論文特集「機能性ミセル」

(日本化学会誌, 1980, (3), p. 375~387)

© 1980 The Chemical Society of Japan

エーロゾル系界面活性剤の溶液物性と構造

(1979 年 12 月 6 日 受理)

上野 雅晴・岸本 博*

エーロゾル IB, AY, MA の水および有機溶媒中における溶存状態を、表面張力測定、希釈熱測定等熱力学的方法および ^1H -, ^{13}C -NMR による解析から明らかにし、エーロゾル OT の結果と比較検討した。炭化水素鎖長の短いエーロゾル系界面活性剤においても、水中ではエーロゾル OT と同様、単量体の状態で、2本の炭化水素鎖が疎水的に分子内会合していることが、熱力学的解析、 ^1H -NMR スピン-スピン結合の解析から明らかになった。一方、クロロホルム中においては、エーロゾル IB と OT は異なったコンホメーションをとり、鎖長の影響が現われていた。エーロゾル IB は、水中で2種類の会合体を形成し、第1会合体(第1ミセル)の会合数は2ないし3であった。その CMC は約 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。第2会合体(第2ミセル)の会合数は正確には求まっていないが、10以下だと推定された。第2 CMC は $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。エーロゾル IB, AY, MA の ^{13}C -NMR スピン-格子緩和時間(T_1)の測定から、分子またはミセルの動的挙動について解析を進めた。 T_1 から計算される相関時間と粘度から計算される相関時間は、ミセルの形状を楕円体で近似するときよい一致を示した。

1 緒 言

界面活性剤の物性はその構造と密接な関係がある。界面活性剤溶液の諸性質やミセルの機能を理解する上にそれらの溶液構造を明らかにすることが重要であり、著者らもこの見地に立って研究を進めてきた。エーロゾル系界面活性剤は水および種々の有機溶媒によく溶けるので著者らの目的には適切である。また2本の炭化水素鎖を有するエーロゾル系界面活性剤は、生体膜の主要構成成分であるリン脂質に構造的に類似しており、その面からも興味深い。エーロゾル系界面活性剤のうちでエーロゾル OT (1,2-ビス(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)エタンスルホン酸ナトリウム)は親水性、親油性のバランスがよく、もっとも広く研究されている。

エーロゾル OT の水中における挙動については、Haffner¹⁾, McBain²⁾, Miller³⁾, Williams⁴⁾ らによる初期、中期の溶液論的研究にはじまり、高分子との相互作用⁵⁾⁶⁾、濃厚溶液の液晶性⁷⁾⁸⁾

についての最近の研究があるが、硫酸ドデシルナトリウム(SDS)などの単純界面活性剤とは異なった性質を有しており興味深い。

表1には、エーロゾル OT (Na 塩, AOT-Na), Li 塩 (AOT-Li) および K 塩 (AOT-K) の水中におけるミセル形成の熱力学的諸パラメーターを示す¹⁰⁾。対イオンによる CMC の違いは、イオンの水和エネルギーの差によると考えられる。CMC 値の温度変化は大きく、いずれの塩においても 30°C 付近で極小をとるようである。ミセル生成エンタルピーの温度依存性が認められ、この温度変化から、ミセル生成にともなう熱容量変化が計算され、 $-120 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られる。この値を用い熱容量の加成性を仮定すれば、界面活性剤の仮想的に考えた液体状態から、水中で単量体に分散するときの熱容量変化の炭化水素部分の寄与が計算され、 $150 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

しかし、この値は、単量体で炭化水素鎖が十分水にさらされているとして、Nemethy, Scheraga のデータ¹¹⁾から計算される値 $220 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ より相当小さい。もちろん SDS のような1本鎖の界面活性剤では、この両者の値は一致する¹²⁾。液体状態の炭化水素が水中に分散するときの熱容量変化は、主として炭化水素鎖のまわりの疎水的水和構造の形成によると考えられるから、エーロゾル OT についてのこの両者の大きな違いは、エーロゾル OT は単量体の状態においても水溶液中では炭化水素鎖

* 名古屋市立大学薬学部, 467 名古屋市瑞穂区田辺通

- 1) F.D. Haffner, G.A. Piccione, C. Rosenblum, *J. Phys. Chem.*, **46**, 662(1942).
- 2) J.W. McBain, O.E.A. Bolduan, *ibid.*, **47**, 94(1943).
- 3) M.L. Miller, J.K. Dixon, *J. Colloid Sci.*, **13**, 411(1958).
- 4) E.F. Williams, N.T. Woodberry, J.K. Dixon, *ibid.*, **12**, 452(1957).
- 5) W.J. Knox, Jr., T.O. Parshall, *ibid.*, **33**, 16(1970).
- 6) W.J. Knox, Jr., T.O. Parshall, *ibid.*, **40**, 290(1972).
- 7) D. Park, J. Rogers, R.W. Toft, P.A. Winsor, *ibid.*, **32**, 81(1970).
- 8) K. Fontell, *ibid.*, **44**, 318(1973).

9) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Sci.*, **70**, 577(1979).10) 佐藤安寛, 上野雅晴, 岸本 博, 薬誌, **95**, 1286(1975).11) G. Nemethy, H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382, 3401(1962).12) H. Kishimoto, K. Sumida, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 1108(1974); **24**, 1226(1976).

Table 1 Various parameters of AOT(-Li, -Na, -K) in micelle formation

	Temp. (°C)	CMC (molality×10 ³)	$\Delta\bar{G}_m^\circ$ (kcal/mol)		$\Delta\bar{H}_m^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta\bar{S}_m^\circ$ (cal/deg·mol) In mole fraction ^{a)}
			In molality ^{a)}	In mole fraction ^{a)}		
AOT-Li	25	3.0	-4.47	-7.57	0.9	28.5
	37	3.1	-4.63	-7.84	-1.2	21.4
	45	3.2	-4.72	-8.03	-1.6	20.2
AOT-Na	25	2.5	-4.61	-7.71	0.6	27.9
	30	2.5	-4.69	-7.84	0.0	25.9
	37	2.5	-4.83	-8.02	-1.2	22.0
	45	2.7	-4.86	-8.17	-1.6	20.7
ATO-K	25	2.3	-4.68	-7.77	0.5	27.8
	37	2.2	-4.90	-8.12	-1.2	22.3
	45	2.3	-4.99	-8.30	-1.6	21.1

$\Delta\bar{H}_m^\circ$: From heat of dilution.

a) The numerical values of $\Delta\bar{G}_m^\circ$ and $\Delta\bar{S}_m^\circ$ depend on the choice of concentration unit.

が疎水的に分子内会合して、水との接触面積を相当小さくしていることを示唆している。水中における ¹H-NMR の結合定数の解析は、2本の炭化水素鎖がたがいにゴーシュの位置(図 10-c)に保持されていることを示す¹³⁾。このとき、CPK 分子モデルによれば、炭化水素鎖がたがいに接触する位置にあり、熱力学的解析を支持している。ちなみに、有機溶媒中においては、2本の炭化水素鎖がゴーシュの位置とトランスの位置(図 10-a, b, c)を素早く交換していることを同 NMR の解析は示す¹³⁾。

エーロゾル OT はメタノールを除く種々の有機溶媒中でミセルを形成する。油性界面活性剤の有機溶媒中におけるミセル量(または会合数)と溶媒の性質との関連を統一的に理解しようとする試みがなされ、ミセル量と溶媒の誘電率¹⁴⁾¹⁵⁾、溶解パラメーター¹⁶⁾¹⁷⁾、分子容¹⁸⁾との相関が議論され一定の進展をみたが多くの例外が見いだされている。表 2 には、種々の有機溶媒中におけるミセルの会合数^{15)17)~27)}を溶媒の誘電率²⁸⁾とともに示す。

Table 2 Association number of Aerosol OT in various solvents

Solvent	Dielectric constant (ε)	Association number ^{a)}		
		V. P.	L. S.	U. C.
Chloroform	4.641	5		
Toluene	2.379	13±2	10±2	
Benzene	2.274	13	23(28°C)	22
Carbon tetrachloride	2.238	17	17	17
Cyclohexane	2.015	17	39~56	
Isooctane ^{b)}	1.94(20°C)	21(40°C)	20	20~26
Pentane	1.84(20°C)	12		
Hexane	1.890(20°C)	14(30°C)		
Heptane	1.924(20°C)	19(30°C)		
Octane	1.95(20°C)	26(30°C)		
Nonane	1.97(20°C)			27
Dodecane	2.01(20°C)			28
Hexadecane				29
1-Propanol	20.1	4(45°C)		
1-Butanol	17.1	4(45°C)		
1-Pentanol	13.9	3~5(45°C)		
1-Hexanol	13.3	3~4(45°C)		
1-Heptanol	12.1(22°C)	4(45°C)		
1-Octanol	10.34(20°C)	4(45°C)		

a) V. P.: Vapor pressure method, L. S.: Light scattering method, U. C.: Ultracentrifugation method.

b) 2,2,4-Trimethylpentane.

