


 解説

熱力学的測定法による非イオン性界面活性剤ミセル内部の構造の推定

神崎 亮, 梅林泰宏, 石黒慎一

(受取日：2007年11月15日, 受理日：2007年12月13日)

Estimation of Intra-micellar Structure of Non-ionic Surfactant Micelles by Thermodynamic Measurements

Ryo Kanzaki, Yasuhiro Umebayashi, and Shin-ichi Ishiguro

(Received November 15, 2007; Accepted December 13, 2007)

Interaction of 1,10-phenanthroline (phen) and metal (II) thiocyanato complexes with nonionic micelles of poly (ethylene oxide) (PEO) type surfactant, Triton X, with varying its chain length has been investigated by potentiometric, spectrophotometric, and calorimetric titration at 298 K. Data are well explained in terms of the association model in which the species accommodated in Triton X micelles are expressed as an adduct with a surfactant molecule, as well as the phase distribution model in which the micelles provide microscopic non-aqueous phase. The distribution constant, transfer enthalpy and entropy from aqueous to micellar phase significantly depend on the PEO chain length of the surfactant. This suggests the intramicellar heterogeneous structure consists of PEO and hydrophobic region of the surfactant. The intrinsic thermodynamic parameters of transfer and/or the complex formation in each region have been determined. These values indicate the hydrogen-bonding network weakly remains in PEO phase of the micelles while the core phase resembles non-aqueous solvent.

Keywords: Non-ionic micelles; Calorimetric titration; Distribution constant; Inter-solvent transfer

1. はじめに

洗剤が泡立つのはなぜか? という質問に, 汚れを落とすことと泡との関連性を即座に言及できる人は必ずしも多くはないのではないだろうか。洗剤の主成分は, 一つの分子中に親水部と疎水部を併せ持つ両親媒性の化合物である。両親媒性分子を水に溶かすと, 空気との界面に集合して疎水基を空気側に向けて整列し, 界面 (生成) の自由エネルギーを低下する。そのため両親媒性分子は界面活性剤とも呼

ばれる。界面活性作用によって水溶液の界面が生成しやすくなるため, 泡が生成しやすく, かつ消失しにくくなる。一方, 水溶液中の両親媒性分子は, 臨界ミセル濃度 (*cmc*) と呼ばれるある濃度以上において疎水基どうしが集合し, 親水基を外側に向けた分子集合体, いわゆるミセルを形成する。ミセルの内部には, 両親媒性分子の疎水基からなる領域が生成する。水溶液中の疎水的な分子は, ミセル内部へ取り込まれて安定化され, 見かけの溶解度が上昇する。この現象を可溶化と呼ぶ。¹⁾ かくして, 食器や衣類に付着し

た油性の汚れは、水洗いで落ちないが、界面活性剤水溶液（すなわち洗剤を溶かした水）に溶解し、除去される。洗剤が一般的に泡立つのはこのような理由による。

界面活性作用を示す物質は古くから知られており、洗剤として用いられてきた。最古の記録は紀元前3000年とも言われている。現代では、洗剤としてのみならず、分散剤や乳化剤、懸濁剤などとして工業的にも応用されている。一方、ミセル形成そのものは学術的にも注目されてきた。我々に近い分析化学の分野で言えば、ミセル溶液を分離・濃縮媒体として用いることで、ミセルに対する親和性という新しい分離軸を導入するという応用例が代表的である。^{2,5)} また、ミセル内部の疎水領域は、単に分離場としてでなく、水溶液中における新たな反応場としても興味深い。しかしながら、ミセル内部を溶媒として捉え、可溶化された物質とどのように相互作用し、その化学反応・化学平衡に影響を与えるのかについて明らかにした例はあまりない。そこで我々は溶液化学的知見や手法を用い、ミセル相が溶媒としてどのような性質をもつのか明らかにすることを試みた。

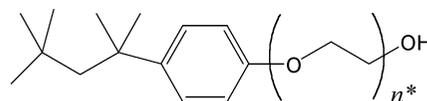
ミセル研究において、応用研究はともかく、基礎研究は近年下火になってきたと言わざるを得ない。それは、水溶液中における可溶化メカニズムがある程度明らかになって、ミセル研究が成熟したためとも言える。我々の研究も、ミセル溶液中における化学反応やミセル内部の構造や環境に対して熱力学的な手法を用いてアプローチした点で、この分野で少なくない貢献が出来たと考えており、今回の記事でこれらをまとめて紹介したい。ただしその分、年代的には少し古い情報になってしまっていることはご容赦頂きたい。

2. 非イオン性ミセルへの分配熱力学^{6,7)}

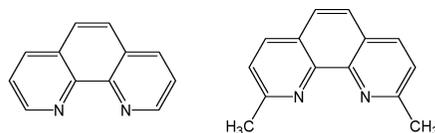
2.1 会合モデル

我々は、Triton Xと呼ばれる一連の界面活性剤に着目した。^{8,9)} Triton XはScheme 1に示すように疎水基にイソオクチルフェニル、親水基にポリエチレンオキシド(PEO)を持つ非イオン性の界面活性剤である。イオン性の界面活性剤と異なり、長鎖のエチレンオキシドからなる親水基は疎水基よりも大きい体積を占めている。PEOの平均重合度が9.5であるものをTriton X-100と呼ぶ。Triton X-100は水溶液中で直径が8.6 nmのほぼ球状、あるいは楕円球形のミセルを形成し、その内部は疎水基からなるコア相を厚さ1.7 nmのPEO相が覆っているとされている。¹⁰⁾ PEO相はマントル相と呼ばれる場合もある。

一方、相互作用を調べる物質として、1,10-フェナントロリン(phen)^{11,12)}に注目した。この分子はScheme 1に示すように2個の窒素原子を配位サイトとして持つ典型的な



Triton X-100 ($n^*=9.5$), X-305 ($n^*=30$), X-405 ($n^*=40$)



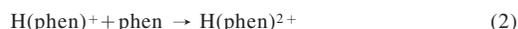
1,10-phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline

Scheme 1 Molecular structure of Triton X series surfactants, 1,10-phenanthroline (phen), and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (dmphen).

