

分子集合体系における分子のノンランダム分布

著者	浅川 毅
著者別表示	Asakawa Tsuyoshi
雑誌名	平成12(2000)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	1998-2000
ページ	75p.
発行年	2001-03
URL	http://doi.org/10.24517/00053186

分子集合体系における分子のノンランダム分布

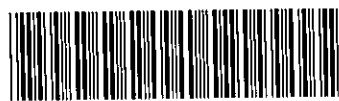
(課題番号10640557)

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2)研究成果報告書)

平成13年3月

研究代表者 浅川 毅
(金沢大学工学部助教授)

金沢大学附属図書館



8000-96458-9

KAKEN
2000
31

分子集合体系における分子のノンランダム分布

(課題番号10640557)

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金（基盤研究（C）(2)研究成果報告書）

平成13年3月

研究代表者 浅川 毅
(金沢大学工学部助教授)

疎水性相互作用により組織化した分子集合体系を創成し、分子間相互作用によるノンランダム分布の解明と蛍光発光制御モデル系の構築を目的とする。撥水撥油性を兼ね備えたフルオロカーボン系の分子は、分子集合体中における局所的な分子凝集を実現し、蛍光発光効率に大きな影響を与える。分布に対する分子間相互作用による影響を考慮した分子集合体中の組成分布を記述する理論を構築して、微視的環境の異なる2種類のミクロドメインが形成される現象を解明する。希薄水溶液中でもミクロ的に相分離した反応場を提供し、反応の制御や新たな機能性発現が期待される。

研究組織

研究代表者 浅川 毅 (金沢大学工学部助教授)

研究経費

平成10年度	700千円
平成11年度	100千円
平成12年度	100千円
計	900千円

研究発表

(1) 学会誌等

Tsuyoshi Asakawa, Hirotake Hamano and Shigeyoshi Miyagishi,
Nonrandom Distribution of Fluorocarbon Surfactants among Mixed Micelles,
Langmuir, 17, 2001 submitted for publication

口頭発表

- 浅川 毅・濱野洋武・宮岸重好、フッ素系消光剤によるピレンの蛍光消光挙動
第51回コロイドおよび界面化学討論会、平成10年9月26日
- 北野宏樹・浅川 毅・宮岸重好、分子集合体系におけるプローブ分子の分布
平成11年度北陸地区講演会と研究発表会、平成11年11月20日
- 北野宏樹・浅川 毅・太田明雄・宮岸重好、分子集合体へのプローブ分子の分布
第31回中化連秋季大会、平成12年9月30日

1. 緒言

分子集合体は、反応物の濃縮や分子配列効果などにより、個々の分子では認められない機能を発現する。⁽¹⁾ 高度に組織化された分子集合体は、反応の促進や制御に有用な場を提供するが、反応分子の分子集合体への分布状態や局所的凝集も反応効率に対する重要な因子となってくる。⁽²⁾ そこで、本研究では、蛍光発光の促進や抑制をモデルとして、分子集合体ミセル系におけるプローブ分子の分布について検討し、特異な物性を有するフルオロカーボン疎水基の導入による局所的な分子凝集状態を解明することを目的とする。撥水撥油性を兼ね備えたフルオロカーボン系の分子は、⁽³⁾ 分子集合体中で微視的環境の異なる2種類のミクロドメインを提供し、ノンランダム分布による蛍光発光効率の制御系の構築への利用が期待される。

ミセルへの可溶化分子の分布とその溶解状態をミセル内部と外部からの両方から検討する。すなわち、蛍光プローブのミセルへの可溶化に、比較的弱い疎水性相互作用を利用する系と強い静電的相互作用を利用する系を検討し、ミセル内部の微視的環境と可溶化分子の統計的分布の知見を得ることを目指す。そして、ミセル会合数ならびにミクロ的な相分離現象と局所的な分子凝集状態を評価する。⁽⁴⁻⁷⁾ 一方、ミセルに可溶化されにくい水溶性の蛍光プローブにより、バルク水相とミセル表面の対イオンの溶解状態に関する知見を得ることを目指す。一連の研究から、界面活性剤の臨界ミセル形成濃度とミセルの対イオン解離度の同時評価を蛍光測定という簡便な手法で試みる。

本研究では、長鎖フルオロカーボン鎖を有する蛍光物質ならびにその蛍光消光剤を新規合成し、蛍光発光と消光挙動を検討する。蛍光物質としては、分子集合体ミセル系で良く研究されているピレン誘導体を用い、その光励起二量体（エキシマー）による蛍光の定常状態蛍光観測を行う。^(8,9) エキシマー蛍光は、ミセルへの分布と微視的粘性などに依存し、1個のミセルに2個以上のピレンが存在すれば、その発光強度が強くなる。従って、ピレンのミセルへの分布の情報が得られることになる。ピレンへの長鎖フルオロカーボン基の導入には、フリーデル・クラフト反応によるパーフルオロオクタン酸クロリドを用いる方法が報告されているが、カルボニル基も導入されることになる。⁽¹⁰⁾ そこで、本研究では、高原子価ヨウ素化合物による求電子的アルキル化を検討し、⁽¹¹⁾ 分子中に特別な官能基を持たない蛍光プローブを合成する。

ピレン蛍光の消光剤として、ジメチルアニリンなどの芳香族化合物やヨウ化アルキルなどの脂肪族化合物、ヨウ化物イオン、金属イオンなど様々なものが挙げられ、消光剤の種類によって電荷移動型光励起錯体の形成や光励起電子移動など興味深い挙動も報告されている。^(8,9) 本研究では、疎水基間の相互作用の分布への影響を評価するため、合成が容易で簡単な分子構造を持ち、蛍光消光のメカニズムが解明されているアルキルピリジニウム塩型消光剤を検討することにする。ピレンとアルキルピリジニウム塩の組み合わせは、ミセルの会合数の決定に良く利用され研究報告が多い。このアルキルピリジニウム塩は、代表的なカチオン性界面活性剤の一つで、ハロゲン化アルキルとピリジンとを反応させて容易に得られる。疎水基鎖長の異なるピリジニウム塩

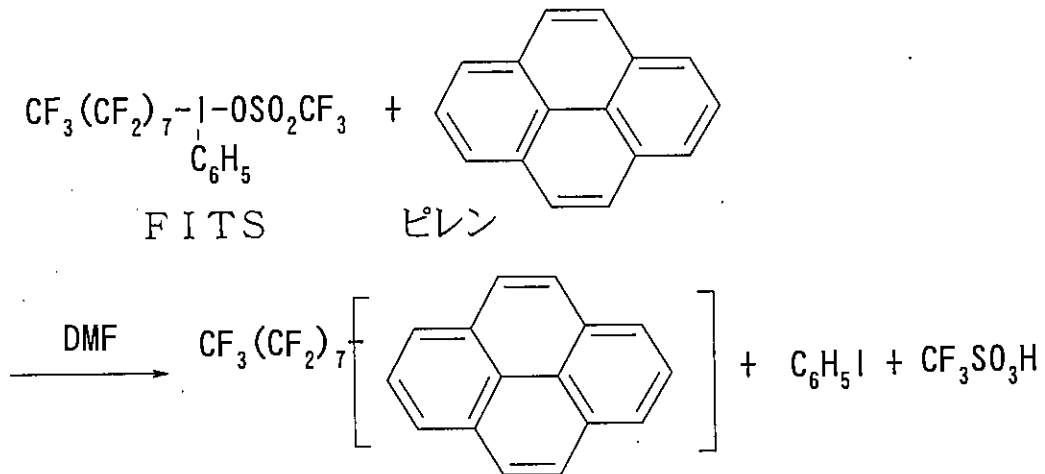
型界面活性剤を合成し、ピレン誘導体の蛍光消光挙動を系統的に検討し、ミセル系の分子の動的挙動と分布状態について考察する。ピレンと消光剤はミセルにすべて可溶化されること、ピレンの蛍光寿命が比較的長いこと、蛍光消光速度がミセル間の可溶化物の交換速度に比べて充分速いことなどの条件が成立するので、ミセル中に存在する消光剤によってのみピレン蛍光が消光されることになる。なお、この消光のメカニズムは拡散律速であることがわかっているので、比較的小さいミセル系では、消光効率はミセルへの消光剤の分布に依存することになる。

ミセルへの可溶化物の分布は、分子間相互作用が一様であればポアソン分布として取り扱うことができる。⁽¹²⁾ しかし、消光剤分子間に特別な相互作用があれば、ミセルへの消光剤の分布は影響を受けることが予想される。このポアソン分布からのずれについて、消光剤分子間の静電的相互作用によるモデルなどが報告されている。⁽¹¹⁻¹⁴⁾ また、消光剤を界面活性剤とみると、界面活性剤の混合系として取り扱うことができる。混合ミセル系の理論的取扱いとして、相分離モデルとして正則溶液論を適用した方法や、ミセル-モノマー平衡を気液平衡モデルとして Group contribution method 法を適用した方法、統計熱力学から混合ミセルの組成分布を記述する理論など様々なアプローチがなされている。⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ 本研究では、プローブ分子のミセルへの分布について、統計的モデルを適用し、蛍光強度のプローブや界面活性剤濃度依存性のシミュレーションを行う。また、ミセル内における分子間相互作用を考慮して、混合ミセルの組成分布を算出する。すなわち、界面活性剤分子間の最近接相互作用を取り扱った格子モデルを分子集合体ミセルに適用し、各成分間の相互作用による各成分の組成分布曲線への影響を調べる。そして、蛍光挙動と計算による予測との対応について検討し、ミセル組成の分布幅と多分散性について議論する。

2. 実験

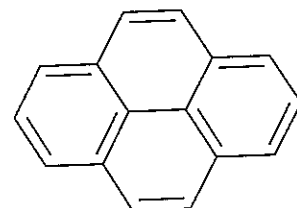
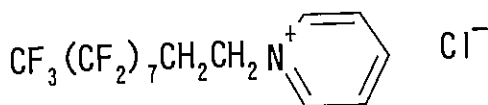
2. 1. パーフフルオロアルキル基を有するピレンの合成

高原子価ヨウ素化合物による求電子的アルキル化で、ピレンを用いた例は報告されていないが、ナフタレンなど一連の芳香族化合物の例は報告されており、アルキル化が室温でも容易に起こる。⁽¹¹⁾ ピレンと等モルのパーフルオロオクチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩(FITS)を、ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し30分攪拌した。溶媒としてアセトニトリルを用いても反応は進行するが、DMFの方が収率が良かった。生成物はメタノールに溶解する成分を大量の水に投入して沈殿させ、この操作を繰り返すことで精製した。



2. 2. フッ素系消光剤の合成

ピレン蛍光の消光剤として、疎水基の種類と鎖長の異なる一連のアルキルピリジニウム塩を合成した。長鎖フルオロカーボン基の導入には、各種ハロゲン化パーフルオロアルキルを用いピリジニウム塩とする反応を検討した。アルキル基がすべてパーフルオロ化された $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ や $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Br}$ は、反応性が悪く、2個メチレン基が挿入された $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ は通常のハロゲン化アルキルと同程度の反応性を示した。なお、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ では、2個のメチレン基の部分がβ脱離する可能性に留意した。ヨウ化2-(パーフルオロアルキル)エチル($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, $n = 6, 8, 10$)と過剰モルのピリジンのアセトニトリル中、1~2時間還流した。反応液を冷却すると、黄色の粗結晶が得られた。エーテル洗浄後、アセトンで2回再結晶し、真空乾燥した。 $[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{I}^-$ (HFOP_I, mp 195°C), $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{I}^-$ (HFDeP_I, mp 198°C), $[\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{I}^-$ (HFDPI, mp 212°C). さらに、陰イオン交換樹脂(Amberlite IRA-410)によりクロライドヘイオン交換した。これを凍結乾燥すると、白色固体が得られた。アセトンで2回再結晶し、得られた白色結晶を真空乾燥した。 $[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$ (HFOP_C, mp 182°C), $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$ (HFDeP_C, mp 184°C), $[\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$ (HFDPC, mp 198°C).



2. 3. ピレン誘導体の蛍光測定

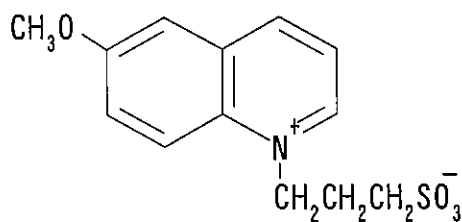
ピレンのエキシマー蛍光の測定実験には、ミセル1個あたり1個程度のピレンを可溶化する必要があるため、可溶化に時間を要した。完全に可溶化されているか散乱光を観察するなどして注意を払った。まず、ピレンのメタノール溶液を一定量秤量して、メスフラスコに入れた。次に、メタノールを減圧下留去後、界面活性剤水溶液で可溶化させた。その後、恒温槽中で1～3日間攪拌による可溶化平衡後、蛍光測定を行った。ピレン誘導体の種類や界面活性剤濃度によって可溶化平衡到達に必要な時間に相違があり、パーフルオロカーボン鎖導入されたピレンは、特に可溶化に時間を要した。一方、親水基を有するピレンメチルアミン塩酸塩は、水溶液として溶液調整し、可溶化も容易であった。

一方、ピレン蛍光消光実験には、ピレンの濃度はエキシマー蛍光が無視できる低濃度とする必要がある。今回は、ほとんどのミセルがピレンを可溶化していない条件下で行った。まず、ピレン粉末を蒸留水中に投入し、2日間攪拌した。その後、この水溶液を0.22 μ mのメンブランフィルターでろ過し、蛍光測定用の 10^{-7} Mピレン水溶液とした。最後に、このピレン水溶液を用いて界面活性剤と消光剤を溶解させ、ピレンの蛍光強度を測定した。

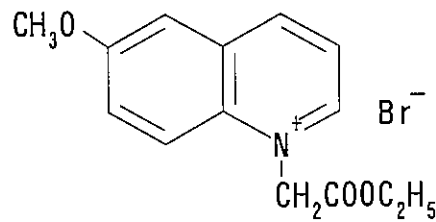
循環式の恒温槽を備えた蛍光光度計(日立F-3010)を用い、励起波長335nmで370nm～500nmのピレンの蛍光スペクトルを記録した。ピレンモノマー蛍光の微細構造の373nmと384nmにおける蛍光強度をそれぞれ I_1 と I_3 (I_M)として、ブロードなエキシマー蛍光の478nmにおける蛍光強度を I_E とした。

2. 4. キノリン誘導体の蛍光測定

キノリン誘導体は極めて水溶性が良いので、 10^{-6} M水溶液を調整後、界面活性剤を溶解させて蛍光強度を測定した。蛍光強度の経時変化や光照射の影響は見られず、再現性の良い安定した蛍光スペクトルを示した。SPQとMQAEの励起波長は、それぞれ346nmと325nmで443nmと460nmをピークとするブロードな蛍光が観測された。消光剤の存在下と非存在下における蛍光強度をそれぞれ I と I_0 として、Stern-Volmerプロットを行った。



SPQ



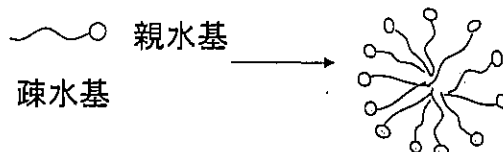
MQAE

3. 結果と考察

3. 1. 長鎖フルオロカーボンを含むピレンのミセルへの分布

蛍光物質の励起・発光スペクトルや発光強度は、容易に測定可能であり、ピレンの蛍光スペクトルは、分子集合体の微視的環境に関する有用な情報を与える。⁽¹⁷⁾ ピレンモノマーの蛍光スペクトルは、溶媒に依存する多くの振動バンドの微細構造を有し、極性溶媒中では、0-0振動バンドの強度が顕著に増大することが報告されている。これは溶媒-溶質の双極子-双極子相互作用に基づくことが示唆されている。蛍光微細構造の強度変化の性質を利用して、ミセル系の臨界ミセル形成濃度 cmc やミセルへの水の侵入に関する知見が得られる。しかし、このプローブの導入によるミセル本来の性質に対する影響、プローブの可溶化位置の評価に注意を払う必要がある。本研究では、ピレンの濃度は水に溶解する程度 10^{-7} M の希薄溶液として、ミセルの微視的環境を評価することにした。代表的な界面活性剤の分子構造を Scheme 1 にまとめたが、本研究で使用した界面活性剤と略号の関係は、表 1 に示す。

Scheme 1 界面活性剤の分子構造



炭化水素系界面活性剤 (C: 12 ~ 16)

アニオン性 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}^- \text{Na}^+$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$

カチオン性 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NC}_3\text{H}_5^+ \text{Cl}^-$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$

非イオン性 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$

フッ素系界面活性剤 (C: 8 ~ 12)

アニオン性 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^- \text{Li}^+$

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^- \text{Li}^+$

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3^- \text{Li}^+$

カチオン性 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_5^+ \text{Cl}^-$

Table 1 Physical property of surfactant aqueous solution

Surfactant	cmc/mM	I_1/I_3	n_{agg}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Li}$ (LiDS)	8.8	1.25	55.0
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Li}$ (LiHFDeS)	2.4	1.61	23.1
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_4\text{Li}$ (LiFOS)	7.1	1.75	22.8
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOLi}$ (LiPFN)	11.3	1.60	25.0
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_2$ (C_2H_5) ₂ (DEAPFN)	3.0	1.56	46.6
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$ (SPFO)	31.5	1.52	20.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (DPC)	14.8	-	54.9 ^a
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (TPC)	4.1	-	72.7 ^a
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (CPC)	1.1	1.05	93.5 ^a
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (HFOPC)	18.0	1.61	16.0 ^a
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (HFDePC)	2.8	1.65	24.4 ^a
$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (HFDPC)	0.32	1.81	34.1 ^a

^a estimated micelle aggregation number by geometrical considerations

図1には、炭化水素系界面活性剤の LiDS と炭化フッ素系界面活性剤の LiHFDeS 系におけるピレン蛍光の I_1/I_3 の界面活性剤濃度依存性を示した。水中の I_1/I_3 は 1.88 を示すのに対し、メタノール、ヘキサン、パーフルオロヘキサン中では、それぞれ 1.3、0.65、0.57 を示した。ミセル系では、cmc 近傍になると I_1/I_3 が低下し始め、cmc 以上で I_1/I_3 はほぼ一定値となった。LiDS ミセル系では 1.25 まで低下するのに対し、LiHFDeS ミセル系では 1.61 とメタノールよりも水に近い溶媒極性に対応した。ピレンは水に難溶性の物質でありミセルに可溶化されるが、ピレンの可溶化位置の微視的極性は予想以上に高いことがわかった。これは、ミセル会合体の表面近傍のパリセード相は水と接触した状態で、パリセード相はミセル内部相より相対的に体積が大きく、動的平衡にある大きなピレン分子は相対的にパリセード相の環境を見ているためと考えられる。また、ミセル形成を球状の空間へ充填する過程として捉えると、LiDS のミセル会合数は 60 となり、界面活性剤 1 分子当たりのミセル表面での断面積は 60 \AA^2 となる。硫酸エステル基の断面積が 27 \AA^2 であることを考えると、ミセル表面の 55% は水と接触した状態にあるといえる。特に炭化フッ素系ミセルの微視的極性が高いのは、フルオロカーボン鎖が短く剛直であり、水の侵入した小さなミセルを形成するためと予想される。なお、炭化フッ素系ミセルでは、cmc までは I_1/I_3 がほぼ一定で、cmc 以上で I_1/I_3 が徐々に低下する傾向が見られているが、これは cmc 近傍での小さなミセルが界面活性剤濃度増加とともに逐次会合するものと考えられる。しかし、パーフルオロヘキサンの I_1/I_3 0.57 にはほど遠く、炭化水素系のピレンと炭化フッ素系の非相溶性も示唆される。

次に、ミセル会合挙動の特徴を把握するため、ミセル会合数をピレンの蛍光消光法により評価した。蛍光プローブとその消光剤がミセルに完全に取り込まれ、消光がミセル内でのみ行われる場合、定常状態の蛍光強度測定によるミセル会合数の決定が多数報告されている。⁽⁹⁾ ピレンとヘキサデシルピリジニウム塩 CPC の組み合わせがこの条件に適合するので、この手法による LiDS と LiHFDeS 結果を図2に示した。消光の速度定数が蛍光発光速度定数より充分に大きければ、消光剤濃度 $[Q]$ に対する $\ln(I_0/I)$ のプロットは直線関係となる。

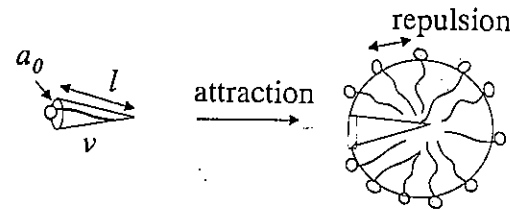
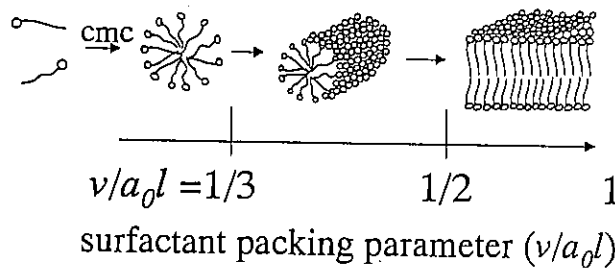
$$\ln(I_0/I) = \frac{n_{agg}}{C - cmc} [Q] \quad (1)$$

ここで、 C と cmc はそれぞれ界面活性剤濃度と臨界ミセル濃度を示す。この関係からミセル会合数 n_{agg} を求めると、LiHFDeS の会合数は LiDS の約半分の小さなミセルを形成していることがわかった。各種界面活性剤の cmc と I_1/I_3 およびミセル会合数を表1にまとめた。炭化フッ素系界面活性剤の cmc は低く、フルオロカーボン鎖の疎水性は炭化水素鎖の約 1.5 倍と評価できる。疎水性効果を疎水基が水と接触する面積として考えると、パーフルオロメチレンの分子体積が約 1.5 倍であることと疎水性が約 1.5 倍であることが符合する。一方、フルオロカーボン鎖は短く剛直なためミセル会合数は小さいことがわかる。ここで、ミセル形成を界面活性剤モノマーが一定の空間に充填される過程として捉えると、簡単な幾何学的考察からミセル会合数を評価できる。

(Scheme 2) 同じ炭素数のピリジニウム塩型界面活性剤の DPC と HFDPC を比較すると、パーフルオロメチレンの分子体積が 1.5 倍程度であるため充填される分子数すなわちミセル会合数は 2/3 程度となっている。(表 2) この様に小さなミセルでフルオロカーボン鎖が剛直なため、フッ素系ミセルのパリセード相は水が侵入し、微視的極性の大きな溶解状態となっていると考えるのが妥当である。以上、ミセル会合体の溶存状態に関する基礎的知見が得られたので、これらのミセル会合体へのプローブ分子の分布について検討した。

Scheme 2 幾何学的な考察による分子構造とミセル形状の関係

球状ミセル 円筒状ミセル 平面状2分子膜



l : the length of hydrophobic tail
 v : the volume of hydrophobic tail
 a_0 : the surface area per head group

Table 2 Aggregation number of spherical micelles by the geometrical considerations

Surfactant	cmc (mM)	l (Å)	v (Å ³)	a_0 (Å ²)	N_{agg}
[C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ NC ₅ H ₅] ⁺ Cl ⁻ (HFOPC)	18.0	11.3	374.1	99.6	16.0
[C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ NC ₅ H ₅] ⁺ Cl ⁻ (HFD _e PC)	2.8	13.8	451.3	98.3	24.4
[C ₁₀ F ₂₁ CH ₂ CH ₂ NC ₅ H ₅] ⁺ Cl ⁻ (HFDPC)	0.32	16.3	528.5	97.4	34.1
[C ₁₂ H ₂₅ NC ₅ H ₅] ⁺ Cl ⁻ (DPC)	14.8	16.6	350.2	63.2	54.9
[C ₁₄ H ₂₉ NC ₅ H ₅] ⁺ Cl ⁻ (TPC)	4.1	19.1	404.0	63.3	72.7
[C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅] ⁺ Cl ⁻ (CPC)	1.1	21.7	457.8	63.4	93.5

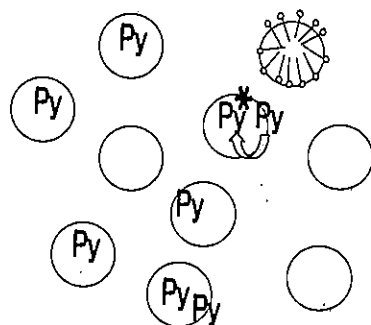
$$l_F = 1.25 + 1.25 n_C, \quad l_H = 1.5 + 1.26 n_C$$

$$v_F = 88.7 + 38.6 n_C, \quad v_H = 27.4 + 26.9 n_C$$

ピレンは 370~390nm におけるモノマー蛍光だけでなく、480nm 付近にブロードなエキシマー蛍光を発生し、各種溶媒やミセル系に適用されてきた。ピレンのエキシマー蛍光は、光励起ピレンと基底状態のピレンとの励起二量体形成による。⁽⁹⁾ 従って、ピレン分子の拡散が励起二量体形成の律速となるので、エキシマー発光は溶媒粘性に依存する。ミセル系では、蛍光寿命のタイムスケールでピレンのミセル間の交換が起こらないので、エキシマー発光はミセルへのピレンの分布にも依存する。すなわち、エキシマー蛍光は1個のミセルに2個以上のピレンが存在すると現れることになる。(Scheme 3)

Scheme 3 分子集合体系における蛍光
プローブ分子のランダム分布

疎水性蛍光プローブのピレン(Py)
光励起ピレンと基底状態ピレンとの
励起二量体エキシマー



ミセルのピレンの統計的分布
ミセル中のピレン誘導体の凝集状態
PyMA: pyrene methylamine hydrochloride
FPy: perfluorooctylpyrene
FPyMA: perfluorooctylpyrene methylamine
hydrochloride

最初に LiDS ミセル系でピレンがミセル当たり平均1個程度入る条件で行った。(図3) 添加塩がないときは、蛍光強度比 I_E/I_M は 0.3 程度までで、添加塩系では塩濃度増加と共に I_E/I_M が大きくなった。LiDS ミセルは 1.5M LiCl という高塩濃度までほぼ球状ミセルを形成することが報告されているが、1.5M LiCl 添加塩系でミセル会合数は 120 と約2倍まで大きくなる。従って、界面活性剤が同じ条件下では、ミセル濃度が約 1/2 倍となり、ミセル当たりのピレンの平均個数が約2倍となるため I_E/I_M はかなり増加する。次に、カチオン性のピレン PyMA をアニオン性の LiDS ミセルに可溶化させた系について検討した。(図4) 水溶性の PyMA は可溶化させやすいので、ミセル当たり平均2~3個入る条件まで検討した。PyMA 低濃度側では、無塩系と添加塩系の相違は見られないが、高濃度になると添加塩系で I_E/I_M が大きくなる傾向が見られた。しかし、ピレンのときと比べて I_E/I_M は小さく、カチオン性であることがエキシ

マー形成に影響を与えている可能性が考えられる。

次に、長鎖フルオロカーボンを有するピレンとカチオン性のピレンについて LiDS ミセルでの蛍光挙動を調べ、その分布について検討した。図 5 はパーフルオロオクチルピレン FPy の LiDS ミセルにおける I_E/I_M の結果を示す。FPy のミセルへの可溶化量が小さく、ミセル当たり平均 0.6 個程度まで検討しているが、図 3 のピレン/LiDS 系でのとほぼ同じ傾向が見られた。図 6 はパーフルオロオクチルを導入したカチオン性の FPyMA の LiDS ミセルにおける I_E/I_M の結果を示すが、同様に可溶化量が少ない条件下で行っている。しかし、FPyMA 低濃度側でも I_E/I_M は極めて大きく、LiCl 添加による影響は見られなかった。FPyMA はパーフルオロオクチルピレンを疎水基とするカチオン性の界面活性剤としてみることができるので、アニオン性の LiDS とコンプレックスを形成してミセルに溶存していると予想される。従って、フルオロカーボンとヒドロカーボンの非相溶性から、FPyMA を多く可溶化したミセルと可溶化していない LiDS ミセルが共存しているものと考えられる。このため I_E/I_M は極めて大きい値を示すものと解釈できる。また、図 7 は同様に FPyMA の I_E/I_M に対する LiDS と LiHFDeS ミセルにおける比較を示すが、ほぼ同じ値をとっている。しかし、両者の cmc が異なるので、ミセル 1 個当たりの FPyMA の個数で比較する必要がある。

そこで、ピレン誘導体のミセルへの分布がランダムと仮定したとき、 I_E/I_M に対するミセル当たりのプローブの平均個数依存性について検討した。Infelta らはミセル系のピレン蛍光のモノマー・エキシマー蛍光強度比 I_E/I_M を、ミセルへピレンがポアソン分布として解析した。⁽¹⁹⁾ ポアソン統計では、ミセルに対するプローブの入りやすさは、ミセルにすでにプローブが存在しているかどうかには依存しないことを仮定している。但し、プローブ濃度はミセル本来の性質が変わらない程度とする。

$$I_E/I_M = \frac{\phi \sum_{j=2} [j(j-1)/(R+j-1)]P(j)}{R \sum_{j=1} [j/(R+j-1)]P(j)} \quad (2)$$

ここで、 ϕ 、 R はミセル中のモノマーとエキシマーの蛍光量子収率の比と蛍光速度定数と消光速度定数に関係した量を示し、ピレン j 個含むミセルの確率 $P(j)$ はミセル当たりの平均数 n_{av} からポアソン分布として求められる。⁽¹²⁾

$$P(j) = \frac{n_{av} \exp(-n_{av})}{j!} \quad (3)$$

ここで、 $n_{av} = n_{agg} [\text{probe}] / (C - \text{cmc})$ として算出する。この計算結果を図 8 に示した。LiDS ミセル系のピレン誘導体の I_E/I_M は、計算曲線に対応しているが、フルオロカーボン鎖を導入した FPyMA は計算曲線よりはるかにエキシマーを形成しやすいことがわかる。従って、フルオロカーボンとヒドロカーボンの非相溶性のため、ミセルへの統計的分布が大きく偏り、FPyMA が多く溶存して凝集していることになる。しかし、同様にフルオロカーボン鎖を導入した FPy では、ピレンとの相違が少なく、単に非相溶性だけでは理解できない。FPyMA はいわばカチオン性の界面活性剤であるので、アニオン

