

5. 両親媒性分子の単分子膜と分子長の測定

静岡県立浜松北高等学校物理・化学部
2 年 山本高靖 白井陽之 他 5 名

1 動機

本校では 5 年間、一滴の体積の研究をしてきた。今年は、一滴の体積(質量)測定 of 技術を応用する。1 滴に含まれるステアリン酸など両親媒性分子の物質質量(mol)を正確に求め、単分子膜の面積を測定し、分子長を求める。分子中に親水基と疎水基を持つ両親媒性分子が水面上に形成する単分子膜は、先に多くの研究がなされ、大学入試にも登場する。そこで、水面上の単分子膜の測定と、単分子膜が形成される様子について画像解析を行い、詳しい考察をした。

2 研究の内容

【研究 A】 シクロヘキサンに溶かした 0.1%ステアリン酸溶液の一滴が、水面上に形成する単分子膜の面積を測定。その物質質量から、ステアリン酸の断面積と分子長を求める。

【研究 B】 溶媒をエタノールに変えた時の単分子膜の形状の違いを調べる。

3 実験結果

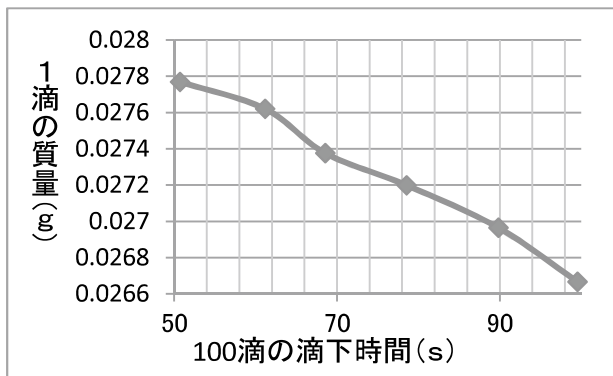
【研究 A】

(1)正確な一滴の質量の測定(0.1%ステアリン酸溶液)

	滴下時間 (秒/100 滴)	1 滴の質量 (g)	始め 10 滴の 滴下時間(s)	終わり 10 滴 の 滴 下 時 間 (s)	データの採否
データ 1	76.01	0.02724	6.5	7.8	○
データ 2	76.64	0.02758	5.7	10.7	×

表 1 測定データの精選 滴下時間(s)と 1 滴の質量(g)、データの採否

1 滴の質量は滴下時間により変化する。表 1 のデータ 1,2 は、100 滴の滴下時間がほぼ同じだが、データ 2 は、滴下中の変動が大きいため不採用とした。そうして、114 個のデータから信頼できる 91 個のデータのみを用い、グラフ 1 を作成した。グラフ 1 から、一滴の正確な質量、それに含まれるステアリン酸の物質質量(mol)が正確に算出できる。



グラフ 1 100 滴の滴下時間(s)と 1 滴の質量(g)の関係

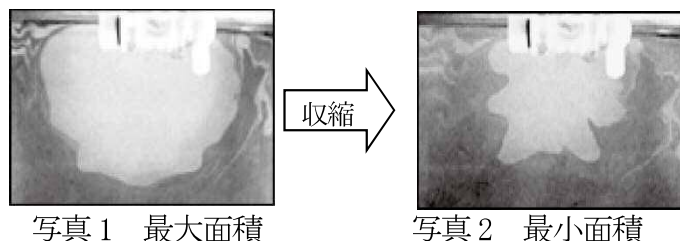
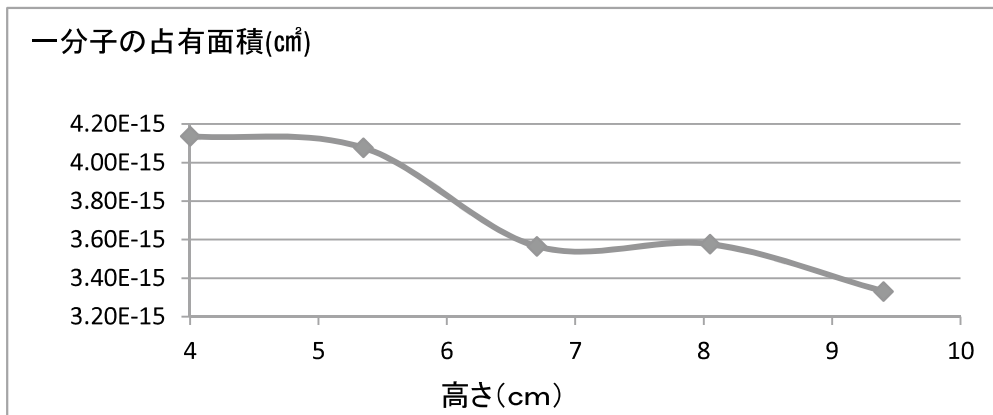


写真 1 最大面積

写真 2 最小面積

(2) ビュレットの高さと単分子膜の最大面積

水面からのビュレットの高さを 4.00、5.35、……9.40cm と変え、分子膜の最大面積を測定し、最大面積の時の一分子の占有面積と高さの関連性をグラフ 2 に表した。