中性キレート配位子である。特に2価の鉄イオンに配位して赤色を呈するため、鋭敏で選択性の高い鉄(II)の指示薬として使われている。phenは三つの芳香環により疎水性を示すが、窒素原子が水合することができ、特にプロトン化して陽イオンになると、水への溶解度が増す。その酸解離平衡は以下の通りである。



一部のphenは、2分子で1個の H^+ （または H_3O^+ ）を共有するような化学種を生成する。



この化学種では、疎水性相互作用によりphenが積み重なっていると考えられている。¹²⁾ 水溶液中、およびTriton X-100溶液中における $\text{H}(\text{phen})^+$ および $\text{H}(\text{phen})_2^+$ の生成定数（各々 $K_1 = [\text{H}(\text{phen})^+]/[\text{H}^+] \cdot [\text{phen}]$, $K_2 = [\text{H}(\text{phen})_2^+]/[\text{H}(\text{phen})^+] \cdot [\text{phen}]$ ）をTable 1に示す。Case Aでは $\text{H}(\text{phen})^+$ の生成のみを、Case Bは $\text{H}(\text{phen})_2^+$ の生成までを仮定し、各々の平衡定数、および実測値との偏差の目安であるR因子を示す。Triton X-100濃度の増加に伴い、 $\log K_1$ が減少していること、およびCase Aにおける $\log K_1$ の標準偏差とRが減少していることがわかる。これらの現象は、中性のphenがミセルへ取り込まれると仮定するとうまく説明することができる。すなわち、水溶液中における酸解離平衡系から中性のphenが除かれるため式(1)の平衡は見かけ上左へシフトし、平衡定数($\log K_1$)は小さくなった。また $\text{H}(\text{phen})_2^+$ の生成が抑制されるため、平衡(1)のみでphenのプロトン化平衡を再現するようになった。

このことを定量的に表現するため、phenとミセルとの相互作用を、界面活性剤分子との会合モデルで表す。いま、ミセルを形成している界面活性剤分子をSと置くと、phenがミセルに取り込まれる反応は、

Table 1 Apparent protonation constant of 1,10-phenanthroline (phen) in Triton X-100 solution.

$C_S / \text{mol dm}^{-3}$ ^a	Case A		Case B			N^c
	$\log K_{1,\text{app}}$	R^b	$\log K_{1,\text{app}}$	$\log K_{2,\text{app}}$	R^b	
0	4.93 (2) ^d	3.54	4.959 (4)	1.79 (3)	0.65	85
0.01	4.77 (2)	4.87	4.783 (3)	1.59 (3)	1.01	146
0.025	4.71 (2)	3.52	4.720 (3)	1.46 (3)	0.79	103
0.05	4.59 (1)	2.82	4.595 (7)	1.4 (1)	1.49	119
0.075	4.444 (6)	1.85	4.446 (5)	0.9 (1)	1.40	133
0.1	4.357 (5)	1.65	4.356 (5)	0.8 (3)	1.53	175

^a The concentration of Triton X-100, ^b Hamilton R factor (%), ^c the number of data points,

^d values in parentheses refer to three standard deviations (3σ) of the last digit.



と書ける。この平衡定数 K_M は $K_M = [S \cdot \text{phen}] / [S] \cdot [\text{phen}]$ で表されるが、界面活性剤濃度はphenより大過剰であるため $[S]$ の代わりに $C_S - cmc$ を用い、 $K_M = [S \cdot \text{phen}] / (C_S - cmc)[\text{phen}]$ とおく。 C_S は界面活性剤の全濃度である。この平衡を考慮すると、反応(1)の平衡定数の見かけの値 $K_{1,\text{app}}$ は以下のように書き換えられる。

$$K_{1,\text{app}} = \frac{[\text{H(phen)}^+]}{[\text{H}^+][\text{phen}] + [S \cdot \text{phen}]} \quad (4)$$

$$K_{1,\text{w}}/K_{1,\text{app}} = 1 + K_M (C_S - cmc) \quad (5)$$

$K_{1,\text{w}}$ は水溶液中における式(1)の平衡定数である。式(5)の左辺をプロットしたものをFig.1に示す。Triton X-100の cmc は C_S に比べて十分に小さい ($cmc = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)¹⁰⁾ので、実際には C_S に対してプロットしている。式(5)の示すとおり、切片が1の直線になっているのが分かる。この傾きから K_M が得られ、ミセル水溶液中におけるphenの分配率を知ることができる。得られた K_M 値はTable 2に示している。この値から、例えば0.01 mol dm⁻³の中性Triton X-100溶液中において約1/4、0.1 mol dm⁻³では約3/4のphenがミセル中に取り込まれていると見積もることができる。Fig.1には2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン(dmphen)¹³⁾のプロットも示してある。dmphenは2個のメチル基によって疎水性が増し、phenよりもミセルに取り込まれやすくなることが予想される。実際、 K_M の値は約4倍大きく、親和性の差を定量的に評価することができた。

Triton X-100によるミセルの会合数は140程度だとされている。¹⁰⁾ 実際には、これだけの数の界面活性剤分子が凝集してミセルとして存在し、phenと相互作用している。しかしながら、ここでは、ミセル粒子ではなく界面活性剤分子との会合を仮定することによって実験結果を再現できた

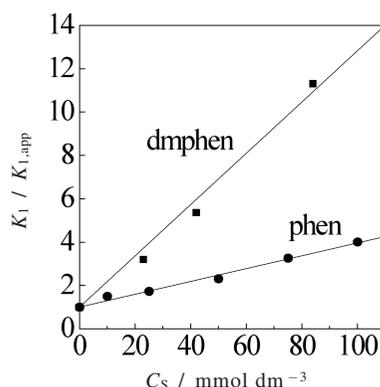


Fig.1 $K_1/K_{1,\text{app}}$ of 1,10-phenanthroline (closed circle) and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (closed square) plotted against C_S , the total concentration of Triton X-100.