性の界面活性剤とコンプレックスを形成し、ベシクルとなっている可能性も考えられる。最近、アニオン性とカチオン性界面活性剤のベシクル形成が報告されているが、希薄溶液でかなり片寄った組成でもその存在が確認されている。この現象を考えあわせると、FPyMA と LiHFDcS が 1 : 1 の組成に近いベシクルが形成され、数少ないベシクルへの濃縮効果によりエキシマー蛍光が顕著に現れたものとも解釈できる。

以上のように、フルオロカーボン鎖の導入は、蛍光挙動に顕著な影響を与え、この現象は分子集合体へのプローブ分子の分布状態に大きく依存することがわかった。しかし、プローブ分子による分子集合体そのものの変化が起こることも考えられるので、分子集合体の大きさや形状の知見も同時に得ることが今後の課題である。

3. 2. フッ素系消光剤のミセルへのノンランダム分布

前節でアニオン性ミセルに対するカチオン性プローブの溶解状態について課題が残ったが、分子構造の簡単な界面活性剤型のカチオン性フッ素系消光剤を新規合成して、その局所的な凝集状態を解明することにした。まず、パーフルオロアルキルピリジニウム塩水溶液の表面張力測定による結果を表 3 にまとめた。cmc は電気伝導度法や蛍光プローブ法などの測定結果とほぼ一致し、不純物が存在するときに見られる cmc 近傍における極小も認められなかった。フッ素系界面活性剤は、疎水基が短くても表面張力低下能に優れ、表面吸着量が多く、より密に吸着することがわかった。

Table 3 Surface physical property of quenchers

Surfactant	cmc (mM)	γ_{cmc} (mN/m)	A_{agg} (Å ²)	α^a	α^b
HFOPC	18.0	27.5	61.4	0.39	0.48
HFDcPC	2.7	26.1	54.2	0.31	0.24
HFDPC	0.33	25.6	39.8	0.30	0.24
DPC	15.0	44.6	65.2	0.35	0.26
TPC	4.1	42.2	69.6	0.31	0.25
CPC	1.0	42.5	61.3	0.25	0.25

α^a : the degree of counterion dissociation determined by electromotive force measurement using chloride selective electrode

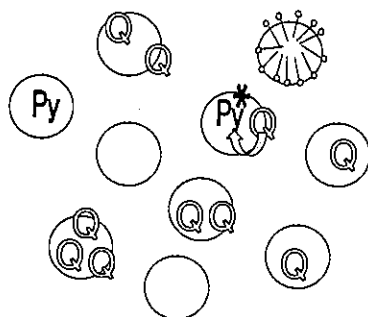
α^b : the degree of counterion dissociation determined by fluorescence quenching of MQAE

アルキルピリジニウム塩は、ピレンの蛍光を消光するが、アルキル基や対イオンは消光に関与せず、ピリジン環が消光に関与していることが知られている。光励起ピレンとアルキルピリジニウム塩のエキサイプレックス形成と電子移動による消光機構が報告されている。⁽²⁰⁾ 従って、パーフルオロアルキルピリジニウム塩もピレンの蛍光を消光すると予想される。そこで、水溶液中でこれらのフッ素系界面活性剤によるピレンの蛍光消光について検討した。図 9 は、各種消光剤水溶液中におけるピレン蛍光の I_1/I_3 の消光剤濃度依存性を示す。CPC では cmc になりミセルが形成されると、 I_1/I_3 が大きく低下するのに対し、フッ素系消光剤では cmc 以上でも I_1/I_3 はあまり低下しないことがわかる。この系の消光結果を図 10 に示した。CPC では cmc になると顕著に

消光されることがわかるが、HFDePC では cmc で屈曲するが消光程度は小さいことがわかる。これはフッ素系ミセルのピレンの可溶化平衡定数が小さいためと考えられる。なお、ピレン蛍光の動的消光実験からピレンと HFDePC ミセルとの平衡定数は $1.3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ で、CPC $2.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ の約 1/15 と小さいことを確認した。⁽⁵⁾ また、cmc 以下での相違が見られたので、消光剤濃度低濃度側でより詳細に消光挙動について検討した。図 1 1 は、フッ素系消光剤によるピレン蛍光消光の Stern-Volmer プロットを示す。炭素数 6 (HFHPC) から 10 (HFDPC) に増加するとともに良く消光することがわかるが、蛍光寿命が変化しないとすると、この傾きは消光速度定数が増加することに対応する。また、炭化水素系消光剤でも疎水基の鎖長が長くなると、良く消光するが、HFDPC と DPC はほぼ同じ消光割合を示している。(図 1 2) ピレンの蛍光消光は拡散律速であることを考えると、小さな分子の方が消光速度が速くなると予想される。従って、ピレンと消光剤は、疎水性効果によりコンプレックスを形成して水中に溶存していることも考えられる。そして、ピレンと CPC の複合体形成の平衡定数は、HFDePC の 20 倍であることを動的消光実験から確認している。⁽⁵⁾ このようにピレンとフッ素系消光剤は相溶性に乏しく、この消光剤を利用したミセル会合数は 10 ~ 15 % 程度小さくなることがわかった。しかし、HFDePC の消光速度は、CPC と同程度の $1.05 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と大きく、ピレンの長い蛍光寿命に対して十分に速い。従って、ミセル分子集合体系にピレン蛍光消光法を適用する際、ミセル中に消光剤が存在するとピレン蛍光は消光されると近似できる。(Scheme 4)

Scheme 4 分子集合体系におけるピレンと消光剤の分布

蛍光プローブのピレン(Py)
カチオン性消光剤(Q)



ミセルの微視的環境
ミセル会合数

SDS ミセルにおけるピレン蛍光消光の消光剤濃度依存性を図 1 3 に示す。消光剤濃度増加とともに良く消光するのは、消光剤が可溶化されたミセル数が増加するためである。既に決定されている cmc とミセル会合数を利用すると、CPC における実測値は式 (1) の計算値に良く一致した。しかし、フッ素系消光剤では高濃度側になると、計算曲線からのずれが認められ、疎水基が長い HFDPc で顕著なずれが見られた。ミセル中に消光剤が存在すると必ず消光が起こるとき、蛍光強度比 I/I_0 は残存蛍光を意味し、消光剤のないミセルの確率に対応する。すなわち、ピレンを可溶化しているミセルに、フッ素系消光剤が存在する確率がわずかに減少したものと解釈できる。これらの可溶化挙動と消光の関係を明らかにするため、各種ミセル系で検討した。図 1 4 は、代表的な非イオン性界面活性剤ミセル系でのピレン蛍光消光挙動を示す。なお、HFDePC などの合成にイオン交換を行っているが、その影響の可能性もあるので、ここではイオン交換前の HFDePI などを使用した。炭化水素系の DPI では、計算曲線に良く一致したが、フッ素系消光剤では SDS 系とは逆に疎水基が短いほどずれが顕著になった。SDS アニオン性ミセルでは、カチオン性消光剤は強い静電的相互作用により完全に可溶化されるが、非イオン性ミセルでは完全に可溶化されずに消光剤はミセルとバルク水相に分配平衡となっていると考えられる。従って、cmc の高い HFOPI は、バルク水相にも溶存し消光割合が低下するものと予想される。この現象はカチオン性ミセルの DTAC 系で顕著になっている。(図 1 5) HFOPI と DTAC ミセルはカチオン性のため、強い静電的相互作用によるミセルへの吸着がなく、可溶化は疎水性相互作用のみにより起こる。従って、cmc の高い HFOPI はバルク水相にも溶存するため、ミセル中のピレンの蛍光を消光する確率が低下するものと評価できる。

HFOPI のバルク水相中への分配を抑えるため、添加塩系でアニオン性ミセル中でも再検討した。0.1M LiCl 存在下 10mM LiDS ミセル系のピレン蛍光消光の結果を図 1 6 に示した。SDS ミセル系と同様にフッ素系消光剤では高濃度側になると、計算曲線からのずれが認められ、疎水基が長くなるほど計算曲線からのずれが顕著となった。次に、界面活性剤濃度と疎水基鎖長の影響について、HFDPi 消光剤で調べた結果を図 1 7 に示した。界面活性剤濃度や疎水基鎖長に依存せず、実測値は計算曲線からの一定のずれが認められた。このようにカチオン性の消光剤は、強い静電的相互作用によりアニオン性ミセルに完全に可溶化され、フルオロカーボン鎖の非相溶性からミセルへの分布に影響を与えていることが予想される。

Barzykin は、ミセル中でのプローブ分子間の相互作用を考慮して、統計熱力学的取扱によりミセルへのプローブの分布について理論的に考察している。⁽¹⁴⁾ ミセル中における 2 体相互作用ポテンシャルと疎水性相互作用ポテンシャルを与え、ミセル中のプローブ分子の数が少なく比較的弱い相互作用を考えると、ミセルに n 個のプローブが存在する確率は次式で与えられることを示した。(Scheme 5)

$$P(n) = \frac{[n_{av}(1 - \alpha n_{av})]^n}{n!} (1 + \alpha)^{n(n-1)/2} \exp[-n_{av}(1 - \alpha n_{av}/2)] \quad (4)$$

ここで、 α は相互作用パラメーターで1より小さい値をとり、 α が0のときポアソン分布に対応する。本実験では、 n_{av} はミセル1個当たりの消光剤の平均数を示し、 n 個の消光剤を含む確率 $P(n)$ は、 n_{av} と α を与えれば計算できる。 $n_{av}=1$ のとき、ミセルに0個から5個の消光剤を含む確率の計算結果を図18に示した。 $\alpha=0$ すなわちポアソン分布のとき、 $P(0)=P(1)=0.375$ となるが、 α の増加とともに $P(0)$ がわずかに増加し $P(1)$ が減少している。これは消光剤同士の分子間相互作用により、4あるいは5個以上の消光剤を含むミセルの確率が増加したためであることがこのモデル計算からわかる。

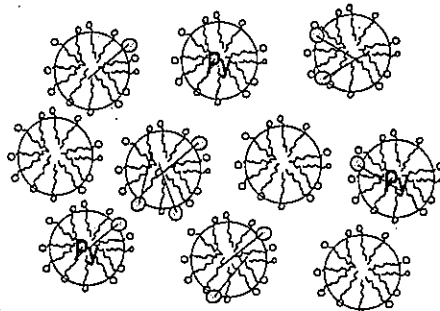
Scheme 5 ミセルへの可溶化物の分布に対する分子間相互作用の影響

消光剤分子間の相互作用パラメーターを α とすると、1個のミセル中に n 個の消光剤が存在する確率 $P(n)$ は

$$P(n) = \frac{[n_{av}(1-\alpha n_{av})]^n}{n!} (1+\alpha)^{n(n-1)/2} \exp[-n_{av}(1-\alpha n_{av}/2)]$$

$P(n)$: the probability for a micelle containing n quenchers
 n_{av} : the average number of quencher per a micelle
(Poisson distribution for $\alpha \rightarrow 0$)

A.V. Barzykin, *Chemical Physics* 1992, 161, 63



前述のように、ミセル中に消光剤が存在すると必ず消光が起こるとき、消光剤のないミセルの確率 $P(0)$ は、蛍光強度比 I/I_0 に対応する。従って、消光剤の平均数に対して $P(0)$ を計算すると、実験結果の蛍光強度比 I/I_0 をシミュレーションできる。図19は、SDS ミセル系のシミュレーション結果を示す。 α が0.1~0.3で計算値は、フッ素系消光剤の実測値に比較的良く対応した。これにより消光剤の平均数が1個を越えると、ポアソン分布としたときよりずれが顕著となる結果が説明できる。すなわち、フッ素系消光剤の非相溶性からミセル中へ5個以上凝集した状態で可溶化され、フッ素系消光剤がないミセルの存在確率が増加したものと解釈できる。同様に LiDS 0.1 M LiCl 添加塩系におけるシミュレーション結果を図20に示す。DPI の計算曲線は、消光剤分子間相互作用がないとしたとき良く測定値に一致しているのに対し、フッ素系消光剤では疎水基鎖長増加とともに消光剤分子間相互作用が増加するとしてシミュレ

ーションできた。可溶化をミセルと消光剤の段階的平衡として考えると、フッ素系消光剤の凝集現象は、消光剤のミセルへの取り込みが、すでにミセルに消光剤が存在しているかどうか依存していることになる。ただし、フッ素系消光剤同士の引力的な相互作用ではなく、界面活性剤の炭化水素鎖と消光剤の炭化フッ素鎖の非相溶性により、フッ素系消光剤がミセル中で凝集する確率が増加するものと評価できる。この現象は炭化フッ素鎖の鎖長にかなり依存するが、炭化水素鎖の鎖長にはあまり依存しないことがわかった。

以上のシミュレーションモデルでは、フッ素系消光剤同士の相互作用で現象を説明しているが、本来は界面活性剤と消光剤間の相互作用に基づき理解する必要がある。そこで、消光剤分子を界面活性剤の成分として捉え、2成分混合ミセル系における分子間相互作用を考慮した理論でシミュレーションを試みる。すなわち、混合ミセルの組成分布を統計熱力学の手法を用いて、分子間相互作用による分子分布への影響を検討する。Barzykin らは、最近接相互作用の格子モデルとして平均場近似を行い、ある組成を持つミセルの確率を導いている。⁽²¹⁾ 会合数 N のミセルに平均 n_{av} 個の消光剤が存在するとき、 n 個の消光剤を含むミセルの確率 $P_n(n_{av}, N)$ は次式で表される。

$$P(n) = \frac{\Xi^{-1} N!}{n! (N-n)!} x^n (1-x)^{N-n} \exp [z\omega N x(x-2x)] \quad (5)$$

ここで、 Ξ は規格化定数、 x は消光剤の平均仕込み組成 ($x = n_{av}/N$)、 $x = n/N$ は消光剤の組成、 z と ω はそれぞれ配位数と相互作用パラメーターで、 $z\omega$ は正則溶液論における相互作用パラメーターに相当する。従って、ミセル会合数として妥当な $N = 64$ と平均仕込み組成 x 、相互作用パラメーター $z\omega$ を与えれば、消光剤 n 個を含むミセルの確率が算出できる。図 2 1 は、仕込み組成を変化させたとき、消光剤を含まないミセルの確率の計算結果を示した。消光剤の平均ミセル組成が増加するとともに、消光剤を含まないミセルの確率は指数関数的に減少し、ミセル組成 0.1 でほぼ $P(n)=0$ となる。また、相互作用パラメーター $z\omega$ を増加させても影響は少ないことがわかった。 $z\omega$ が正であることは両者が反発的な相互作用であることを意味し、 $z\omega$ が 2 以上のときは相分離する条件となる。この条件でも消光剤を含まないミセルの確率はほとんど変化しないことを意味している。そこで、ミセル会合数を 100 として $z\omega$ を負にしたときの影響についてもモデル計算してみた。図 2 2 で $z\omega$ が 2 のときの計算結果を見ると、平均組成が 0.01 以下すなわちミセルに 1 個以下のとき、わずかに $P(n)$ が減少するのに対し、平均組成が 0.01 以上のときわずかに $P(n)$ が増加している。しかし、 $z\omega$ が負で引力的相互作用のときも含めて、分布に対する分子間相互作用の影響は極めて少ないことになる。そこで、平均 0.5 個で $z\omega$ がかなり大きいときの消光剤を含むミセルの存在確率について検討した。図 2 3 で $z\omega$ が 0 のときの計算結果を見ると、 $P(0)$ が約 0.6 で $P(1) \sim P(5)$ は徐々に減少し、 $z\omega$ が負でも影響はない。一方、 $z\omega$ が 6 とかなり大きいとき、 $P(0)$ が約 0.88 と大きく増加し、 $P(1)$ と $P(2)$ は減少している。 $P(4)$ と $P(5)$ は変化がみられないが、物質収支から考えるとわずかに増加していることになる。すなわ

ち、数多くの消光剤が凝集したミセルが微量存在することで、消光剤のないミセルの数を顕著に増加させていると、これらのモデル計算から言える。

会合数 100 のミセルに対して平均 1 個と 5 個の消光剤が存在するときの計算結果をそれぞれ図 2 4 と図 2 5 に示す。平均 1 個では相互作用の影響は少ないが、平均 5 個では 5 個程度含むミセルの確率に対して相互作用の影響は少ないことがわかる。しかし、ここでも $P(0)$ に対する影響は極めて少ないことがわかる。すなわち、ピレンの蛍光消光実験で得られる消光剤のないミセルの確率 $P(0)$ を調べても、この理論モデルによる解析では、 $P(0)$ に対する分子間相互作用の影響を検討することは困難と思われる。

そこで、全組成範囲の界面活性剤の分布についてモデル計算して、分布に対する分子間相互作用の影響を検討することにした。図 2 6 は、仕込み組成 0.5 すなわち等モル混合ミセル系の組成分布曲線の計算結果を示す。 $z\omega$ が 0 のときモル分率 0.5 を中心としたブロードな分布を示すが、 $z\omega$ が負になると分布幅が狭くなり、より均一な混合ミセルになる傾向が見られる。一方、 $z\omega$ が 2 を越えると組成の大きく異なるミセルが共存することが計算で示される。図では $z\omega$ が 2.5 のとき、モル分率 0.136 と 0.864 を中心とした組成分布を持つ 2 種類のミセルが存在することが示されている。図 2 7 では $z\omega$ がさらに大きく 6 のときの計算結果を示すが、モル分率 0 と 1 を中心とした組成分布で、純粋なミセルも共存することが示されている。すなわち、分子間相互作用がかなり大きくなると、2 成分混合系でも他方の成分を全く含まないミセルも存在することがわかる。最後に、ミセル会合数として妥当な $N=64$ として、組成分布に対する $z\omega$ の影響を確認した。(図 2 8) $z\omega$ が 2 のときモル分率 0.35~0.65 の幅広い組成分布がみられ、2 を越えると組成の異なる 2 種類のミセル共存とモル分率 0.5 を対称とした組成分布が示され、正則溶液論の計算結果と対応している。

以上のモデル計算に対応させて、カチオン性の界面活性剤混合系でピレンの蛍光消光実験を行った。CTAC-CPC および CTAC-HFDePC 混合系におけるピレン蛍光強度比の消光剤組成依存性を図 2 9 に示す。炭化水素系同士の CTAC-CPC 混合系では、混合ミセル形成によりモル分率 0.1 でほとんど消光され、消光剤を含まないミセルの存在確率は極めて低いことがわかる。一方、CTAC-HFDePC 混合系では、モル分率 0.1 で I/I_0 が約 0.5 と CPC よりかなり大きい。これは炭化フッ素の非相溶性を反映しているが、HFDePC がモノマーとしてバルク水相中に溶存している影響もある。従って、仕込み組成がミセル組成と異なるため、単純に I/I_0 が消光剤を含まないミセルの存在確率に対応しているとは言えない。

また、両成分とも消光剤である CPC-HFDePC 混合系におけるピレン蛍光消光挙動についても検討した。図 1 0 に見られたように CPC と HFDePC の消光能に相違があるので、CPC ミセル形成に伴う顕著な消光と HFDePC ミセル形成に伴う消光を区別して、この実験により 2 種類のミセル形成を検出できる可能性が考えられる。蛍光強度比 I/I_0 に対する活性剤濃度の影響を調べ、逆数の I_0/I に対してプロットした結果を図 3 0 と図 3 1 に示した。モル分率 0.5 までは CPC によって良く消光されているが、

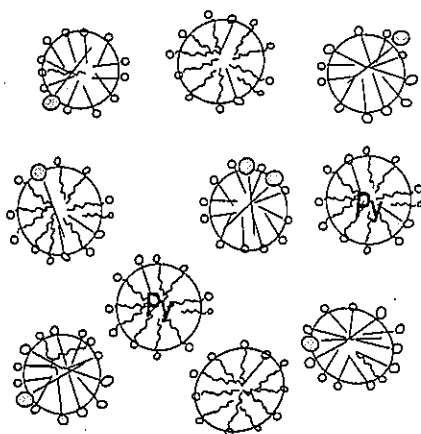
HFD_ePC 増加とともに消光が抑制された。モル分率一定で活性剤濃度を変化させると、cmc でミセル形成に伴い顕著に消光されている。モル分率 0.75 では、混合 cmc より高濃度側の 2mM で新たな CPC-rich なミセル形成が予想される。TPC-HFD_ePC 混合系 と DPC-HFD_ePC 混合系について同様な実験を行い、図 3 2 と図 3 3 に示した。cmc 以下における蛍光強度比が TPC と HFD_ePC の混合組成に比例しており、モノマー状態における蛍光消光に選択性はないことがわかる。DPC-HFD_ePC 混合系のモル分率 0.75 では、HFD_ePC の cmc が低いので DPC との混合ミセル形成により活性剤濃度増加とともに最も消光する結果となっている。

以上のようにフッ素系の HFD_ePC 消光剤は、ピレンの蛍光消光能を有しているが、ミセルへの分布において局所的な凝集が明らかとなった。界面活性剤単独ミセル系では、その効果によるピレンの蛍光消光挙動への影響はわずかであり、統計熱力学的手法による解析結果も分子間相互作用がかなり大きくないと、消光剤を含まないミセルの存在確率への影響は少ないことがわかった。

3. 3. 分子集合体系のマイクロ相分離と可溶化分子の局所的凝集

前節で明らかになったことをもとに、炭化フッ素および炭化水素系界面活性剤混合系に HFD_ePC 消光剤を適用し、局所的な凝集によるピレンの蛍光消光挙動への影響を検討する。また、界面活性剤混合系で両者の疎水基鎖長が長くなると、炭化フッ素の非相溶性からマイクロ的に相分離して 2 種類のミセルが共存することが予想され、この現象を実験的に検証できる可能性がある。さらに、統計熱力学的手法による解析結果も組成の異なる 2 種類のミセル共存が予想され、組成分布に対する分子間相互作用の影響は大きいことがシミュレーションで明らかとなっている。本研究では、マイクロ相分離に必要な界面活性剤の疎水基鎖長やその臨界温度、添加塩により成長したミセル内におけるマイクロ相分離現象を解明することを目的とした。(Scheme 6)

Scheme 6 ピレンと消光剤のミセルへの分布とマイクロ相分離による蛍光発光制御



pyrene in HC-rich micelles
HFD_ePC in FC-rich micelles

まず、代表的なアニオン界面活性剤 SDS ミセル系における HFDePC 消光剤によるピレンの蛍光消光挙動について検討した。図 3 4 は、蛍光強度比 I/I_0 に対する活性剤濃度依存性を CPC と HFDePC で比較して示している。ここでは、ミセル 1 個に対して消光剤 1 個程度のほぼ一定とするため、活性剤 100 に対し消光剤 1 の比率で仕込んである。Cmc 付近で最も良く消光され、cmc の約 3 倍の濃度でほぼ一定の蛍光強度比 I/I_0 を示して CPC と HFDePC の相違は少ない。このわずかな相違は、前節で述べた消光剤を含まないミセルの存在確率の相違による。一方、SPFO-SDS 等モル混合系の或る濃度領域では、CPC と HFDePC かなりの相違が認められる。30~50mM 濃度領域では、両者の相違は顕著で、ピレンは SDS-rich ミセルに HFDePC は SPFO-rich ミセルに分離可溶化されるためと考えられる。しかし、60mM を越える高濃度側では、CPC と HFDePC の相違は少なくなっている。これは、可溶化能の高い SDS-rich ミセルが他方のミセルを可溶化していく現象、すなわち、脱ミセル現象に対応するものと考えられる。興味あるこの現象は理論的には予測されていたが、実験的な裏付けがなかった。⁽²²⁾ この HFDePC 消光剤によるピレンの蛍光消光挙動は、臨界脱ミセル濃度を検出する手法として有用と評価できる。

次に、界面活性剤の疎水基鎖長による影響について検討した。図 3 5 は、SPFO(FC7)-SDeS(C10)と LiFOS(FC8)-LiDS(C12)等モル混合系における結果を示す。なお、cmc の高い SPFO-SDeS 系ではモノマーの影響を少なくするため、0.2M NaCl 添加塩系で同程度の混合 cmc として検討した。SPFO-SDeS 系では CPC と HFDePC の相違は少ないのに対し、LiFOS-LiDS 系では顕著な相違が見られる。活性剤濃度 20mM 以上では、HFDePC は殆どピレン蛍光を消光しないことがわかる。このように界面活性剤の疎水基鎖長増加とともに、両界面活性剤のミセル中の非混和性が顕著となると評価できる。

炭化フッ素と炭化水素の混合には混合熱が必要なので、温度上昇により混合熱が増すと、炭化フッ素と炭化水素は 2 相の分離状態から一相に転移混合する。界面活性剤ミセル系でも同様な現象が予想される。そこで、ミクロ相分離状態に対する温度の影響を検討した。図 3 6 は、SPFO-SDS 等モル混合系における蛍光強度の温度依存性を示す。CPC は良く消光し、温度上昇に伴い蛍光強度がわずかに減少するのに対し、HFDePC では直線的に減少して高温側で CPC とほぼ同じ蛍光強度で一定となった。HFDePC の低温側での消光抑制は、SDS-rich ミセルにあるピレンと SPFO-rich ミセルにある HFDePC の分離可溶化による両者の衝突確率が低下するためである。温度上昇とともに両者の混和性が良くなり、約 40℃で一種類の混合ミセルに転移するものと予想される。高温側での CPC と HFDePC の相違は、単独ミセル中で観測された程度であることから、混合ミセル中における消光剤の局所的凝集によるものであろう。

最後に、添加塩により成長したミセル内におけるミクロ相分離現象について検討した。ミセルサイズが大きくなると、同一ミセル内でミクロ相分離して、できるだけ炭化フッ素鎖と炭化水素鎖の接触がない状態で溶存することも期待される。この様な溶存状態における HFDePC 消光剤によるピレンの蛍光消光挙動は興味深い。

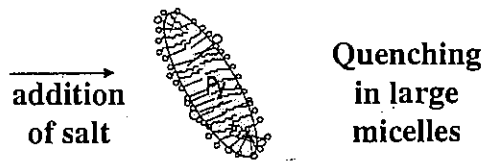
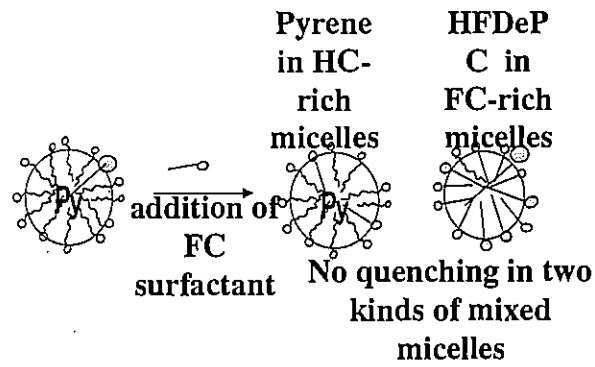
図37は、LiFOS-LiDS 0.1M LiCl 添加塩系における HFDePI と CPC 消光剤によるピレンの蛍光消光挙動を示す。DPI の蛍光強度比 I/I_0 は、モル分率 0.8 まで一定で、それ以上になると増加した。これは LiFOS ミセルが小さいため、活性剤と消光剤が一定濃度条件下では数多いミセルに消光剤が希釈されることによる。また、LiFOS 単独ミセルでは、HFDePI と DPI の消光に相違は見られない。一方、HFDePI による混合系の蛍光消光は、広い組成範囲で顕著な抑制が見られる。特に、モル分率が 0.1 の LiDS 組成が多いところで蛍光が消光されていない。この現象は、カチオン性の消光剤とアニオン性界面活性剤のコンプレックス形成が関係している可能性がある。すなわち、界面活性剤型カチオン性ピレンのところでも述べたように、HFDePI と LiDS が 1 : 1 の組成に近いベシクルを形成して、ピレンが LiDS ミセルに分離可溶化されている可能性が考えられる。⁽²³⁾ また、ピレンを可溶化している LiDS ミセルに HFDePI が可溶化されにくい傾向があることも影響していると考えられる。さらに、コンプレックス形成により消光剤分子の拡散が遅くなることも影響として考えられる。

LiFOS-LiDS 0.1M LiCl 添加塩系で HFDePI による顕著な蛍光消光抑制が観察されたので、この系でさらに塩濃度を増加させミセル成長した系における蛍光消光挙動を検討した。図38は、LiFOS-LiDS 等モル混合系における蛍光強度比 I/I_0 の消光剤濃度依存性を示す。0.1 M LiCl 添加塩系では、HFDePI と DPI で顕著な相違が見られるのに対し、1.5 M LiCl 添加塩系では、HFDePI と DPI における相違はかなり減少した。しかし、両者の相違は単独ミセル系で観測されたものよりは大きいと言える。この現象は、添加塩によりミセルサイズが増大して、ミセル内相分離した一種類の混合ミセルに転移したものと考えられる。疎水基鎖長に変化がなく温度が一定であれば、混合熱は一定で炭化フッ素鎖と炭化水素鎖は非混和性に変化はなく、ミセル内で凝集して安定な状態になると考えるのが妥当である。同一ミセル内でピレンを可溶化している LiDS-rich 領域と HFDePI を可溶化している LiFOS-rich 領域があるが、ミセルは常に動的平衡にあることを考えると、ピレン蛍光寿命の間に LiFOS-rich 領域の HFDePI によって消光される。しかし、ミセルが大きいたとき、かなり離れた所に溶存している HFDePI によっては、消光されない確率がある。拡散律速によるピレン蛍光消光メカニズムでは、ピレンと離れた所に溶存している消光剤では、消光が起こらないためである。(Scheme 7)このことはピレン蛍光消光法によるミセル会合数の評価において、会合数 120 以上になるとミセル会合数は低く見積もられることになることと同じである。⁽²⁴⁾ 一方、可溶化物が存在するミセル同士の衝突による消光モデルが提案されているが、混合系において HFDePI により消光が起こらないという結果は、このミセル衝突による消光メカニズムは否定される。

