総 説

両親媒性物質の溶液物性に関する研究

師 井 義 清

九州大学理学部化学科 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

Study on Solution Properties of Amphiphiles

Yoshikiyo MOROI

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University
(6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812-8581)*

Abstract : Features of amphiphiles in solution such as micellization, solubilization in micelle and dissociation were thermodynamically examined, with primary attention directed to the degrees of freedom from the Gibbs' phase rule. Molecular aggregates of amphiphiles or micelles are not a phase but chemical species from the standpoint of this freedom. The conventional Krafft point is not a phase transition temperature but the temperature at which monomer surfactant concentrations become high enough for the monomers to start aggregating into micelles. Solubilization of sparingly soluble organic substances into micelles may be understood by regarding a micelle as a chemical species. The dynamics of solubilization can be mathematically analyzed only when micelles are treated as such. Acidity constants of sparingly soluble organic acids like bile acids were accurately determined from aqueous solubility change with pH. The degrees of freedom were found essential for thermodynamic considerations of amphiphilic solution systems.

Key words : amphiphiles, micellization, micellization temperature, solubilization, dynamics of solubilization, acidity constant

1 緒 言

両親媒性物質 (又は界面活性物質) は、コロイド及び界面化学の基礎をなす極めて重要且つ特異的な化合物であると同時に、工、農、医、薬学等の応用的領域にも深く関わっており、人間生活に直接・間接に影響を及ぼす重大な物質である。最近では特に分子集合体の機能開発が脚光を浴びているが、両親媒性物質はその基本物質の一つである。それは、両親媒性物質が分子中に親水基と疎水基を合わせ持つことに由来し、且つ二つの基の組み合わせにより無限の可能性を分子集合体に期待できるからである。

これまでの研究では、先ず熱力学的に予測される両親媒性物質の分子の挙動を詳細に検討し、それに基づいた綿密な実験を行ない、両親媒性物質の固体及び溶液物性を明らかにしてきた。特に両親媒性物質のミクロな分子集合体 (ミセル) 形成に関する理論的取り扱いが概して相分離に傾いている中で、相律に矛盾しない解析からミセルが分子種であることを実証し、溶液物性に関する新

しい理論を展開した。以下にこの概念に基づいてなされた研究を三つに分け、それらについて説明する。

2 ミセル形成

2・1 化学種としてのミセル

ミセル集合体が他のコロイド粒子と異なる点は、ミセルコロイドが離合集散の繰り返しの中で単分子状の界面活性剤分子と動的な会合平衡にあることである^{1)~3)}。ミセル粒子はその大きさからして巨視的な相のレベルと微視的な分子のレベルの物性を兼ね備えていることは当然予想できるが、通常の界面活性剤水溶液中にできるミセルの会合分子数は数十から数百が一般的である。重要なことはその際のミセルの捕え方である。ここでは溶解度の温度変化を例にとり、相律の立場から考えてみる⁴⁾。Fig. 1 にミセル会合数 80 前後のテトラデカンスルホン酸ナトリウムの溶解度の温度変化を示す。ここでクラフト温度の物理化学的意味も合わせて考察する。クラフト温度 (T_k) は溶解度-温度曲線と臨界ミセル形成濃度 (CMC)-温度曲線の交点温度と定義されている。

Fig. 1 Phase Diagram of Sodium Tetradecane-sulfonate in Aqueous Solution.

a : solubility curve. b : cmc curve. A : monomeric surfactant in water. B : (monomeric surfactant+micelle) in water. C : A+surfactant phase. C' : B+surfactant phase.

そこで、ミセルを相と見做すならば、クラフト温度では3相（界面活性剤相，ミセル間バルク相，ミセル相）が共存し，2成分系（界面活性剤，水）なので自由度は1となる。即ち，大気圧下ではクラフト温度は溶解度曲線上の一点に決定される。これは Fig. 1 から判断して一見矛盾していないように見えるが， T_k 以上の温度での固相共存温度，例えば温度 T でも上の3相は共存しており，大気圧下で平衡温度は一点ではなく無数存在することになり，相律と矛盾する。即ち，ミセルの相分離モデルは成立しない。