Table 2 List of K_M and thermodynamic parameters of transfer of 1,10-phenanthroline from aqueous to micellar phase.

	Triton X-100	Triton X-305	Triton X-405
n^*	9.5	30	40
$\log K_M$	1.53 (1) ^a	1.81 (1)	1.89 (1)
$\Delta_t H_M^\circ$	-3.6 (4) ^a	-2.8 (3)	-3 (1)
$\Delta_t S_M^\circ$	17	25	27

^a values in parentheses refer to three standard deviations (3σ) of the last digit.

ことに注目されたい。 K_M の物理化学的な意義付けは後述するとして、ミセルの会合数が未知でもphenの分布を決定することができることは重要である。

2.2 分配モデル

phen の可溶化がミセルを形成する界面活性剤分子との相互作用で記述できるということは、phen がミセルに取り込まれる反応のギブスエネルギー変化が既に取り込まれた phen の数に依存しないことを示す。すなわち、ミセルが非水溶媒相を形成していることを考えると、phen とミセルの相互作用は実際には相間の分配であることが示唆される。そこで、phen の水相からミセル相への分配平衡定数 D_M を、水相中およびミセル相中における実質濃度を $[\text{phen}]_{\text{aq}}$ 、 $[\text{phen}]_M$ として

$$D_M = [\text{phen}]_M / [\text{phen}]_{\text{aq}} \quad (6)$$

と表す。また、ミセルを形成している Triton X-100 のモル体積を v_S° 、系の全体積を V_T とすると、ミセル相の体積 $V_M = C_S V_T v_S^\circ$ である。ここで phen の見かけのプロトン化平衡定数 $K_{1,\text{app}}$ について考えると、式(5)と同様、中性の phen 分子は水相中とミセル相中の和として表されるので、

$$K_{1,\text{app}} = \frac{[\text{H}(\text{phen})^+]_{\text{aq}}}{\frac{V_{\text{aq}}[\text{H}^+]}{V_T} \cdot \frac{V_{\text{aq}}[\text{phen}]_{\text{aq}} + V_M[\text{phen}]_M}{V_T}} \quad (7)$$

$$K_{1,w}/K_{1,\text{app}} = V_{\text{aq}}/V_T + C_S v_S^\circ D_M \quad (8)$$

と書き直される。 V_{aq} 、 $[\text{H}(\text{phen})^+]_{\text{aq}}$ は水相の体積および $\text{H}(\text{phen})^+$ 濃度である。 $V_M \ll V_T$ より $V_{\text{aq}}/V_T = (1 - V_M)/V_T = 1$ と近似すると、Fig.1 と同様のプロットが得られ、傾きが $v_S^\circ D_M$ に相当する。Triton X-100 のモル体積 $v_S^\circ = 553.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ¹⁴⁾ から、phen の分配定数 D_M は 53.5 と得ることができた。ミセル中で phen は水溶液中に比べ 50 倍以上濃縮されていることになる。phen と dmphen における親和性の比は本質的には K_M の比と同じであり、dmphen の分配定数は 213 であった。分配定数は相間のギブスエネルギー差に関係するため、2 相系における溶媒間移行ギブスエネルギーと直接比較が可能である。

2.3 分配熱

Fig.2 に滴定カロリメトリーによるミセル水溶液中における phen のプロトン化反応熱測定のプロットを示す。図は、中性の phen の Triton X-100 水溶液に、等濃度の Triton X-100 を含む塩酸水溶液を滴下し、式(9)

$$\Delta H_{\text{app}}^\circ = -q / C_{\text{HCl}} v_{\text{add}} \quad (9)$$

によって得られた見かけのプロトン化エンタルピー $\Delta H_{\text{app}}^\circ$ をプロットしたものである。 C_{HCl} 、 v_{add} 、および q は各々加えた塩酸の濃度、体積、およびそのときの反応熱である。Triton X-100 濃度増加に伴い、見かけのプロトン化エン

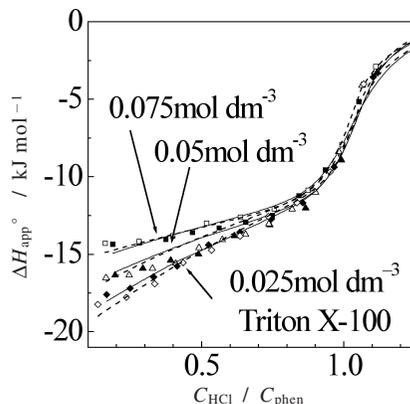


Fig.2 Calorimetric titration curve for 1,10-phenanthroline in aqueous Triton X-100 solutions of 0.025 ~ 0.075 mol dm⁻³.