V. P. は蒸気圧降下法(数平均会合数)、L. S. は光散乱法、U. C. は超遠心法(重量平均会合数)を示す。とくに記入のないかぎり 25°C における値である。全体としては、溶媒の誘電率が減少するにつれて会合数は増すようである。しかし直鎖アルカンは鎖が長くなるにつれて誘電率は増加するが、会合数もまた順次増加する。

一方、アルコール中では、鎖が長くなるにつれて誘電率は減少するが、会合数は測定誤差の範囲で一定である。数平均会合数と重量平均会合数の違いは、一般にはミセル量の多分散(分布)を示唆するが、Debye, Coll²⁹⁾は、このような違いはむしろ不純物の効果だとしている。Corkill ら²¹⁾は、トルエン中で水を加えて

29) P. Debye, H. Coll, *J. Colloid Sci.*, 17, 220(1962).

- 13) M. Ueno, H. Kishimoto, Y. Kyogoku, *Chem. Lett.*, 1977, 599.
- 14) P. H. Elworthy, D. S. McIntosh, *Kolloid Z.*, 195, 27 (1964).
- 15) A. Kitahara, T. Kobayashi, T. Tachibana, *J. Phys. Chem.*, 66, 363 (1962).
- 16) R. C. Little, C. R. Singletary, *ibid.*, 68, 3453(1964).
- 17) 今野紀二郎, 北原文雄, 工化, 68, 56(1965).
- 18) J. B. Peri, *J. Colloid Sci.*, 29, 6(1969).
- 19) 上野雅晴, 岸本 博, 薬誌, 94, 724(1974).
- 20) M. Ueno, H. Kishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1631(1977).
- 21) J. M. Corkill, J. F. Goodman, T. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 589(1965).
- 22) M. Ueno, H. Kishimoto, Y. Kyogoku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1776(1976).
- 23) 上野雅晴, 岸本 博, 垣内欣二, 薬誌, 97, 820(1977).
- 24) S. G. Frank, G. Zografi, *J. Pharm. Sci.*, 58, 993(1969).
- 25) K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Sci.*, 36, 636 (1971).
- 26) 松井裕文, 名古屋市大薬学部卒業論文 (1978).
- 27) 竹内公人, 上野雅晴, 岸本 博, 日本薬学会第 98 年会発表 (1978).
- 28) D. Dobos, "Electrochemical Data", Elsevier, Amsterdam (1975) p. 133.

Table 3 CMC of Aerosol OT in various organic solvents

Solvent	CMC ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ^{a)}			
	V.P. (37°C)	L.S. (28°C)	I.T. (37°C)	S.L. (20°C)
Normalalcohols	20			
Chloroform	0.6			0.4
Benzene	2.3	2.8	0.5 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
Carbon tetrachloride			0.25 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2.0
Cyclohexane	0.67	1.4	0.5 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.6
Isooctane	1.3			
Heptane	0.55			

a) V.P.: Vapor pressure method, L.S.: Light scattering method, I.T.: Interfacial tension method, S.L.: Solubilization method.

蒸気圧降下法および光散乱法によりミセル量を調べた。少量の水の存在は、数平均会合数には影響をおよぼさないこと、および水を加えた直後では、光散乱のデータは数平均会合数の約 10 倍の値を示すが、平衡に達したのちには数平均会合数とほぼ同じ値をとることを示し、Debye の主張を支持している。ベンゼンおよびベンゼン- d_6 中における蒸気圧降下法および沈降平衡法による研究から、それぞれ数平均会合数 14、重量平均会合数 22 という値が得られているが、沈降平衡法における $\ln C$ vs. r^2 プロットが直線に近いことは、いちじるしいミセル量分布のないことを示している²³⁾。最近ミセル量分布に関する一連の直鎖アルコール中における検討³⁰⁾、また理論的考察³¹⁾がなされているが、現時点では、この点に関してはさらに詳細な実験的検討が必要とされる。

有機溶媒中における CMC は、蒸気圧降下法¹⁷⁾¹⁹⁾、光散乱法¹⁵⁾、可溶化法³²⁾、有機溶媒/水銀界面張力法³³⁾により測定されている。表 3 にはこれらの結果がまとめられている。

測定方法により相当の値の違いがみられるが、会合数の大きいミセルをつくる溶媒中では CMC は低いようである。一般に有機溶媒中における CMC は、水系におけるように明確に現われないことが多く、したがって測定方法(または定義)により値が異なり、とくに界面張力法では低い値をとる。直鎖アルコール中においては会合数は少なく(4 程度) CMC が明確には現われないが、蒸気圧降下-濃度曲線において、約 $2 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 付近に屈曲点がみられ CMC と定義し得る³⁰⁾。1-プロパノール中における電導度(対数)-濃度(対数)曲線が、CMC 以下でくぼみもち、Pre micelle の存在を示唆する。Eicke らはベンゼン中において同様の結果を得ている³⁴⁾。したがって界面張力法により得られる低い CMC 値は、あるいは Pre micelle のできはじめをとらえているのかもしれない。クロロホルム中におけるリン脂質についての研究にも類似の現象が観測されている³⁵⁾。

Table 4 Parameters of Aerosol OT in micelle formation

	Temp. (°C)	CMC ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\Delta\bar{H}_m^\circ$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Carbon tetrachloride	25	1×10^{-4}	
	30	1.5×10^{-4}	-12 ^{a)}
	37	2.5×10^{-4}	-8 ^{b)}
Hexane	37	5×10^{-4}	-11 ^{b)}

a) The value calculated from the temperature dependence of CMC.

b) The value obtained by calorimetry.

Fig. 1 Line width at a half height (in Hz) of methylene protons, $(-\text{CH}_2-)_n$, vs. Aerosol OT concentration ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

○ : In water at 40°C
● : In chloroform at 30°C

有機溶媒中におけるミセル生成エンタルピーは、CMC の温度変化³³⁾³⁶⁾または直接微少熱量計³³⁾により求められる。表 4 にはその結果³³⁾を示す。四塩化炭素中、シクロヘキサン中いずれにおいても負の値を示す。CMC の温度変化から得られた値と、熱量測定から得られた値の一致はよくないが、有機溶媒中のミセル生成エンタルピーのおよその値がわかる。いずれも負の値を示すことは、有機溶媒中のミセル生成の機構は、水中とは異なり、極性部分の双極子相互作用の大なることを示唆する。

図 1 には $^1\text{H-NMR}$ のメチレンピーク $(-\text{CH}_2-)_n$ の見かけの半値幅を濃度に対してプロットしてある³⁷⁾。クロロホルム中では $5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下では 4 Hz 程度で、それ以上の濃度で急激に増大し 8 Hz 程度の値に近づく。 $5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 付近に CMC の存在することは知られている²²⁾から、半値幅のいちじるしい増大は、ミセル形成にともなう運動の束縛および(または)極性部分で会合することによる各メチレンプロトンの化学シフトの非等価性が増したことによると考えられる。