一方，ミセルを化学種と見なす質量作用モデルを適用すると，溶解度曲線上の全ての点で2相（界面活性剤相，ミセル溶液相）3成分（界面活性剤，ミセル，水（溶媒））系となるが，一つのミセル形成反応（平衡反応）により自由度は2となる⁴⁾。即ち，大気圧下では溶解度は温度だけに規定されることになり実験事実と一致する。更に CMC に巾があることから，クラフト温度は1点とはならず狭い温度範囲となる。CMC の巾はミセル会合数の多分散性に由来している⁵⁾。以上のことより「ミセル形成温度範囲（MTR）^{5),6)}または簡単にミセル形成温度（クラフト温度）は，CMC と溶解度だけによって決まる界面活性剤固有の物性値である」といえる。かくして，ミセルは相（疑相も含めて）ではなく化学種であり，且つミセル形成温度は界面活性剤の相転移点でもないことが相律から明らかとなる。

2・2 ミセル形成温度の移動

1895 年，Krafft と Wiglow が数種の石鹼水溶液につ

Fig. 2 Schematic Diagram to Shift the Micellization Temperature.

a : increase in monomer solubility.
b : decrease of cmc.

いて研究し，冷却時に新しい相が出現することを見だし，その温度を相の分離温度（Ausscheidungstemperature）と命名した⁷⁾。この温度の名称については幾つかの変遷があり⁸⁾，Lawrence が 1935 年初めて“Krafft Point”の名称を与え⁹⁾，それ以降この名称が広く用いられるようになってきた。しかし，この温度の解釈には，活性剤水和固体の相転移の温度とする見方と，ミセル形成に必要なモノマー濃度（溶解度）をもたらす溶液温度とする二つの流れがあったが，相律と矛盾しない解釈は後者でなければならない。これより，ミセル形成温度を変化させる方法は二通り考えられる。一つは溶解度の変化，他の一つは CMC の変化である（Fig. 2）。

この考えの妥当性は以下の実験事実によって支持される。電荷分離型の二価の陽イオンを対イオンとしてもつ陰イオン性界面活性剤，1,1-(1, ω -alkanediyl)bispyridinium tetradecane-1-sulfonate,

の溶解度と CMC の温度変化を Fig. 3 に示す。対イオンの電荷分離の程度がメチレン基の数で6迄は CMC に殆ど変化はないが，結晶状態は次第に不安定となり，溶解度は分離の程度が増すと共に増加している。その結果，ミセル形成温度は分離が増すと低下し，分離の程度がメチレン基の数で8と10では0℃以下となる。分離がさらに増すと結晶が再び安定化され溶解度も減少す

Fig. 3 Changes in Solubility(blank) and cmc (filled) with Temperature.
a : C₂BP(C₁₄)₂. b : C₆BP(C₁₄)₂.
c : C₁₀BP(C₁₄)₂. d : C₁₄BP(C₁₄)₂.

Table 1 Micellization Temperature and Heat of Dissolution of 1,1'-(1,ω-alkanediyl) Bis-pyridinium Tetradecane-1-sulfonate.

Surfactant	MTR (°C)	Δh (KJ mol ⁻¹)
C ₂ BP(C ₁₄) ₂	34.6	106
C ₄ BP(C ₁₄) ₂ ·2 H ₂ O	11.4	98
C ₆ BP(C ₁₄) ₂	6.0	80
C ₈ BP(C ₁₄) ₂	<0	—
C ₁₀ BP(C ₁₄) ₂	<0	—
C ₁₂ BP(C ₁₄) ₂	2.1–2.3	—
C ₁₄ BP(C ₁₄) ₂	35.7	133

る。一方、CMC 値も減少するが、溶解度の減少効果の方がもっと大きく、ミセル形成温度は再び上昇する。結晶の安定性は溶解熱にも当然反映されるので、上記の正当性は Table 1 の溶解熱の結果からも裏付けられる。

イオン性界面活性剤のミセル形成温度は対イオンの濃度の増加と共に上昇することは良く知られた事実である。この温度上昇は上の考えに従えば次のように解釈できる。

純系のミセル形成温度では溶解度と CMC の値は等しい (Fig. 4 の点 A)。そこで、ミセル形成を次のような化学反応式で表現すると、

Fig. 4 Changes of cmc(a) and Solubility(b) with Counterion Concentration.
a : slope = $-m/n$. b : slope = -1 .