ルピーが減少していることが分かる。中性溶液中で phen は一部がミセルに取り込まれており、プロトン化に伴って水相中に引き出されることを考えると、phen の水相中からミセル相への移行エンタルピーは負である、すなわちミセルへは発熱的に取り込まれることを示している。実際、会合モデルによって解析すると、式(3)の反応エンタルピーは -3.6 kJ mol^{-1} であった。相間移行エンタルピー ΔH_M° 、すなわち phen 1 モル当たりの移行エンタルピーもこれと同じ値であると考えられる。また、相間移行エントロピーを、

$$\Delta S_M^\circ = R \ln D_M + \Delta H_M^\circ / T \quad (10)$$

によって見積もると、 $\Delta S_M^\circ = 20.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。会合反応によって phen がミセル中に濃縮されるにもかかわらず正のエントロピー変化を示すのは、phen 近傍で疎水水和殻¹⁵⁾を形成しているエントロピー的に不利な水分子が解放されるためである。また、dmphen においては $\Delta H_M^\circ = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_M^\circ = 20.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、ミセルとの親和性の差は相間移行エンタルピーの差に帰属された。

3. 非イオン性ミセルの内部構造^{7,16)}

3.1 ミセル内部における分配

Triton X シリーズは、親水基である PEO 鎖長の異なるものが市販されている。一連の Triton X ミセルは疎水基が同じなので、PEO 鎖長が長くなるに伴い、コア相はそのまま PEO 相の体積のみが増加すると思われる。密度測定によって決定した水溶液中における (ミセルを形成している) 界面活性剤のモル体積を Fig.3 に示す。¹⁴⁾ モル体積が PEO 鎖長と比例していることから、PEO 鎖長 $n^* = 0$ に外挿した切片が Triton X ミセルの疎水基のモル体積を示すであ

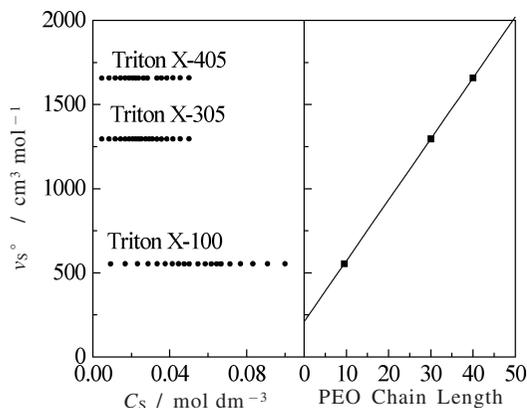


Fig.3 Apparent molar volume of Triton X-100, X-305, and X-405 in an aqueous solution containing 0.4 mol dm⁻³ NaClO₄ as an ionic medium at 298 K.

ろう。そこで界面活性剤のモル体積 v_s° を,

$$v_s^\circ = n^* v_{EO}^\circ + v_{OP}^\circ \quad (11)$$

と表すと、 $v_{EO}^\circ = 0.036 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $v_{OP}^\circ = 0.21 \text{ mol dm}^{-3}$ であった。各々PEO 1 単位当たり、および疎水基であるイソオクチルフェニル基のモル体積に相当する。PEO相、および疎水コア相に分配されたphenの実質的な濃度を各々 $[\text{phen}]_{\text{PEO}}$ 、 $[\text{phen}]_{\text{core}}$ とすると、水から各々の相への分配定数 D_{PEO} 、 D_{core} が、

$$D_{\text{PEO}} = [\text{phen}]_{\text{PEO}} / [\text{phen}]_{\text{aq}} \quad (12)$$

$$D_{\text{core}} = [\text{phen}]_{\text{core}} / [\text{phen}]_{\text{aq}} \quad (13)$$

と定義される (つまり、前節で求めた D_M は見かけの値であった)。式(12)および式(13)によると、 K_M は、

$$K_M = v_{OP}^\circ D_{\text{core}} + n^* v_{EO}^\circ D_{\text{PEO}} \quad (14)$$

と表せる。そこで、PEO鎖長 n^* の異なるTriton Xシリーズ界面活性剤中において、会合モデルによって K_M を決定した。得られた値はTable 2に示している。Fig.4に示すように、 K_M は n^* に対し直線的に増加したので、その傾きおよび切片の値から D_{PEO} および D_{core} を各々40.1、97.3と見積もった。phenがより疎水的なコア相で親和性が高いという結果は合理的である。ただし相間の分配定数は約2であり、定量的にコア相を好むわけでもないようである。

3.2 ミセル内部の構造

次に、 ΔH_M° について考える。これもやはり見かけの値であって、実際にはPEO相およびコア相において異なる熱

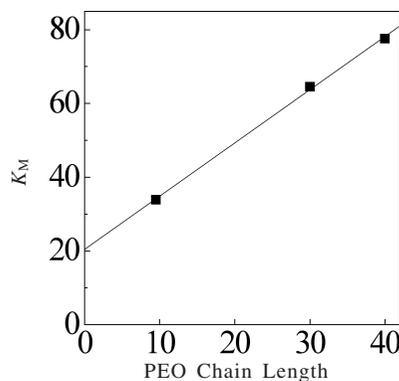


Fig.4 The K_M , formation constant for $S + \text{phen} \rightarrow [S \cdot \text{phen}]$ ($S = \text{surfactant}$) based on an association model (see text), plotted against PEO chain length.

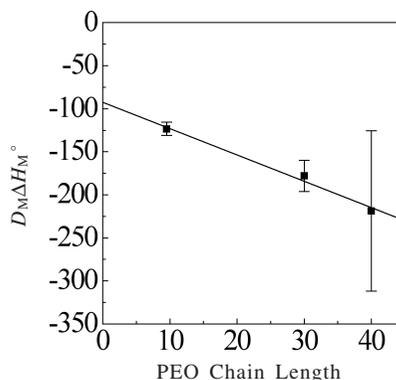


Fig.5 The $D_M \Delta H_M^\circ$ plotted against PEO chain length, where ΔH_M° is the formation enthalpy for $S + \text{phen} \rightarrow [S \cdot \text{phen}]$ based on an association model (see text).