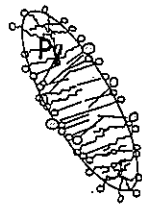
最後に、LiFOS-LiDS 等モル混合系における添加塩濃度依存性について検討した。図39は、ピレン蛍光強度比 I/I_0 に対する HFDePI と DPI 消光剤の相違を示す。DPI では良く消光され、添加塩濃度増加とともにわずかに I/I_0 が増加した。これは、添加塩によりミセル濃度が増加して消光剤が希釈されるためである。一方、HFDePI では 0.6 M LiCl まで I/I_0 が単調に減少し、それ以上ではほぼ一定となり、ある程度 DPI との

相違があることも確認できる。これは 0.6 M LiCl でミセル形状に変化が予想され、ミセル内相分離した大きなミセル会合体の形成が考えられる。このように、フッ素系消光剤によるピレンの蛍光消光挙動からミセルの形状変化も検出できることを見出した。

Scheme 7 添加塩によるミセル成長と局所的凝集による蛍光消光



Plausible model of Separated solubilization of Pyrene and HFDePC between FC-rich and HC-rich domains in large micelles



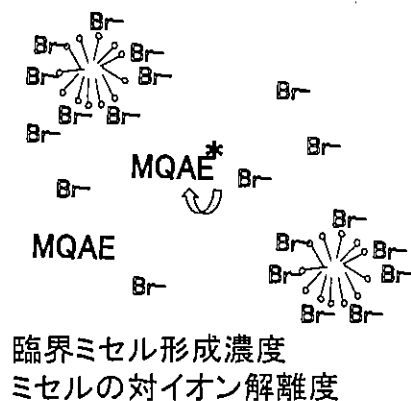
Enhanced miscibility by increasing temperature
Pyrene and HFDePC reside in small mixed micelles within fluorescence lifetime

3. 4. 水溶性キノリン誘導体蛍光プローブによる対イオン分布

前節までで、疎水性プローブや界面活性剤型消光剤により、ミセル分子集合体系におけるプローブ分子のノンランダムな分布挙動について検討してきた。これらの情報は、主としてミセル内部の溶解状態を反映するものであった。そこで、ミセルの外側のバルク水相やミセル表面の溶解状態について検討するため、水溶性蛍光プローブのキノリン誘導体に注目し、その蛍光発光あるいは消光挙動を追跡することによりミセルへのプローブ分子の分布に関する知見を得た。キノリン誘導体の蛍光は、塩化物などのハロゲンイオンとの分子衝突により消光され、細胞膜を介するイオン輸送の研究に最近利用されてきている。⁽²⁵⁾ 6-methoxy-N-(3-sulfopropyl)quinolinium (SPQ)など各種キノリン誘導体について検討したが、カチオン性の N-Ethoxycarbonylmethyl-6-methoxyquinolinium(MQAE)は、最も高感度で水溶性が高く、pH やハロゲンイオン以外によって蛍光強度はほとんど影響されないことがわかった。そこで、界面活性剤ミセル系に適用し、アニオン性やカチオン性界面活性剤による影響と界面活性剤の対イオンによる蛍光消光挙動を調べた。その結果、カチオン性界面活性剤の対イオンであるハロゲンイオンがミセルに吸着することにより、MQAE の蛍光消光が抑制されることを見出した。これにより界面活性剤の基本物性である cmc や対イオン解離度が簡便に評価できることがわかった。(Scheme 8)

Scheme 8 水溶性蛍光プローブの溶解状態

蛍光プローブのキノリン誘導体 MQAE:
N-ethoxycarbonylmethyl-6-methoxy
quinolinium bromide



SPQ: 6-methoxy-N-(3-sulfopropyl)quinolinium
C12Q: dodecylquinolinium bromide

MQAE は、励起波長 325nm で光励起すると、460nm をピークとするブロードな蛍光が観測され、消光が起こっても波長シフトは見られなかった。各種アニオン存在下における蛍光強度を測定し、Stern-Volmer プロットした結果を図 4 0 に示す。塩化物と臭化物イオンによって消光され良い直線関係となったが、硝酸イオンによってほとんど消光されない。また、アニオン性界面活性剤による影響を調べた結果を図 4 1 に示す。cmc 以下でわずかに消光されたが、cmc 以上では活性剤がないときの蛍光強度に回復した。消光に対する温度効果について、NaBr 水溶液系の結果を図 4 2 に示す。温度上昇で Stern-Volmer プロットの傾きが大きくなったことから、消光の機構が基底状態における錯形成による静的消光ではなく、蛍光寿命の間の分子衝突による動的消光であることを示唆している。イオン強度を変化させても、MQAE の吸収スペクトルに変化がみられないことから静的消光でないことを支持している。MQAE の蛍光寿命は 21.6ns と報告されているが、このタイムスケールでハロゲンイオンと衝突すると消光することになる。イオンの移動度から拡散係数を見積もると、塩化物と臭化物イオンはそれぞれ 1.05 、 $1.07 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ となるので、21.6ns の間に平均距離約 6.7nm 動くことになる。MQAE 分子は大きいので、ハロゲンイオンの拡散が支配すると考えると、ミセル半径の 3 倍以上の距離にあるイオンによって消光されることになる。なお、塩化物と臭化物のイオン水和半径はそれぞれ 0.255, 0.244nm で、臭化物イオンは水和半径が小さくイオンの拡散係数も大きいので、消光の速度定数が大きく Stern-Volmer 定数が大きくなっている。

カチオン性界面活性剤は、ハロゲンイオンを対イオンとしているので、モノマー状態で特別な相互作用がなければ、無機塩類と同程度消光されることが期待される。また、ミセル形成により可溶化され蛍光消光挙動が変化することも考えられる。カチオン性界面活性剤水溶液系における MQAE の蛍光強度の界面活性剤濃度依存性を図 4 3 に示す。低濃度側では NaCl とほぼ同じ傾きの直線関係が見られるが、或る濃度以上の高濃度側では屈曲して消光が抑制された。この屈曲点はそれぞれの界面活性剤の cmc にほぼ対応していることがわかる。図 4 4 に示すように cmc の高い DAC でも同様な結果が得られ、cmc 以上の高濃度側は傾きの小さな直線関係と見なすことができる。cmc 以上の或る濃度における蛍光強度は、バルク水相中に存在するフリーな塩化物イオン濃度に比例すると考える。図に模式的に示すように、ミセルと平衡に存在するフリーな塩化物イオン濃度から、ミセルの対イオン解離度を算出できる。DAC の対イオン解離度は 0.10 となり、イオン選択性電極を用いた起電力測定による文献値の 0.12 とほぼ対応している。MQAE は水に対して 1144mM の高い溶解度を有し、オクタノールと水系における分配係数は 8.9×10^{-3} と極めて水溶性が良い。また、MAQE はカチオン性であることから、カチオン性ミセルへの可溶化は無視できるものと評価できる。従って、cmc 以上の高濃度側で観察された消光抑制は、消光剤の対イオンがミセルに吸着され MQAE との分子衝突が抑えられたものと考えるのが妥当である。

そこで、各種界面活性剤ミセル系で MQAE 蛍光消光実験を行い、cmc と対イオン解離度を見積もった。図 4 5 にピリジニウム塩型やフッ素系界面活性剤の測定結果を

示すが、Stern-Volmer プロットにおいて cmc で屈曲して傾きの小さな直線関係となった。図 4 6 は、臭化物を対イオンとする界面活性剤系の測定結果を示す。CTAC に比べて CTAB の cmc は低下し、対イオン解離度も小さくなる傾向がみられた。水和の実効イオン半径が小さい臭化物イオンは、荷電した親水基に近づけるのでミセルに対する結合度が大きくなるためと考えられている。表 4 に各種界面活性剤ミセルの cmc と対イオン解離度をまとめた。界面活性剤の疎水基が長くなると、ミセルが大きくなるので、対イオン解離度は大きくなる傾向がある。また、親水基サイズの小さい DAC は、ミセル表面電荷密度が大きいので対イオン解離度は 0.10 と小さいのに対し、親水基サイズの大きい TDBAC は、荷電した極性基間の距離が広がるため対イオン解離度は 0.30 と大きくなっている。これらは、他の測定法で得られた結果と対応している。

Table 4 cmc and the degree of counterion dissociation determined by fluorescence quenching of MQAE

Surfactant	cmc/mM	α
C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Cl (DTAC)	24.4	0.47
C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Cl (TTAC)	5.27	0.27
C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Cl (CTAC)	1.31	0.24
C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ Cl (DAC)	14.6	0.10
C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ Cl (TDBAC)	2.16	0.30
C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH(OH)CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ Cl (FC8DAC)	2.32	0.19
C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br (DTAB)	15.4	0.18
C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Br (TTAB)	3.82	0.12
C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br (CTAB)	1.00	0.11
C ₁₆ H ₃₃ NC ₃ H ₅ Br (CPB)	0.72	0.14

Table 5 The degree of counterion dissociation for CTAB micelle in the presence of NaBr at 35°C

NaBr/mM	0	10	35	40	50
α	0.16	0.15	0.11	0.09	0.06

CTAB は高濃度側で、球状ミセルから棒状ミセルに転移して対イオン解離度が小さくなることが予想されている。図 4 7 は、35°C における NaBr と CTAB の高濃度までの Stern-Volmer プロットを示す。NaBr では極めて良く消光して、高濃度まで直線関係が見られた。一方、CTAB では cmc 1.0mM 以上から消光が抑制され、200mM という比較的高濃度まで小さな傾きの直線関係となり、250mM 以上でさらに消光が抑制された。SANS 小角中性子散乱実験によるミセルの球棒転移が 200mM 付近で観察されていることを考えあわせると、250mM 以上での消光抑制はこの現象と対応している可能性もあるが、さらに検討する必要がある。⁽²⁶⁾

最後に、添加塩によるミセルの対イオン解離度への影響について検討した。図 4 8 は、NaBr 添加塩一定濃度下の 35°C における CTAB ミセル系の MQAE 蛍光消光挙動を示す。なお、この図では、添加塩と界面活性剤の臭化物イオン濃度の和を横軸にとってあり、添加塩濃度の点から測定値をプロットして、界面活性剤濃度増加による蛍光強度変化が表されている。界面活性剤がかなり高濃度まで直線関係があるが、添

加塩濃度増加とともにその傾きは小さくなる傾向が見られた。添加塩により cmc が大きく低下するので、図 4-8 のような界面活性剤濃度に対して cmc は無視できる。CTAB ミセルの対イオン解離度を見積もると、添加塩濃度増加とともに 0.16 から 0.06 と低下することがわかった。(表 5) また、NaBr 濃度 40, 50mM において、それぞれ CTAB 濃度 50, 30mM 以上でミセル形状が棒状へ転移が起こることが報告されている。⁽²⁶⁾ MQAE 蛍光消光はこれらの CTAB 濃度では変化が見られないが、NaBr 濃度 40, 50mM 系で既に対イオン解離度が小さく、ミセル形状の変化に伴うミセル表面の状態変化が予想される。

イオン性ミセルの会合では、親水基間の静電的反発が有限サイズのみセルとなる要因となり、対イオンの吸着がミセルのサイズや形状などを支配する。従って、対イオン解離度は、ミセルの物性やベシクルなどへの多形現象を評価する上で重要である。これまで、イオン選択性電極、電気伝導度、NMR、SANS などさまざまな方法で測定されてきたが、測定原理に由来する相違も見られる。⁽²⁷⁻²⁹⁾ 本研究において、キノリン系誘導体を利用した蛍光プローブ法は、簡便で感度も高く、他の測定法では困難な高電解質濃度でもミセルの対イオン解離度が決定できることを見出した。

4. 参考文献

- 1) Fendler J H, Fendler E J, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press Inc., New York, 1975.
- 2) Turro N J, Gratzel M, Braun A M, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 675.
- 3) Kissa E, *Fluorinated Surfactants*, Marcel Dekker Inc., New York, 1994 and references therein.
- 4) Asakawa T, Hisamatsu H, Miyagishi S, *Langmuir*, 1995, 11, 478.
- 5) Almgren M, Wang K, Asakawa T, *Langmuir*, 1997, 13, 4535.
- 6) Asakawa T, Amada K, Miyagishi S, *Langmuir*, 1997, 13, 4569.
- 7) Asakawa T, Miyagishi S, *Langmuir*, 1999, 15, 3464.
- 8) Turro N J, Yekta A *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 5951.
- 9) Singer L A, *Solution Behavior of Surfactants*, Mittal K L, Fendler E J, Ed., Plenum Press, New York, 1982, Vol 1, 73.
- 10) Li, M. Jiang, Y. Zhang, Q. Fang *Macromolecules*, 1997, 30, 470.
- 11) T. Umemoto, Y. Kurie, H. Shuyama, *Chem. Lett.* 1981, 1663.
- 12) Bales B L, Stenland C, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 3418.
- 13) Bales B L, Almgren M, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 15153.
- 14) Barzykin A V, *Chem. Phys.*, 1992, 161, 63.
- 15) Shinoda K, Nomura T, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 365.
- 16) Holland P H, Rubingh D N, *Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series 501, American Chemical Society, Washington DC, 1992.
- 17) Asakawa T, Johten K, Miyagishi S, Nishida M, *Langmuir*, 1985, 1, 347.
- 18) Kalyanasundaram K., Thomas J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2039.
- 19) Infelta P.P, Gratzel M, *J. Chem. Phys.*, 1979, 70, 179.
- 20) Sapre A.V, Rao K.V.S.R., Rao K.N, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 2281.
- 21) Barzykin A V, Almgren M, , *Langmuir*, 1996, 12, 4672.
- 22) Mysels K.J, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 66, 331.
- 23) Villeneuve M, Kaneshina S, Imae T, Arotono M, *Langmuir*, 1999, 15, 2029.
- 24) Grieser F, Drummond C.J *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 5580.
- 25) Verkman A.S, Sellar M.C, Chao A.C, Leung T, Ketcham R, *Anal. Biochem.*, 1989, 178, 355.
- 26) Quirion F, Magid L.J, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 5435.
- 27) Zana R, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 78, 330.
- 28) Evans D.F, Wightman P.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 86, 515.
- 29) Stilbs P, Lindman B, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 2587.

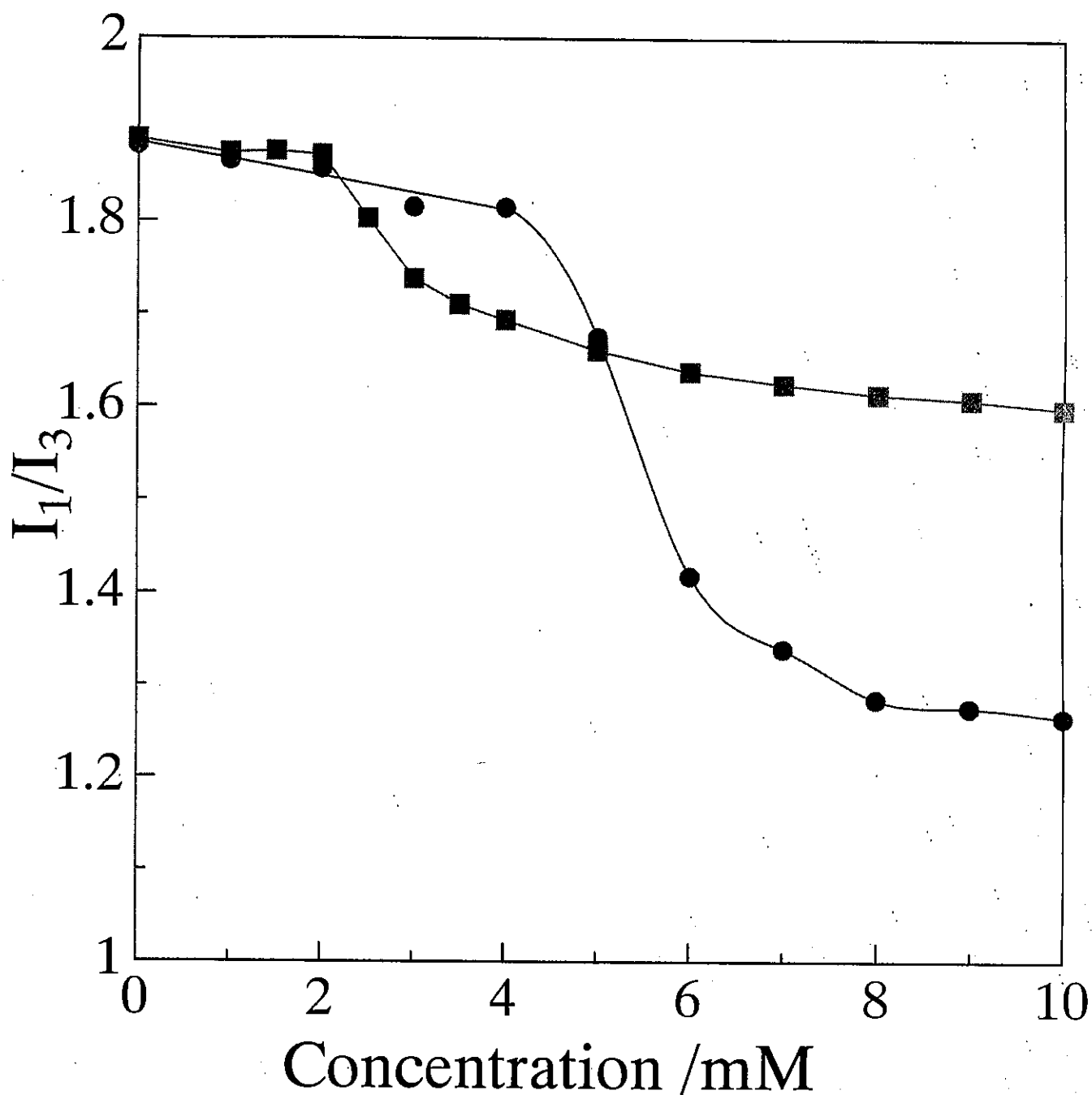


Fig.1 Plots of I_1/I_3 of pyrene fluorescence as a function of surfactant concentration

• LiDS ■ LiHFDeS

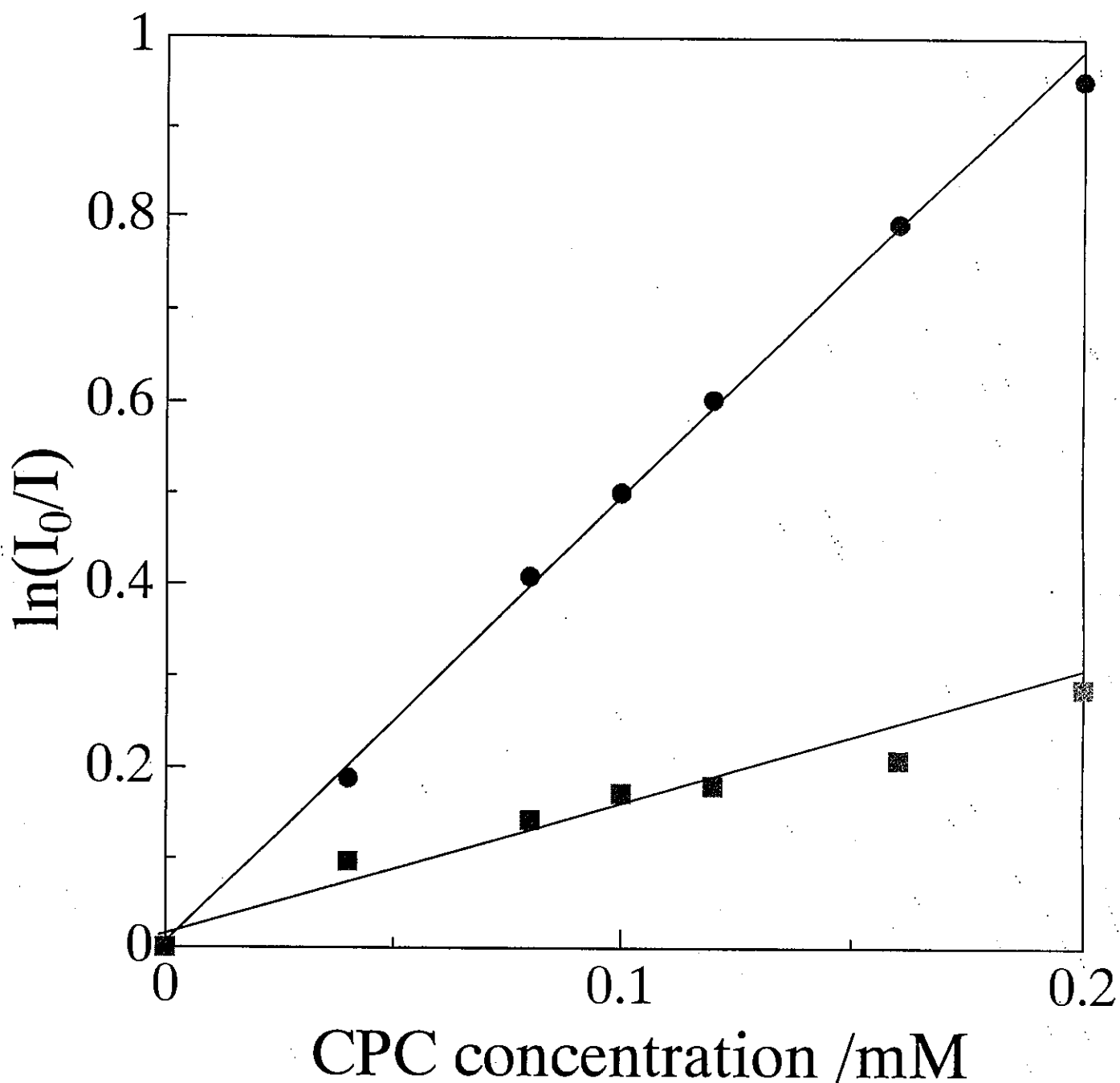


Fig.2 Plots of $\ln(I_0/I)$ as a function of CPC quencher concentration

- LiDS($n_{agg}=55$), ■ LiHFDeS($n_{agg}=23$)

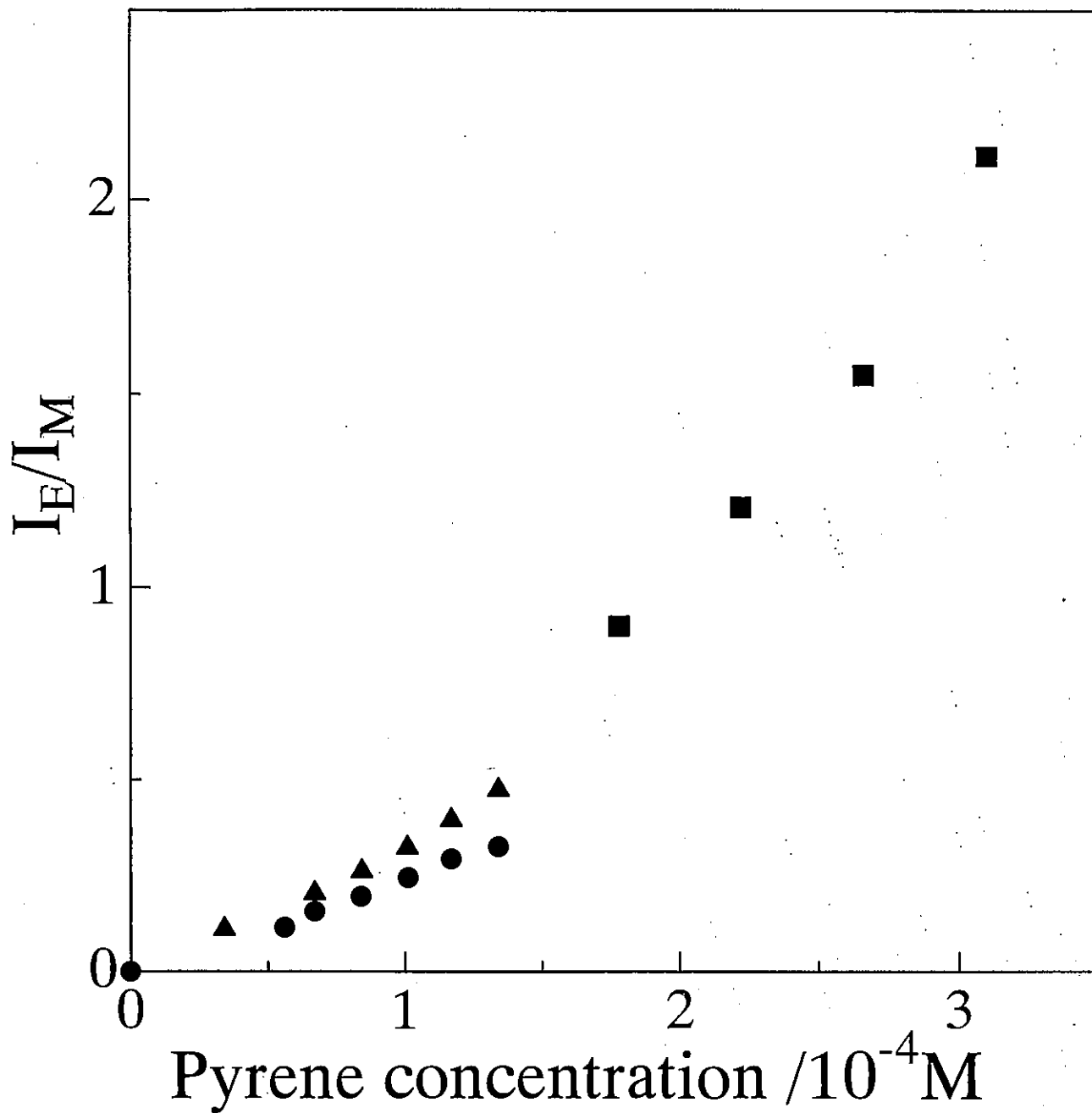


Fig.3 I_E/I_M as a function of pyrene concentration in 20 mM LiDS

● without salt, ▲ 0.4M, ■ 1.5 M LiCl

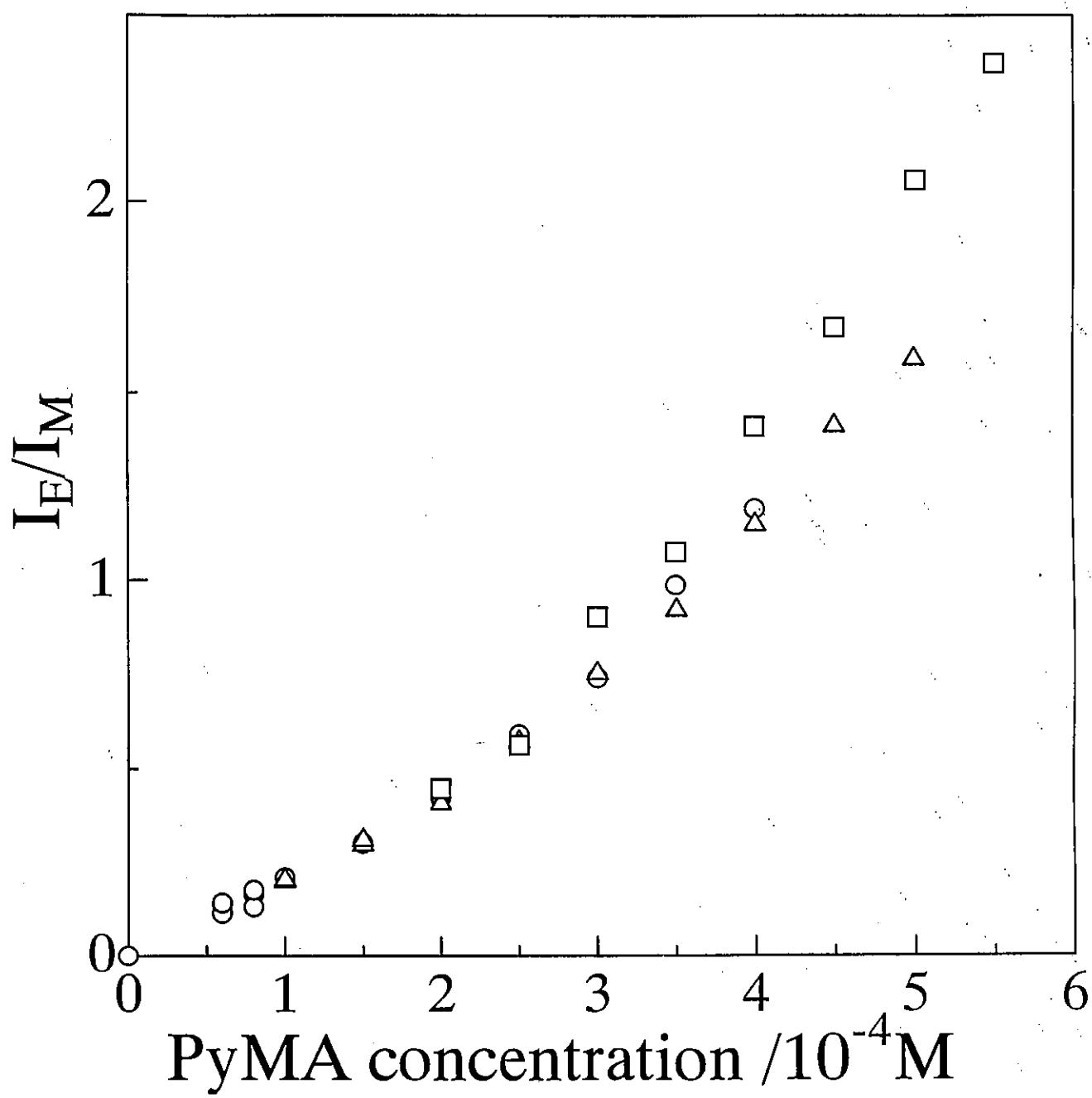


Fig.4 Plots of I_E/I_M as a function of PyMA concentration in 20 mM LiDS
 ○ without salt, △ 0.2M, □ 0.4M LiCl