対イオンのミセル結合度 (m/n) は対イオン濃度に対する CMC 変化から求めることができる⁹⁾。

$$\ln CMC = -(m/n) \ln [G^+] + \text{const.} \quad (2)$$

何故なら、ミセル化定数 Kn は CMC におけるミセル濃度よりも遥かに大きいからである¹⁰⁾。上式の関係のプロットは Corrin-Harkins プロットと呼ばれている¹¹⁾。このプロットの傾きはミセルの対イオン結合度と呼ばれ、対イオンが一価であれば 0.7 前後、二価であれば 0.9 前後の値を持つことが知られている。一方、溶解度に関しては対イオンと活性剤イオンの間には溶解度積が成立し、対イオン濃度と活性剤イオン濃度の対数には勾配が -1 の直線関係が成立する。かくして、対イオン濃度が増すほど CMC と溶解度 ($[S]$) の差が開くことになり、溶解度が CMC と等しくなる温度が高くなっていく。この関係は次式で与えられる。

$$\Delta \ln [S] = \frac{\Delta H^0}{2R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

3 ミセルへの可溶化

水に難溶性の物質が、第 3 物質の添加により水に易溶性になることは古くから知られており、この現象を可溶化という。McBain と Hutchinson は、可溶化を「コロイド粒子を系に持ち込み、コロイド粒子が無ければ系に不溶な物質をコロイド粒子の表面ないし内部に取り込んで系に溶解させる特殊な溶解方法」と定義している¹²⁾。しかし、コロイド粒子を直接持ち込まなくても、第 3 物質の添加により不溶性物質がコロイド粒子として溶解する場合も、やはり第 3 物質による難溶性物質の可溶化現象と考える方がより一般性のある可溶化の定義といえる。

3・1 可溶化系の相律

ミセル溶液への可溶化に関する研究はこれまで数多く報告されているが、その殆どがミセルを相として取り扱っている^{13),14)}。その場合、可溶化は被可溶化物のミセル相とミセル間バルク相間の分配として議論されている。そこで、可溶化についても相律の観点から考察してみよう。もしミセルを相と見做すならば、過剰の被可溶化物相が系に共存すれば3相(ミセル相, ミセル間バルク相, 被可溶化物相)3成分(水, 界面活性剤, 被可溶化物)系となり、系の自由度は2となる。即ち、定温・定圧下では他の示強変数、例えば界面活性剤濃度は変えることは出来ない。ところが、現実には最大可溶化量(Maximum Additive Concentration, MAC)は界面活性剤濃度と共に変化している。そこで一步譲って、CMC以上の濃度におけるMACの増大をミセル相の増加に起因すると仮定したとしても、ミセル相中の被可溶化物の濃度は一定でなければならない。何故なら、濃度は示強変数であり相内では均一でなければならないからである。即ち、ミセル相の増加はミセル相内の被可溶化物濃度の増大には決して結びつかない。被可溶化物相が系に共存しない場合には、自由度は一つ増え3となり、定温・定圧下で界面活性剤濃度が可変となり、活性剤濃度が系の示強変数を全て規定することになる。即ち、ミセル相及びミセル間バルク相中の被可溶化物濃度は、被可溶化物の仕込み量とは無関係に活性剤濃度だけによって決定されることになる。これは明らかに実験事実、即ちミセル間バルク相の濃度は被可溶化物の仕込み濃度によって決定される事実と完全に矛盾している。以上の議論からも明かなように、ミセルの相的取り扱い及び分配に基づく可溶化の理論は間違いであることが分かる。この矛盾も次に示すようにミセルを化学種として取り扱えば容易に解決できる。

3・2 可溶化の熱力学

簡単化のために単分散ミセル溶液についての可溶化を考える。多分散の場合についても議論は全く同一である¹⁵⁾。ミセル溶液が希薄という条件の下に化学種の理想性を仮定すると、活性剤モノマー(S)と会合数 n のミセル(M)間のミセル形成は次式で与えられる：

ミセルと被可溶化物の間で段階的な可溶化平衡を考える。

.....

Fig. 5 Solubility Change of Naphthalene with Concentration of 1-Dodecanesulfonic Acid.