一方、水中ではミセル形成により半値幅はほとんど変わらない。むしろわずかに減少がみられる。これは、炭化水素部分が疎水的に会合している水中のミセルでは、メチレン部分が単量体のときよりも動きやすくなったのか、または(および)各メチレンの化学シフトがより等価になったかを示している。水中におけるミセル形成と有機溶媒中におけるミセル形成は、炭化水素部分の運動性という見地からはたがいに異なる寄与をなすもので興味深い。

36) 今野紀二郎, 瀬田俊夫, 甲斐千寿, 北原文雄, 第 27 回コロイドおよび界面化学討論会 (1974)。

37) 上野雅晴, 岸本博, 京極好正, 第 29 回コロイドおよび界面化学討論会 (1976)。

30) 竹内公人, 上野雅晴, 岸本 博, 日本薬学会第 99 年会発表 (1979)。

31) H. F. Eicke, H. Christen, *J. Colloid Sci.*, 46, 417 (1974)。

32) S. Muto, K. Meguro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1316 (1973)。

33) 佐藤安寛, 上野雅晴, 岸本 博, 日本薬学会第 94 年会発表 (1974)。

34) H. F. Eicke, V. Arnold, *J. Colloid Sci.*, 46, 101 (1974)。

35) M. Ueno, R. Kitada, H. Kishimoto, *Chem. Lett.*, 1978, 1351。

Table 5 Thermodynamic parameters of distribution equilibrium

Temp. (°C)	$\Delta\mu^\circ$	ΔH° (kcal·mol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ$ (cal·deg ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔS° (cal·deg ⁻¹ ·mol ⁻¹)
20	0.26	-15.50	-15.76	-53.8
25	0.54	-16.15	-16.69	-56.0
30	0.82	-16.80	-17.62	-58.2
37	1.24	-17.71	-18.95	-61.1
45	1.72	-18.75	-20.47	-64.4

エーロゾル OT は水および有機溶媒によく溶ける。したがって水相に混り合わない二溶媒が共存するとき二相間に分配される。

表 5 には、水/四塩化炭素二相分配平衡の熱力学的パラメータを示す³⁸⁾³⁹⁾。溶質が水相から四塩化炭素相に移るときに大きなエンタルピーの減少と大きなエントロピーの減少がともなう。 ΔH° および ΔS° の負に対する寄与は、主として水中で完全解離していた溶質が四塩化炭素中で非解離になることにあって考えられる。しかし水中で炭化水素鎖のまわりにできていた疎水的水和構造、および極性部分の水和の破壊にともなう ΔH° , ΔS° の正に対する寄与が存在するから、その両者の差として表 5 の値が得られたと考えられる。温度変化をみると温度が上昇するにつれてエンタルピー、エントロピーがともに負の値として大きくなる。

このことは、温度上昇にともなう水和構造の破壊のために、溶質が水相から四塩化炭素相に移るさいにともなう水和構造の破壊によるエンタルピー、エントロピーの正に対する寄与が減少したことによると考えられる。 ΔH° の温度変化から、移行熱容量として $-0.13\text{kcal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を得る。この値がさきに述べた水中のミセル生成の熱容量変化 $-0.12\text{kcal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ とほぼ同程度の値を示すことは興味深い。すなわち水にさらされていた分子がミセルをつくることにより疎水的な環境になるとき、水相の分子が四塩化炭素相に移るときとは、ともに水和構造の破壊と解離→非解離なる変化が起こっているという見地からは同一の現象であり、両者の熱容量が定量的に同程度の値を示したものと考えられる。このことはまたミセルの内側に有機溶媒的存在を示し、ミセル中央部への水の侵入⁴⁰⁾⁴¹⁾は考えにくい。

図 2 には、水相濃度の対数値に対する見かけの分配率 $(m')^2/m''$ の対数値を示した。 m' は水相におけるエーロゾル OT の濃度であり、 m'' は四塩化炭素相における濃度である。温度が上昇するにつれて、溶質が水相に移ることがわかる。グラフ上の折点は水中における CMC に対応する。水中におけるミセル形成にともなう溶質の活量係数の低下により、溶質が水相に多く移ることが理解される。四塩化炭素中の CMC に対応する折点はこの濃度領域には観測されない。

以上、主として熱力学的解析に基づき、エーロゾル OT の溶液挙動を明らかにしてきた。以下の研究においては、エーロゾル IB, AY, MA の種々の溶媒中における溶存状態について、NMR による解析を中心に、エーロゾル OT の結果と比較検討し、炭化

Fig. 2 Logarithmic values of apparent distribution coefficient vs. the logarithmic concentration of Aerosol OT in water

水素鎖長の溶液構造におよぼす効果を明らかにする。

2 実験

2.1 試料

エーロゾル系界面活性剤 (American Cyanamide Co. Ltd.) は以下のように精製して用いた。エーロゾル OT (図 3-a) は既報⁴²⁾にしたがい、エーロゾル MA (1,2-ビス(2-メチルペンチルオキシカルボニル)エタンスルホン酸ナトリウム, 図 3-b) およびエーロゾル AY (1,2-ビス[ジアミル(2-メチルブチル, 3-メチルブチルの混合物)オキシカルボニル]エタンスルホン酸ナトリウム, 図 3-c) は Eicke ら³⁴⁾の方法にしたがい精製された。エーロゾル IB (1,2-ビス(イソブトキシカルボニル)エタンスルホン酸ナトリウム, 図 3-d) は、水溶液に活性炭を加え、一昼夜ふりまぜたのち、活性炭を遠心分離により除き、溶液から試料を再結晶により取り出した。試料の純度は、表面張力-濃度(対数値)プロットで CMC 付近に落ち込みのないことにより確認した。クロロホルム d_1 , ベンゼン- d_6 (Merck Co. Ltd.) は、活性アルミナゲルカラムを通して脱水して用いた。 D_2O (Merck Co. Ltd.) はさらに精製することなく用いた。

2.2 方法

表面張力測定は Du Nouy の表面張力計を用い、リング法により行なった。用いた白金リングの半径は 0.75025 cm 白金線の半径は 0.0156 cm である。ミセル生成エンタルピーは、CMC の温度変化または双子型微量熱量計 (レスカ社, CM 204 D₁) により直接求めた。 ^{13}C -NMR は JEOL FX 100 パルス・フーリエ変換 NMR, 1H -NMR は JEOL MH 100, FX 100 および Varian HR 220 によった。 ^{13}C -NMR の通常測定は、パルスアングル: 45° , 周波数領域: 5000 Hz, データポイント 16K で、25 MHz, D-ロックにより行なった。 1H -NMR FT 測定は、パルスアングル: 45° , 周波数領域 1000 Hz, データポイント 8K で、100 MHz, D-ロックにより行なった。 ^{13}C -NMR T_1 測定は、 180° - τ - 90° パルス法によった。積算はすべて FID 積算によった。有機溶媒中における化学シフトは TMS を基準に低磁場側を正にとった。水中における化学シフトは、ジオキサンを基準に低磁場側を正に、高磁場側を負にとった。測定温度はとくにことわりのないかぎり $25^\circ C$ である。

42) 上野雅晴, 夏目幸子, 名市大薬学研究年報, 24, 39(1976).

38) 岸本 博, 上野雅晴, 薬誌, 94, 1408(1974).

39) 上野雅晴, 岸本 博, 中垣正幸, 日化, 1977, 157.

40) B. Svens, B. Rosenholm, *J. Colloid Sci.*, 44, 495 (1973).