グラフ 2
最大面積時の
一分子の占有面積

グラフ 2 からビュレットの高さが低い程、一分子あたりの占有面積が大きくなる。ビュレットの高さが高い方が、単分子膜は大きく広がると予想したが、逆の結果となった。

この原因を調べるため、単分子膜形成の様子を横から撮影。ビュレットの高さが高い時、滴下した液滴は、水面に到達後大きく跳ね上がり(写真 3)、膜上に乗ることが確認された(写真 4)。

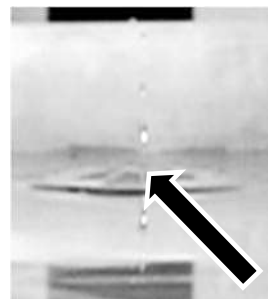


写真 3
跳ね上がった液体

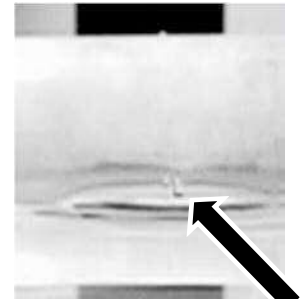
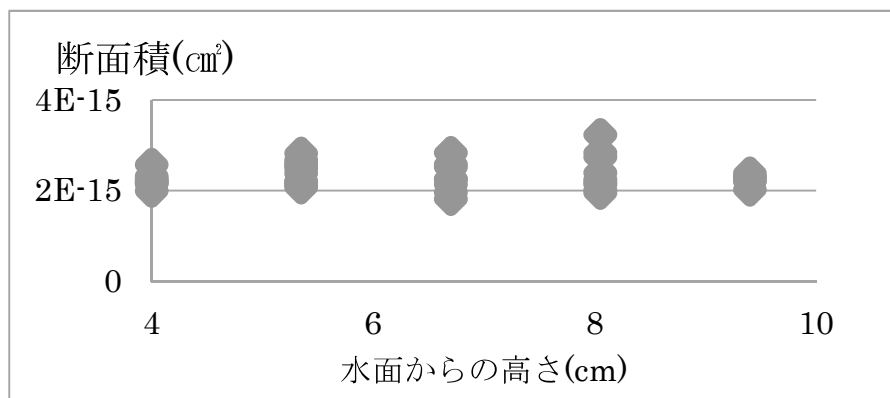


写真 4
膜上の液体

ビュレットの高さが低くなるにつれ、跳ね返った液滴が膜上に乗るという現象は発生しにくい。最小面積になる時には膜上の液体は消えている。※図 1 の 4.00E-15 は、 4.00×10^{-15} を表す。

(3) ビュレットの高さと単分子膜の最小面積

水面からのビュレットの高さを 4.00、5.35、……9.40cm と変え、分子膜の最小面積を測定し、最小面積の時の一分子の断面積と高さの関連性をグラフ 3 に表した。



グラフ 3 ステアリン酸の断面積の大きさ

グラフ 3 から水面からの高さと同面積の大きさに関連性はない。
つまり最小面積の大きさは一滴中のステアリン酸の物質質量に相当していることが分かる。

(4)ステアリン酸の断面積と分子長の測定

0.1%ステアリン酸溶液の一滴を水面上に滴下すると、形成される単分子膜は広がって面積が最大になり(写真 1)、その後収縮して安定した(写真 2)。

写真 1 の時を最大面積、写真 2 の時を最小面積とする。

10 滴の滴下時間を計測し、そのまま一滴だけを水面上に滴下し、単分子膜を形成した。

水面からの高さ (cm)	10 滴滴下時間(s)	最大面積 (cm ²)	最小面積 (cm ²)	ステアリン酸の物質質量 (mol)
5.35	7.68	150.979	98.107	7.363×10^{-8}

表 2 形成した単分子膜の面積測定データの例

10 滴の滴下時間を参考に、グラフ 1 より一滴の質量を読みとり、物質質量を計算する。表 2 の場合、グラフ 1 の 76.8(s)時の質量を読みとる。

単分子膜が最小面積になり安定する時、ステアリン酸分子は隙間なく整列していると考えられる。そこで、ステアリン酸の密度(g/cm³)は、固体時と等しいと考え、計算する。

最小面積(cm²)÷一滴中のステアリン酸物質質量(mol)=ステアリン酸分子の断面積

一滴中のステアリン酸の質量(g)÷ステアリン酸の密度(g/cm³)÷最小面積(cm²)=ステアリン酸の分子長(cm)

ステアリン酸分子の 断面積 測定値	ステアリン酸の断面 積 文献値	ステアリン酸の 分子長 測定値
$2.33 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	$2.22 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	$2.40 \times 10^{-7} \text{ cm}$

計 45 個の測定データの平均から、左表の値を得た。
※文献値は新観察・実験大事典
(東京書籍)