但し、 R は被可溶化物分子、 m はミセル当たりの最大被可溶化物分子数である。溶媒分子(水)を含め、全化学種数は $m+4$ (溶媒, $S, R, M, MR_1, \dots, MR_m$)、相の数は1(ミセル溶液相)、平衡式の数(r)は $m+1$ であるから、Gibbsの相律($f=C-P+2-r$)をこの系にあてはめると自由度は4となる。定温・定圧下では自由度は最終的に2となり、2つの示強変数が系を規定する。つまり、被可溶化物濃度と活性剤濃度が自由に変えられる。

次に最大可溶化量について考察する。上述の議論は被可溶化物が溶解度以下の場合であったが、溶解度以上では過剰の被可溶化物相が系に共存する。その結果、相の数が2となり自由度は3となる。即ち、定温・定圧下では界面活性剤濃度が系を規定する。これは被可溶化物のモノマー濃度 $[R]$ が定温・定圧下で系に共存する被可溶化物相によって決定されることを意味している。Fig. 5にナフタレンの1-ドデカンスルホン酸水溶液に対する可溶化の例を示す¹⁶⁾。

図から明かなように、最大可溶化量は定圧下では温度と活性剤濃度の関数となっており、ミセルを化学種とみなした取り扱いと完全に合致している。

以上の事実より、会合数が数百までの通常のミセルは相としてではなく化学種として取り扱われるべきことは明白であろう。また、化学種として取り扱うことにより初めて以下のミセル系のダイナミックスの議論が可能となる。

3・3 可溶化のダイナミックス

可溶化を(5)式のように取り扱えば、可溶化平衡定数が被可溶化物のミセル間分布を決定する。これは当然のことであり、可溶化定数 $\bar{K}_i$ 、速度定数、及び濃度の間

Fig. 6 Plots of $([R_t] - [R])/[R]$ of Naphthalene against Micellar Concentration ($C\text{-cmc}$) of 1-Dodecanesulfonic Acid according to eq (13).

に次の関係が成立する。

$$\bar{K}_i = \frac{\bar{k}_{i-1}}{\bar{k}_i} = \frac{[MR_i]}{[MR_{i-1}][R]} \quad (6)$$

$$[MR_i] = K_n \left(\prod_{j=1}^i \bar{K}_j \right) [S]^n [R]^i \quad (7)$$

確かに上の二つの式は正しいが、このままでは話が先に進まない。問題は妥当な条件下でもっと具体的な式に展開できないかということである。被可溶化物の濃度がミセル濃度の数倍まで、即ち被可溶化物のミセル内への取り込みが、ミセル本来の物性を殆ど変えない範囲内の可溶化量の場合、被可溶化物のミセル間分布はポアソン分布に従うことが証明できる¹⁷⁾。その場合、 i 個の被可溶化物分子を含むミセル濃度 $[MR_i]$ 、全ミセル濃度 $[M_t]$ 、及び全被可溶化物濃度 $[R_t]$ はそれぞれ次のように簡単化される¹⁷⁾。

$$[MR_i] = \bar{K}_1^i [R]^i [M] / i! \quad (8)$$

$$[M_t] = [M] \exp(\bar{K}_1 [R]) \quad (9)$$

$$[R_t] = [R] + \bar{K}_1 [R] [M] \exp(\bar{K}_1 [R]) \quad (10)$$

更に、ミセル当たりの平均被可溶化物分子数 ($\bar{R}$) は

$$\bar{R} = ([R_t] - [R]) / [M_t] = \bar{K}_1 [R] \quad (11)$$

となり、ミセルが平均 i 個の被可溶化物分子数を持つ確率は次式のごとくポアソン分布となる。

$$P(i) = [MR_i] / [M_t] = \bar{R}^i \exp(-\bar{R}) / i! \quad (12)$$

また、第一段の可溶化平衡定数 $\bar{K}_1$ は、(11) 式から導かれる次式とそれに基づく実験値の解析から容易に求めることができる (Fig. 6) :

$$\frac{[R_t] - [R]}{[R]} = \bar{K}_1 [M_t] \quad (13)$$

$\bar{K}_1$ は空のミセルに被可溶化物分子が 1 個入る時の可

溶化定数であり、ミセルと被可溶化物分子の相互作用の強さの尺度を表わす規格化定数ともいえる。

多環芳香族化合物が被可溶化物の場合、それらは光検素分子 (フォトプローブ, P) としても使用できるので、被可溶化物分子のミセルへの出入りのダイナミックスの研究が可能となる¹⁸⁾。ミセルと同じ電荷の消光剤 (クエンチャー, Q) は、イオン性ミセルとの静電反撥のためミセル間バルク相中のみ存在する。よって、励起プローブ P^* の失活過程は次の 4 つで表わされる¹⁹⁾。