41) F. M. Menjer, J. M. Jerkunica, J. C. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4676(1978).

a) Aerosol OT : Sodium 1,2-bis(2-ethylhexyloxycarbonyl)ethanesulfonate

b) Aerosol MA : Sodium 1,2-bis(methylpentylloxycarbonyl)ethanesulfonate (*e.g.* 2-methylpentyl compound)

c) Aerosol AY : Sodium 1,2-bis[diamyl(mixture of 2-methylbutyl and 3-methylbutyl)oxycarbonyl]ethanesulfonate

d) Aerosol IB : Sodium 1,2-(diisobutoxycarbonyl)ethanesulfonate

Fig.3 Chemical structures of Aerosol OT, MY, AY and IB

3 結果と考察

3.1 熱力學的舉動

表面張力法により得られた水中における CMC 値は、エーロゾル IB, AY, MA, OT と炭化水素鎖が長くなるにつれて小さくなり、それぞれ 0.20, 0.034, 0.015, 0.0025 mol·kg⁻¹ であった。図 4 には、ミセル形成にともなう標準自由エネルギー変化を炭化水素鎖のメチレン基の数に対してプロットしてある。エーロゾル IB は少し直線からはずれるが、他はよい直線関係が得られる。IB が直線からはずれるのは、炭化水素鎖が短く、また会合数が小さい（2～3 個、したがって CMC 値も明確ではない）ために、会合状態においても炭化水素鎖がかなり水にさらされていること、または極性部分の効果によると考えられる。

図4には比較のためにスルホホク酸のジアルキルエステルのプロットも示してある。それらの勾配からミセル形成の自由エネルギー変化に対するメチレン1個あたりの寄与が計算され、2本の主鎖と側鎖を有するエーロゾル OT 系列の界面活性剤ではそ

Fig.4 Standard free energy of micelle formation vs. number of methylene

○ : Dialkyl sulfosuccinate
● : Aerosol IB, AY, MA, OT

の値は $-0.41 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。また2本鎖を有するスルホコハク酸のジアルキルエステル系列の界面活性剤では $-0.62 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

一方、1本鎖の界面活性剤では $-0.7 \sim -0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることが知られている⁴³⁾。アルカンが水溶液から純液体に移るときの自由エネルギー変化は、Nemethy, Scheraga⁴¹⁾ または Nelson, de Ligny⁴⁴⁾ により得られており、メチレン1個あたりそれぞれ -0.75 , $-0.85 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。1本鎖の界面活性剤では、CMC 値から得られる値はこれらの値と一致するが、2本鎖のものではそれより小さく（絶対値）、ユーロゾル OT 系列のものではさらに小さくなる。炭化水素が水溶液から純液体に移るときの自由エネルギー変化のメチレン1個あたりの値は、炭化水素鎖のまわりの疎水的水和構造の破壊に対するメチレン1個あたりの寄与と考えられるから、ユーロゾル系界面活性剤でこの値が小さくなることは、炭化水素鎖がたがいに関わり集まり、炭化水素鎖と水との接触面積を相当小さくしていることを示唆する。このことをさらに詳しく調べるために、ミセル生成にともなうエンタルピー変化を測定した。

図5には、ミセル生成エンタルピーを温度に対してプロットしてある。ミセル生成エンタルピーは温度依存性を示し、温度が上昇するにつれて直線的に減少する。エーロゾル OT は 30°C 付近で吸熱から発熱に移る。エーロゾル MA は 42°C、エーロゾル AY は 45°C 付近で吸熱から発熱に移る。エーロゾル IB は測定温度範囲で吸熱であった。

これらの直線の勾配から、ミセル形成の熱容量変化が計算される。結果は表6の2列目に示す。熱容量の加成性を仮定して、既報¹⁰⁾⁴⁵⁾と同様の計算により、界面活性剤の仮想的な液体状態から単量体で水中に分散するときの熱容量変化の炭化水素部分の寄与が計算され、表6の3列目に示す。4列目には、直鎖アルカンが純液体から水に分散するときの熱容量変化の値¹¹⁾を用い、炭化水素部分が水中で重なりがないものとしてエーロゾル系の界面活性剤に適用して計算される値である。

- 43) J. H. Clint, T. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. Part 1*, 71, 946(1975).
- 44) H. D. Nelson, C. L. de Ligny, *Rec. Trav. Chim.*, 87, 528(1968).
- 45) M. Ueno, H. Kishimoto, The 26 th IUPAC Congress, 1977 (Tokyo).

Fig. 5 Standard enthalpy of micelle formation at several temperatures

Table 6 Transfer heat capacities ΔC_p^0 (cal·deg⁻¹·mol⁻¹) of Aerosols

	Mono-mic	Liq-mono, B ^{a)}	Liq-mono, B ^{b)}
Aerosol IB	-30	60	140
Aerosol AY	-70	100	160
Aerosol MA	-80	110	180
Aerosol OT	-120	150	220

a) Calculated from the heat capacity of micelle formation.

b) Calculated by another method (see context).

B : Hydrophobic part of Aerosols.

エーロゾル IB, AY, MA, OT いずれも実験値 (3 列目) は, 炭化水素鎖が完全に水にさらされているとして計算される値 (4 列目) より 60~80 cal·deg⁻¹·mol⁻¹ ほど小さくなっている。もちろん前に述べたように, SDS のような 1 本鎖の界面活性剤ではこの両者の値が一致することは知られている¹²⁾。すなわちエーロゾル系界面活性剤は, 炭化水素鎖の短いものでも, 水溶液中では, 単量体の状態でも炭化水素鎖が集まり分子内会合していることがわかる。これはさきのミセル生成自由エネルギーのメチレン 1 個あたりの寄与からの推定と一致する。

3.2 ¹H-NMR 化学シフト

図 6 には D₂O におけるエーロゾル IB 0.75 mol の 100 MHz ¹H-NMR スペクトルを示す。帰属はエーロゾル OT のスペクトル¹³⁾との比較によった。

表 7 には, エーロゾル IB 0.021 mol (CMC 以下), 0.75 mol (約 70% がミセル体), 1.58 mol (約 90% がミセル体) の化学シフト値 (HDO のピークを基準) をまとめてある。1 のメチンプロトン (S-CH-) および 3, 3' のメチレンプロトン (O-CH₂-) は, 0.75 mol まではシフト値は比較的小さい (H-1; 0.022 ppm, H-3, 3'; 0.043, 0.053 ppm) が, 0.75 mol から 1.58 mol に移るとき, それぞれ, H-1; 0.07 ppm, H-3, 3'; 0.094, 0.063 ppm と大きくシフトする。逆に 5 および 5' のメチルプロトンは, 0.75 mol までは 0.09~0.1 ppm 程度シフトするが, 0.75 mol

Fig. 6 The 100MHz ¹H-NMR spectrum of Aerosol IB in D₂O at 25°C

Table 7 Chemical shift of Aerosol IB in D₂O (relative to HDO, ppm)

		0.021 mol·kg ⁻¹	0.752 mol·kg ⁻¹	1.576 mol·kg ⁻¹
CH	1	0.467	0.445	0.375
	(4, 4')	2.788	2.704	2.629
CH ₂	1'A	1.501	1.425	1.340
	1'B	1.685	1.615	1.535
	(3A, 3B)	0.731	0.691	0.597
	3'	0.819	0.766	0.703
CH ₃	5	3.817	3.722	3.641
	5'	3.842	3.774	3.666

から 1.58 mol に移るときは 0.08 ppm 程度である。1' のメチレンプロトンおよび 4 のメチンプロトンは, 0.21 mol から 0.75 mol および 0.75 mol から 1.58 mol に移るとき, いずれも 0.08 ppm 程度シフトする。

これらのことは後で述べるように, ミセル生成が二段階で起こっており, それぞれのプロトンの環境変化の程度が, 各段階で異なることの反映であると考えられる。

いま n 個の界面活性剤 S が会合してミセル⁴⁶⁾ S_n をつくるとする。ミセル形成が mass law にしたがうとすればつぎの関係式を得る。

$$nS \rightleftharpoons S_n \quad (1)$$

$$\frac{S_n}{nS} = K \quad (2)$$

ここで, 小文字の s は界面活性剤の単量体濃度を表わし, s_n はミセル濃度である。 K は平衡定数である。界面活性剤の全量 C は次式で表される。

$$C = s + ns_n \quad (3)$$

観測される化学シフト δ_{obs} は単量体の状態にある界面活性剤の化学シフト δ_{mono} と会合状態にある界面活性剤の化学シフト δ_{mic} の重量平均として表わされる。

