

[ACS Sym. Ser., 253 73 (1984)]

**Effect of Structure on the Activity at the Critical Micelle Concentration  
and on the Free Energy of Micelle Formation of Ionic and Nonionic  
Surfactants**

MASAYUKI NAKAGAKI\*, TETSUROU HANDA

イオン性、非イオン性界面活性剤の臨界ミセル濃度における活動度とミセル形成の  
自由エネルギーに対する構造の効果

中垣正幸\*, 半田哲郎

臨界ミセル濃度, cmc, を用いてミセル形成の自由エネルギーを算出すると, 非イオン性ミセルでは  $-\text{CH}_2-$  基あたり,  $-680 \sim -780 \text{ Cal} \cdot \text{mole}^{-1}$  となり, その水中より液体炭化水素中への転移エネルギーに近くなる。イオン性ミセルでも同様な計算をするとその値は  $-350 \sim -400 \text{ Cal} \cdot \text{mole}^{-1}$  の異常値となる。そこで, イオン性ミセル形成における対イオンの電気化学ポテンシャル変化を考慮し, cmc における界面活性剤電解質の活動度, cma, を用いて自由エネルギーを計算した。この結果, イオン性ミセルの種類によらず  $-\text{CH}_2-$  あたりのミセル形成自由エネルギーは非イオン性の場合と一致した。また, 添加電解質濃度の cmc 変化に対する効果も研究し, イオン性ミセル形成が一定の cma においておこることを明らかにした。これらの結果にもとづき, ミセル形成におけるイオン平衡の熱力学的考察をおこなった。

\* 京都大学薬学部

[Chem. Pharm. Bull., 32, 409 (1984)]

**Polymer-Supported Phase Transfer Catalysis : Kinetics of a Bromide  
Ion Displacement Reaction and the Effect of Mass Transfer on the  
Global Rate of Reaction**

HIROFUMI TAKEUCHI, YOSHIHISA MIWA\*, SHUSHI MORITA\*,  
JUTARO OKADA\*

樹脂固定化相間移動触媒 : ブロミドイオン置換反応の速度論及び総括反応速度  
に及ぼす物質移動の影響

竹内洋文, 三輪嘉尚\*, 森田修之\*, 岡田壽太郎\*

相間移動触媒を樹脂等の担体に固定化すると生成物の分離, 触媒の回収等の反応操作が容易になる反面, 種々の要因によってみかけの触媒活性が低下する。その原因を明確にするため, 本触媒反応の総括反応速度に及ぼす粒子内部物質移動抵抗の影響を反応工学の理論に基づき解析した。すなわち, 担体であるポリスチレン樹脂の架橋度及び触媒活性点である固定化された4級塩の含有量の異なる触媒を調製し, 各々の触媒について反応速度の粒子径依存性を検討し, 触媒有効係数の概念に基づいて真の速度定数及び有効拡散係数を回帰法で算出した。その結果, 物質移動抵抗の影響を定量的に議論することが可能になった。さらに, 得られた各値と触媒の特性を比較した結果, (i) 樹脂架橋度の増加によっては粒子内部の物質移動抵抗が著しく増加すること, (ii) 4級含有量の増加によっては物質移動抵抗は余り変化せず触媒の真の活性が低下することが明らかになった。

\* 京都大学薬学部