第 1 の過程はミセル (M) とプローブ (P^*) の可溶化平衡、第 2, 第 3 は励起プローブのミセル外、ミセル内における失活、第 4 はミセル外における消光剤による失活である。第 2, 第 3 の過程には発光以外の実験系固有の失活様式も含まれている。これらの過程に基づく $[MP^*]$ と $[P^*]$ の速度式は次の式で与えられる。

$$\frac{d[MP^*]}{dt} = I_a + k_{+}[M][P^*] - k_{-}[MP^*] - k_{MP}[MP^*] \quad (15)$$

$$\frac{d[P^*]}{dt} = k_{-}[MP^*] - k_p[P^*] - k_{+}[M][P^*] - k_q[P^*][Q] \quad (16)$$

ここで I_a は照射光による MP^* の生成速度である。定常光照射状態では上の二つの式は 0 となるので、 $[MP^*]$ と $[P^*]$ の間に次の関係式が成立する。

$$[P^*] = \frac{k_{-}[MP^*]}{k_p + k_q[Q] + k_{+}[M]} \quad (17)$$

よって、 I_a に対する蛍光強度は消光剤がある場合と無い場合についてそれぞれ次の式で与えられる。

$$\phi = \frac{k_{MP}}{k_{-} + k_{MP} - \frac{k_{+}k_{-}[M]}{k_p + k_q[Q] + k_{+}[M]}} \quad (18)$$

$$\phi_0 = \frac{k_{MP}}{k_{-} + k_{MP} - \frac{k_{+}k_{-}[M]}{k_p + k_{+}[M]}} \quad (19)$$

上式では、 $\bar{K}_1$ の値が保証するように $[P]$ は $[MP]$ と比較して無視できるほど小さいとした。両者の蛍光強度の比から次の二つの式が導かれる。

$$\phi = \frac{\phi_0}{\phi} = \frac{\{k_p + k_{+}[M]\} \{k_{-} (k_p + k_q[Q]) + k_{MP} (k_q[Q] + k_p + k_{+}[M])\}}{\{k_{-} k_p + k_{MP} (k_p + k_{+}[M])\} \times (k_p + k_q[Q] + k_{+}[M])} \quad (20)$$

又は

Table 2 Kinetic Parameters Obtained from Short-time Analysis and from Fluorescence Yield of Excited Probes in the Dodecylammonium Perfluoroacetate Micellar System.

	naphthalene	anthracene	pyrene
$\overline{K_1}/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	3.68×10^5	3.18×10^6	1.09×10^7
$k_q/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	6.68×10^9	4.70×10^{10}	7.06×10^9
	5.45×10^{10a}		2.01×10^{11a}
k_p/s^{-1}	2.34×10^7	2.70×10^8	7.07×10^6
$k_{\text{MP}}/\text{s}^{-1}$	1.59×10^7	2.60×10^8	5.65×10^6
k_-/s^{-1}	6.11×10^6		1.39×10^6
$k_+/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2.25×10^{12}		1.51×10^{13}

^aValues from curve fitting.

Fig. 7 Stern-Volmer Plots for the Determination of k_- of Pyrene, where the Solid Line is the Best Fit Curve and the Parameter Values are Given in **Table 2**.

$$k_{\text{MP}} = \frac{k_-(k_p + k_- \overline{K_1} [M]) (k_p + k_q [Q]) - \phi k_- k_p (k_q [Q] + k_p + k_- \overline{K_1} [M])}{(\phi - 1) (k_p + k_- \overline{K_1} [M]) \times (k_q [Q] + k_p + k_- \overline{K_1} [M])} \quad (21)$$