力学的状態で存在している。そこで、水相から各々の相への分配エンタルピー変化を $\Delta_i H_{\text{PEO}}^\circ$ 、 $\Delta_i H_{\text{core}}^\circ$ とおくと、以下の直線の式が得られる。

$$D_M \Delta H_M^\circ = v_{OP}^\circ D_{\text{core}} \Delta_i H_{\text{core}}^\circ + n^* v_{EO}^\circ D_{\text{PEO}} \Delta_i H_{\text{PEO}}^\circ \quad (15)$$

Fig.5に示すように、 $n^* = 40$ において誤差が大きいものの、プロットは直線となり、傾き及び切片から $\Delta_i H_{\text{PEO}}^\circ$ 、 $\Delta_i H_{\text{core}}^\circ$ を決定することができる。これらの値はTable 3にまとめている。移行エンタルピーはコア相でより小さく、ミセル内部の相間移行が発熱的であるのに対し、エントロピーはほとんど差がなく、phenのPEO相とコア相の親和性の差がエンタルピー由来であることが示された。phenの空

Table 3 Distribution constant D and thermodynamic parameters of transfer, $\Delta_t H^\circ$ and $\Delta_t S^\circ$ from aqueous phase to PEO and core phase of micelles.

	water → PEO	water → core	PEO → core
D	40.1	97.3	2.43
$\Delta_t G^\circ$ ^a	-9.1	-11.3	-2.2
$\Delta_t H^\circ$	-2.0	-4.8	-2.8
$\Delta_t S^\circ$ ^b	24	22	-2

^a obtained by $\Delta_t G^\circ = -RT \ln D$,

^b obtained by $\Delta_t S^\circ = R \ln D + \Delta_t H^\circ / T$ at 298 K

素はかなり強力に水和されているので、例えば水からジオキサン相への移行エンタルピーは脱水和により 12.7 kJ mol^{-1} と正の値を示す。¹²⁾ 水からPEO相、およびコア相へ移行する際のエンタルピー変化が小さいことから、phenの窒素原子は水和したままミセル中へ取り込まれていると考えられる。しかしながら、コア相がイソオクチルフェニル基から構成されていることを考えると、コア相中に水が含まれるとは考えにくい。したがって、phenはコア相に完全に埋没しておらず、水和された窒素原子をPEO相に向けてコア相とPEO相の界面近傍に存在していると予想される。負の移行エンタルピーはphenによって破壊された水素結合ネットワークの再構築によるもので、水からPEO相、コア相への移行するに伴い -2.0 kJ mol^{-1} 、 -2.8 kJ mol^{-1} と段階的に減少していることから、PEO相では水分子とエチレンオキシドによる水素結合ネットワークが弱く形成されていると考えられる。

4. 非イオン性ミセル内部における錯生成^{17,18)}

4.1 コバルト2価

「コバルトブルー」と呼ばれる、美しい青色を呈する顔料がある。これは Co^{2+} を含む無機化合物を担体に保持したものである。しかし通常、 Co^{2+} は水溶液中で薄いピンク色をしている。色の違いは Co^{2+} 近傍の配位原子の数に起因し、前者は4配位、後者は6配位の典型的な呈色である。 Co^{2+} は水溶液中で $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ として存在するのに対し、コバルトブルー中では酸化アルミニウムの格子中で4配位となっているためである。チオシアン酸イオン (SCN^-) を含む Co^{2+} 水溶液に Triton X-100 を加えて振り混ぜると、溶液の色が薄ピンクから濃い青に変化する。このことは、ミセル相中において4配位錯体が生成したことを示す。 Co^{2+} などの金属イオンのハロゲン・擬ハロゲン錯体は、ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドのような有機溶媒中において高い陰イオン配位数が強調され、¹⁹⁾ その結果、

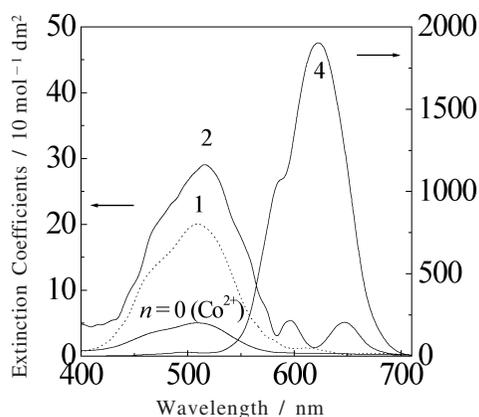
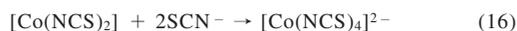


Fig. 6 The respective electronic spectra of cobalt (II) thiocyanato complexes, $[\text{Co}(\text{NCS})_n]^{(2-n)+}$, in micellar solutions of Triton X-100. The extinction coefficients for $n=0, 1, 2$ refer to the left scale and that for $n=4$ refers to the right scale.