46) 会合数が少ないとき, ミセルと呼ぶのは適切ではないが, ここではミセルと会合体を同じ意味で用いる。

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{\delta_{\text{mono}} \cdot s + \delta_{\text{mic}} (C - s)}{C} \quad (4)$$

したがって,

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mic}} + \frac{s}{C} (\delta_{\text{mono}} - \delta_{\text{mic}}) \quad (5)$$

CMC 以上で単量体の濃度が全濃度に依存せず CMC に等しい場合は, (5)式は (6)式のようになる。

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mic}} + \frac{\text{CMC}}{C} (\delta_{\text{mono}} - \delta_{\text{mic}}) \quad (6)$$

CMC 以下で会合体が存在せずすべて単量体の場合は,

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mono}} \quad (7)$$

となる。(6), (7)式は, 会合数が大きく, CMC が明確に定義される場合の極限の式である。この場合, δ_{obs} を濃度の逆数に対してとれば2本の直線が得られ, その交点として CMC が求まる。(2), (3), (4)式から (8)式を得る。

$$\log C \left[\frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mono}}}{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mono}}} \right] = n \log C \left[\frac{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}}}{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mono}}} \right] + \log nK \quad (8)$$

したがって横軸に

$$\log C \left[\frac{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}}}{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mono}}} \right]$$

をとり, 縦軸に

$$\log C \left[\frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mono}}}{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mono}}} \right]$$

をとれば, 直線が期待されその勾配から会合数 n が求まる。

図7には, H-5 の化学シフトを濃度の逆数に対してプロットしてある。プロットは直線にはならないが高濃度域では直線になる。点線で示す2本の漸近線の交点は 0.2mol であり, 表面張力法から得られた屈曲点と一致する。また CMC の文献値 (0.2 mol・l⁻¹)⁴⁾ に近い。したがって著者らはこの濃度を「第1 CMC」と定義する。

図8には, (8)式のプロットを示す。測定濃度範囲で直線関係が得られ, その勾配は2.4である。整数を示さないのは会合数に2~3個と分布があるのかもしれない。会合数の少ないことが, また図7で CMC が明確に現われないことに対応する。図7のプ

Fig. 7 Observed chemical shift of methyl proton relative to HDO vs. the reciprocal of concentration of Aero-sol IB in D₂O (kg·mol⁻¹).

Fig. 8 $\log C \left(\frac{\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mono}}}{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mono}}} \right)$ vs. $\log C \left(\frac{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}}}{\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mono}}} \right)$ plot

ロットは, 高濃度域 (0.5mol 以上) で直線に近づくが, 1mol 付近で直線が折れる。これは第2会合体の出現 (¹³C-NMR の T₁ 測定で明確になるが) によるものと考えられる。

いま, 第1会合体の濃度 (単量体換算濃度) を m_{1st} , その化学シフトを δ_{1st} , 第2会合体の濃度を m_{2nd} , その化学シフトを δ_{2nd} , 単量体濃度を s , その化学シフトを δ_{mono} とする。単量体, 第1会合体, 第2会合体の間で, 溶質の交換が NMR 的に速いとすれば, 観測される化学シフト δ_{obs} は (9)式で表わされる。

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{1}{C} \{ \delta_{\text{mono}} s + \delta_{1st} m_{1st} + \delta_{2nd} m_{2nd} \} \quad (9)$$

全濃度 C は,

$$C = s + m_{1st} + m_{2nd} \quad (10)$$

したがって

$$\begin{aligned} \delta_{\text{obs}} &= \{ \delta_{\text{mono}} s + \delta_{1st} m_{1st} + \delta_{2nd} (C - s - m_{1st}) \} \\ &= \frac{1}{C} \{ s (\delta_{\text{mono}} - \delta_{2nd}) + m_{1st} (\delta_{1st} - \delta_{2nd}) \} + \delta_{2nd} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで, もし十分高濃度域で, 単量体濃度, 第1会合体の濃度が一定であれば, δ_{obs} を濃度の逆数に対してプロットすれば, 直線関係が期待され, 縦軸の切片として δ_{2nd} が求まる。また (6)式で表わされる直線との交点として「第2 CMC」が定義される。図7は高濃度域で2本の直線を示し, その交点から第2 CMC が求まり, 0.1mol を得る。

3.3 ¹H-NMR スピン-スピン結合定数の解析

図9には, エーロゾル IB 0.75mol D₂O 溶液の 220MHz ¹H-NMR の H-1 および H-1' 部分のスペクトルを示す。H-1 の部分は, ABX 型3スピン系シグナルの X のスペクトルを与え, H-1' は AB 部分のスペクトルを与える。下式

$$D_{\pm} = 1/2 [(\nu_A - \nu_B) \pm 1/2 (J_{AX} - J_{BX})]^2 + J_{AB}^2]^{1/2}$$

の関係を用い, ABX 3 スピン系の解析⁴⁷⁾⁴⁸⁾ から, H-1, H-1' の

47) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill (1959) p.132.

48) 大木道則, 岩村 秀, 西田利昭, "NMR スペクトルの演習", 南江堂 (1968) p.36.

Fig. 9 CH and CH₂ signals of 220MHz ¹H-NMR spectrum of Aerosol IB in D₂O at 25°C

Fig. 10 Rotational isomers about the C-C bond in the CH-CH₂COOR fragment

スピン-スピン結合定数が求まり、表8に示す。

表8にはクロロホルム中における値および比較のために既報で示したエーロゾル OT の値も示してある。水中で 0.08mol では、エーロゾル IB は単量体の状態で存在しており、0.75mol では会合体過剰 (約 70%) の状態で存在している。結合定数の値は、水中では単量体の状態でも会合体の状態でもほぼ同じ値 (わずかに会合体では J_{AX} が小さく J_{BX} が大きくなる) を与え、 H_A と H_X がトランス、 H_B と H_X がゴーシュの位置に保持されていることを示す (図 10-c)。

このとき、CPK 分子モデルによれば、2本の炭化水素鎖はたがい接触した位置にある。すなわち、エーロゾル OT の場合¹³⁾ と類似のコンホメーションをとっており、炭化水素鎖の長さにかかわらず、水中では、炭化水素鎖が寄り集まった位置にあり、さきに述べた熱力学的解析と一致する。単量体と会合体の J_{AX} 、 J_{BX} のわずかの違いは、ミセル形成にさいし、AとXの角度が数度程度小さくなり、逆にBとXが広がる小さなコンホメーション変化を示している。一方、クロロホルム中では、エーロゾル IB と OT では異なった挙動を示す。すなわちエーロゾル OT のクロロホルム中における結合定数は、いくつかのコンホメーションの平均化された値を示している。既報で示したように、図 10の a, b, c の間で速い交換があり、それぞれのコンホメーションを取り得る確率は 0.3, 0.2, 0.5 である¹³⁾。

一方、エーロゾル IB は、水中におけると同様、c のコンホメーションに保持されている。すなわちクロロホルム中におけるコンホメーションに炭化水素鎖の長さの影響が現われており興味深い。なお、クロロホルム中においては、エーロゾル OT, IB いずれも CMC 値はいちじるしく低く (0.5mmol 以下)、したがって表8の値は、いずれも会合体のそれとみなしてよい。

Table 8 Geminal and vicinal coupling constants of H-1 and H-1' of Aerosol IB and OT (in Hz)

Solvent	C(mol·kg ⁻¹)	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
Aerosol IB				
D ₂ O	0.08	17.6	12.0	4.8
D ₂ O	0.57	17.9	11.8	5.0
CDCl ₃	0.34	17.9	11.1	3.4
Aerosol OT				
D ₂ O	0.023	17.3	13.3	3.6
CD ₃ OD	1.2	17.2	12.2	3.8
CDCl ₃	0.7	18.6	8.9	6.1

Fig. 11 H-3 and H-3' signals of 220MHz ¹H-NMR spectrum of Aerosol IB in D₂O and CDCl₃