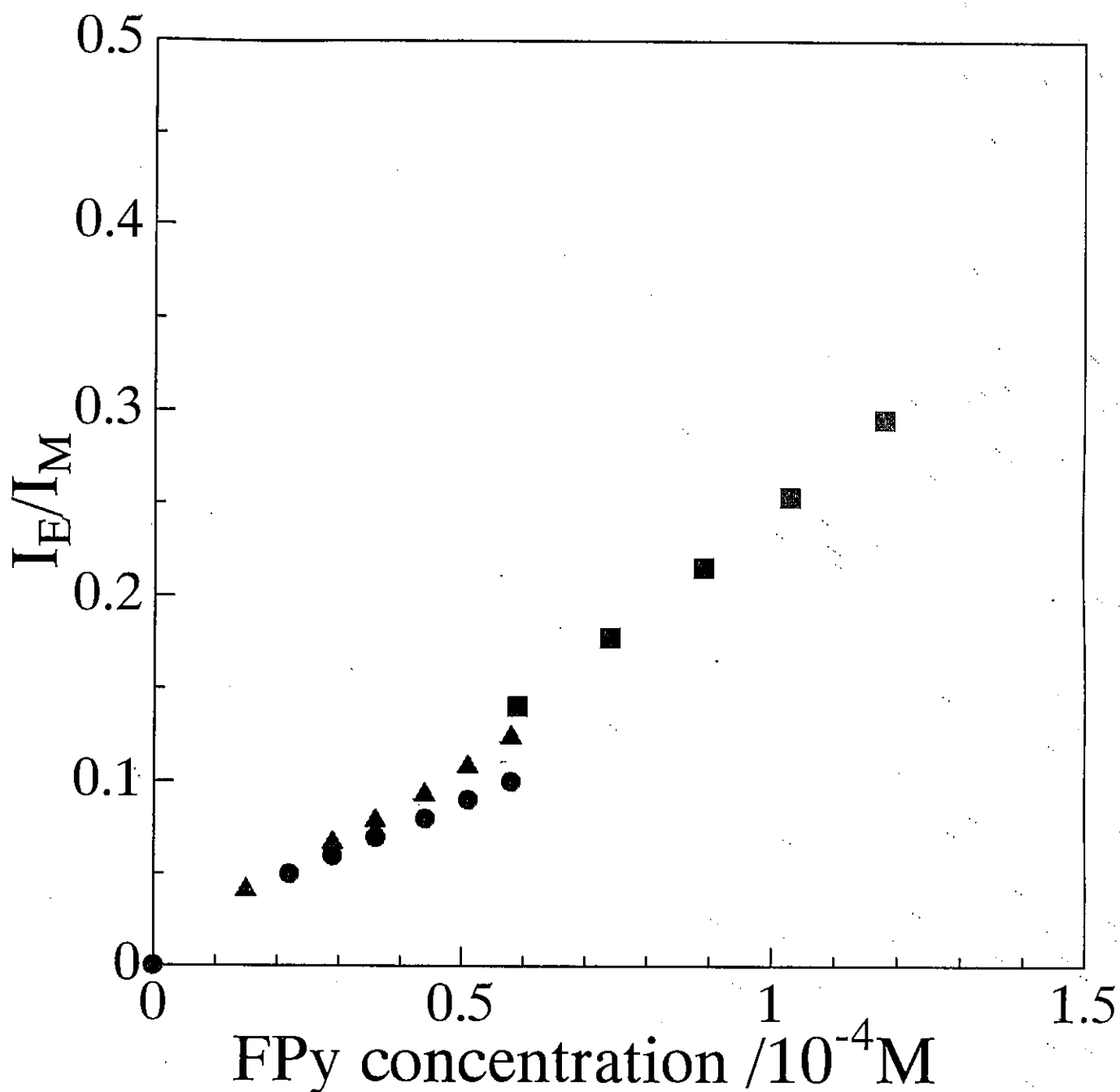


Fig.5 Plots of I_E/I_M as a function of FPy concentration in 20 mM LiDS

● without salt, ▲ 0.4 M, ■ 1.5 M LiCl

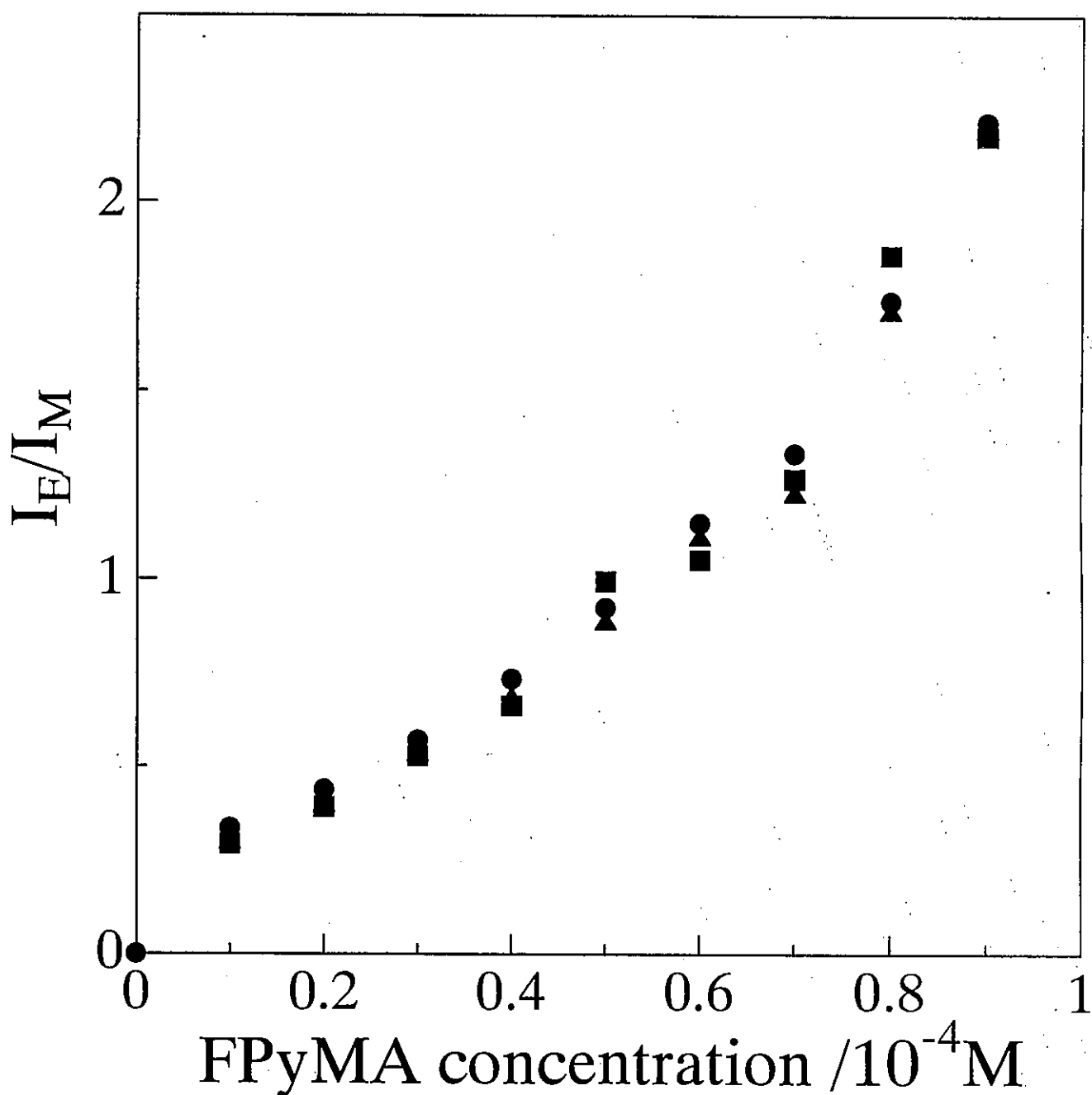


Fig.6 Plots of I_E/I_M as a function of FPyMA concentration in 20 mM LiDS

• without salt, ▲ 0.2M, ■ 0.4 M LiCl

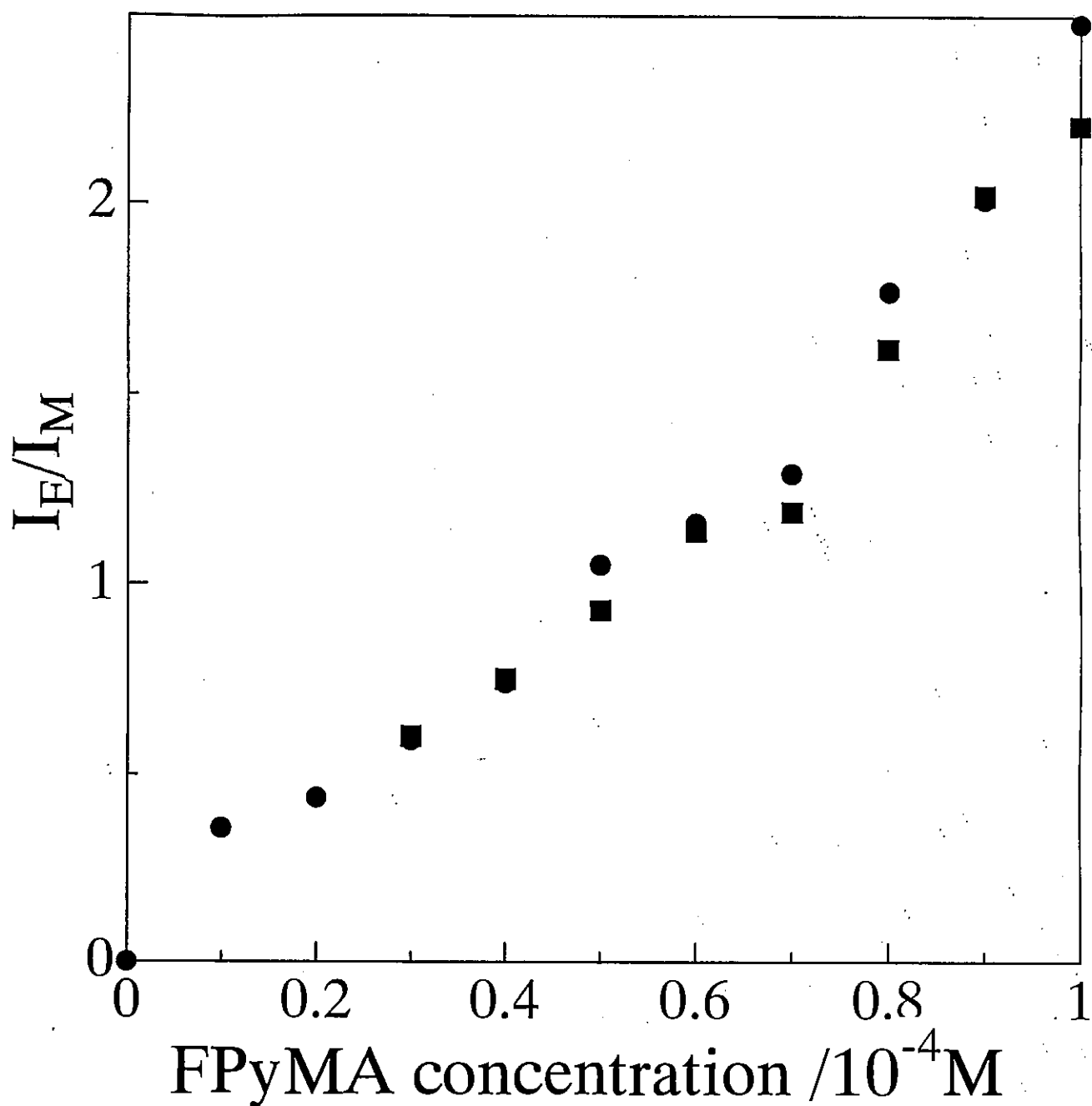


Fig.7 Plots of I_E/I_M as a function of FPyMA concentration

- 20mM LiDS, ■ 20mM LiHFDeS

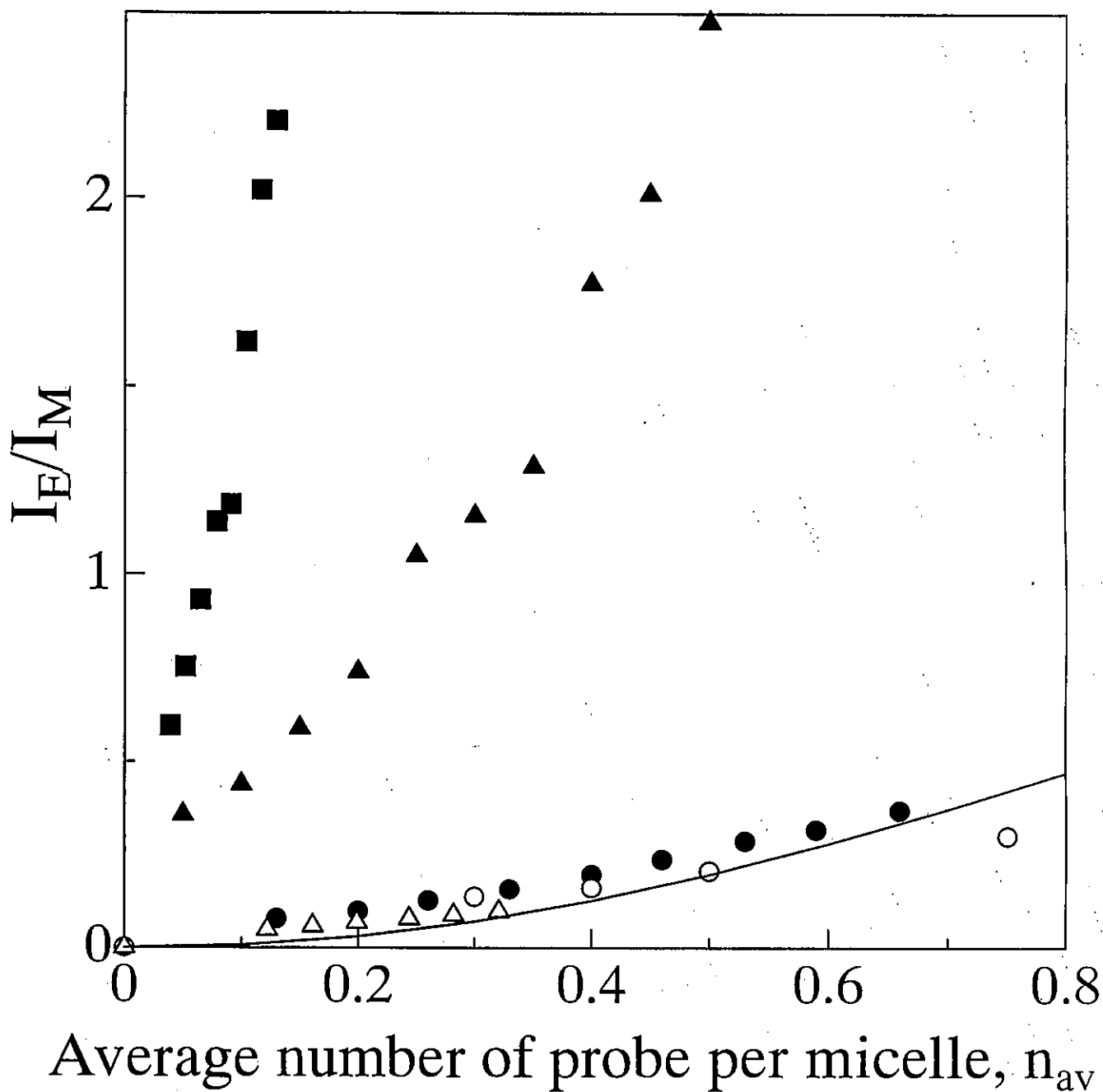


Fig.8 I_E/I_M of pyrene derivatives in micelles

—: predicted I_E/I_M assuming Poisson distribution

○ Pyrene, △ FPy, ● PyMA in 20mM LiDS

▲ FPyMA in 20mM LiDS

■ FPyMA in 20mM LiHFDeS

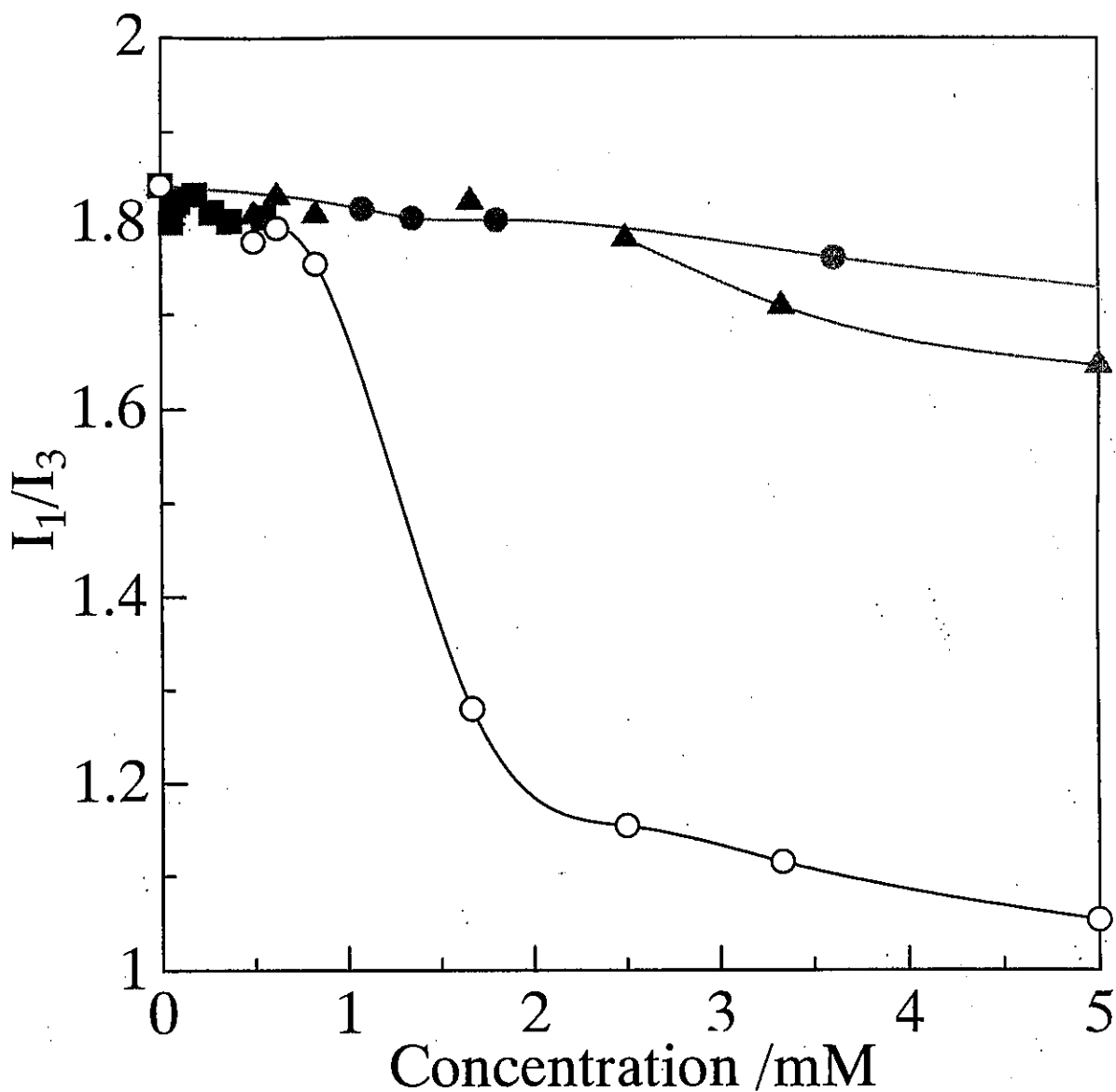


Fig.9 Fluorescence intensity ratio I_1/I_3 of pyrene in aqueous solutions of quenchers.

● HFOPC, ▲ HFDePC, ■ HFDPC, ○ CPC.

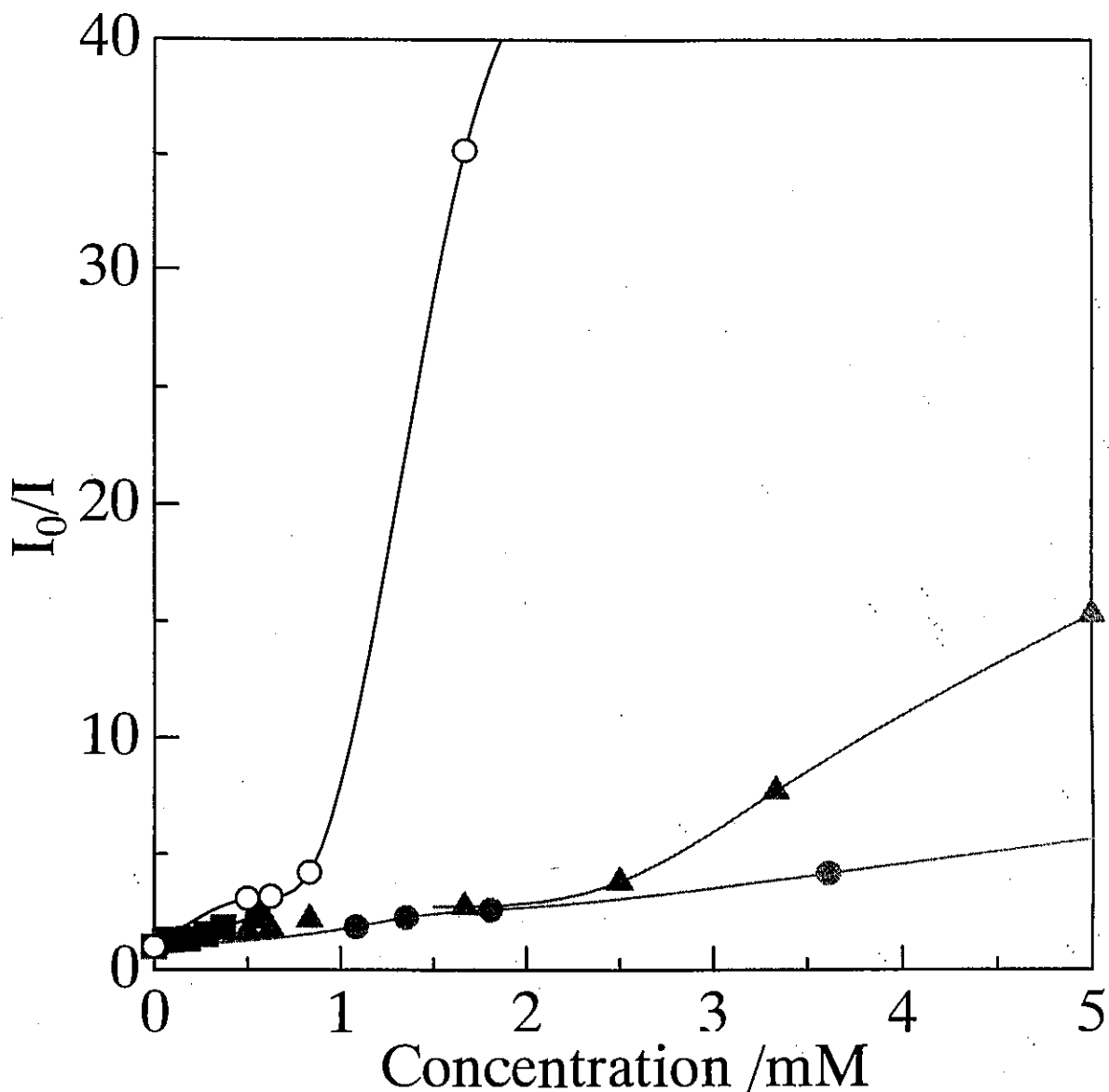


Fig.10 Fluorescence intensity ratio I_0/I of pyrene in aqueous solutions of quenchers.
 ● HFOPC, ▲ HFDePC, ■ HFDPC, ○ CPC.
 I_0 and I are fluorescence intensities in the absence and presence of quencher, respectively.

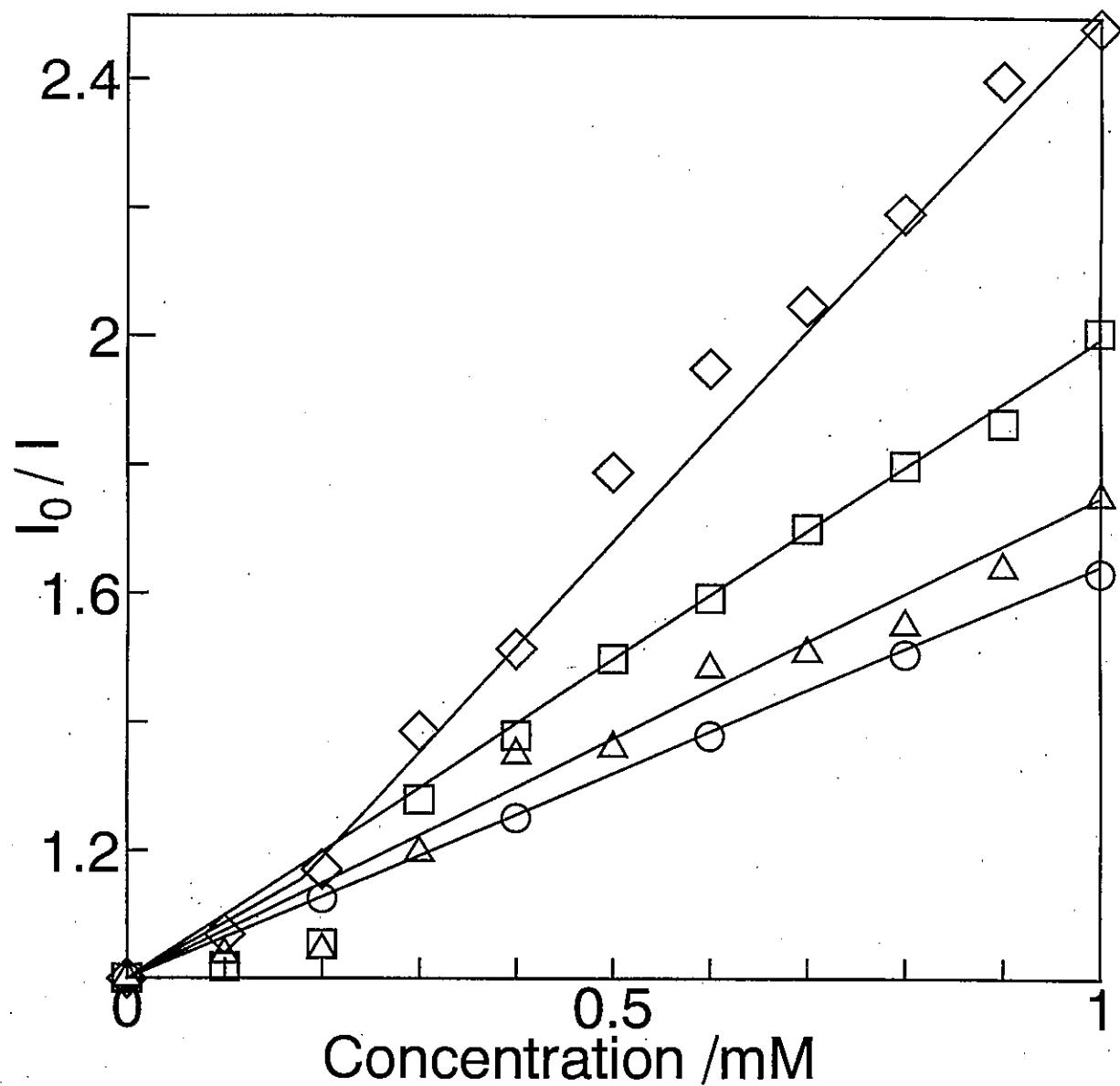


Fig.11 Stern-Volmer plots for pyrene quenching by fluorocarbon quenchers

○:HFHPC △:HFOPC □:HFDePC ◇:HFDPC

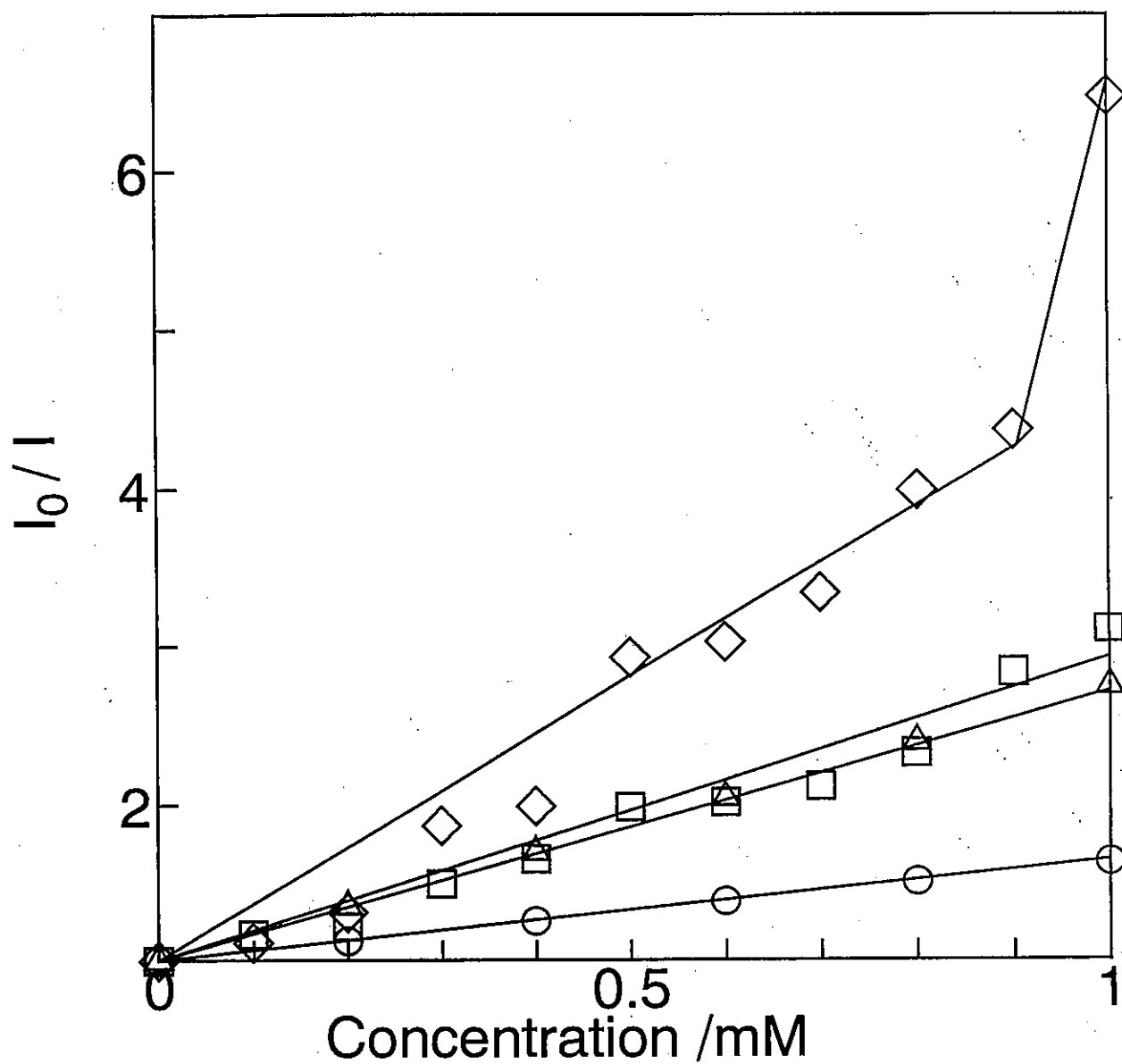


Fig.12 Stern-Volmer plots for pyrene quenching by hydrocarbon quenchers.
 ○:HFHPC △:DPC □:TPC ◇:CPC

