

問題 3 1 : 界面活性剤のミセル

界面活性剤，すなわち親水性基を頭にもち，疎水性基を尾にもつ両親媒性分子は，紀元前2500年から洗濯に使われてきた。水溶液中では，それらは自己集合して 自発的に集合体構造をつくる。これをミセルと呼ぶ。この構造形成という概念は，自然界でもしくは日常で広く見られる現象であるだけではない。最近ではさらに複雑な構造のものをナノメートルサイズで制御・設計する研究が注目されている。

自己集合化はある濃度以上になると起こる。これを臨界ミセル濃度(cmc)と呼ぶ。さまざまな初期濃度 c_0 の界面活性剤の溶液からミセル集合体を分離すると，溶液中に残存する界面活性剤の濃度 c_1 が求められる。

$c_0 \cdot (\text{gL}^{-1})$	0.5	0.75	1	1.5
$c_1 \cdot (\text{gL}^{-1})$	0.5	0.75	0.75	0.75

31.1 上記の結果から界面活性剤の臨界ミセル濃度を決定せよ。

31.2 両親媒性分子が水溶液中で集合体を形成する理由を説明せよ。

31.3 浸透圧を界面活性剤の濃度に対してグラフに描け。また，臨界ミセル濃度(cmc)を図中に示せ。

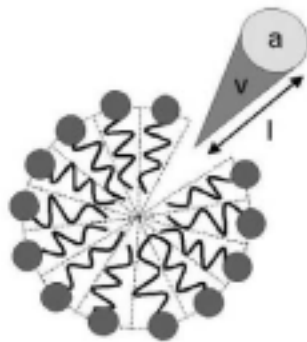
N個のA分子からなる集合体Bには一般的な集合体形成平衡が存在し，Kはその平衡定数である。 $c(A)$ と $c(B)$ はそれぞれ単量体と集合体の濃度であり， c_0 は溶液中の単量体の全濃度である ($c_0 = c(A) + Nc(B)$)。

31.4 a) K, c_0 , N と $c(A)$ の関係を示せ。

$N = 50$, $K = 10^{90} \text{ L}^{49} \text{ mol}^{-49}$ は代表的な界面活性剤の自己集合体の値である。

b) 界面活性剤分子がモノマーとして存在する割合 $f = c(A)/c_0$ がそれぞれ0.9999, 0.5, 0.01, 10^{-3} and 10^{-4} である時の c_0 , $c(A)$ 及び $c(B)$ を求めよ。

界面活性剤の構造によって，形成するミセルの形状は異なる。そのため，界面活性剤分子は頭部の面積 a , 分子長 l , 分子体積 v , そしてこの3つを組み合わせた充填パラメータ $v \cdot (a \cdot l)^{-1}$ によって特徴づけられる。



31.5: 幾何学的な考え方に基づいて、両親媒性物質が以下の構造の集合体を形成する場合の充填パラメータを示しなさい。

- a) 球状集合体
- b) 円筒状集合体 (末端は無視する)
- c) 平面状集合体 (二層)

ドデシルスルホン酸ナトリウム (SDS)では次の通り:

$v = 0.35 \text{ nm}^3$, $a = 0.57 \text{ nm}^2$ 及び (最大 "液体") 長さ $l = 1.67 \text{ nm}$

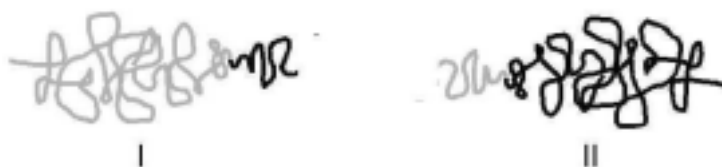
31.6 a) SDSは水溶液中でどの形状のミセルを形成するか。計算せよ。
(ヒント: 31.5で求めた理想値は下限値かそれとも上限値か?)

b) 塩基を加えるとどのような形になると考えられるか。

問題 3 2 : 両親媒性ブロック共重合体の自己集合

ブロック共重合体は化学的に異なる2つのポリマー鎖(モノマー連鎖のブロック)が共有結合で結合して1つの鎖になったポリマーである。両親媒性ブロック共重合体は親水性ブロックと疎水性ブロックから構成されている。そのような分子は、低分子量の界面活性剤と似た挙動を示すが、5 nmから数 μm 程度の大きなサイズの集合体を形成する。そのため、新たな応用が期待できる。

ブロック共重合体の場合、それぞれのブロック鎖の相対的な長さを変えることができる。下記の図中では、疎水性部位を黒で、親水性部位を灰色で示している。また、ポリマーは柔軟な鎖でできている。



32.1 上図 I, II のブロック共重合体をそれぞれ a) 水及び b) トルエンに加えた場合、球状ミセルを形成して溶ける、ベシクル(二重層)を形成して溶ける、相分離を起こす(=沈殿してしまう)のいずれの挙動を示すか。