(a) : 0.08mol·kg⁻¹ in D₂O, (b) : 0.22mol·kg⁻¹ in D₂O, (c) : 0.57mol·kg⁻¹ in D₂O, (d) : 0.34mol·kg⁻¹ in CDCl₃

図 11 には、エーロゾル IB の水およびクロロホルム中における H-3, H-3' の部分のスペクトル (¹H, 220MHz) を示す。水中においては低磁場側すなわち H-3 のスペクトルに濃度変化がみられるが、高磁場側すなわち H-3' のスペクトルは濃度変化を示さない。H-3 のシグナルは、単量体の状態 (すなわち CMC 以下) において、ABX 型の AB 部分のスペクトルを与えている。すなわち単量体の状態では、C3-C4 のまわりの回転が束縛されていて、OCH₂ の2個のプロトンが非等価になり、したがって異なる化学シフトをもつ。会合体を形成すると、2個のプロトンが等価になり、二重線になったと解釈される。

2個のメチレンプロトンが等価に現われる理由としてつぎの二つが考えられる。一つはあるコンホメーションが保持されながら、2個のプロトンが等しい環境におかれた場合と、もう一つは C3-C4 のまわりの自由回転である。前者の特殊な場合は考えにくく、この場合は後者の可能性が強い。一方、H-3' のメチレンプロトンのスペクトルは、濃度に依存せず二重線で、2個のプロトンは、濃度によらず、C3-C4 のまわりの自由回転により等価に現われている。クロロホルム中では、H-3 および H-3' いずれも2個のメチレンプロトンは等価に現われている。

図 12 にはエーロゾル OT のメタノール中 (単量体状態) およびクロロホルム中 (会合状態) の H-3, H-3' 部分のスペクトル (220MHz ¹H-NMR) を示す。メタノール中では、H-1 のメチンプロトンが重っているが、H-3, 3' のメチレンプロトンは二組の二重線になっており、H-3, 3' の AB プロトンが等価に現われている。一方、クロロホルム中では、エーロゾル IB と異なり、H-3, H-3' の AB プロトンが非等価に現われていると解釈されるスペクトルを示す。ここにもまた、クロロホルム中で鎖の長さによる挙動の違いが現われている。スピン-スピン結合の解析をまとめ

Fig. 12 H-3 and H-3' signals of 220MHz ^1H -NMR spectrum of Aerosol OT in CDCl_3 and CD_3OD

ると、水中ではエーロゾル IB, OT ともに会合状態、単量体状態いずれにおいても、C1-C1' のまわりの回転が束縛されていて、C2 OOR, C2' OOR がゴーシュの関係になる位置にコンホメーションが保持されている。

このことは、さきの熱力学的解析から得られた結果を支持する。エーロゾル IB は、単量体では C3-C4 のまわりの回転が束縛されているが、会合体では自由回転していると考えられるスペクトルを与える。一方、C3'-C4' のまわりでは、単量体、会合体いずれも自由回転していると推定される。クロロホルム中では、エーロゾル IB は水中における同様に C2 OOR, C2' OOR がたがいにゴーシュの位置に保持されているが、エーロゾル OT は C1-C1' のまわりの回転があり C2 OOR, C2' OOR が、ゴーシュ $\rightleftharpoons$ トランス $\rightleftharpoons$ ゴーシュの間で、ある確率をもって交換している。一方、C3-C4 または C3'-C4' のまわりの回転については、エーロゾル OT の場合は束縛された回転 (H_A , H_B が非等価) を示すが、エーロゾル IB の場合は自由回転 (H_A , H_B が等価) を示すと解釈される。

3.4 ベンゼンおよびクロロホルム中における ^{13}C -NMR

図 13 には、クロロホルム中におけるエーロゾル AY のプロトン完全デカップリングの条件でのスペクトル a, オフレゾナンスのスペクトル b, およびシフト剤 Yb(fod) $_3$ を 0.05 モル比加えたときのスペクトル c を示す。エーロゾル AY は、スルホコハク酸のビス(2-メチルブチル) および ビス(3-メチルブチル)エステルの混合物であるから、スペクトルはいくぶん複雑になるが、エーロゾル OT の結果²²⁾を参考に大部分が帰属できた。シフト剤の効果は極性部の近傍 C-1, C-1', C-2, C-2' に強く現われている。とくに C2'=O が C2=O より強くシフト剤の影響を受けていることは、立体構造的に C2'=O が極性部に接近していることの反映である。

表 9 にはエーロゾル AY のベンゼンおよびクロロホルム中における化学シフトおよびスピン-格子緩和時間 (T_1) を示す。化学シフトは、TMS を基準に、低磁場を正にとり ppm で表わしてある。測定濃度は、化学シフトに関しては 0.5mol, T_1 に関しては 0.5~1mol の範囲で実験誤差範囲で一定であったために平均値を採用した。測定濃度はエーロゾル AY の CMC より十分高いから、 T_1 の値に対しては、単量体の存在は無視でき、ミセルの T_1 を与えているとみなしてよい。

Aerosol AY :

Fig. 13 ^{13}C -NMR spectra of Aerosol AY in D_2O

- (a) : Proton noise decoupled spectrum.
 (b) : Proton partially decoupled spectrum.
 (c) : Proton noise decoupled spectrum in the addition of $\text{Yb}(\text{fod})_3$ at 0.05mole ratio.

表 10 には、エーロゾル MA の化学シフト (0.5mol) および T_1 (0.5~1mol の平均値) を示す。高磁場側のメチレン部分の帰属はできていない。なお表 9, 10 には水中における結果も示してある。エーロゾル AY, MA いずれも極性部分から遠ざかるにつれて運動性の増していることがわかる。1 のメチン炭素の T_1 が 1' のメチレン炭素の T_1 の約 2 倍の値を示すことは、極性部分の近傍ではセグメントの運動はなく、緩和はミセル全体の回転運動によること、および緩和の機構が主として炭素に直接結合しているプロトンとの磁気的雙極子相互作用に支配されていることを示唆する。

Levy らは、分子量が 300 程度より大きい分子では、炭素の緩和に対して、雙極子-雙極子相互作用が完全に支配的であるとしている⁴⁹⁾⁵⁰⁾。Robert, Chachaty は雙極子相互作用が 100% として相関時間を計算している⁵¹⁾。一方、Hansen, Riisom は緩和に対する雙極子相互作用の寄与が 60% 程度だとしている⁵²⁾。著者らは既報で、分子量 792 の中程度の分子であるテトラナクチンの骨格の ^{13}C 核の緩和⁵³⁾およびエーロゾル OT の ^{13}C 核の緩和⁵⁴⁾

49) G. C. Levy, G. L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Wiley-Interscience (1972) p. 178 (田中誠之, 他訳, "炭素 13 核磁気共鳴", 東京化学同人)。

50) G. C. Levy, *Acc. Chem. Res.*, 6, 161(1973)。

51) R. T. Roberts, C. Chachaty, *Chem. Phys. Lett.*, 22, 348(1973)。

52) U. Kragh-Hansen, T. Riisom, *J. Colloid Sci.*, 66, 428(1978)。

53) Y. Kyogoku, M. Ueno, H. Akutsu, Y. Nawata, *Biopolymers*, 14, 1286(1975)。

54) M. Ueno, H. Kishimoto, Y. Kyogoku, *J. Colloid Sci.*, 63, 113(1978)。

Table 9 ^{13}C -Chemical shift δ (relative to TMS in C_6D_6 and CDCl_3 , Dioxane in D_2O) and spin-lattice relaxation time T_1 of Aerosol AY