ここで、(21) 式を導く際に $\overline{K_1} = k_+/k_-$ の関係を使用している。ここでの目的は、フォトプローブである多環芳香族化合物のミセルへの出入りの速度定数 k_+ 並びに k_- の値の決定にある。第一段の可溶化平衡定数 $\overline{K_1}$ は既に可溶化の実験より決定されているので、 k_+ と k_- の何れか一方が求まれば他方は自動的に決定される。(21) 式の k_p と k_q は、それぞれミセルのない水中での蛍光強度の時間変化並びに消光剤共存系における Stern-Volmer プロットから決定できる。 $\overline{K_1}$ と ϕ は実験的に求める値であり、 $[M]$ と $[Q]$ は実験的に制御できる。よって、(21) 式の右辺で未知のパラメータは k_- の値だけである。もし k_{MP} の値が未知の場合、 $[M]$ と

$[Q]$ を実験的に変化させ、同一の k_{MP} の値を与える k_- の値が妥当な k_{MP} と k_- の値として求められる。ところが、 k_{MP} の値は可溶化系の蛍光強度の時間変化より実験的に求まるので、 k_- の値は ϕ が求まれば決定できる。

一方、消光剤が系中に存在することでミセル系の本来の物性が乱れるという可能性を回避しようとするなら、次式から消光剤に対する ϕ の初期勾配が利用できる。

$$\left| \frac{d\phi}{d[Q]} \right|_{[Q]=0} = \frac{k_q \overline{K_1} [M] k_-^2}{(k_p + \overline{K_1} [M] k_-) \{k_p k_{\text{MP}} + (k_p + k_{\text{MP}} \overline{K_1} [M]) k_-\}} \quad (22)$$

これにより、 k_- の値は本来のミセル系のものとなる。

多環芳香族化合物のドデシルアンモニウムトリフルオロ酢酸ミセルに対する可溶化実験から得られた第一段の可溶化平衡定数($\overline{K_1}$)は、Table 2 に示す通りである²⁰⁾。

また、夫々の系において得られた k_q , k_p , 及び k_{MP}

の値も表に与えてある。Fig. 7 には (20) 式に基づく ϕ の実験値が消光剤の濃度 ($[Ag^+]$) の関数としてプロットされている。

ところが、実験的に得られた k_p , k_{MP} , k_q 及び ϕ を全て満足する k_- の値をうる事が出来ない。 k_p と k_{MP} は、プローブの電子状態に依存する高エネルギー性のものであり、プローブが存在する環境に殆ど影響されないことは表 2 の結果が示す通りである。そうであれば、環境により変化するパラメータとして可能性の高いのは k_q の値である。そこで、 ϕ の実験値を満足するような二つのパラメータ k_q と k_- の値を計算機で求めた。最適適合曲線は Fig. 7 に実線で示してあり、それらの値も Table 2 に与えてある。このようにして得られた k_q の値が Stern-Volmer プロットから得られた値より一桁高い値を持つ理由については現在検討中である。他のパラメータの値については従来得られているミセル形成のダイナミックスのパラメータと比較しても妥当である。

上記のごとく、静的な可溶化平衡を更に一步動的に踏み込むことにより、可溶化現象を更に詳しく理解することができる。

4 解離定数の決定

物質が解離基を持っている場合、解離平衡定数は物質の物理化学的性質を決定する大変重要な因子である。水への溶解度も水溶液中における解離の程度に支配される。酸や塩基の解離定数の決定法としては、滴定、電導度、起電力、スペクトル法などが挙げられるが、これらは何れも水に易溶性の物質を対象としており、モノマー濃度が分析機器の限界に近い場合には有効な方法とはならない。ここでは、難溶性有機酸の過剰相の存在が解離定数の決定に非常に有効であることを紹介する²¹⁾。

一塩基酸 (AH) の酸解離は次式で示され、

その解離定数は

$$K_a = \frac{\alpha_{A^-} \alpha_{H^+}}{\alpha_{AH}} \quad (24)$$

となる。 α_i は化学種 i の活量である。希薄濃度の AH 及び A^- の活量係数をそれぞれ 1 及び γ_{A^-} とすると、一塩基酸の K_a は

$$K_a = \frac{C_{A^-} \gamma_{A^-} \alpha_{H^+}}{C_{AH}} \quad (25)$$

と与えられ、水相中の全濃度 (C_t) は次式となる。

$$C_t = C_{AH} + C_{A^-} = C_{AH} + \frac{K_a C_{AH}}{\gamma_{A^-} \alpha_{H^+}} \quad (26)$$