ポリビニルピリジン(PVP, モノマーのモル質量 = $105.15 \text{ g mol}^{-1}$)とポリスチレン(PS, モノマーのモル質量 = $104.16 \text{ g mol}^{-1}$)から構成される2種類のブロック共重合体 $\text{PVP}_{23}\text{-b-PS}_{122}$ (A) と $\text{PVP}_{45}\text{-b-PS}_{122}$ (B) がある。AとBはトルエン中で球状逆ミセル構造(PVPが内側でPSが外側)をとることが分かっている。会合数は膜浸透圧法によって求められる。モノマーが除去されると、溶液はミセルだけを含む(これはブロック共重合体の場合には可能)。理想溶液と見なすと、ファントホッフの式が成り立つ:

$$\Pi V = nRT.$$

ここで Π は浸透圧を示す。

A及びBの各溶液(いずれも濃度は $c = 8.000 \text{ g L}^{-1}$)について調べる。ポリマー溶液と浸透平衡状態にある溶媒の溶媒室のカラムの高さの差はポリマーAでは11.02 mm, ポリマーBでは2.48 mmであった。

(ここで、溶媒の密度 $\rho = 0.866 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 温度 $T = 298.15 \text{ K}$ とし、また重力加速度 $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ である。)

32.2 2つの試料の会合数 N を求めなさい。

コロイド状金属粒子は特徴的な光学的、電気的、磁氣的性質を持ち、触媒等への応用が期待されている。有機溶媒中のブロック共重合体のミセルは、そのような金属微粒子を調製するための密閉反応容器(ナノリアクター)として用いることができる。

トルエン中に存在する2つのポリマーC及びDは、それぞれ次のようなものである。
(ここでRはミセルの半径、Nは会合数)

C: $R = 25 \text{ nm}$, $N = 310$ であるようなPVP₁₂₃-b-PS₁₁₈

D: $R = 21 \text{ nm}$, $N = 123$ であるようなPVP₆₃-b-PS₁₂₂

塩化金酸三水和物($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, "金酸")をポリマー溶液に加え、数時間攪拌する。この金化合物は通常トルエンには不溶であるが、溶液が黄色を呈することからミセル内に取り込まれて可溶化されたことがわかる。

それぞれのポリマーについて2つの実験を行う。10 mLのポリマー溶液($c(\text{ポリマー}) = 10 \text{ gL}^{-1}$)に、それぞれa) 0.01 g, b) 0.05 gの $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を加える。いずれの場合も、加えた全ての $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が溶解する。

次に、ヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウムのような還元剤を加える。溶液は赤もしくは青色に変わり、金のナノ微粒子が生じているのが分かる。ミセルのサイズは $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の可溶化後も、還元反応の後も変わらない。

32.3 2種類の還元剤を用いた還元反応をそれぞれ反応式で示せ。

各ミセル内での金粒子の形成が観測される。金粒子は球状でかつ粒径分布は狭い。粒子形成過程において金の再分配は起こらず、一つのミセル内に溶解する $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が、(各ミセルに均等に分散することによって)一個の粒子を形成する。金の密度は 19.3 g cm^{-3} である。

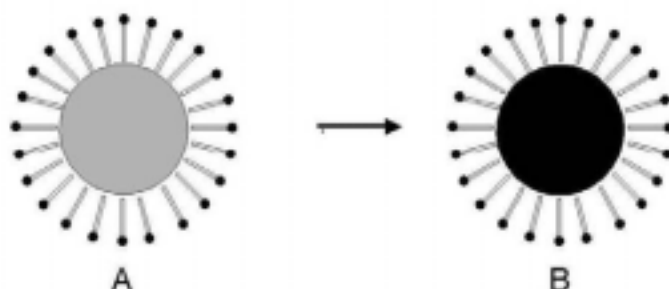
32.4 2種類のポリマーを使って2種類の金酸の添加量で行った計4つの実験から生成する金粒子の直径を求めよ。

32.5 一つのミセル中で小さな微粒子がたくさん生成するのではなく、一つのミセルから一個の金粒子が優先的に生成する理由を述べよ。

問題 3 3 : マイクロエマルジョン

ポリマー微粒子は、色々な理由から興味を持たれている。例えば、塗料や大きな表面積を活かした触媒用担体から、生物医学的担体などまで広く利用されている。

10 nmから200 nm程度にサイズの制御された球状ポリマー粒子はマイクロエマルジョン重合（乳化重合）法によって合成できる。マイクロエマルジョンは、表面上に界面活性剤の層を持つ小さな油滴が水中に分散したものである。この系は熱力学的平衡にある。油相にモノマーを用いることで、始めの油滴内で重合が起こり、小さなポリマー微粒子ができる。油滴の大きさは界面活性剤と油の割合を変えることで調節できる。



A: 液体モノマーを内部に持つマイクロエマルジョン小滴

B: 重合後のマイクロエマルジョン：界面活性剤で覆われたポリマー粒子

スチレン（ビニルベンゼン）とp-ジビニルベンゼンの混合物（質量比10:1）をモノマーとして用い、臭化セチルトリメチルアンモニウム（臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム）を界面活性剤として用いて、ポリスチレンの小球体を合成したい。疎水性の開始剤を加えて小滴内でラジカル重合を起こす。