		C_6D_6		CDCl_3		D_2O	
		$\delta(\text{ppm})$	$T_1(\text{sec})$	$\delta(\text{ppm})$	$T_1(\text{sec})$	$\delta(\text{ppm})$	$T_1(\text{sec})$
C=O	2	172.01	1.19	171.55	1.05	105.01	5.62
	2'	170.33	1.21	169.68	1.28	102.01	8.56
CH	1	62.03	0.057	61.16	0.07	-4.57	0.39
	(4)	34.45	0.16	34.04	0.23	-32.77	0.74
	(4')			33.87	0.15		
	(5)	28.72	0.29	28.24	0.38	-38.67	0.51
	(5')	28.55	0.29	27.97	0.36	-38.86	0.79
CH ₂	4	28.36	0.59	25.98	0.30	-40.93	0.79
	(4')	26.36	0.38	25.73			
	1'	33.92	0.029	33.21	0.04	-33.19	0.25
	3 ^{a)}	71.22	0.060	70.88	0.07	4.05	0.43
	3' ^{a)}	69.68	0.095	69.64	0.11	3.24	0.39
	3 ^{b)}	66.93	0.075	66.54	0.09	-0.10	0.48
	3' ^{b)}	65.22	0.13	65.13	0.13	-1.19	0.39
	(5)	22.83	0.92	22.35	0.88	-44.56	1.37
	(5')	22.78					
CH ₃	(7)	16.57	0.65	16.28	0.65	-50.78	1.26
	(7')			16.06	0.53		
	(6)	14.28	1.61	13.94	1.62	-53.06	3.05
	(6')	14.18	1.81				
	(6, 7)	11.50	1.01	11.16	1.05	-55.87	2.48
	(6', 7')	11.43	1.26				

a) $-\text{OCH}_2-\text{CH}$.b) $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2$.Table 10 ^{13}C -Chemical shift δ (relative to TMS in C_6D_6 and CDCl_3 , dioxane in D_2O) and spin-lattice relaxation time T_1 of Aerosol MA

		C_6D_6		CDCl_3		D_2O	
		$\delta(\text{ppm})$	$T_1(\text{sec})$	$\delta(\text{ppm})$	$T_1(\text{sec})$	$\delta(\text{ppm})$	$T_1(\text{sec})$
C=O	2	171.49	1.21	171.07	1.67	104.55	3.23
	2'	170.12	1.68	169.51	1.90	101.23	5.13
CH	1	62.13	0.052	61.47	0.08	-4.75	0.21
CH ₂	1'	34.06	0.028	33.60	0.04	-32.89	0.10
	3	72.03	0.10	71.93	0.12	5.41	0.33
	3'	70.08	0.14	70.22	0.22	4.24	0.36
CH	(4, 4')	45.42	0.11	45.05	0.15	-21.93	0.29
CH ₂	(5, 5')						
	(6, 6')	20.52	0.55	19.88	1.00	-47.10	1.50
CH ₃	(7, 7')	14.33	1.61	14.06	2.01	-52.80	3.02
	(8, 8')	11.17	0.90	10.87	0.89	-56.22	2.10

に対して双極子相互作用が支配的であるとして相関時間を見積もり、満足し得る結果を得ている。したがって、ここではエーロゾル OT の場合と同様、 ^{13}C 核の緩和に対して、双極子相互作用が支配的である（もちろん厳密には、NOE を検討しなければならないが）と仮定して解析を進めるのが妥当である。この場合には、観測される T_1 は分子の運動の相関時間 τ_R と次式の関係がある⁵⁵⁾。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\hbar^2 N r_C^2 r_H^2}{10 r^6} \left(\frac{1}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_R^2} + \frac{3}{1 + \omega_C^2 \tau_R^2} + \frac{6}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_R^2} \right) \tau_R \quad (12)$$

ここで、 N は炭素に直接結合している水素の数である。 r_H , r_C はそれぞれ水素および炭素の磁気回転比である。 ω_H , ω_C はそれぞれ水素および炭素の共鳴周波数である。 r は炭素と水素の間の距離である。 $\omega^2 \tau_R^2 \ll 1$ が成立するとき（著者らの場合は成立する⁵⁴⁾）(12)式は(13)式になる。

$$\frac{1}{NT_1} = \frac{\hbar^2 r_C^2 r_H^2}{r^6} \tau_R \quad (13)$$

もし、もっとも小さい NT_1 すなわち C-1 のメチン炭素の NT_1 （これは実験誤差の範囲で C-1' のメチレン炭素の NT_1 に等しい）が、ミセル全体の運動だけに支配されているとすると、(13)式からミセル全体の運動の相関時間が計算される。 τ_R はまた分子（ミセル）の半径 a 、溶媒の粘度 η と(14)式の関係がある⁵⁵⁾。

$$\tau_R = \frac{4 \pi \eta a^3}{3 k T} \quad (14)$$

55) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford Univ. Press (1961) Chap. 8 (富田和久, 田中基之訳, "核の磁性", 吉岡書店)。

Table 11 Rotational correlation time (10^{-10} sec) of Aerosol AY and Aerosol MA micelle in C_6D_6 and $CDCl_3$

	T_1 (sec)	$\tau_R(T_1)$	Radius($\text{\AA}$)	$\tau_R(\eta)$
C_6D_6				
Aerosol AY	0.057	8.0	9, 12, 12	8.1
Aerosol MA	0.052	8.7	10, 12, 12	9.0
$CDCl_3$				
Aerosol AY	0.07	6.5	9	4.4
Aerosol MA	0.08	5.7	10	5.5

以下, (13)式から計算される τ_R と (14)式から計算される τ_R を区別するために, 前者を $\tau_R(T_1)$, 後者を $\tau_R(\eta)$ とする。

表 11 には, エーロゾル AY, MA についてのベンゼンおよびクロロホルム中における相関時間を示す。エーロゾル OT については, 既報⁵⁴⁾で報告したように, ミセルを球状としてその半径を分子の長さにとったとき, $\tau_R(T_1)$ と $\tau_R(\eta)$ は, ベンゼン中においては, よい一致を示した。このことはまた, ベンゼン中におけるエーロゾル OT ミセルは極性部分の近傍でセグメントの運動はなく, 緩和はミセル全体の運動に支配されていることを示している⁵⁴⁾。エーロゾル AY, MA の場合に, ベンゼン中においてエーロゾル OT と同様, 球状ミセルを仮定して, 半径を分子の長さすなわちエーロゾル AY では $9\text{\AA}$, MA では $10\text{\AA}$ として計算すると $\tau_R(\eta)$ と $\tau_R(T_1)$ はまったく異なった値を示した。

しかしエーロゾル AY, MA はベンゼン中で会合数が 18 で, エーロゾル OT の会合数 (13~14) より大きく, また分子の長さがエーロゾル OT より短いため, エーロゾル OT のような球状ミセルを仮定することは正しくない。そこでミセルの形状を楕円体で近似し, 短軸の半径を分子の長さすなわち AY では $9\text{\AA}$, MA では $10\text{\AA}$ にとり, 長軸の半径を $12\text{\AA}$ (会合数から考えて妥当である) として, その幾何平均をミセルの有効半径として計算すれば, 表 11 で示すように $\tau_R(\eta)$ と $\tau_R(T_1)$ はよく一致する。クロロホルム中では, 会合数が小さく, 球状ミセルを仮定して有効半径を分子の長さにとれば, $\tau_R(\eta)$ と $\tau_R(T_1)$ は大体近い値を示す。

3.5 水中におけるエーロゾル IB, AY, MA の ^{13}C -NMR

図 14 には, エーロゾル IB の単量体の状態を基準にした化学シフトの濃度変化をプロットしてある。高磁場シフトを負, 低磁場シフトを正にとってある。0.2mol 付近まで化学シフトはほとんど一定で, 0.2mol を越えると急激に高磁場または低磁場にシフトする。C-2, 2' のカルボニル炭素およびそのとなりの C-3, 3' の $\text{O}-\text{CH}_2-$ の炭素はミセル形成にともない高磁場側にシフトする。これは会合体形成のさいの脱溶媒和によると解釈される。極性部分の近傍のメチン, メチレン炭素 (C-1, 1') のシフトが小さいのは, 会合体形成にさいし, その部分のコンホメーション変化が少なく (^1H -NMR の結合定数の濃度変化からもわかる), かつその部分は会合状態においても水にさらされていて, 単量体の状態と環境がほとんど変わらないことによる。極性部分から遠い C-4 のメチン炭素および C-5 のメチル炭素の低磁場シフトは, 会合体形成にともない立体効果⁵⁶⁾⁵⁷⁾によると考えられる。

Fig. 14 ^{13}C -Chemical shift (relative to monomeric state) vs. concentration of Aerosol IB in D_2O

The negative sign for numerals in ordinate means high field shift and the positive sign means low field shift.