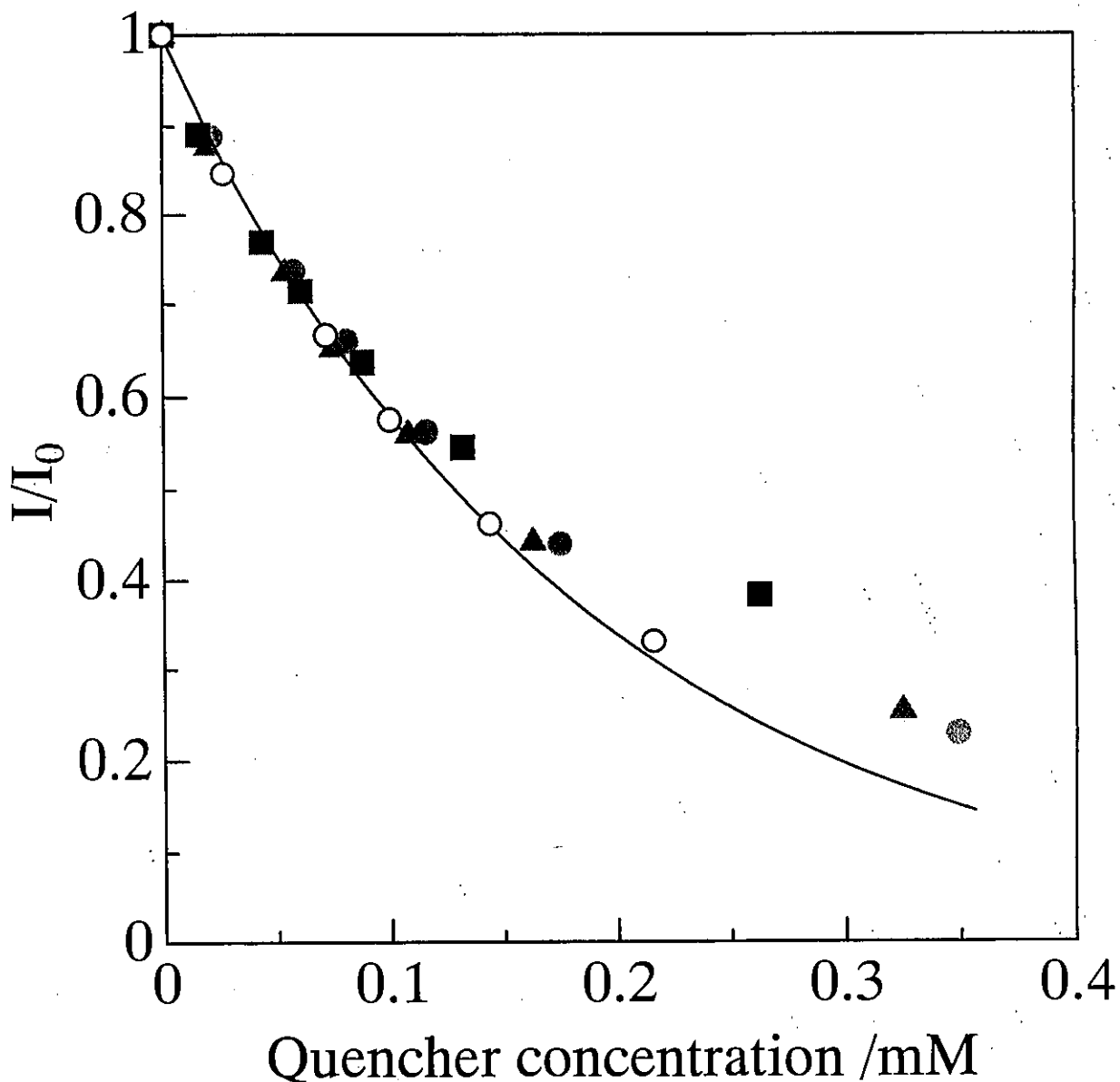


Fig.13 Fluorescence quenching of pyrene using various quenchers in 20 mM SDS aqueous solution.

● HFOPC, ▲ HFDePC, ■ HFDPC, ○ CPC.

The solid line is calculated using the equation,

$$I/I_0 = \exp\left(-\frac{n_{agg}[Q]}{C - cmc}\right), \text{ when } cmc = 8.1\text{mM and } n_{agg} = 65.$$

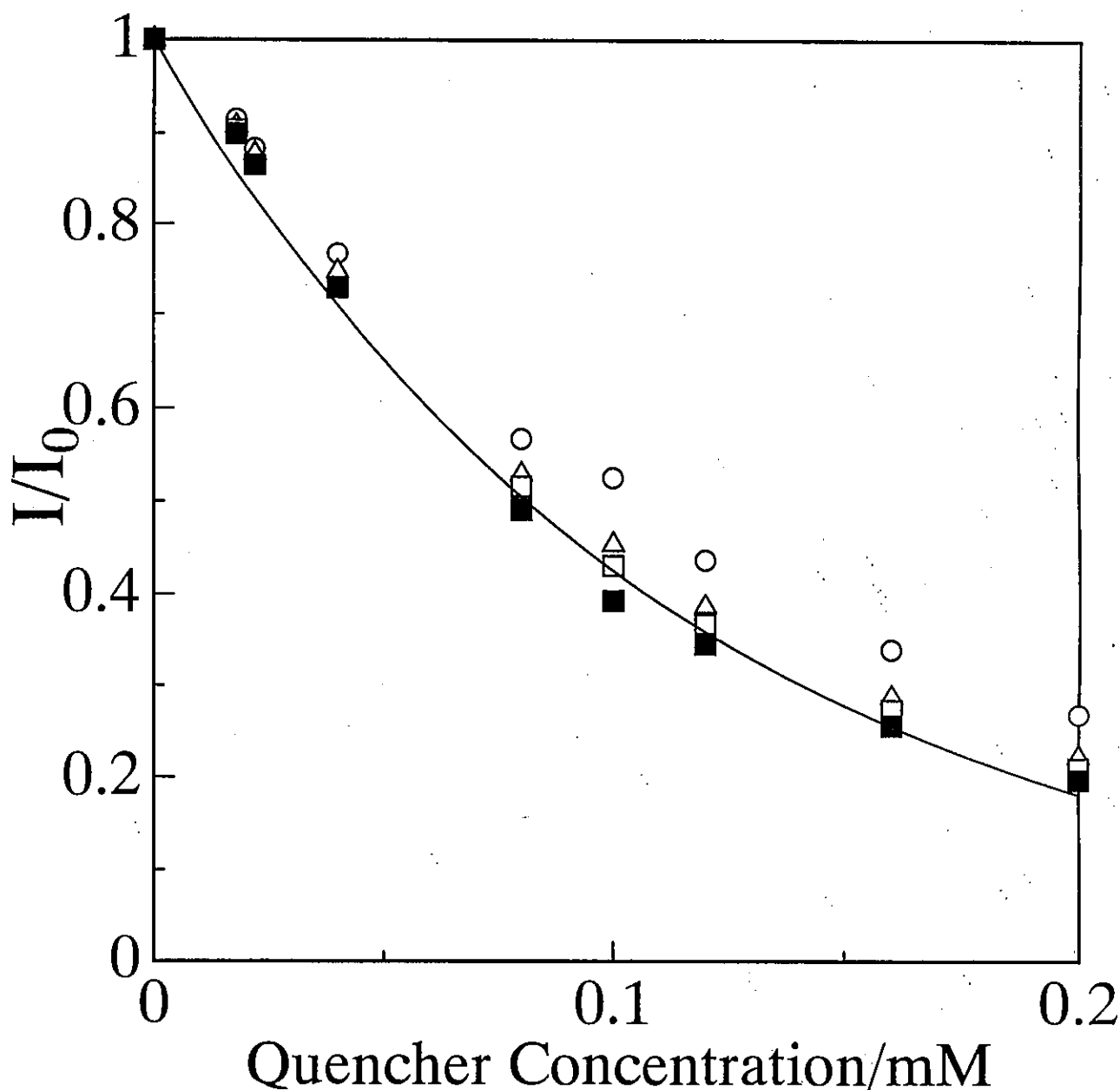


Fig.14 Fluorescence quenching of pyrene using various quenchers in 25 mM $C_{12}E_6$.

○ HFOPI, △ HFDePI, □ HFDPI, ■ DPI.

The solid line is calculated using the equation,

$$I/I_0 = \exp\left(-\frac{n_{agg}[Q]}{C-cmc}\right), \text{ when } cmc=0.087\text{mM and } n_{agg}=211$$

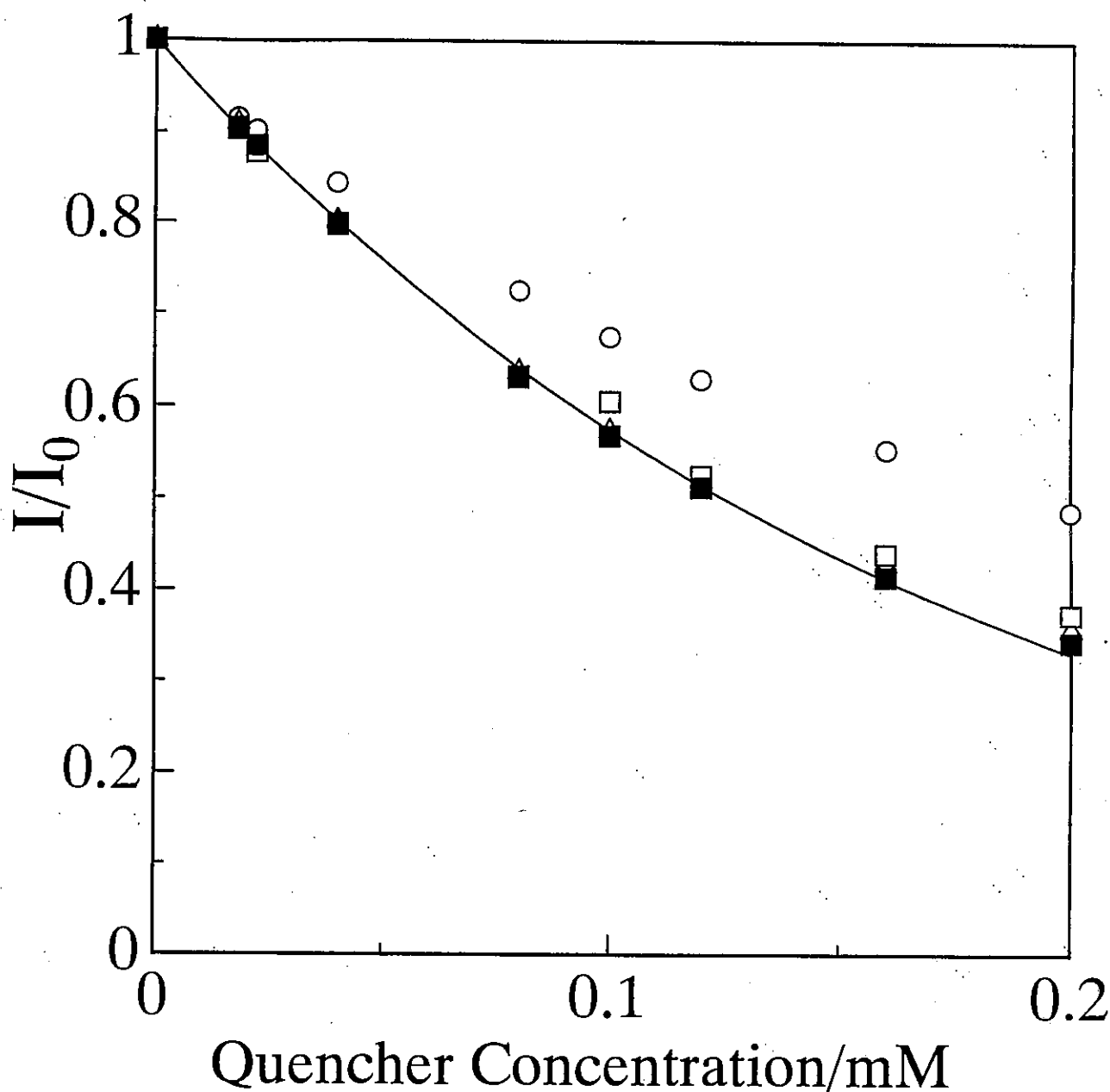


Fig.15 Fluorescence quenching of pyrene using various quenchers in 20 mM DTAC 0.2 M NaC

○ HFOPI, △ HFDePI, □ HFDPI, ■ DPI.

The solid line is calculated using the equation,

$$I/I_0 = \exp\left(-\frac{n_{\text{agg}}[Q]}{C - \text{cmc}}\right), \text{ when } \text{cmc} = 8.0 \text{ mM and } n_{\text{agg}} = 66.$$

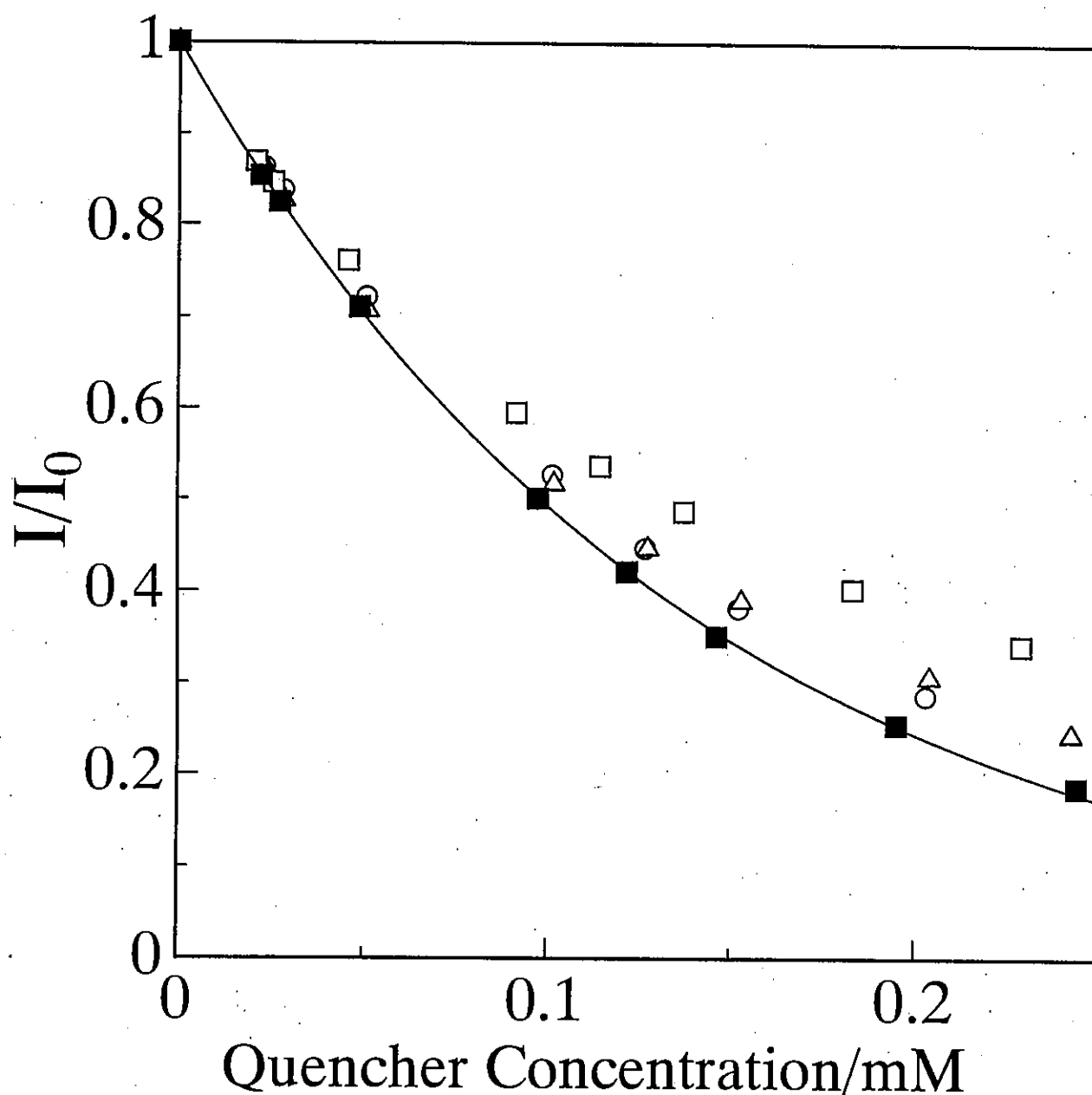


Fig.16 Fluorescence quenching of pyrene using various quenchers in 10 mM LiDS 0.1 M LiCl

○ HFOPI, △ HFDePI, □ HFDPI, ■ DPI.

The solid line is calculated using the equation,

$$I/I_0 = \exp\left(-\frac{n_{agg}[Q]}{C-cmc}\right), \text{ when } cmc=1.7\text{mM and } n_{agg}=58.$$

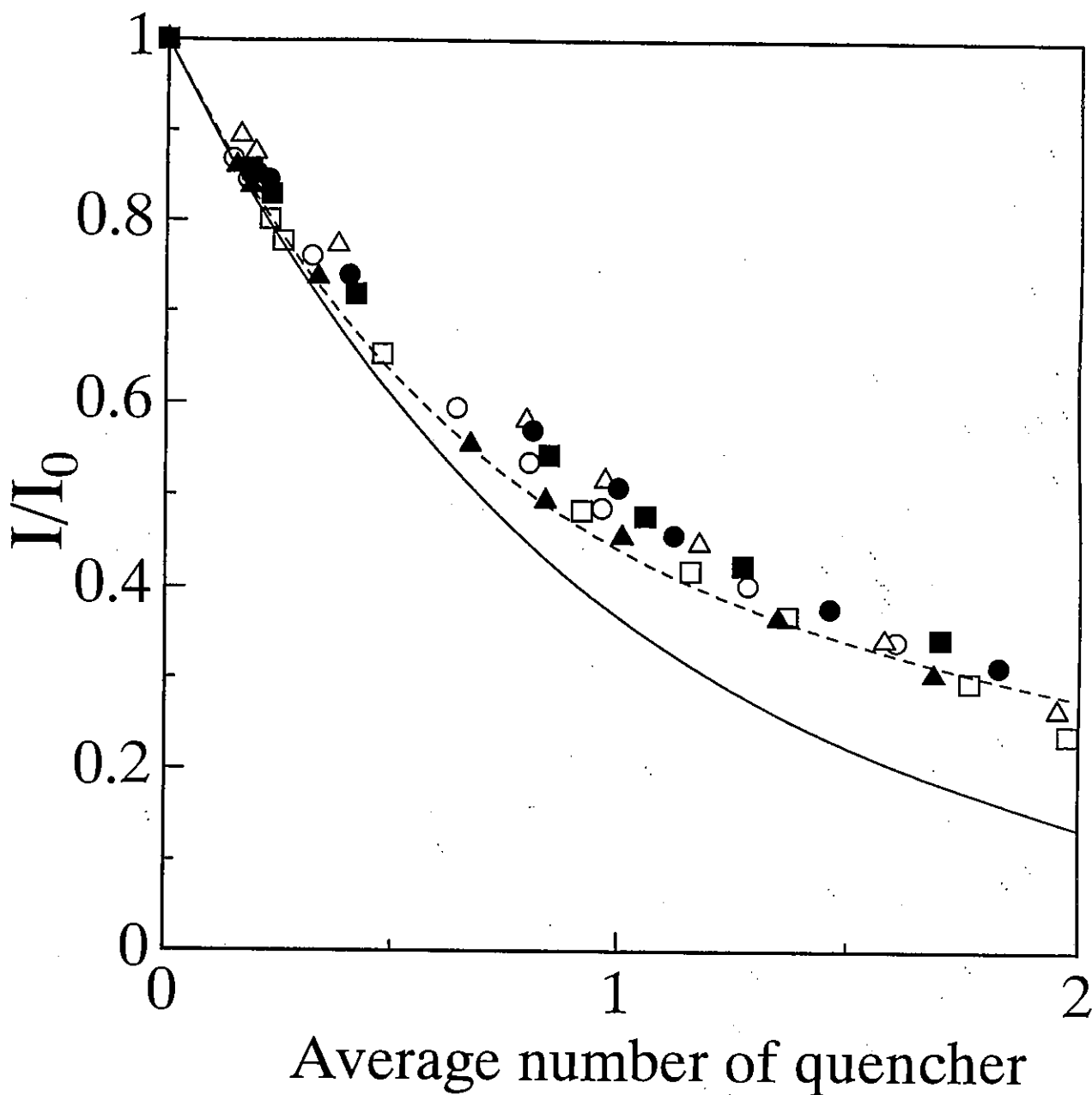


Fig.17 Fluorescence quenching of pyrene using HFDPI quenchers in micelles at 0.1M LiCl.

- 10mM LiDS, △ 20mM LiDS, □ 30mM LiDS,
- 50mM LiDS, ▲ 20mM LiTrS, ■ 20mM LiTS.

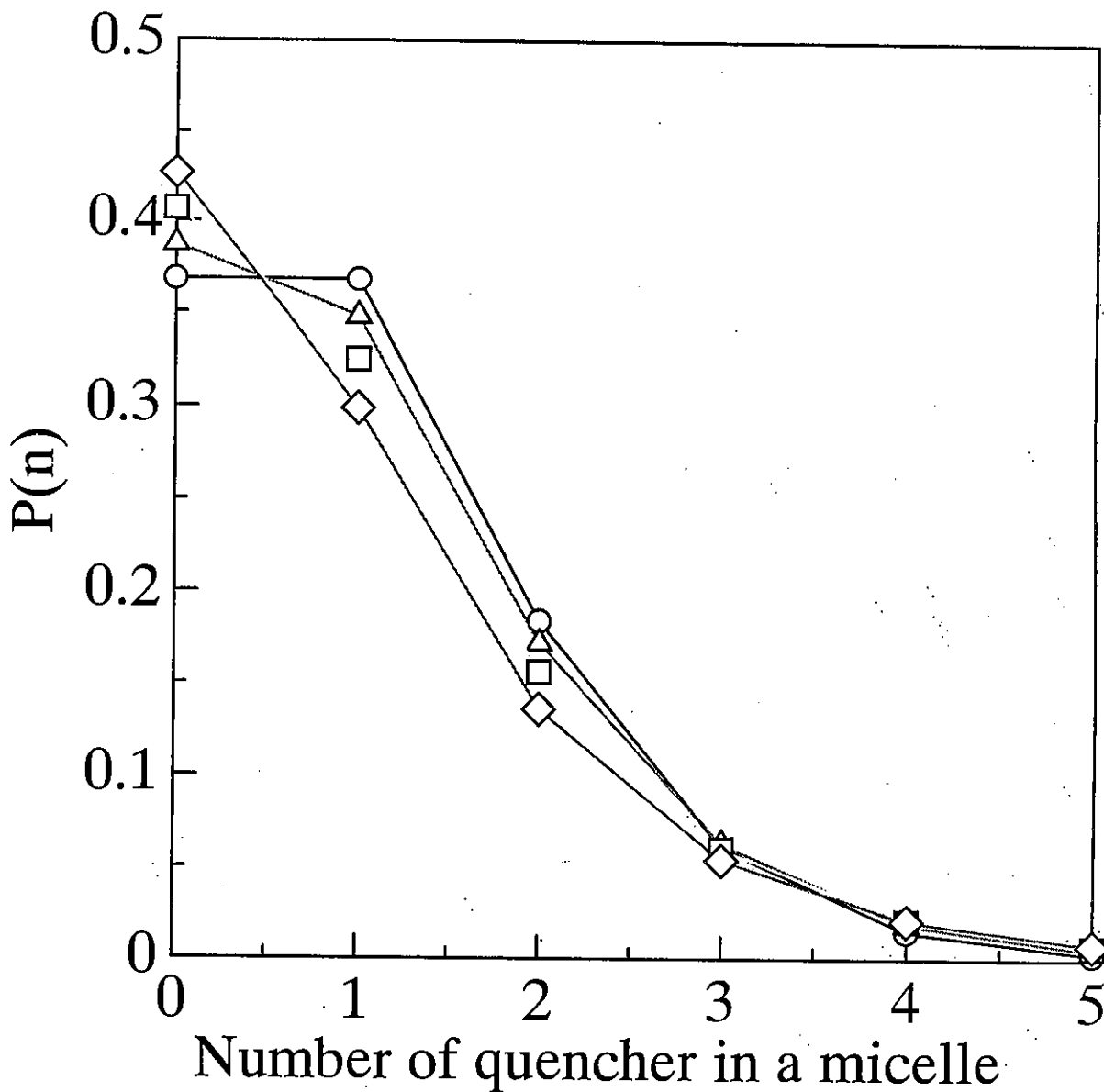


Fig.18 Distribution of quenchers among micelles

for $n_{ave} = 1$. (1) Poisson distribution

(1) $\alpha = 0$, (2) $\alpha = 0.1$,

(3) $\alpha = 0.2$, (4) $\alpha = 0.3$.

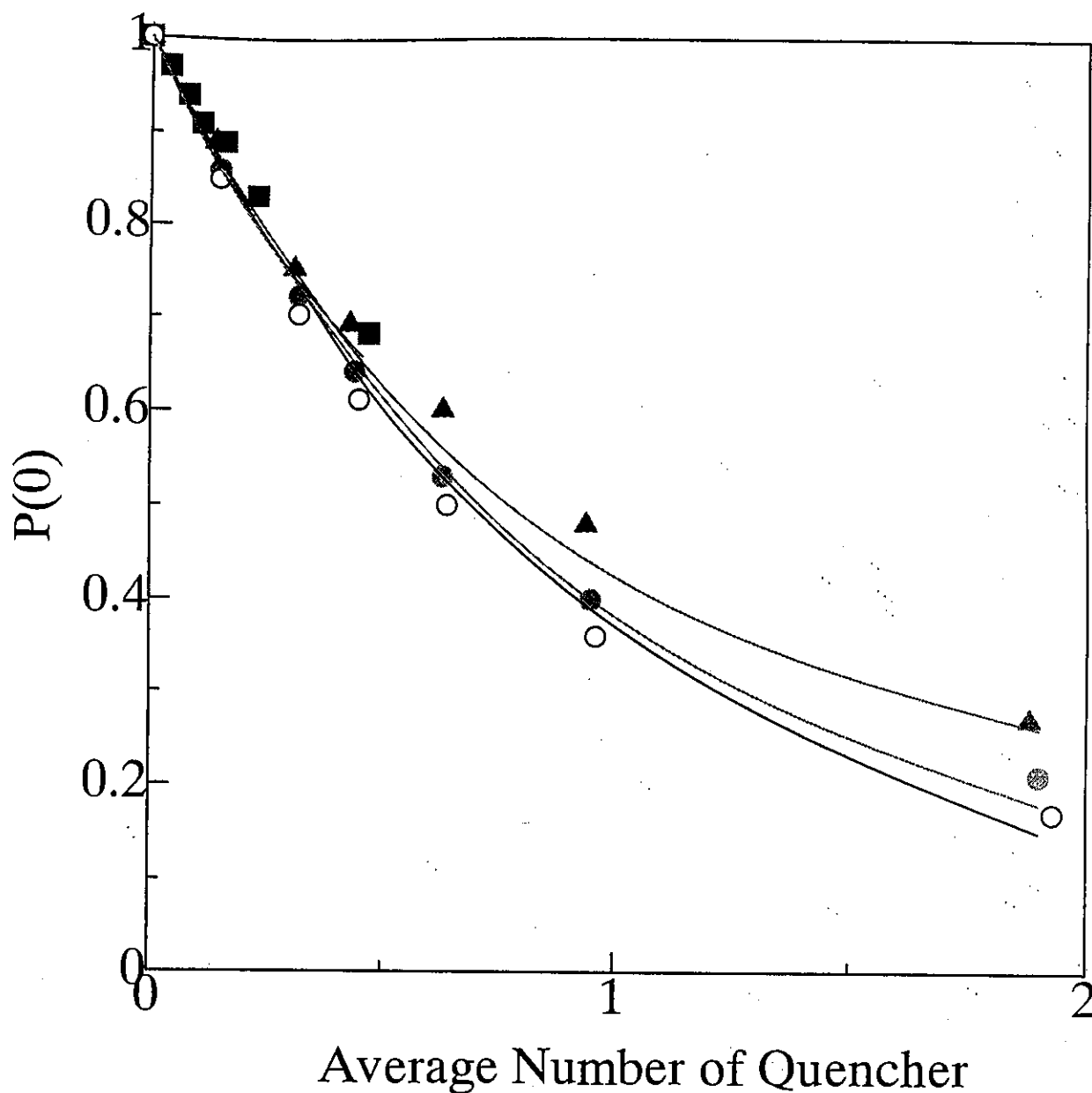


Fig.19 Deviation from Poissonian distributions of quenchers among SDS micelles in 0.2M NaCl.
 ● HFOPC, ▲ HFDePC, ■ HFDPC,
 ○ CPC, the solid lines are calculated using
 $cmc = 1.7 \text{ mM}$ and $N_{agg} = 75$.
 $\alpha = 0$ (Poissonian distribution), $\alpha = 0.1$, $\alpha = 0.3$

