあるのだろうか。この実験系では水飽和の条件でITCが行われており、水のベンゼンへの溶解性を考慮すれば、まず逆ミセル様会合体形成が候補に上がる。この考えが正しいかどうかを調べるには、少なくともシクロヘキサン系程度に水含量の少ない条件でのITCが必要である。そこでカールフィッシャー法による水分定量も利用して、水の影響を調べることにした。

Fig.8 にはOLAが存在しない状態での水含量が 110 ppm 程度のベンゼンを油としたITCの結果 () も示して

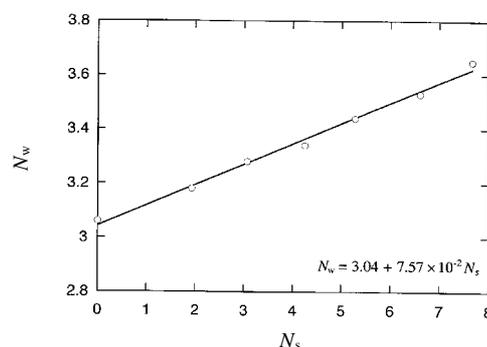


Fig.9 N_w vs. N_s curve in water-saturated benzene solution of oleyl alcohol; $N_s = 8$ corresponds to $m_s = 102.4 \text{ mmol kg}^{-1}$.

ある。OLAが存在しない状態での水飽和ベンゼンの水含量が 700 ppm 程度、またシクロヘキサンのそれが 80 ppm 程度であることから判断して、 110 ppm はほぼドライなベンゼンと見なしてよい数値だと思われる。 Δh_s の値とその濃度依存性は、水飽和の場合とあまり変わらない。また $m_s = 100 \text{ mmol kg}^{-1}$ における会合体形成のエンタルピーも、 **Table 1** に示されているように、水飽和ベンゼン系より僅かに発熱量が小さいがほとんど変わらないと言える。このようなことから、油中の水分子の存在がOLA分子の会合体形成に影響を与えているとは考えがたい。したがって、たとえ水飽和ベンゼン中でも逆ミセル形成は起こっていないと考えられる。さらに水分含量の観点から会合体形成を検討するために、OLA濃度の関数として水飽和ベンゼン中の水分量を測定した。ベンゼン分子千個に対する水分子およびOLA分子の数をそれぞれ N_w および N_s として、実験結果を N_w vs N_s の形で **Fig.9** に示した。横軸の $N_s = 8$ が大体 $m_s = 100 \text{ mmol kg}^{-1}$ に対応している。ここで気付く大事な点は、 N_w は N_s とともに直線的に変化し、会合体形成がおきていると思われる濃度 $N_s > 4.7$ でも直線関係を維持したままであることである。さらに N_w/N_s は約 0.076 であり、ベンゼン溶液で逆ミセルが形成されるに足らず、小さすぎる。

以上のような結果から、逆ミセル状ミセル形成の可能性はほぼないといえる。FTIRのスペクトルから判断すると、OH基は高濃度でもベンゼン分子との相互作用を保っている状態である。また油/水界面吸着の結果の解析からは、溶液中の非理想性がすべて会合体形成に起因するとの仮定をすれば、会合数として $10 \sim 20$ 程度が得られる。疎水基に2重結合をもつことも考慮すると、 $\pi - \pi$ 相互作用を含む疎水基間相互作用、ベンゼンと疎水基の相互作用、さらに親水基とベンゼンとの相互作用も可能な形の会合体が形成されると考えるのが自然である。現在のところ構造について

の直接的な情報は得ていないが、2重結合がスタッキングした部分を含む疎水基集団を胴体部としヒドロキシル基を太鼓面とした鼓状会合体や、親水基部を外にしてその周囲にはたつぷりと溶媒を含んだルーズな（ノーマル）ミセルなどが考えられる。