全配位数としては低下する傾向にある。これは誘電率の低い溶媒中では静電的相互作用が優位に作用するためである。Triton X-100 ミセル中も、誘電率が低く有機溶媒と似た環境であるため、4配位の $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 錯体の形成が促進されたのだと思われる。ミセル溶液は巨視的には均一であるため、溶液はミセル相内の Co^{2+} の色を呈したのである。

分光光度滴定によって Triton X-100 水溶液中における $[\text{Co}(\text{NCS})_n]^{(2-n)+}$ 錯体生成挙動を調べると、 $n=1, 2, 4$ 錯体の生成を仮定することによってスペクトルを再現することができた。水溶液中でも観測される $n=1, 2$ 錯体については、生成定数が Triton X-100 濃度に依存せず、値も水溶液中と同じであったことから、ミセル中には生成していないと推定された。一方、新たに観測された $n=4$ 錯体はミセル中においてのみ生成したと考えられる。各錯体の固有電子スペクトルを Fig. 6 に示す。 $n=1, 2$ 錯体は $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と相似の6配位 Co^{2+} に特徴的なスペクトル、 $n=4$ 錯体は長波長シフトしており、モル吸光係数も大きく、4配位に特徴的なスペクトルである。

$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ は水相中に生成しないため、逐次生成反応



は、 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ の生成と、この錯体のミセル中への移行を同時に含む。前章で述べたとおり、Triton X ミセルの内部はPEO相とコア相に分離していることを考慮すると、式(16)の平衡定数は $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ のPEO相およびコア相における濃度 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}]_{\text{PEO}}$ および $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}]_{\text{core}}$ における平衡定数

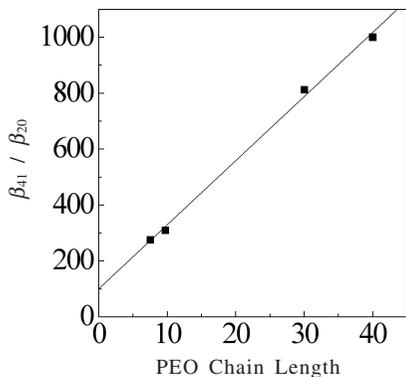


Fig.7 Variation of the formation constant for $[\text{Co}(\text{NCS})_2] + 2\text{SCN}^- + \text{S} \rightarrow [\text{S} \cdot \text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (S = surfactant) as a function of the PEO chain length.

$$K_{\text{OP}} = [\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}]_{\text{core}} / [\text{Co}(\text{NCS})_2]_{\text{aq}} [\text{SCN}^-]_{\text{aq}}^2 \quad (17)$$

$$K_{\text{PEO}} = [\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}]_{\text{PEO}} / [\text{Co}(\text{NCS})_2]_{\text{aq}} [\text{SCN}^-]_{\text{aq}}^2 \quad (18)$$

を用いて下記のように記述される。

$$\beta_{41} / \beta_{20} = v_{\text{OP}} \cdot K_{\text{core}} + n^* v_{\text{EO}} \cdot K_{\text{PEO}} \quad (19)$$

ここで $\beta_{20} = [\text{Co}(\text{NCS})_2] / ([\text{Co}^{2+}][\text{SCN}^-]^2)$ および $\beta_{41} = [\text{S} \cdot \text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}] / ([\text{Co}^{2+}][\text{SCN}^-]^4 C_{\text{S}})$ は会合モデルを用いて決定した化学種 $[\text{Co}(\text{NCS})_2]$ および $[\text{S} \cdot \text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ の全安定度定数である。また、添え字aqは水相中の濃度であることを示す。**Fig.7**に示すとおり、この左辺は n^* に対して直線となったので、この傾きと切片から K_{core} と K_{PEO} を決定した。また、滴定カロリーメーターによって、各々の相中における $[\text{S} \cdot \text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ の生成エンタルピー・エントロピーが決定できる。これらの値を**Table 4**に示す。得られた熱力学定数は、錯生成と相間移動を含む値であるが、それらのPEO相とコア相における差は錯体のミセル内部における相間移行熱力学定数である。移行ギブスエネルギーによると、PEO相とコア相における濃度差はほとんどなく、むしろphenとは逆にコア相よりPEO相を好むことが分かる。しかしながら移行エンタルピー・移行エントロピーは大きく異なっており、コア相でより発熱的である。 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ の SCN^- は窒素原子で配位しており、²⁰⁾ 疎水的な原子である硫黄を外側に向けている。そのためphenの場合と異なり、コア相に容易に全体を浸入することができる。前章で述べたとおり、PEO相では水分子を含む水素結合ネットワークが発達しているため、 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 錯体のコア相への移行には水素結合の再構築を伴う。そのため、ミセル内の相間移動は負のエンタルピー・エントロピー変

Table 4 Stepwise formation constant K and thermodynamic parameters, ΔG° , ΔH° and ΔS° of the reaction for $[\text{Co}(\text{NCS})_2] + 2\text{SCN}^- + \text{S} \rightarrow [\text{S} \cdot \text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (S = surfactant), at PEO and core phase of the micelles.

	PEO	core	PEO \rightarrow core
$\log K$	2.80	2.69	$K_{\text{PEO}}/K_{\text{core}} = -0.11$
ΔG° ^a	-16	-15	$\Delta\Delta G^\circ = 1$
ΔH°	-15	-70	$\Delta\Delta H^\circ = -55$
ΔS° ^b	3	-183	$\Delta\Delta S^\circ = -186$

^a obtained by $\Delta G^\circ = -R T \ln K$,

^b obtained by $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T$ at 298 K

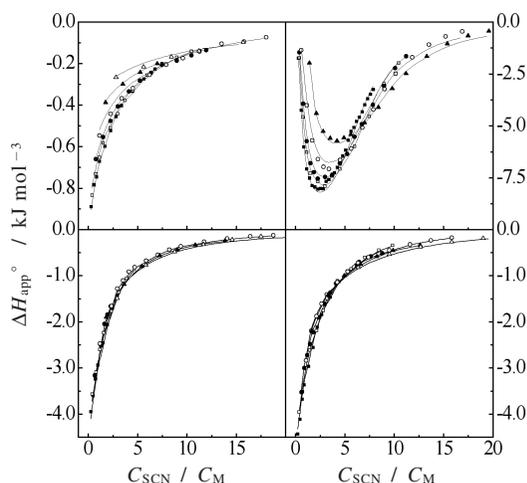


Fig.8 Typical calorimetric titration curves for (a) and (b): Zn(II)-SCN⁻, and (c) and (d): Cd(II)-SCN⁻ systems in aqueous solution. The solutions (b) and (d) contain Triton X-100 of 0.1 mol dm⁻³.