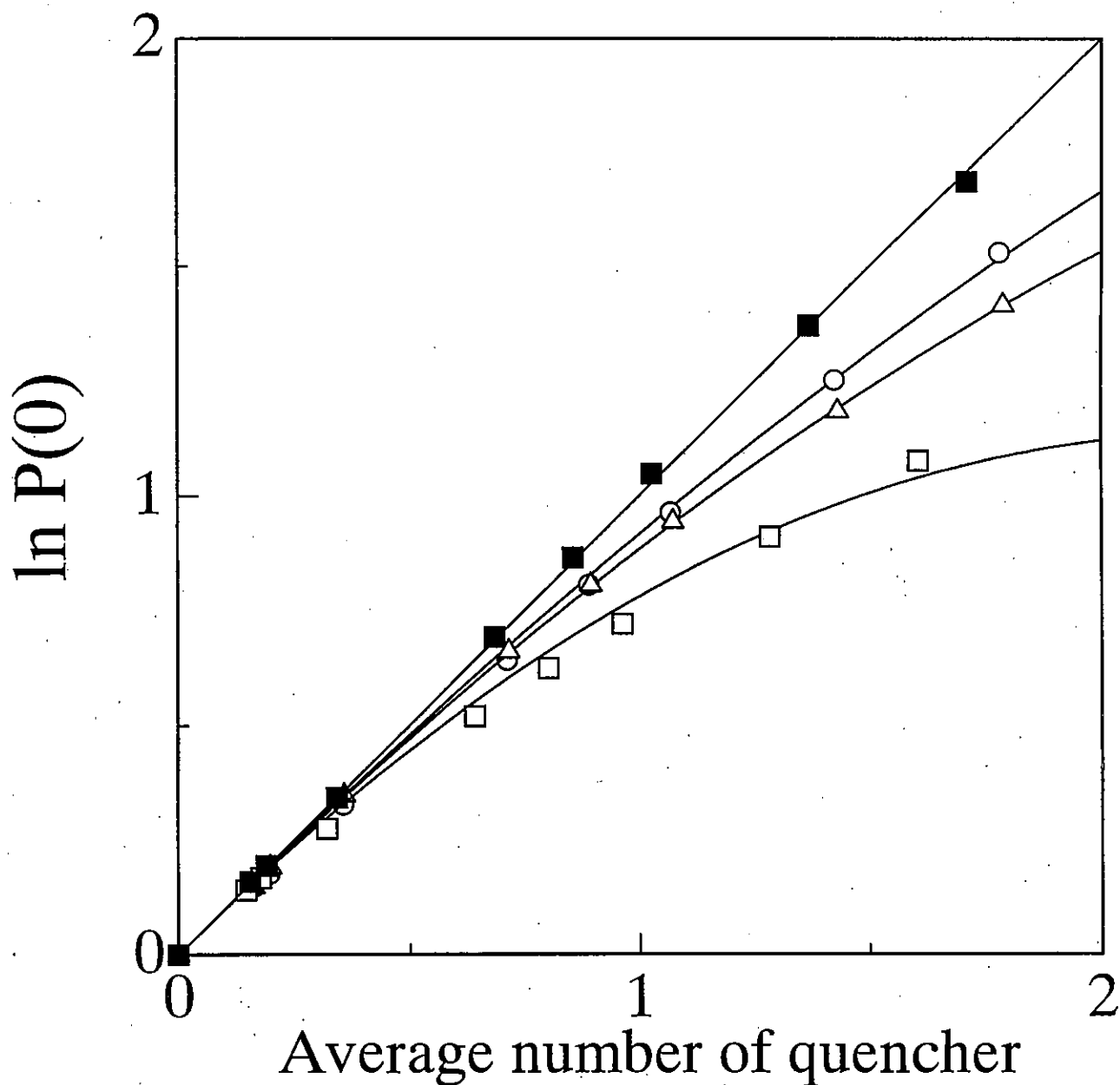


Fig. 20 Deviation from Poissonian distributions of quenchers among LiDS micelles in 0.1M LiCl

- HFOPI $\alpha=0.17$, △ HFDePI $\alpha=0.23$,
 □ HFDPI $\alpha=0.44$, ■ DPI $\alpha=0.0$

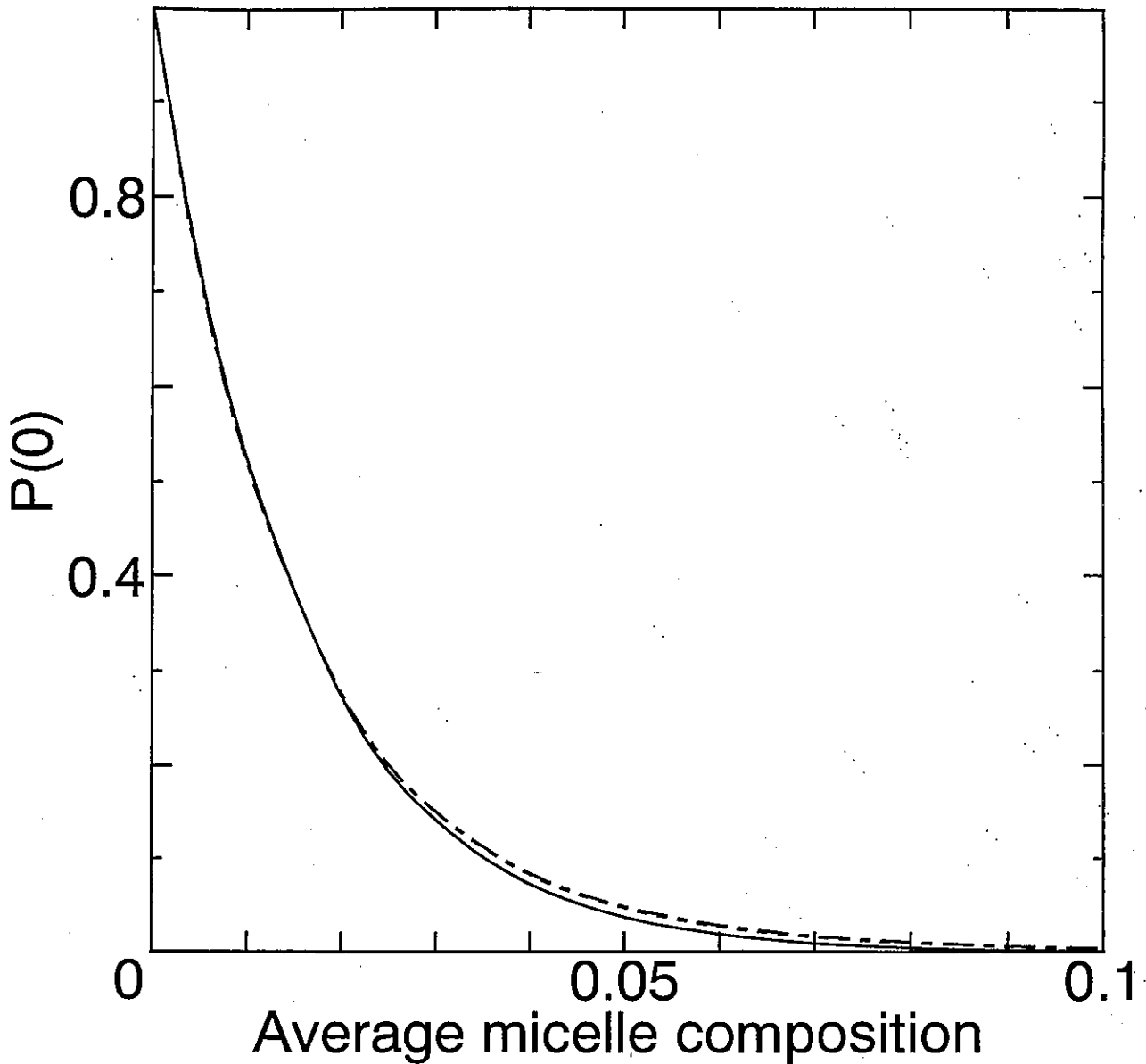


Fig.21 Probability that a micelle contains no quencher.

zw=0(solid), 2.2(dot), 2.5(dot-dash)

a periodic 2D square lattice with N=64 sites

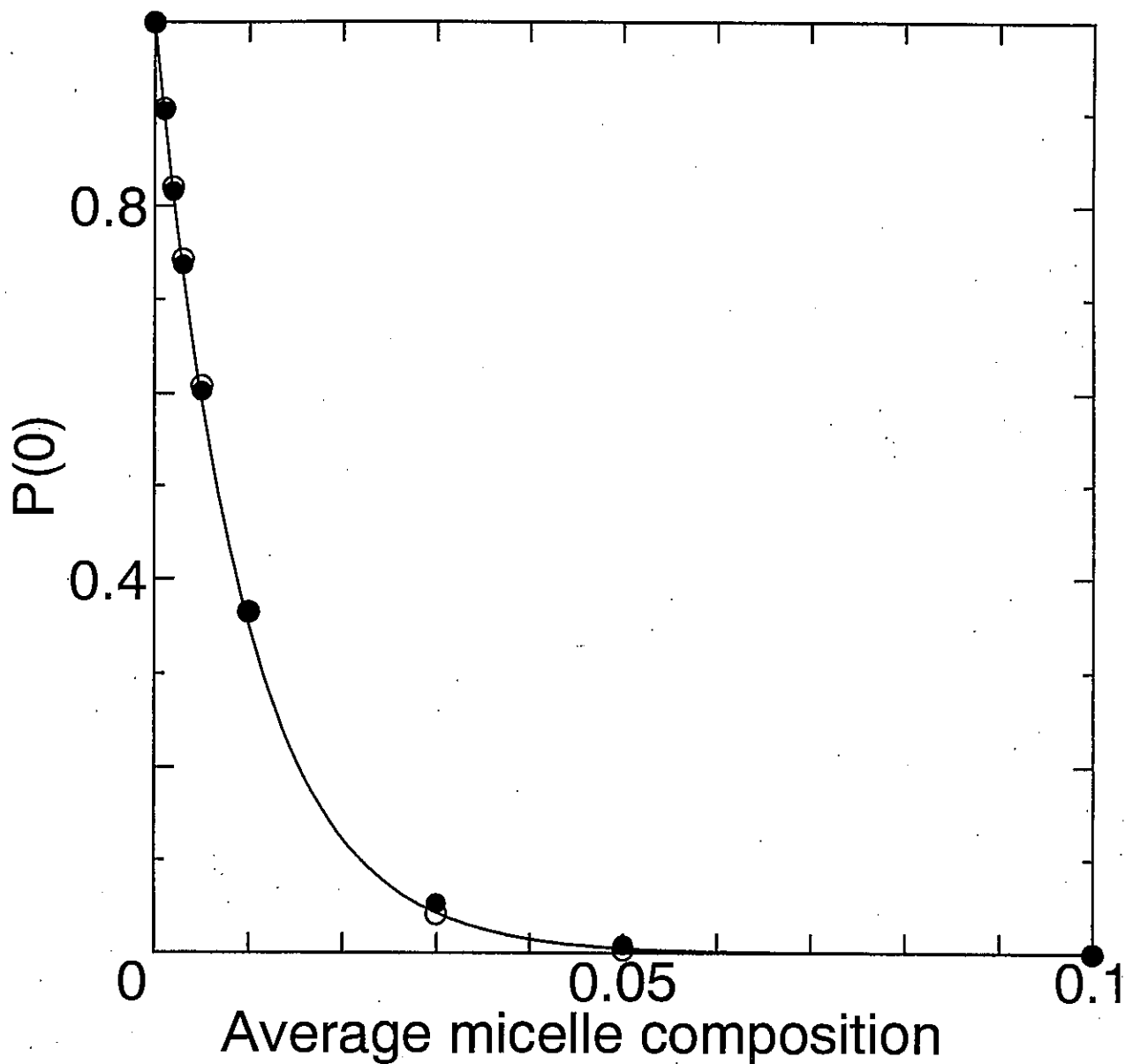


Fig.22 Probability that a micelle contains no quencher with $N=100$ sites
 $zw=0$ (solid line), $-2(\circ)$, $2(\bullet)$

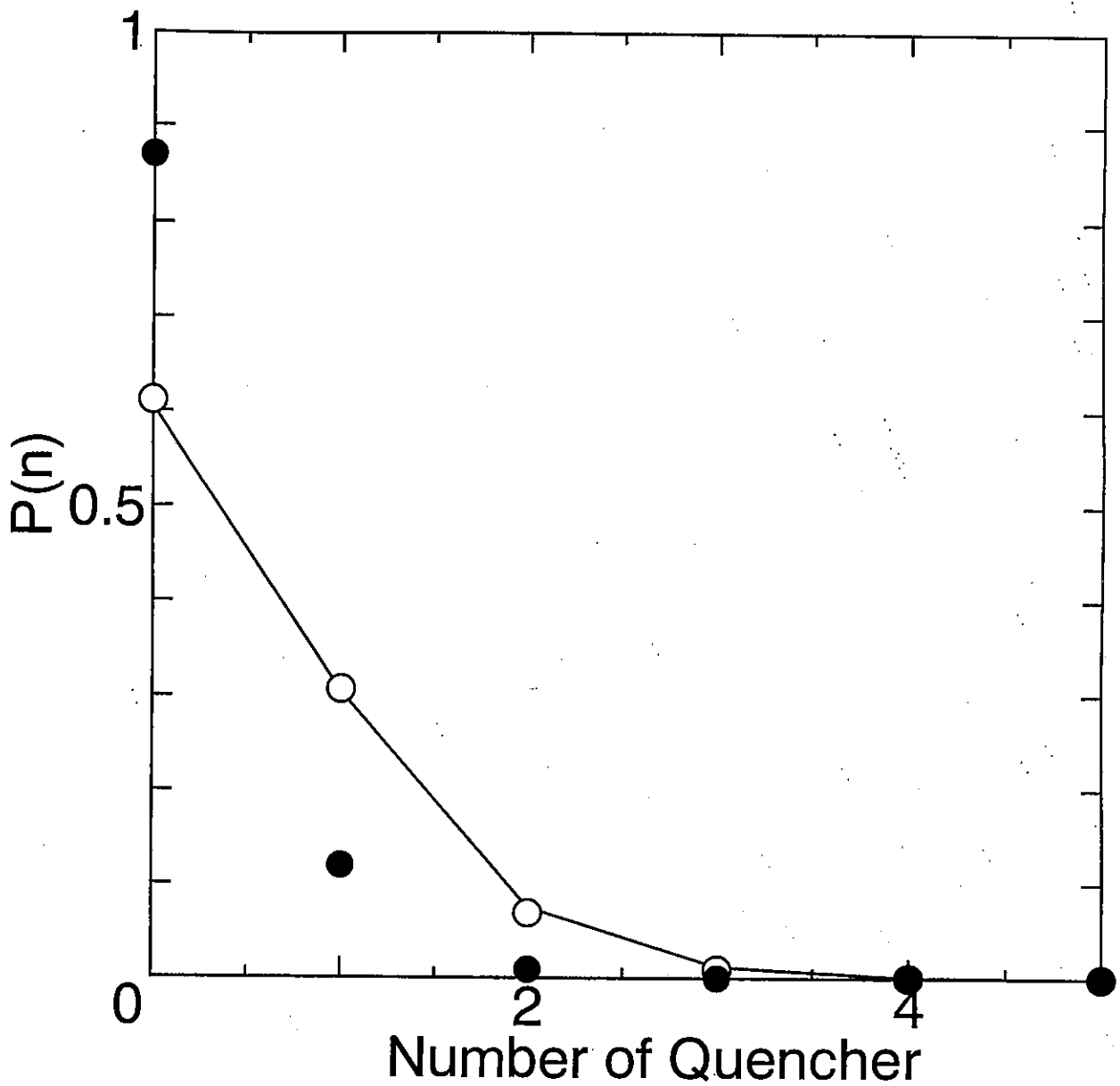


Fig.23 Distribution of quenchers among micelle for $n_{av}=0.5$.

$zw=0$ (solid line), $-4.5(\circ)$, $6(\bullet)$

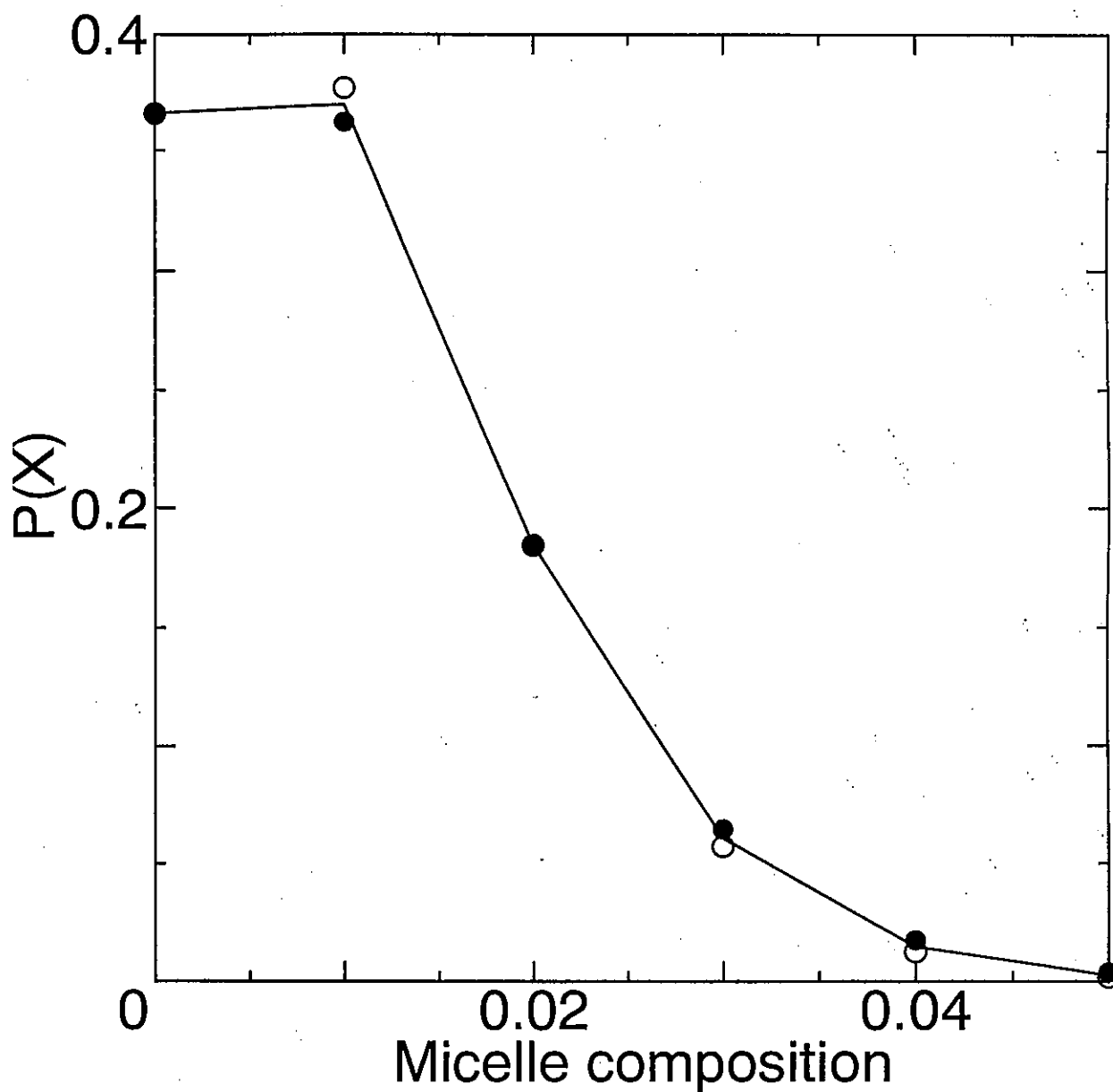


Fig.24 Probability distribution of micelle composition with interaction parameter $zw=0$ (solid line), $-2(\circ)$, $2(\bullet)$ $X_{av}=0.01$ on a lattice with $N=100$ sites

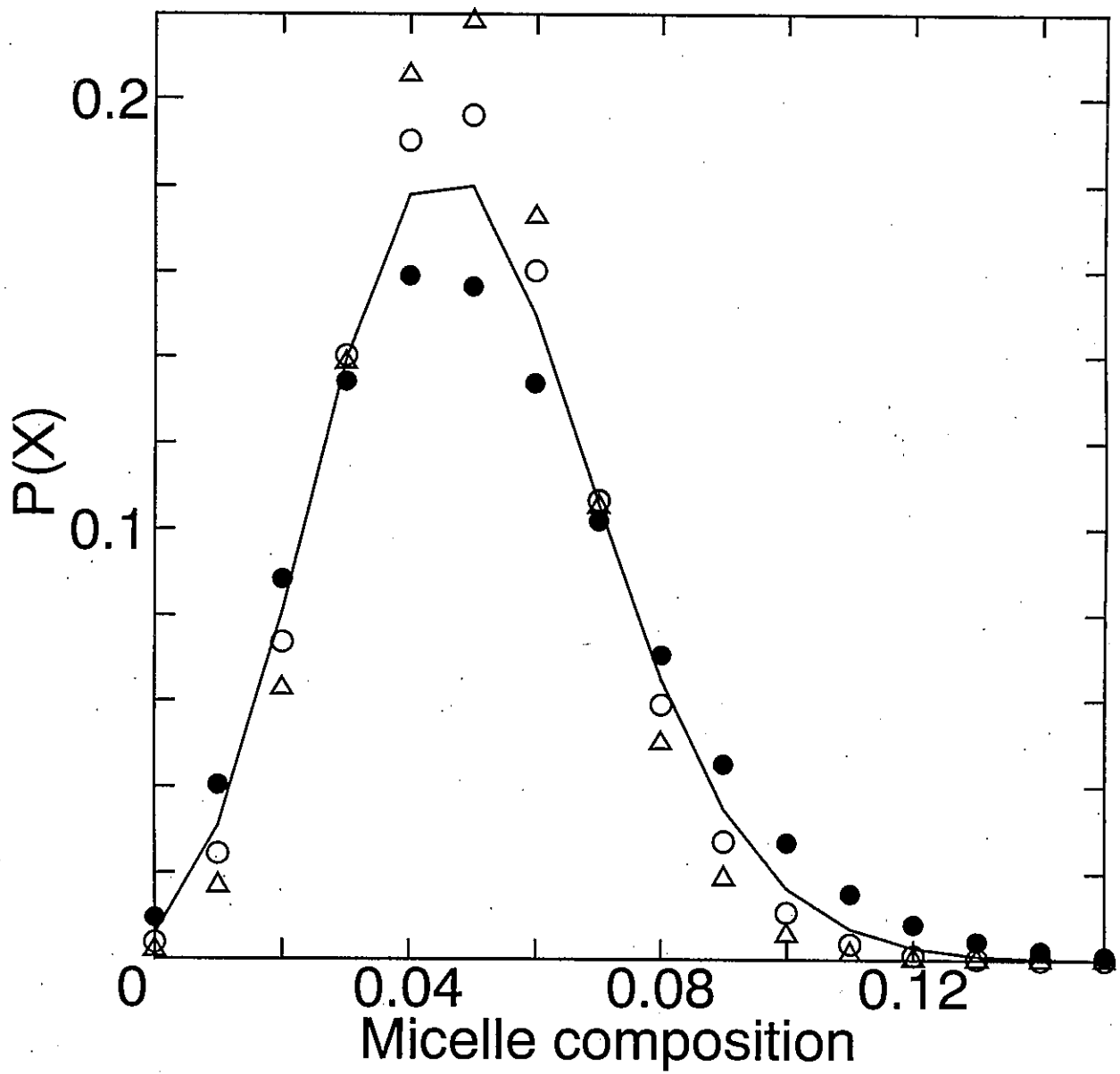


Fig.25 Probability distribution of micelle composition with interaction parameter. $zw=0$ (solid line), -2 (\circ), -5 (\triangle), 2.5 (\bullet) $X_{av}=0.05$ on a lattice with $N=100$ sites

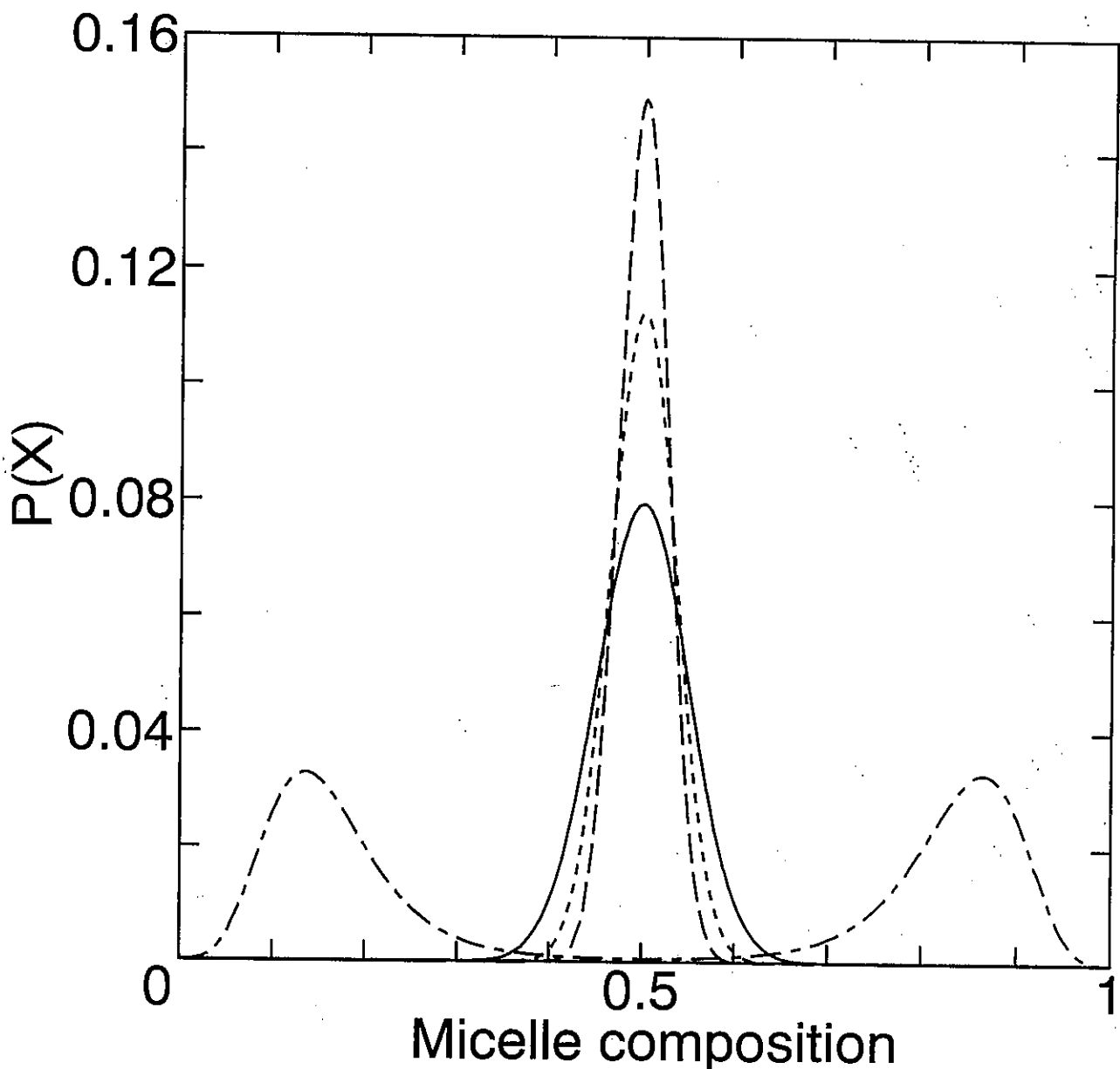


Fig.26 Probability distribution of micelle composition for $X_{av}=0.5$ on a lattice with $N=100$ sites. $zw=0$ (solid), -2 (dot), -5 (broken), 2.5 (dot-dash)

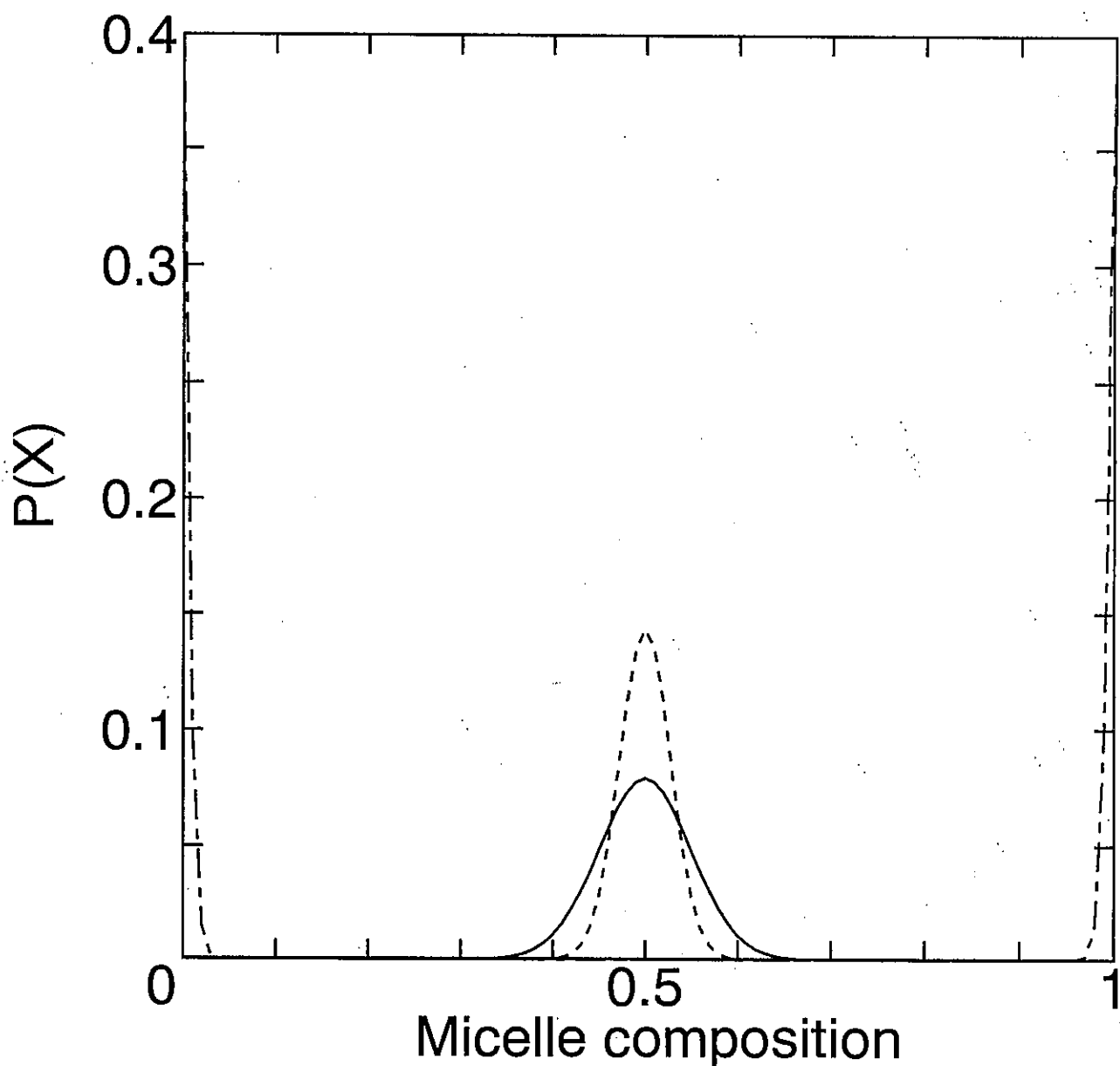


Fig.27 Probability distribution of micelle compositions for $X_{av}=0.5$ on a lattice with $N=100$ sites. $zw=0$ (solid), -4.5 (dot), 6 (dot-dash)