表 3 ステアリン分子の断面積と分子長

【研究 B】

(1) 画像による単分子膜形成のメカニズム

シクロヘキサンを溶媒とすると、膜端が滑らかな曲線を描く(写真 1)。一方、エタノールを溶媒とするステアリン酸溶液だと、膜端は入り組む(写真 5)。エタノールのみを水面上に滴下しても、エタノールは水面上に広がり、境界線は入り組む(写真 6)。したがってエタノールが膜端に入り組ませる原因になる。このことより、エタノールを溶媒としたときの分子膜の形成の仕方について、次のようなことが考えられる。

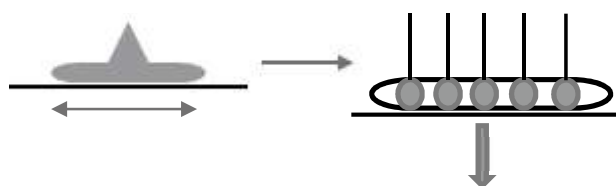


図 1 溶媒がエタノールの時の
単分子膜形成のメカニズム

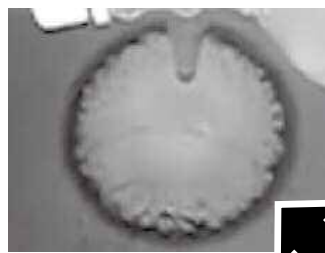


写真 5

ステアリン酸溶液を滴下



写真 6

エタノールのみ滴下

溶媒がエタノールの時、ステアリン酸を含んだエタノールが水面上に展開する。その後、エタノールが水に溶けてステアリン酸が現れ、それらが集合して単分子膜ができる。



写真 7 複雑な形状

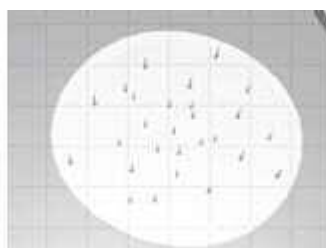
(2) ステアリン酸の断面積の測定

(ア) 0.1%ステアリン酸溶液(溶媒：エタノール)の場合

エタノールを溶媒にするとエタノールが水に溶け、墨が分子間に流入して複雑な形状になる（写真 7）。よって面積測定は不可能。ステアリン酸の溶質濃度が低いと、面積測定が可能な安定した形状の単分子膜ができない（図 2）。



① ステアリン酸を滴下する



②ステアリン酸は十分に広がることができる



③溶媒であるエタノールがすぐに水に溶けてしまうため、ステアリン酸の分子間に墨が流入してしまう

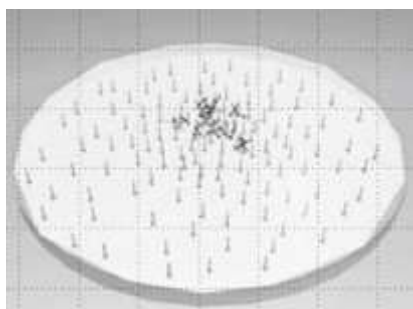
図 2 エタノールを滴下した時のモデル

(イ) 1.0%ステアリン酸溶液の場合【(ア)に比べ、溶質濃度 10 倍】

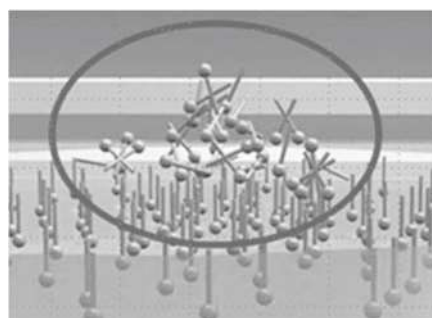
それほど複雑でない面積測定可能な単分子膜が得られた。研究 A と同様に、液滴一滴の質量(g)、単分子膜(cm^2)の面積を測定し、ステアリン酸の断面積を求めた。

結果 ステアリン酸の断面積・・・ $6.94 \times 10^{-16} (\text{cm}^2)$ 文献値・・・ $2.22 \times 10^{-15} (\text{cm}^2)$

文献値の約 1/3 となってしまう、溶質濃度が高いと、全てのステアリン酸分子が単分子膜形成に参加できないと考えられる（図 2）。



① 滴下した所から即座にステアリン酸の硬い膜が広がり、収縮して安定する。



②膜の形成に参加できないステアリン酸が膜上に残る。

図 3 ステアリン酸の濃度が高い時のモデル

ここで、綺麗な単分子膜を形成するには、(ア) と (イ) より、

- 溶液の溶媒は水に溶けにくい有機溶媒
- 溶液中の溶質の濃度は低い

であることが必要であることが分かる。

4. まとめ

(ア) 高いところから液滴を落とすと、跳ね返った液体が単分子膜上に乗る(写真 4)。そのため、そこに含まれるステアリン酸が膜形成に参加できない分、最大面積は小さくなる。

(イ) 最小面積はビュレットの高さによらず、一滴中のステアリン酸の物質質量に相当する。

(ウ) エタノールは溶媒として適当ではない。

5. 参考文献

界面化学(丸善株式会社) 界面・コロイド化学の基礎(北原文雄 著 講談社サイエンティフィク)

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 前田史朗 2010 ver. 1

両親媒性分子の長さの推定 近畿大学理工学部理学科物理コース 近藤康

新観察・実験大事典 東京書籍