ここで、一塩基酸の水への溶解度の pH 依存性を考えて見よう。溶解度のように、未解離酸の相が系に共存する場合には相の数 (P) は 2 (溶媒 (水)、酸の過剰相)、

成分数 (C) は 4 (溶媒, AH , A^- , H^+), 平衡式の数 (r) は 1 となり、自由度 ($f = C - P + 2 - r$) は 3 となる。しかし、溶液の電気的中性の条件から自由度は更に 1 減少し 2 となり、定温、定圧では 0 となる。この系に空気と OH^- を成分として加えたとしても空気相と水の解離平衡式が存在するので自由度はやはり 0 となる。即ち、系の全ての示強性変数は大気圧下では温度によって規定される。溶解度、溶液 pH 等の系の全ての化学種の濃度は系の温度に規定される。それ故、酸の全濃度を変えようとするなら、系に第 3 の物質を添加し、 H^+ イオン濃度を強制的に変えなければならない。換言すれば、溶解度の測定から酸の K_a を決定するためには pH の異なった溶液中への溶解度を測定すればよいことが (26) 式から分かる。しかし、共存する未解離酸相の化学ポテンシャルは温度と圧力で規定されるので、それと平衡にある溶液中の未解離 AH の化学ポテンシャル (溶解度, C_{AH}) は溶液 pH が変化しても一定となる。それ故、イオン強度が一定の場合、 γ_{A^-} も一定となるので、 C_t を $1/\alpha_{H^+}$ に対してプロットすれば直線が得られ、その勾配を切片で割れば K_a/γ_{A^-} が得られる。 γ_{A^-} はイオン強度が分かれば次のようなデバイーヒュッケルの近似式²²⁾から計算できるので最終的に K_a が決定できる。

$$\log \gamma_{A^-} = -\frac{0.51\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} \quad (27)$$

この方法で求めた p-ニトロフェノールと安息香酸の解離定数の値は文献値と実験誤差内で一致している²¹⁾。本溶解度法は二塩基酸にも適用できるが、この場合には理論から容易に予測されるように、 C_t の $1/\alpha_{H^+}$ に対するプロットは二次関数に従って増加する²³⁾。この方法が一塩基酸並びに二塩基酸の酸解離定数の決定に利用できることを先ず確認し、生体の両親媒性物質でもある各種胆汁酸の酸解離定数の決定を試みた。

Fig. 8 Plots of Total Solubility against $1/\alpha_{H^+}$ for pKa Determination of Deoxycholic Acid, where Δ is the Solubility in 0.01 N HCl Solution.

胆汁酸はステロイド骨格の3-,7-,12-の位置にある-OH基の数と向きによって区別されている。末端の23の位置についた-COOHが未解離なら水への溶解度は $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下であり、水酸化ナトリウムで中和すると易溶性となり、臨界ミセル濃度以上の濃度になるとミセルと呼ばれる分子会合体を形成する²⁴⁾。デオキシコール酸の水への溶解度の温度及びpH変化をFig. 8に示す。理論から予想されるとおり、きれいな直線関係が得られている。尚、非常に希薄な胆汁酸の濃度の決定には、熱濃硫酸で処理することにより発生する蛍光強度を使用した。この方法で決定された酸解離定数の値は、以前に発表されたものより遥かに信頼性の高いものである²⁵⁾。これは決して我田引水ではなく、その分野の泰斗の方から我々の解離定数に関して称賛の手紙も頂いた。

5 おわりに

両親媒性物質を研究していると、複雑な現象にしばしば遭遇する。それらを熱力学的に解析しようとするなら、その拠り所となる基盤が必要である。それが系の自由度であろう。もし、熱力学的解析が系の自由度と矛盾するなら、その解析法は正しい解答を与えてくれない。上の全ての場合について自由度を詳しく吟味したのはそのためである。また、過剰相の存在は系の自由度を一つ減少させ、解析を単純化させてくれる²⁶⁾。ここに紹介した界面活性剤の水への溶解度、活性剤溶液への最大可溶化量、溶解度法による酸解離定数の決定は何れも問題とする成分の過剰相が系に共存しており、熱力学的解析法の強力な手助けとなっている。読者がこれらの点に思いを駆せてくださるなら、この総説の初期の目的は十分に達せられる。

(受理：1998年6月23日，受理：1998年7月7日)