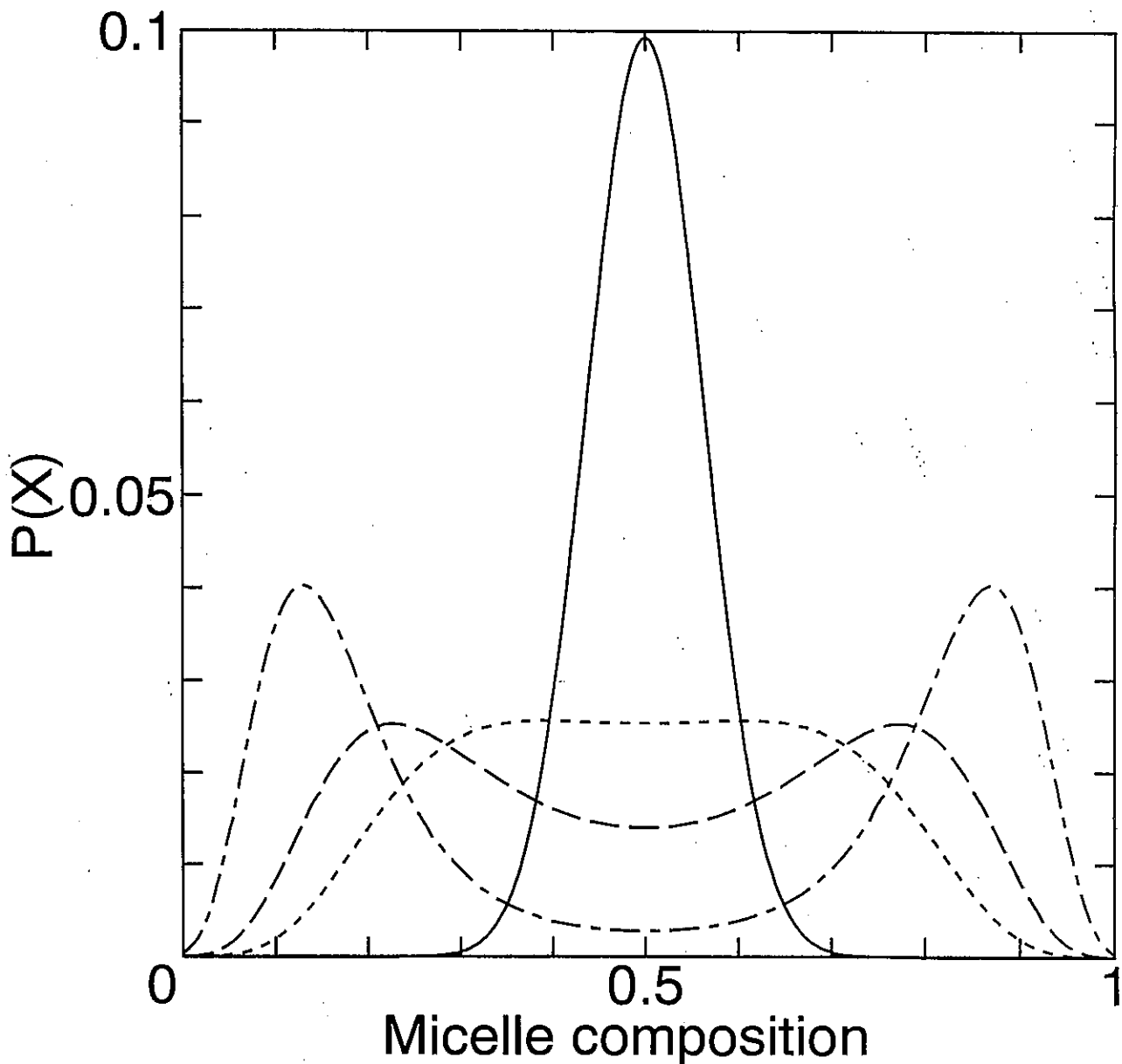


Fig.28 Probability distribution of micelle compositions for $x_{av}=0.5$ on a lattice with $N=64$ sites.

$zw=0$ (solid), 2(dot), 2.2(broken), 2.5(dot-dash)

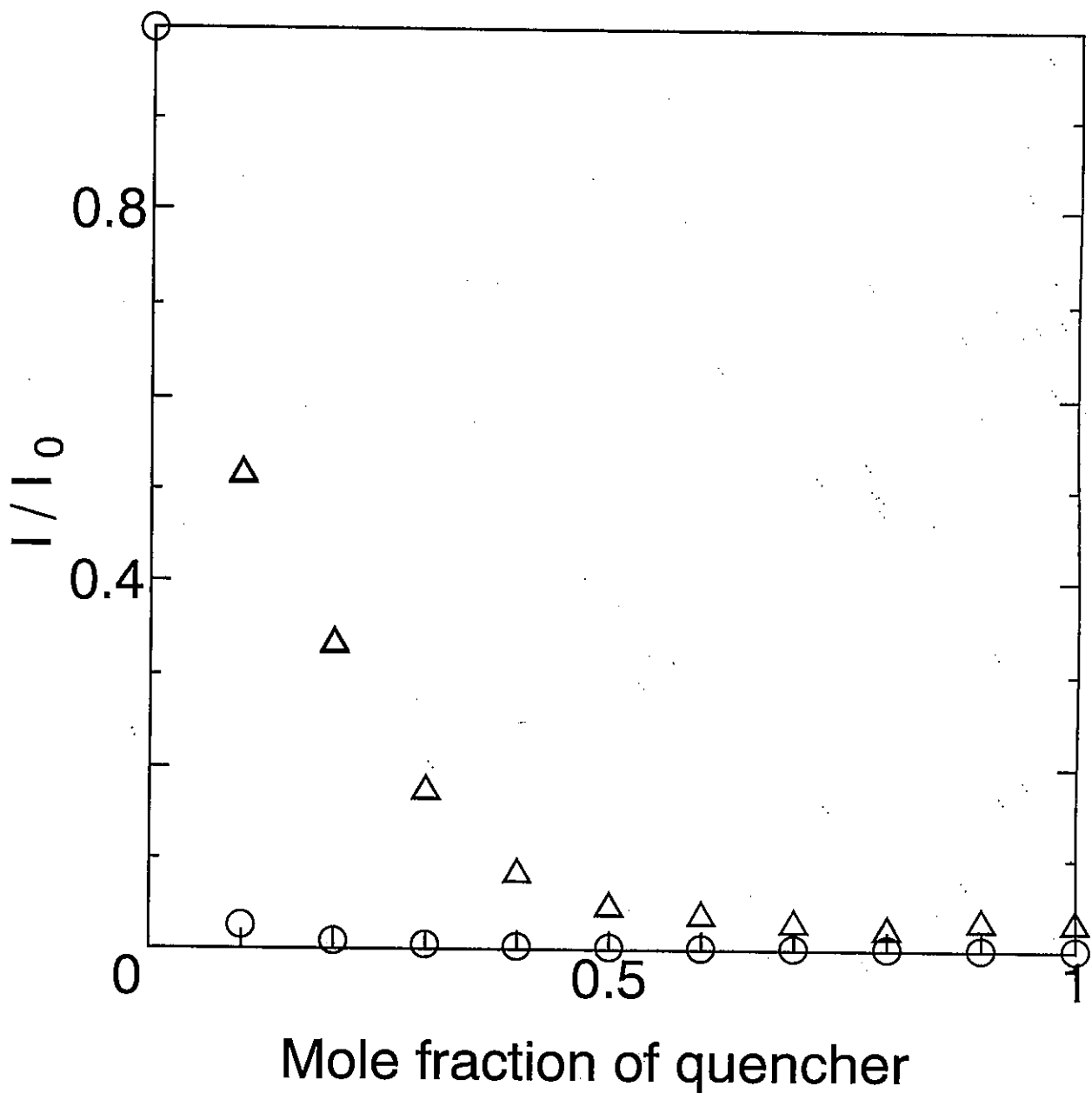


Fig.29 Fluorescence quenching by quenchers in 5mM CTAC-CPC(HFDePC) mixtures.

○:CTAC-CPC △:CTAC-HFDePC

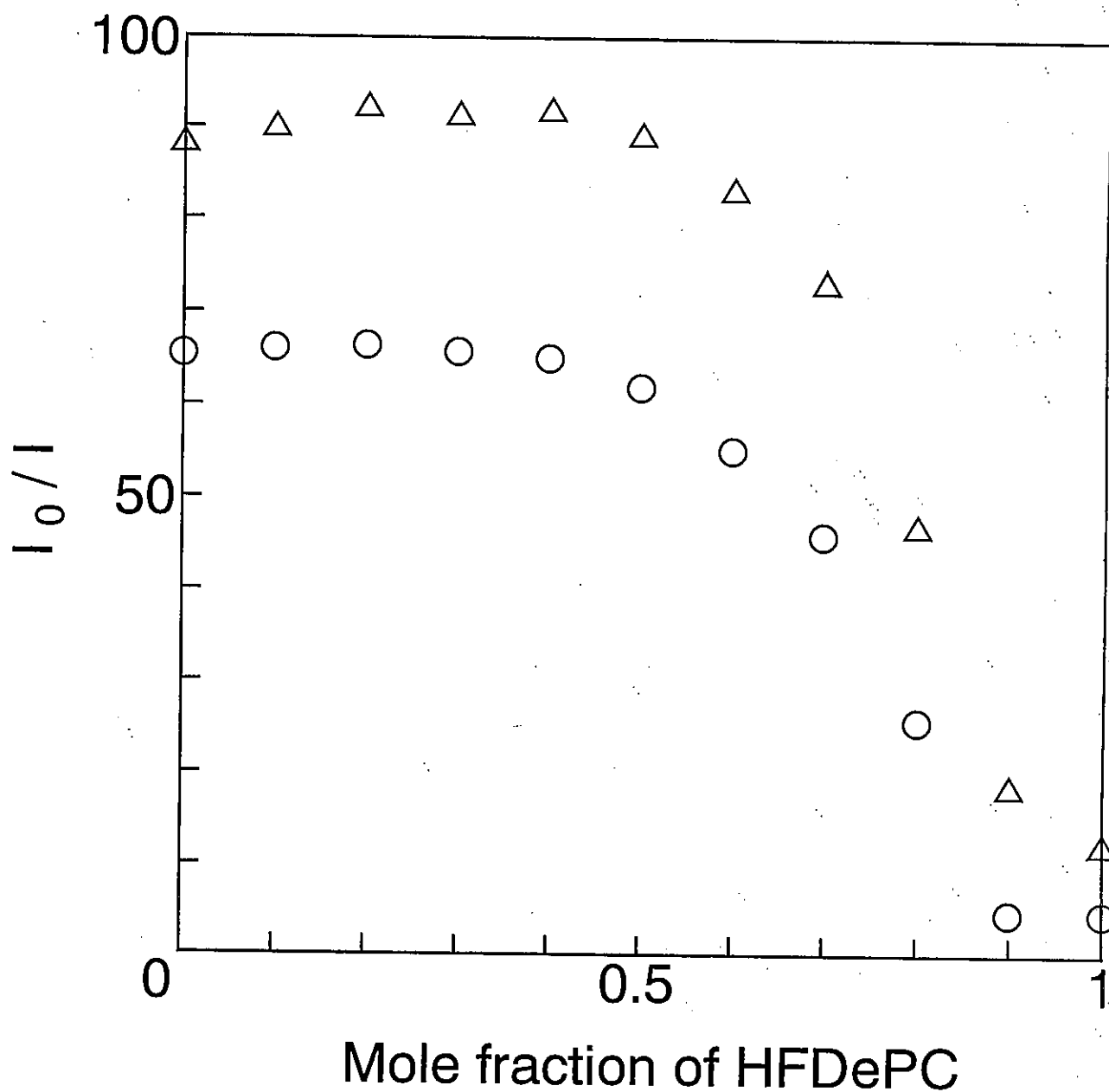


Fig.30 Fluorescence quenching in CPC-HFDePC
 ○:3mM CPC-HFDePC △:5mM CPC-HFDePC

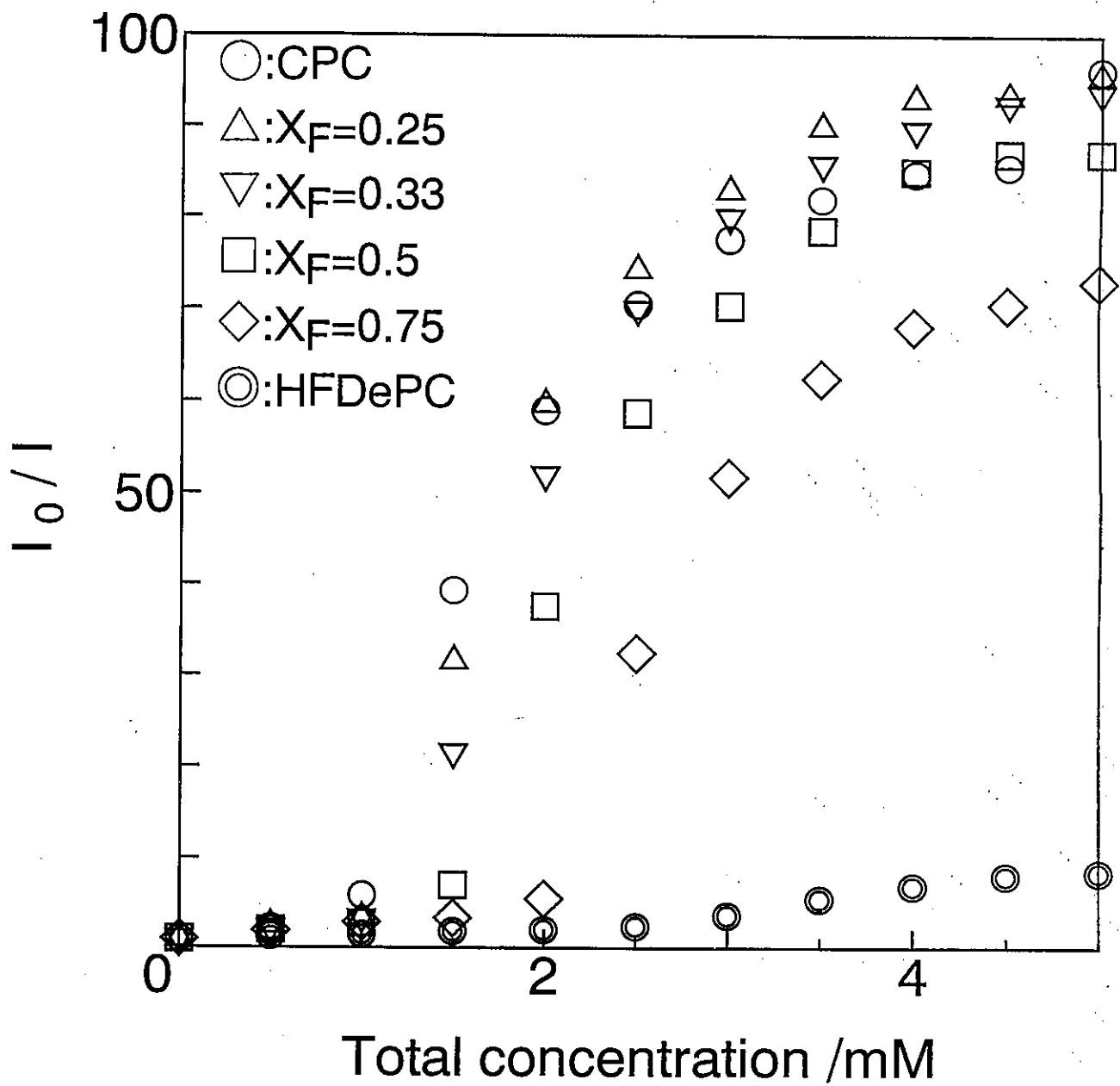


Fig.31 Fluorescence quenching in CPC-HFDePC

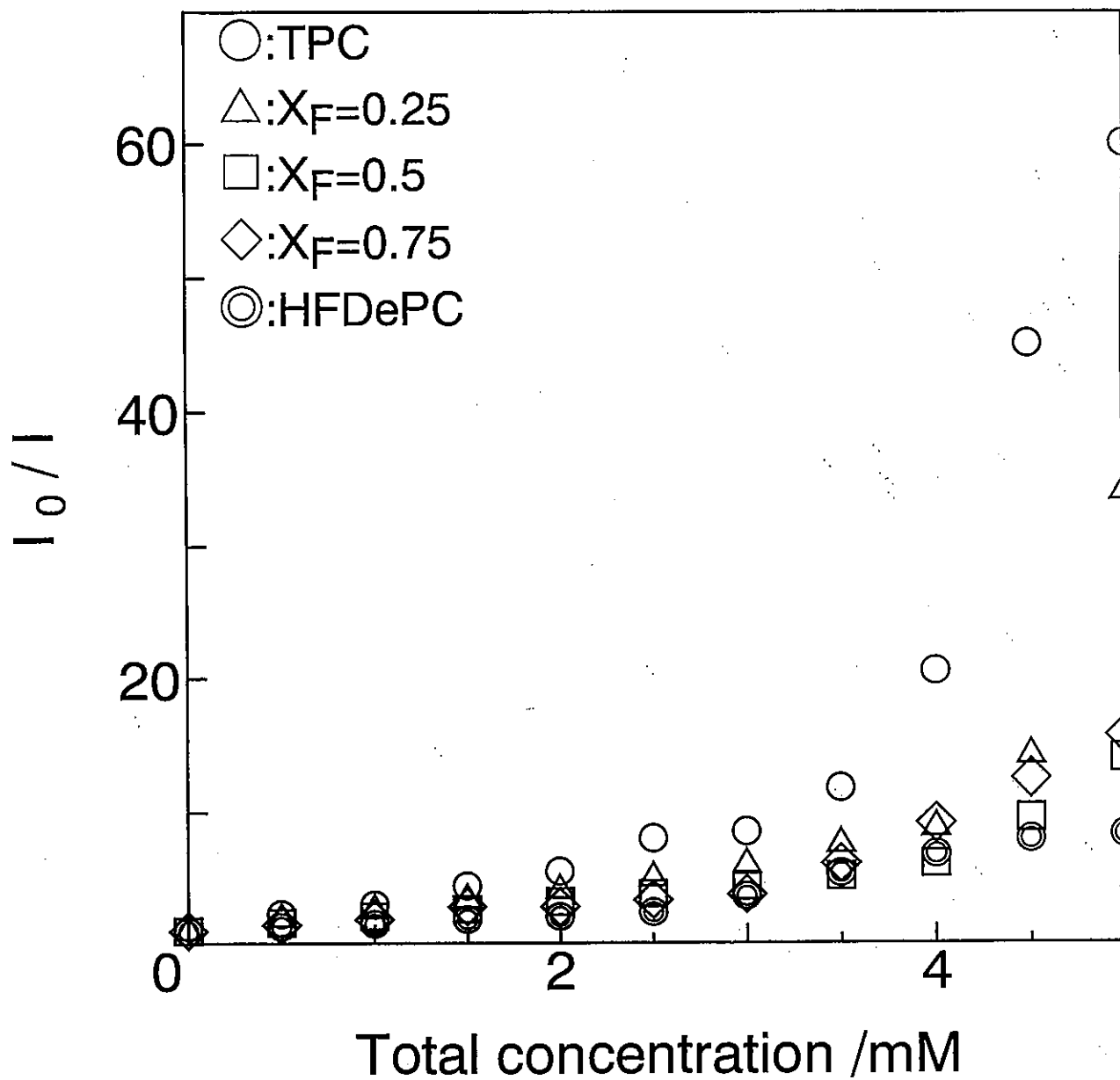


Fig.32 Fluorescence quenching in TPC-HFDePC

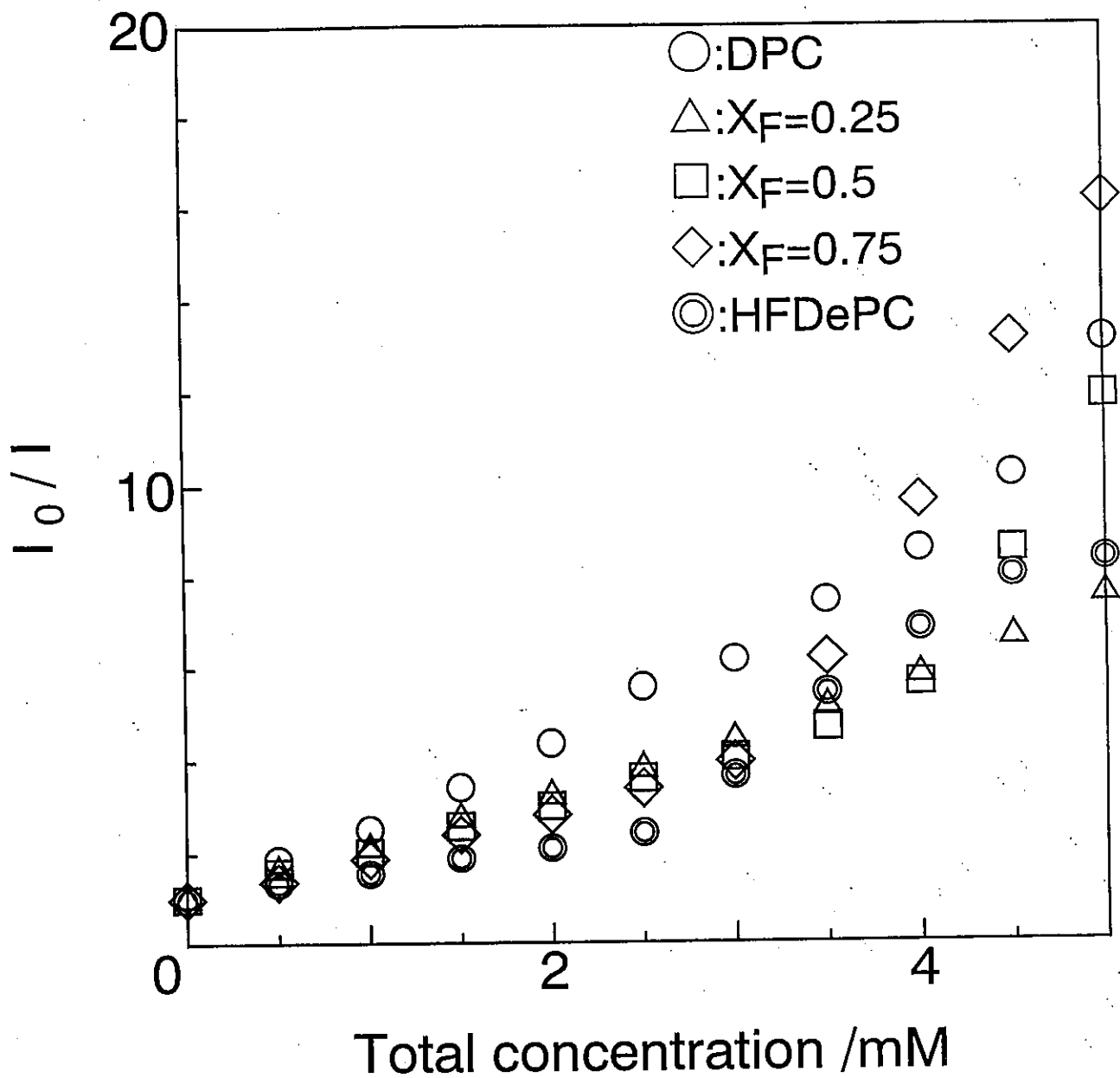


Fig.33 Fluorescence quenching in DPC-HFDePC

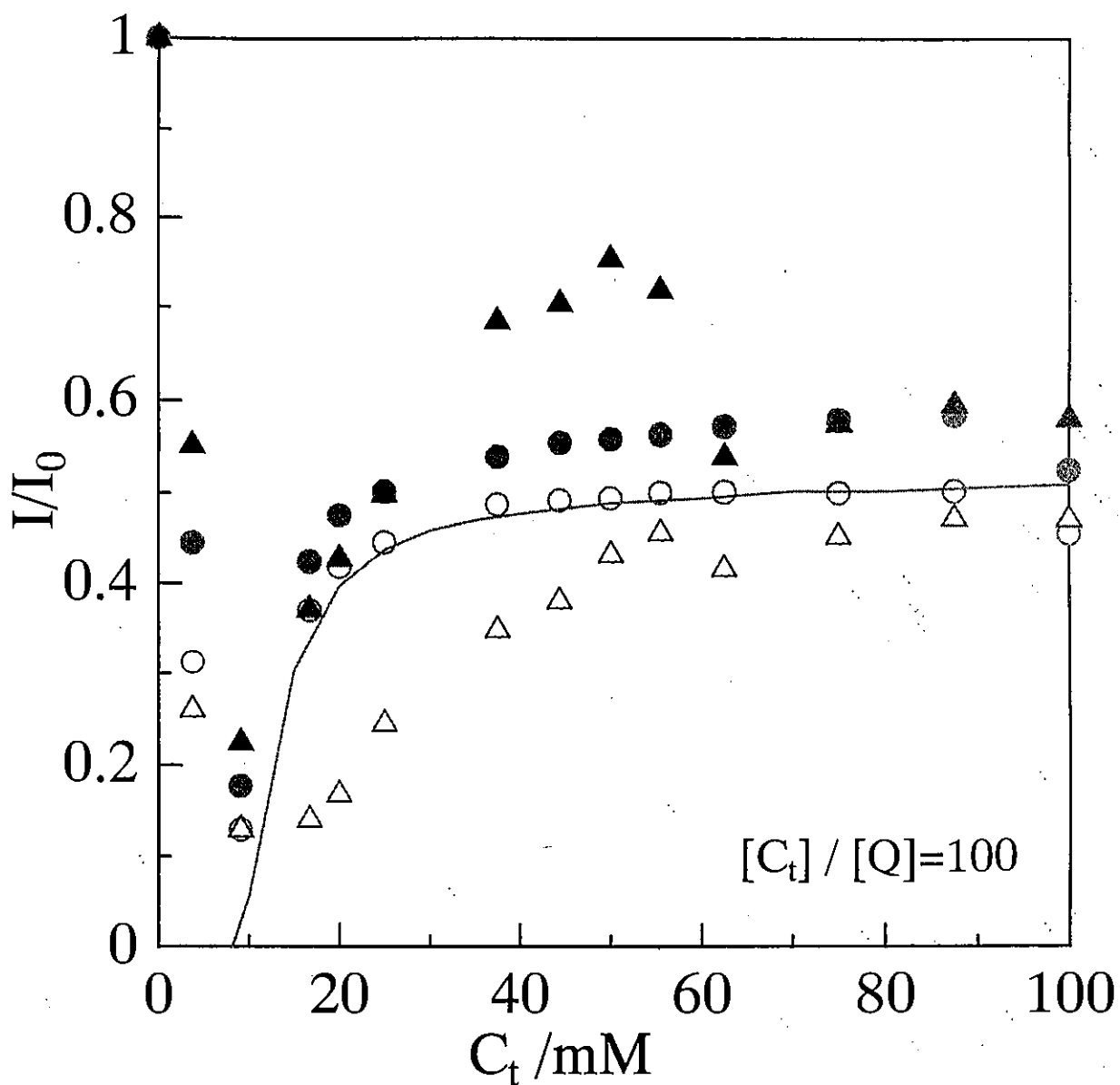


Fig.34 Fluorescence quenching of pyrene in pure SDS and SPFO-SDS equimolar systems.

- HFDePC, ○ CPC in SDS,
- ▲ HFDePC, △ CPC in SPFO-SDS.