Table 12 ^{13}C -Chemical shift δ (relative to dioxane) and spin-lattice relaxation time T_1 of Aerosol IB in D_2O

		δ (ppm)		T_1 (sec)	
C=O	2	105.38		7.19	4.25
	2'	102.21		10.37	5.57
CH	1	-4.70	1.38	0.52	0.29
	(4, 4')	-48.10	2.93	1.32	0.80
CH ₂	3	5.85	1.64	0.70	0.38
	3'	5.07	1.77	0.65	0.38
CH ₃	1'	-39.33	0.73	0.30	0.17
	(5, 5') (6, 6')	-48.15	2.69	1.60	1.14
Concentration (mol.kg ⁻¹)		0.500	0.089	0.999	1.808

表 12 には, エーロゾル IB の水中における化学シフト (0.5 mol, ジオキサン基準) および T_1 (0.089, 0.999, 1.808 mol) を示す。表 9 および 10 にはエーロゾル AY および MA の化学シフト (0.5 mol, ジオキサン基準) および T_1 (1 mol) を示す。

図 15 には, エーロゾル IB のおのおのの炭素の T_1 を濃度に対してプロットしてある。表面張力法または ^1H -NMR から得られる CMC (0.2 mol) 付近で, T_1 は急激に短くなり, 次第に一定値に近づく。これは会合体形成 (第 1 ミセル) によるものである。1 mol 付近でふたたび急激に T_1 が短くなり, また次第に一定値に近づく。これは 1 mol 付近から別の会合体 (第 2 ミセル) が現われることによる。第 2 ミセルの現われる濃度は, ^1H -NMR の化学シフトから定義された第 2 CMC に一致する。

詳細な解析は別報で報告するが⁵⁸⁾, 図 15 から, 単量体, 1st ミセル, 2nd ミセルの T_1 値が求まり, C-1 についてそれぞれ 1.38, 0.45, 0.18 sec である。1st ミセルの T_1 は単量体のその 1/3 になっている。これは 1st ミセルは会合数 3 の小さな会合体であることを示唆し, さきに ^1H -NMR の化学シフトの解析から得られた平均会合数 2.4 に対応する。2nd ミセルの会合数は求まっていないが, T_1 が 1st ミセルのその約 1/7 程度であることから推定して, 10 個より大きくないと考えられる。

58) 上野雅晴, 岸本 博, 第 32 回コロイドおよび界面化学討論会 (1979)。

56) B. O. Person, T. Drakenberg, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, 80, 2124 (1976)。

57) J. B. Rosenholm, T. Drakenberg, B. Lindman, *J. Colloid Sci.*, 63, 538 (1978)。

Fig. 15 Spin-lattice relaxation time T_1 vs. Aerosol IB concentration in D_2O

Table 13 Rotational correlation time (10^{-10} sec) of Aerosol IB, AY, MA in D_2O

	T_1 (sec)	$\tau_R(T_1)$	Radius($\text{\AA}$)	$\tau_R(\eta)$
Aerosol IB				
Monomer	1.38	0.33	4, 3, 3	0.44
1st-Micelle	0.45	1.01	4, 4.2, 4.2 ^{a)}	0.88
			4, 5.2, 5.2 ^{b)}	1.32
2nd-Micelle	0.18	2.53	6	2.64
Aerosol AY	0.39	1.17	6.7	3.68
Aerosol MA	0.21	2.16	7.5	5.16

a) Association number=2. b) Association number=3.

表 13 には、エーロゾル IB, AY, MA の水中における $\tau_R(T_1)$, $\tau_R(\eta)$ を示す。エーロゾル IB の分子の長さは $8\text{\AA}$ で、断面の平均直径は大きいところで $6\text{\AA}$ 程度である。結局単量体のエーロゾル IB の形状を、長軸（回転軸）の半径を $4\text{\AA}$ 、短軸の半径を $3\text{\AA}$ の楕円体で近似し、その幾何平均を分子の有効半径として $\tau_R(\eta)$ を計算すると、 $\tau_R(T_1)$ に大体近い値を示す。

第 1 ミセルについては、平均会合数が 2.4 だから、会合数 2 および 3 について考察する。会合数 2 の場合、回転軸を短軸にとり、その半径を分子の長さの半分で $4\text{\AA}$ 、長軸の半径は、体積が単量体の 2 倍になるように、 $4.2\text{\AA}$ を採用する。この場合、楕円体が球に近い。それらの幾何平均を第 1 ミセルの有効半径として計算すると $\tau_R(\eta)$ は 0.88×10^{-10} sec となる。会合数 3 の場合も同様な考えで計算すると 1.32×10^{-10} sec となる、もちろんこの値は単量体のそれの 2 倍、3 倍になっている。 T_1 から計算される $\tau_R(T_1)$ は、会合数 2 および 3 として計算される $\tau_R(\eta)$ の中間の値になっている。このことはまた平均会合数 2.4 が妥当なものであることをうらづける。

第 2 ミセルについては、会合数が正確に求まっていないのでモデルは組みにくい、いま極性部分を外にした普通の球状ミセルを考え、球の半径は Tanford にしたがって分子の長さの 75%⁵⁹⁾ で $6\text{\AA}$ として $\tau_R(\eta)$ を計算すると $\tau_R(T_1)$ と一致する。逆に、炭化水素鎖が短く、かさ高いエーロゾル IB が、球状ミセルをつくり得るためには、分子モデルから推定して、会合数は 10 個より多くないと考えられる。

表 13 には、エーロゾル AY, MA の球状ミセルを仮定して計算される $\tau_R(\eta)$ も示されている。1mol の濃度で得られる T_1 から計算される $\tau_R(T_1)$ と $\tau_R(\eta)$ はもちろん一致しない。しかしエーロゾル IB の場合と同様、広濃度範囲で詳細に T_1 を測定し、溶存状態を明らかにしたのち適切なモデルを組みあわせれば満足し得る結果が得られるものと思われる。

本研究にさいし、有益な御助言をいただきました大阪大学蛋白質研究所京極好正教授に感謝致します。また 220MHz NMR 測定の便宜をはかっていただきました京都大学工学部森島 績先生に感謝致します。

59) C. Tanford, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 71, 1811(1974).

Special Article on Functional Micelles

Properties and Structures of Aerosols (IB, AY, MA, OT) in Water and Organic Solvents

Masaharu UENO and Hiroshi KISHIMOTO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University;
Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya-shi 467 Japan

The solution states and conformations of Aerosol IB, AY and MA were investigated by surface-tension measurements, heat-of-dilution measurements and a ^1H - and ^{13}C -NMR study, and compared with those of Aerosol OT. It was suggested that in water two hydrocarbon

chains of Aerosol IB shorter than those of Aerosol OT aggregate with each other by hydrophobic interaction both in monomeric state and in micellar state as similarly as the chains of Aerosol OT. In chloroform, on the other hand, Aerosol IB has a different conformation from that of Aerosol OT. Aerosol IB has two steps in micellization or it forms the 1st and 2nd micelles (aggregates). The 1st micelle has an association number of 2 or 3. The 1st CMC is about $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. For the 2nd micelle, the association number could not be determined exactly at present but estimated as less than 10, and the CMC was evaluated as $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. The dynamic behaviors of Aerosol IB, AY and MA in monomeric state and micellar state were discussed on the basis of ^{13}C -NMR spin-lattice relaxation time T_1 . The correlation time of micelles calculated from T_1 and the time from the viscosity of solvent agreed well with each other for the micellar shapes approximated to be ellipsoidal.