文 献

- 1) B.C. Bennion, E.M. Eyring, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 286 (1970).
- 2) T. Yasunaga, K. Takeda, S. Harada, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 457 (1973).
- 3) E.A.G. Aniansson, S.N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Keilmann, W. Ulbricht, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **80**, 905 (1976).
- 4) Y. Moroi, R. Sugii, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, 184 (1984).
- 5) Y. Moroi, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 333 (1998).
- 6) Y. Moroi, *Progr. Colloid Polymer Sci.*, **77**, 55 (1988).
- 7) F. Krafft, H. Wiglow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **28**, 2566 (1895).
- 8) Y. Moroi, "Micelles; Theoretical and Applied Aspects", Plenum Press, New York (1992), Chap. 6.
- 9) A.C.S. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 206 (1935).
- 10) Y. Moroi, *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 308 (1988).
- 11) M.L. Corrin, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947).
- 12) M.E.L. McBain, E. Hutchinson, "Solubilization and Related Phenomena", Academic Press, New York (1955).
- 13) E. Lissi, E. Abuin, A.N. Rocha, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2406 (1980).
- 14) W. Prapaitrakul, A.D. Jr. King, *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 186 (1985).
- 15) Y. Moroi, K. Sato, R. Matuura, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2463 (1982).
- 16) Y. Moroi, K. Mitsunobu, T. Morisue, Y. Kadobayashi, M. Sakai, *J. Phys. Chem.*, **99**, 2372 (1995).
- 17) Y. Moroi, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2186 (1980).
- 18) M. Almgren, F. Grieser, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 279 (1979).
- 19) Y. Moroi, T. Morisue, H. Matsuo, H. Yonemura, R. Humphry-Baker, M. Gratzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3545 (1997).
- 20) T. Morisue, Y. Moroi, O. Shibata, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12995 (1995).
- 21) Y. Moroi, R. Matuura, *Anal. Chim. Acta*, **152**, 239 (1983).
- 22) R.G. Bates, "Determination of pH: Theory and Practice", 2nd edn., John Wiley, New York (1973).
- 23) Y. Moroi, R. Matuura, T. Iisadome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1426 (1985).
- 24) P.P. Nair, D. Kritchevsky, "The Bile Acids; Chemistry, Physiology, and Metabolism", Plenum Press, New York (1971).
- 25) Y. Moroi, M. Kitagawa, H. Itoh, *J. Lipid Res.*, **33**, 49 (1992).
- 26) Y. Moroi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **73**, 47 (1997).

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

〔総説〕 有機機能性物質の設計と合成に関する研究

池 田 功

大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

本総説は著者の研究成果を中心に次の高機能ないしは 2 次的機能をもった材料の開発および分子認識能をもつ材料の開発についてまとめた。

- 1) 優れた機能が期待される多鎖多親水基型陽イオン性界面活性剤の開発
- 2) アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンに対して識別能をもつクラウンエーテル類の合成とその機能の利用
- 3) 糖由来の界面活性剤の合成ならびにそれを用いた分子構造の認識に基づく糖の分離と選択的輸送
- 4) カルボン酸とアミノ酸から誘導できるオキサゾリン系マルチキラル配位子の開発と不斉有機合成への利用

(連絡者: 池田 功) Vol. 47, No. 11, 1179 (1998)

〔総説〕 両親媒性物質の溶液物性に関する研究

師 井 義 清

九州大学理学部化学科 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

ミセル形成, ミセルへの可溶化, イオン解離等の両親媒性物質の溶液挙動をギブズの相律に基づく自由度から考察した。その結果, ミセル分子集合体は自由度からは相ではなく, 化学種として取り扱われるべきである。更に, クラフト温度は相転移温度ではなく, ミセル形成に必要なモノマー濃度をもたらし溶液温度と解釈すべきである。水に難溶性有機物のミセルへの可溶化もミセルを化学種と見なすことにより妥当な理論的取り扱いができ, 延いては被可溶化物のミセルへの出入りの速度論的解析も可能となる。難水溶性有機酸の酸解離定数は溶解度の pH 依存性から精度良く決定できる。これらの結果が示すように, 両親媒性物質の溶液系を熱力学的に正しく解釈するためには, 自由度に矛盾しない解析が必須である。

(連絡者: 師井義清) Vol. 47, No. 11, 1189 (1998)