化を示したと考えられる。

4.2 亜鉛, カドミウム

亜鉛やカドミウムの2価イオンの電子配置は d^{10} なので、その錯体は無色である。したがって、溶液内平衡を調べるのに分光光度法を用いることができない(有色配位子を用いれば別であるが)。このような系において、滴定カロリーメーターは錯生成定数と生成エンタルピーを決定することのできる有用な手法である。

Fig.8に、 Zn^{2+} および Cd^{2+} の水溶液中において SCN^- を滴定した滴定カロリーメーター曲線を示している。特に Zn^{2+} 溶液において、Triton X-100を加えたときに明らかに挙動

が異なっている。実線は、最終的に得られた錯生成定数および生成エンタルピーから計算した理論曲線であり、実測値をよく再現している。このとき、 Zn^{2+} については SCN^- の配位数 $n=1, 3$ 、ミセル中で $3, 4$ 、 Cd^{2+} については水中で $n=1, 2$ 、ミセル中で $n=3$ の錯種の生成を仮定した。 $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ は、 $[Co(NCS)_4]^{2-}$ と同様、配位子が硫黄を外側に向けて配置している²¹⁾疎水的な錯体である。したがって、Triton X-100を含む溶液中において Zn^{2+} は SCN^- によって効率的にミセル中へ抽出された。また、そのために溶液内平衡に差が生じ、滴定曲線が大きく異なった。なお、 $[Zn(NCS)_2]$ が水溶液中で観測されないのは、電荷が中和されてしまうために $n=1, 3$ に比べて水溶液中で十分に安定でないためである。一方、 Cd^{2+} に関しては、ミセル中で $n=3$ 錯体が生成しているものの生成定数から計算された生成率は小さい。そのために滴定曲線は水溶液中とTriton X-100中で似ていたと結論付けられる。 d^{10} 金属イオンはドナー性有機溶媒中で4面体型配位を好む。 Zn^{2+} もミセル中で4面体錯体 $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ を形成している。しかしながら、 Cd^{2+} では $n=3$ しか生成していない。 Cd^{2+} はイオン半径が大きく、いわゆる“soft acid”である。そのためドナー性溶媒中で生成する $n=4$ 錯体で一部の SCN^- は硫黄で配位しており、 $[Cd(NCS)_2(SCN)_2]^{2-}$ の配位形式である。²²⁾ $[Co(NCS)_4]^{2-}$ 、 $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ と異なり錯体の外側に親水的な窒素原子が存在するため、ミセル中で生成できなくなったのであろう。

このように、ミセル中における錯生成定数が異なるということは、分別抽出が可能であることを示す。 SCN^- のような原子3個からなる単純な配位子を用いても、似た性質を持つ Zn^{2+} と Cd^{2+} を分離することができることは興味深い。また、同じ第1遷移金属であっても、4配位錯体において4面体型錯体を形成しやすい Co^{2+} や Zn^{2+} に対し、平面型錯体を形成しやすい Ni^{2+} は、 SCN^- によってミセルに抽出されないことも分かっている。²³⁾

5. おわりに

非イオン性界面活性剤Triton Xによるミセルの内部が、水素結合ネットワーク構造を残したPEO相とより疎水的なコア相に分離していることを、分子の分配、錯生成の面から示し、内部の微環境について明らかにした。このように、ミセル溶液中における化学平衡に注目することによってミセル内部の構造を推定する手法は、種々の溶媒中における化学平衡を調べることで溶液の溶媒構造を明らかにしてきた方法とまさに同じである。

ミセルが相として振舞うならば、ミセルによる化学種の抽出は通常の溶媒間平衡を考えればよい。ここで問題となってくるのは抽出化学種の電荷である。すなわち、今回は

特に言及しなかったが、イオン性錯種のミセル相への抽出は、対イオンの種類や濃度に大きく依存するであろう。実際、対イオンの種類によっては、単純なモデルでは解析が困難な系もあった。²⁴⁾一方、イオン性の界面活性剤も注目すべきである。イオン性界面活性剤と化学種との相互作用は静電的相互作用と疎水性相互作用に分けられる。我々は、イオン性界面活性剤によるミセルの近傍が静電濃縮効果によって対イオンで覆われていると考え、イオン交換モデルを用いて、荷電性ミセルと反対電荷の化学種との相互作用を記述できることを明らかにしている。また、溶媒を変えた系も興味深い。有機溶媒相中において“water pool”を形成する逆ミセルも工業的・分析化学的に重要である。²⁵⁾また、電解質のみからなる溶媒であるイオン液体中においてもミセル形成挙動が調べられており、²⁶⁾イオン性/非イオン性ミセルと組み合わせることによって新たな反応場や抽出系が生み出される可能性を秘めている。