5. まとめ

オレイルアルコール (*cis*-9- octadecene-1-ol, OLA) がシクロヘキサンあるいはベンゼンに溶解する際のITCの測定結果、測定結果から微分溶解エンタルピーや会合体形成エンタルピーを計算する熱力学関係式の導出、さらに解析により得られた情報とそれらに関する考察を纏めた。シクロヘキサン系では会合体形成エンタルピーが -16 ~ -20 kJ mol⁻¹ 程度であった。これは、水素結合形成と同じ程度の大きさであり、FTIRの結果とも併せると、2量体、鎖状会合体、環状4量体が形成されていること、さらに、高い溶質濃度では環状4量体形成が支配的であることなどが明らかとなった。一方ベンゼン系では、会合体形成エンタルピーは -2 kJ mol⁻¹ 程度であり、水素結合による会合体形成ではないことが示唆された。FTIR さらに界面張力測定結果からの情報を併せ検討すると、2重結合がスタッキングした部分を含む疎水基を胴体部としヒドロキシル基を太鼓面とした鼓状会合体や、親水基部を外にしてその周囲にはたつぷりと溶媒を含んだルーズな（ノーマル）ミセルの可能性があることが示唆された。

文 献

- 1) 特集 滴定カロリーメトリー, 熱測定 **28** (2001).
- 2) G. Olofsson, *Netsu Sokutei* **19**, 76 (1992).
- 3) B. Andersson and G. Olofsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **84**, 4087 (1988).
- 4) K. Weckström, K. Hann, and J. B. Rossenholm, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **90**, 733 (1994).
- 5) *Netsu Sokutei* **28**, 129 (2001).
- 6) A. Ohta, N. Ikeda, and M. Aratono, *Netsu Sokutei* **28**, 144 (2001).
- 7) R. Murakami, Y. Takata, A. Ohta, T. Takiue, and M. Aratono, *J. Colloid Interface Sci.* in press.
- 8) M. Costas and D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **81**, 635 (1985).
- 9) R. Aveyard, B. J. Briscoe, and J. Chapman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **69**, 1772 (1973).
- 10) M. Iwahashi, N. Hachiya, Y. Ozaki, H. Mutazawa, Y. Liu, M. A. Czarnecki, T. Hirouchi, and M. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **99**, 4155 (1995).
- 11) G. M. Forland, F. O. Libnau, O. M. Kvalheim,

and H. Hoiland, *Applied Spectroscopy* **50**, 1264 (1996).

- 12) G. M. Forland, F. O. Libnau, O. M. Kvalheim, H. Hoiland, and A. Chazy, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6960 (1997).

要 旨

恒温滴定カロリーメトリーにより測定された油溶性物質と油の混合エンタルピーを解析するために、溶液中での会合体形成を考慮した熱力学関係式を導出した。これらの式をオレイルアルコール-シクロヘキサンおよびベンゼン混合系に適用した。シクロヘキサン系では会合体形成のエンタルピーは -16 ~ -20 kJ mol⁻¹ であり、水素結合による環状4量体形成が主であることを明らかにした。一方ベンゼン系では、対応するエンタルピーは -2 kJ mol⁻¹ 程度であり、鼓型会合体あるいはOH基が十分に溶媒和した会合体の小さいミセル状会合体であることが示唆された。

村上 良 Ryo Murakami
九州大学大学院理学府博士後期課程,
Dept. Chemistry and Physics of
Condensed Matter, Graduate School of
Sciences, Kyushu Univ., TEL. 092-642-
2580, FAX. 092-642-2607, e-mail:
ryo1scc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ：界面活性剤の吸着と溶液物
性

高田陽一 Youichi Takata
九州大学大学院理学府博士後期課程,
Dept. Chemistry and Physics of
Condensed Matter, Graduate School of
Sciences, Kyushu Univ., TEL. 092-642-
2580, FAX. 092-642-2607, e-mail: y-
taksec@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ：2相系および3相系界面で
の状態転移に関する研究

荒殿 誠 Makoto Aratono
九州大学大学院理学府化学部門教授,
Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences,
Kyushu Univ., TEL. 092-642-2577,
FAX. 092-642-2607, e-mail: m.arascc@
mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ：流体系界面が関与する現象
の物理化学