モノマー、ポリマー及び界面活性剤の密度： $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

界面活性剤の長さ： $b = 2\text{nm}$

界面活性剤は油表面に密な層を形成しており、尾部の炭化水素基は油相の中には浸透しないものとする。

33.1 p-ジビニルベンゼンの役割を述べよ。

33.2 $d = 20\text{nm}$, $d = 40\text{nm}$ 及び $d = 120\text{nm}$ ($d =$ 界面活性剤を除く粒子の直径)のサイズのポリマー粒子を合成する時に必要な界面活性剤とモノマーの質量比をそれぞれ計算せよ。

33.3 上記の3種類のポリスチレン粒子1g(界面活性剤を除いた後)の全表面積を計算せよ。

ポリマー粒子に酵素を組み込むことで酵素機能を持つ粒子をつくりたい。

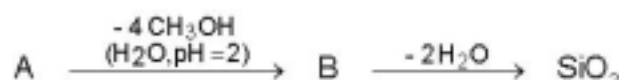
33.4 この目的のためにはどの酵素を選べばよいか

「正」もしくは「誤」で示せ。

- a) 親水性酵素
- b) 疎水性酵素
- c) 親水性部に活性中心を持つ両親媒性酵素
- d) 疎水性部に活性中心を持つ両親媒性酵素

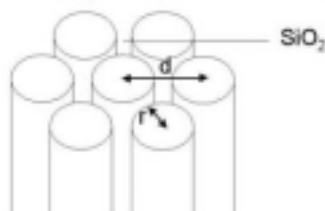
問題 3 4 : シリカのナノ構造

多孔質ケイ酸塩は、イオン交換体やモレキュラーシーブ、石油化学における触媒等として有用である。標準的なゼオライトは直径0.4 nmから1.5 nmに規制された細孔管を持つケイ酸塩である。それより大きな孔径を持つ材料は、より大きな分子を捕捉し、反応させるのに用いる。1.6 nmから50 nmの孔径を持つアモルファスケイ酸塩をつくるためには、界面活性剤やブロック共重合体が「鋳型（テンプレート）」として用いられる。SiO₂の合成は以下の式に従って行われる。



34.1 A 及び Bを化学式で示せ。

この反応を界面活性剤存在下で行うと、シリカ - 有機ハイブリッド材料が生成する。有機成分を燃焼もしくは溶解させて取り除くと、微細孔を持つ純粋な無機物が得られる。次の例では、X線散乱法により、六角柱状の孔構造が検出される。



次の表は最初の回折ピークの散乱角度 2θ (波長 $\lambda = 0.15 \text{ nm}$) と界面活性剤を除いた後の相対質量 w の関係を示している。

界面活性剤	2θ	w
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	2.262°	37.2 %
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	2.046°	47.6 %
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	1.829°	54.4 %
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	1.719°	60.0 %

$$\rho(\text{SiO}_2) = 2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}, \rho(\text{界面活性剤}) = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

34.2 a) 回折ピークに関するブラッグの法則を使って孔の間隔 d を計算せよ。

b) 孔の半径 r を計算せよ。

(円筒状の孔の末端は無視する)

別の実験として、質量濃度は同じだが鎖長の異なる界面活性剤をもちいて、六角柱状の孔構造をつくる。

34.3 界面活性剤の尾部の長さ a) 孔の直径 及び b) 孔の間隔との関係を定性的に説明せよ。また、その理由を説明せよ。

多孔質体の比表面積 A_{sp} (質量当たりの表面積) はガス吸着実験で求められる。単分子層への吸着と脱着の速度論的な検討からラングミュアの吸着等温式が誘導できる。

34.4 a) 圧力 p と吸着された気体の体積 V_{ads} 及び最大吸着可能体積 V^* の関係が以下のように表せることを示しなさい。

$$\frac{p}{V_{ads}} = \frac{1}{KV^*} + \frac{p}{V^*} \quad (K = \text{constant})$$

N_2 がシリカ 1 g に 77 K で吸着する場合、圧力と吸着気体の体積にはそれぞれ以下のような関係がある。ここで、体積は標準圧力での体積に換算されている。なお、吸着された N_2 1 分子が占める面積は $A(N_2) = 0.16 \text{ nm}^2$ とする。

界面活性剤	p $1.30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$2.60 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$4.00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$5.30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$6.60 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$8.00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	4.6	8.2	11.9	14.5	16.7	19.0
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Cl$	6.0	11.5	16.0	19.0	23.1	25.5
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	7.8	14.0	19.0	24.0	28.0	31.3
$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$	8.1	14.7	20.8	25.5	29.0	34.0

(吸着された体積 V_{ads} (単位は cm^3))

34.4 b) 材料 (シリカ) の比表面積 $A_{sp} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$ をそれぞれ計算せよ。

34.2 で述べた孔の間隔を測定することのできる X 線装置が使えないものとする。

34.4 c) 質量損失 (34.2 参照) と b) で求めた比表面積 A_{sp} から、孔の間隔 d を使わずに孔半径を計算せよ。