文 献

- 1) K. L. Mittal, *Solubilization Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York (1979).
- 2) 膜と界面, 日本分析化学会北海道支部編, 学会出版センター (1993).
- 3) T. Sotobayashi, T. Suzuki, and K. Yamada, *Chem. Lett.*, 77 (1976).
- 4) T. Okada, *Anal. Chem.* **64**, 2138 (1992).
- 5) S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, and T. Ando, *Anal. Chem.* **56**, 111 (1984).
- 6) R. Kanzaki, Y. Umebayashi, K. Uemura, and S. Ishiguro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 824 (2001).
- 7) Y. Umebayashi, R. Kanzaki, and S. Ishiguro, *Current Topics in Colloid Interface Sci.* **5**, 1 (2002).
- 8) W. L. Hinze and E. Pramauro, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **24**, 133 (1993).
- 9) E. Pramauro and A. B. Prevot, *Pure and Appl. Chem.* **67**, 551 (1995).
- 10) R. J. Robson and E. A. Dennis, *J. Phys. Chem.* **81**, 1075 (1977).
- 11) M. J. Fehsel and C. V. Banks, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 878 (1966); P. Paoletti, A. Dei, and A. Vacca, *J. Chem. Soc. A*, 2656 (1971); R. D. Alexander, A. W. L. Dudeney, and R. J. Irving, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **74**, 1075 (1978); P. R. Mitchell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1079 (1980); P. G. Daniele, C. Rigano, and S. Sammartano, *Talanta* **32**, 78 (1985); S. Capone, A. D. Robertis, C. D. Stefano, and R. Scarcella, *Talanta* **32**, 675 (1985); A. D. Robertis, C. Foti, A. Gianguzza, and C. Rigano, *J. Solution Chem.* **25**, 597 (1996).

- 12) S. Ishiguro, H. Wada, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 932 (1985).
- 13) S. C. Lahiri and S. Aditya, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2487 (1968).
- 14) M. Shin, Y. Umebayashi, R. Kanzaki, and S. Ishiguro, *J. Colloid Interface Sci.* **225**, 112 (2000).
- 15) R. Kanzaki, Y. Umebayashi, T. Maki, and S. Ishiguro, *J. Solution Chem.* **33**, 699 (2004).
- 16) V. Gutmann and G. Resch, *Lecture Notes on Solution Chemistry*, World Scientific, Singapore (1995).
- 17) Y. Umebayashi, M. Shin, R. Kanzaki, and S. Ishiguro, *J. Colloid Interface Sci.* **237**, 167 (2001).
- 18) Y. Umebayashi, M. Shin, R. Kanzaki, and S. Ishiguro, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker Inc., New York, p.3302 (2002); 2nd Ed. p.3632 (2006).
- 19) S. Ahrland, *Pure and Appl. Chem.* **51**, 2019 (1979); R. M. Smith and A. E. Martel, *Critical Stability Constants*, Vol. 4, Plenum Press, New York (1975); E. Hogfeldt, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A Inorganic Ligands*, Pergamon Press, New York (1982).
- 20) S. Ishiguro and K. Ozuthumi, *Inorg. Chem.* **29**, 1117 (1990).
- 21) S. Ishiguro, M. Miyauchi, and K. Ozutsumi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2035 (1990).
- 22) S. Ishiguro, T. Takamuku, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3901 (1988).
- 23) M. Shin, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.* **13**, 115 (1997).
- 24) Y. Umebayashi, Y. Nagahama, and S. Ishiguro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1377 (1997).
- 25) D. W. Armstrong and R. Q. Terrill, *Anal. Chem.* **51**, 2160 (1979); K. E. Coklen and T. A. Hatton, *Biotechnol. Prog.* **1**, 69 (1985).
- 26) R. Roman and E. Z. Casassa, *J. Colloid Interface Sci.* **88**, 89 (1982); S. B. Velasco, M. Turmine, D. D. Caprio, and P. Letellier, *Colloids and Surfaces A* **275**, 50 (2006).

要 旨

ポリエチレンオキシド (PEO) 型非イオン性界面活性剤 Triton X と 1,10-フェナントロリン (phen) および金属 (II) チオシアナト錯体との相互作用を電位差滴定, 分光光度滴定, および滴定カロリメトリーによって調べた。その結果, Triton X ミセルに取り込まれた化合物が界面活性剤分子と

会合体を形成したとして扱う会合モデルを用いることで実験データを良く再現することができた。同様に, ミセルが相を形成しており化合物が水相とミセル相間で分配する相間分配モデルでも実験データを良く説明できた。得られた分配定数, 相間移行エンタルピーおよびエントロピーは PEO 鎖長に依存し, ミセル内部が PEO 相とコア相に分離していることを示す。そこで, PEO 鎖長依存性から各々の相間移行熱力学定数を決定した。これらの値は, コア相は非水溶媒に似た環境を提供している一方で, PEO 相では水分子とエチレンオキシドによる水素結合ネットワークが弱く形成されていることを示唆している。



神崎 亮 Ryo Kanzaki
九州大学大学院理学研究院化学部門,
Dept. of Chemistry, Faculty of Science,
Kyushu Univ., TEL. 092-642-2583,
FAX. 092-642-2407, e-mail: ryo.scc@
mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ: 溶液内の反応熱力学
趣味: ビオラ弾き



梅林泰宏 Yasuhiro Umebayashi
九州大学大学院理学研究院化学部門,
Dept. of Chemistry, Faculty of Science,
Kyushu Univ., TEL. 092-642-2582,
FAX. 092-642-2582, e-mail: yumescc@
mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ: 溶液中のイオンとダイナミクス
趣味: 子育て, 車



石黒慎一 Shin-ichi Ishiguro
九州大学大学院理学研究院化学部門,
Dept. of Chemistry, Faculty of Science,
Kyushu Univ., TEL. 092-642-2581,
FAX. 092-642-2407, e-mail: analsscc@
mbox.nc.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ: 溶液化学 (構造と反応)
趣味: テニス, 読書