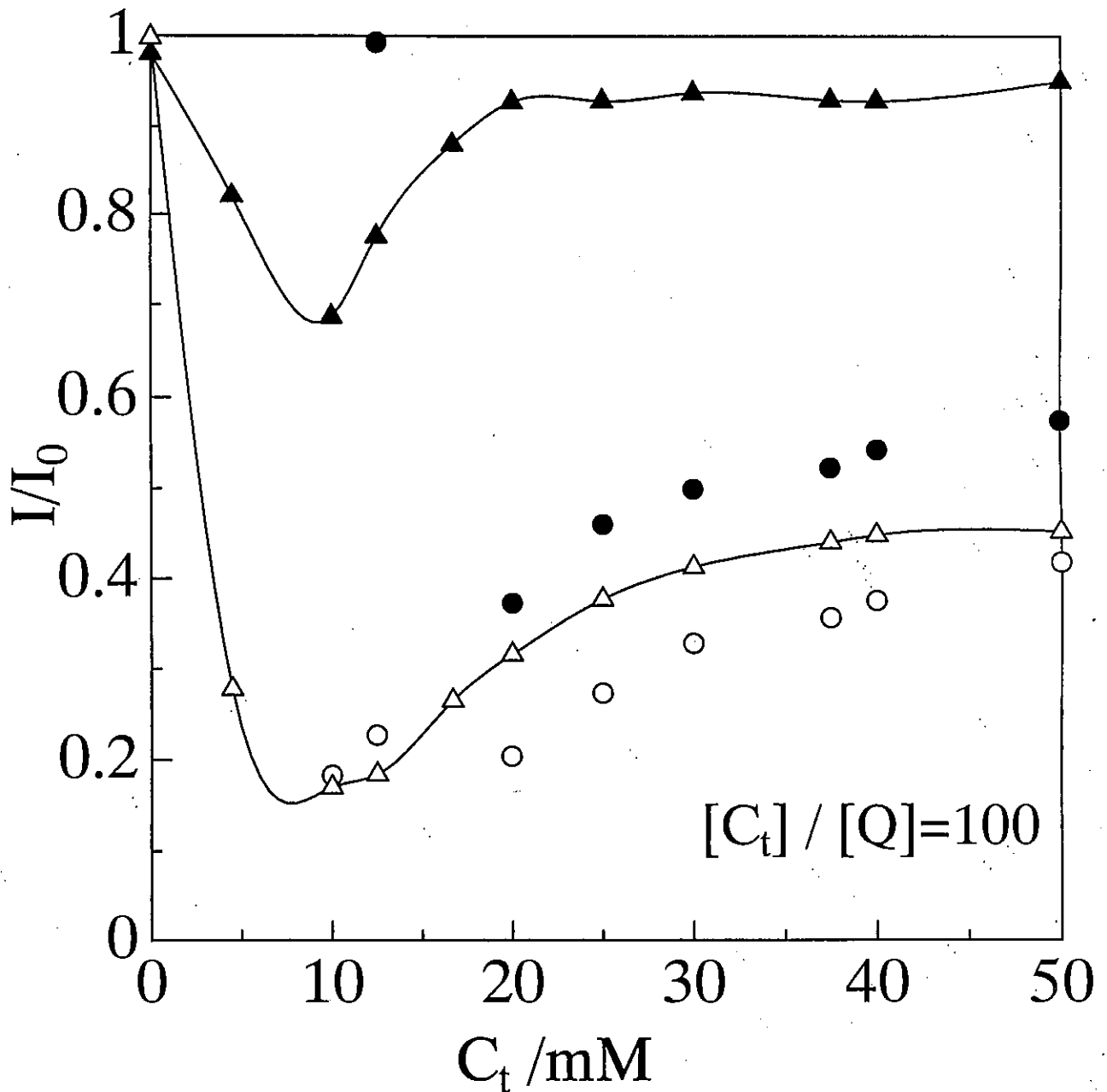


Fig. 35 Fluorescence quenching in mixtures.

- HFDePC, ○ CPC in equimolar SPFO-SDeS in 0.2M NaCl
- ▲ HFDePC, △ CPC in equimolar LiFOS-LiDS

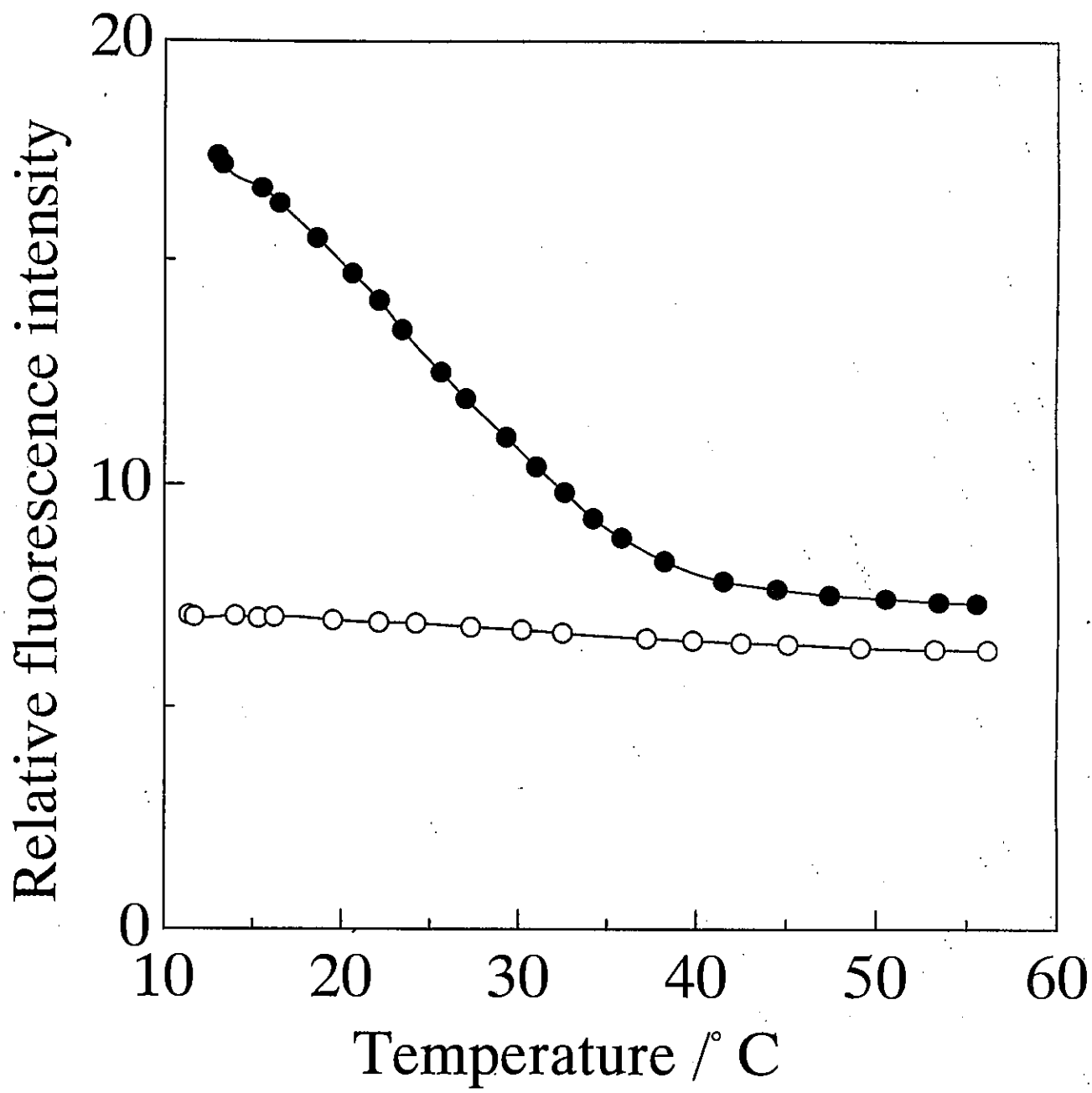


Fig. 36 Effect of temperature on fluorescence intensity in 50mM SPFO-SDS equimolar mixture.

- 0.5mM HFDePC ○ 0.5mM CPC

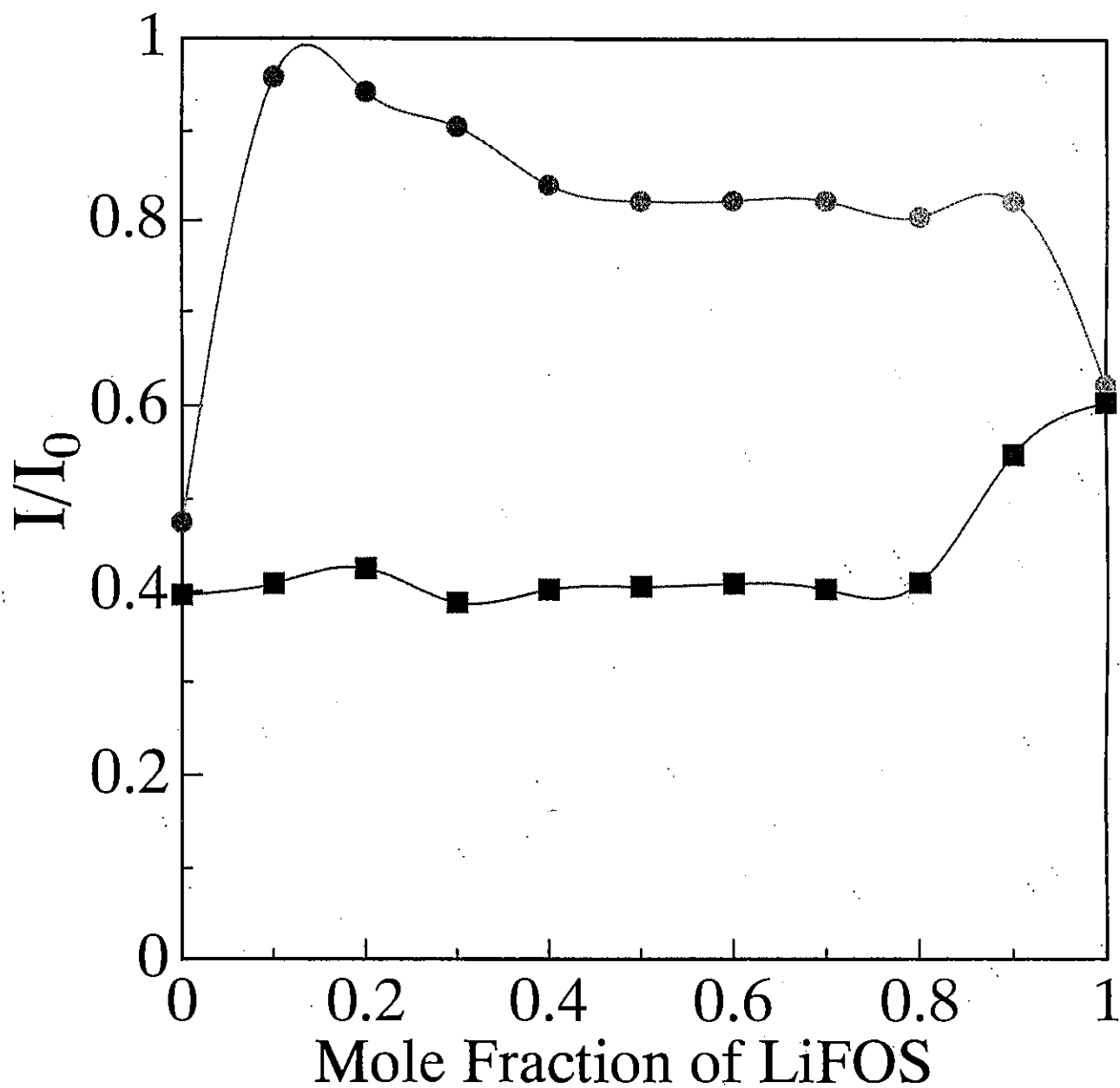


Fig. 37 Fluorescence quenching of pyrene in 20mM LiFOS-LiDS in 0.1M LiCl.

• 0.2mM HFDePI, ■ 0.2mM DPI.

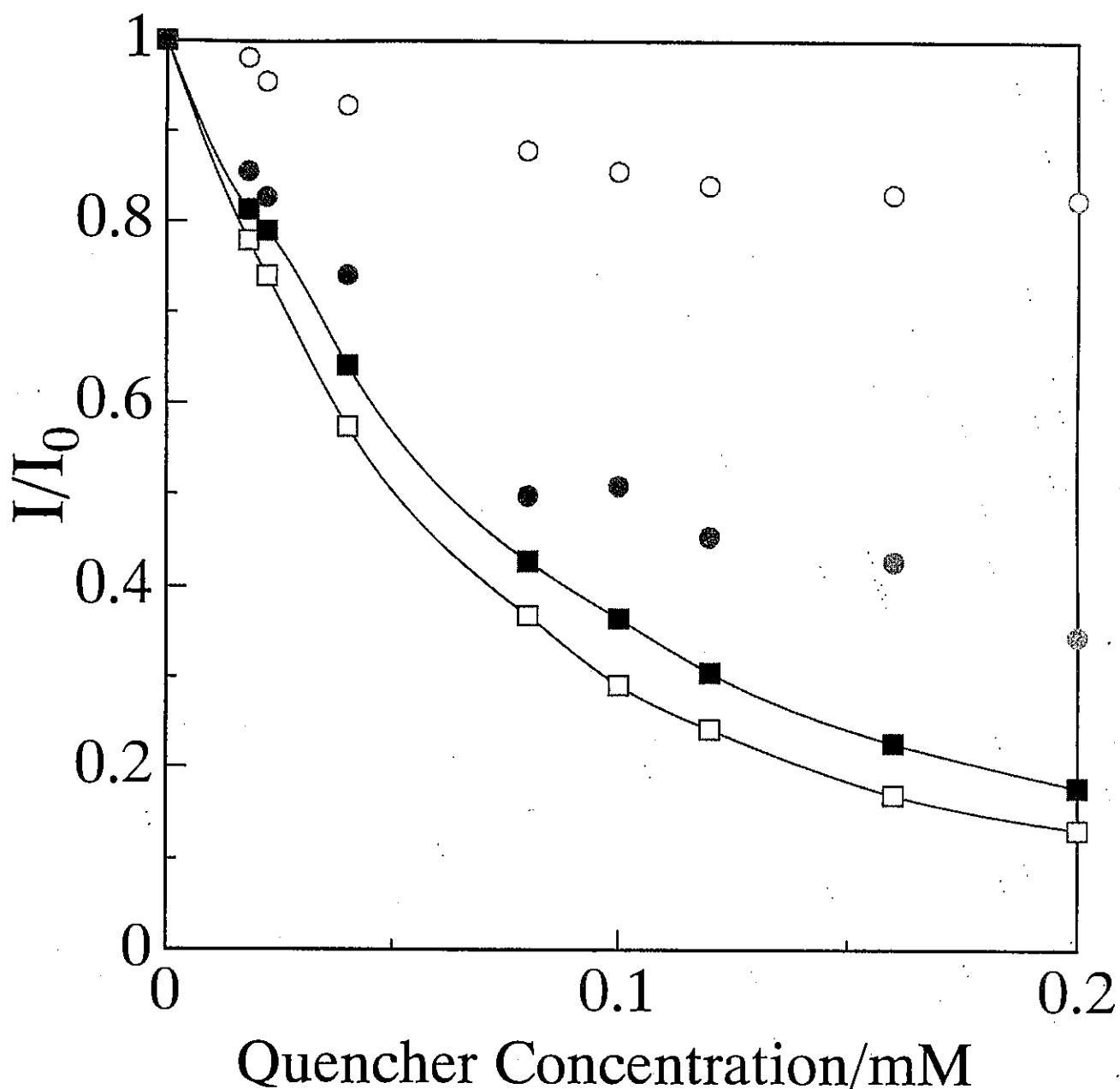


Fig. 38 Fluorescence quenching of pyrene in 10 mM LiFOS-LiDS equimolar mixtures.

HFDePI : ○ 0.1M LiCl, ● 1.5M LiCl,
 DPI : □ 0.1M LiCl, ■ 1.5M LiCl.

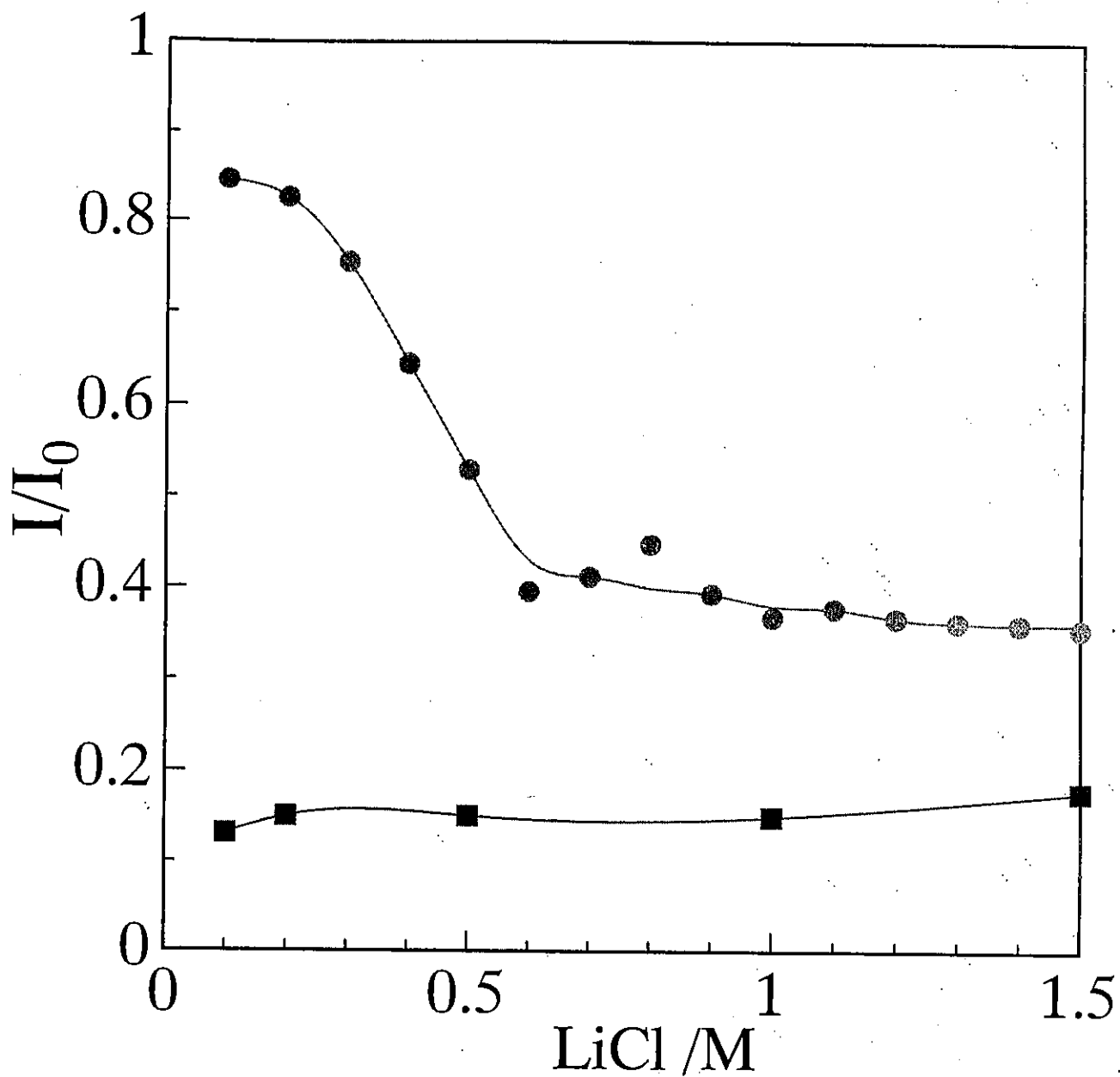


Fig. 39 Fluorescence quenching of pyrene in 10 mM LiFOS-LiDS equimolar systems

● 0.2mM HFDePI, ■ 0.2mM DPI.

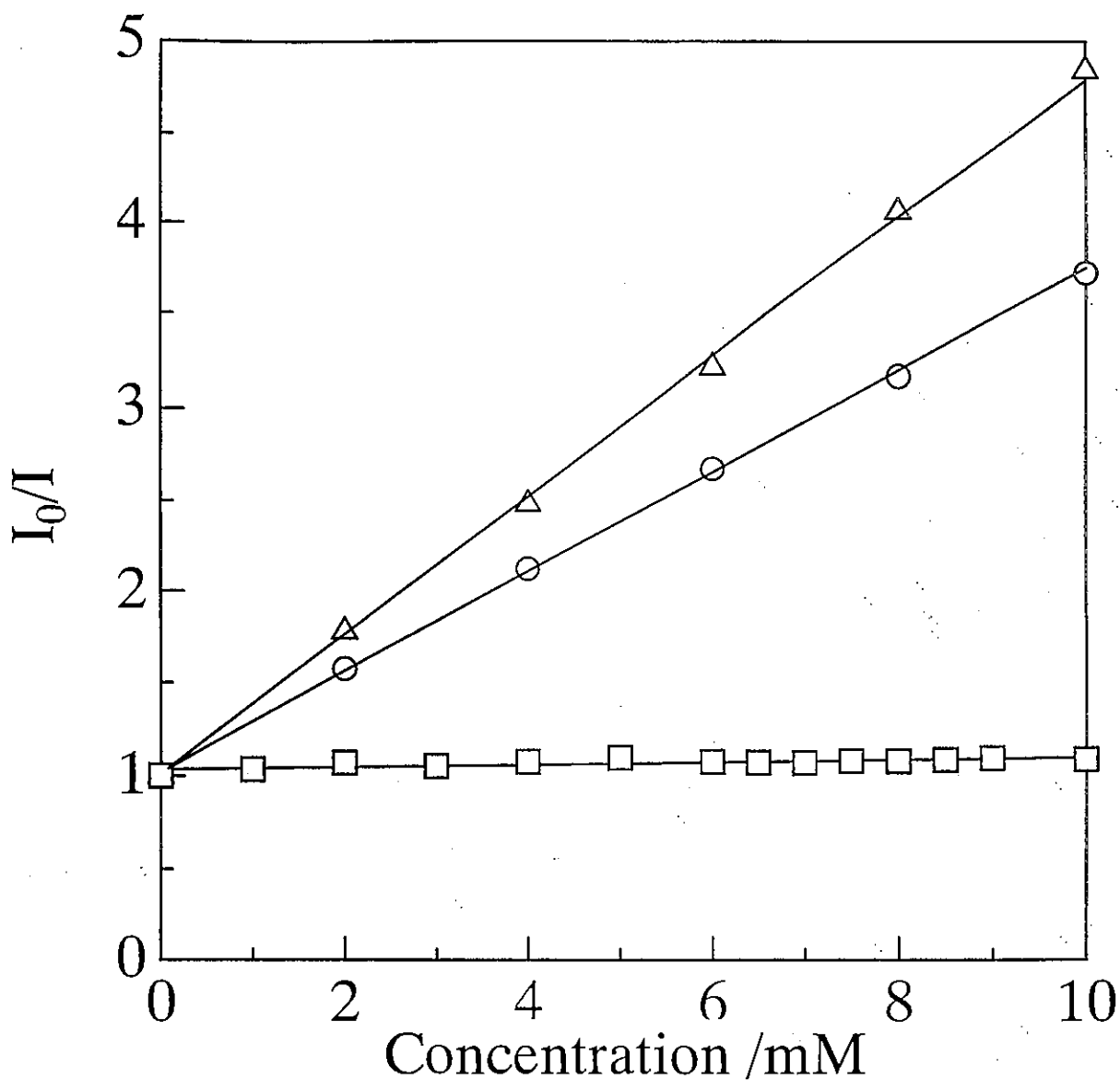


Fig.40 Stern-Volmer plots for MAQE fluorescence quenching by halide ion

- NaCl, $K^{\text{NaCl}} = 269 \text{ M}^{-1}$
- △ NaBr, $K^{\text{NaBr}} = 417 \text{ M}^{-1}$
- NaNO₃, $K^{\text{NaNO}_3} = 6.4 \text{ M}^{-1}$

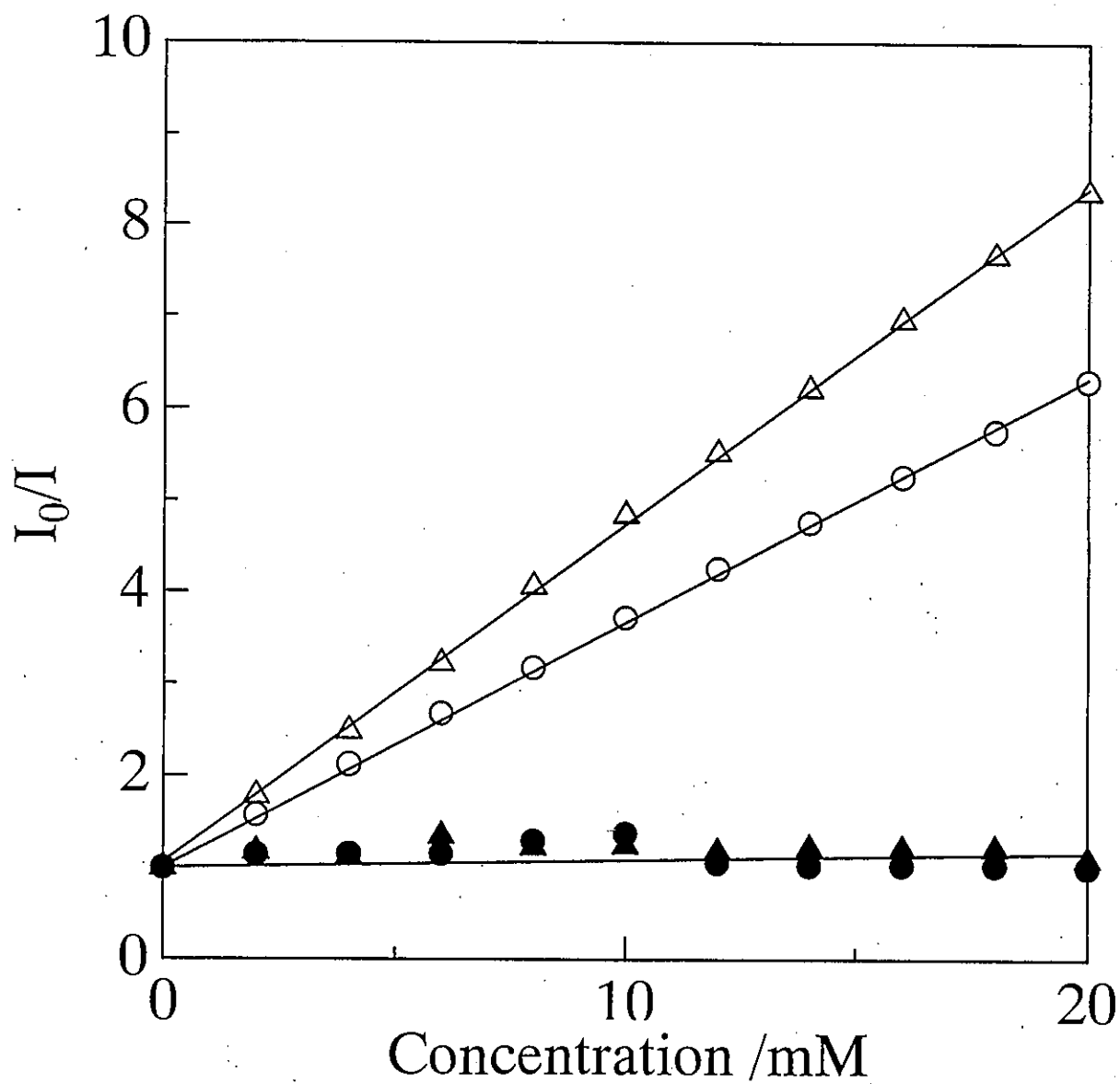


Fig.41 Difference in quenching between halide ion and surfactant ion

○ NaCl, △ NaBr, ● LiDS, ▲ LiPFN

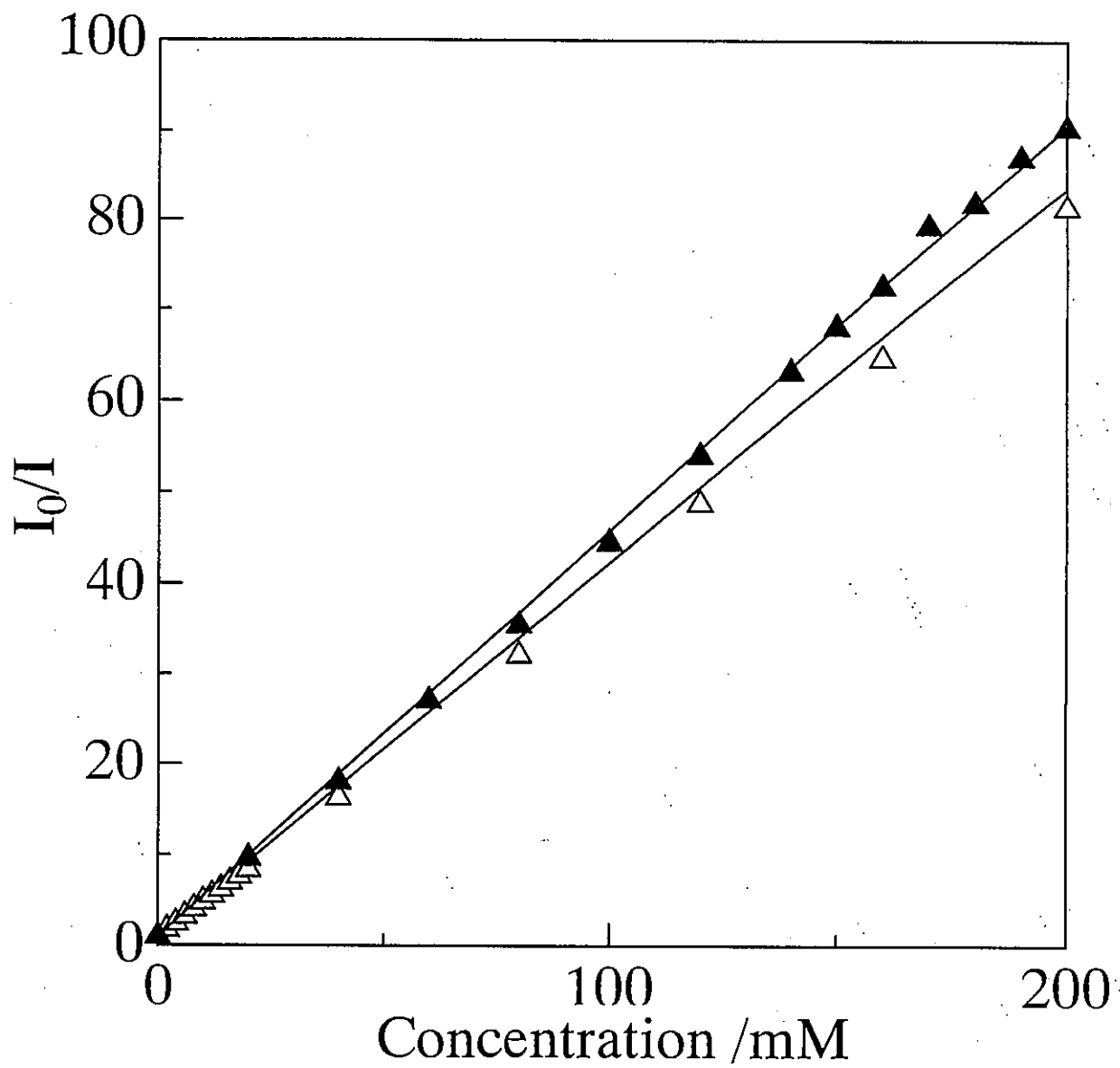


Fig.42 Effect of temperature on quenching of MQAE

△ NaBr at 25°C, ▲ NaBr at 35°C

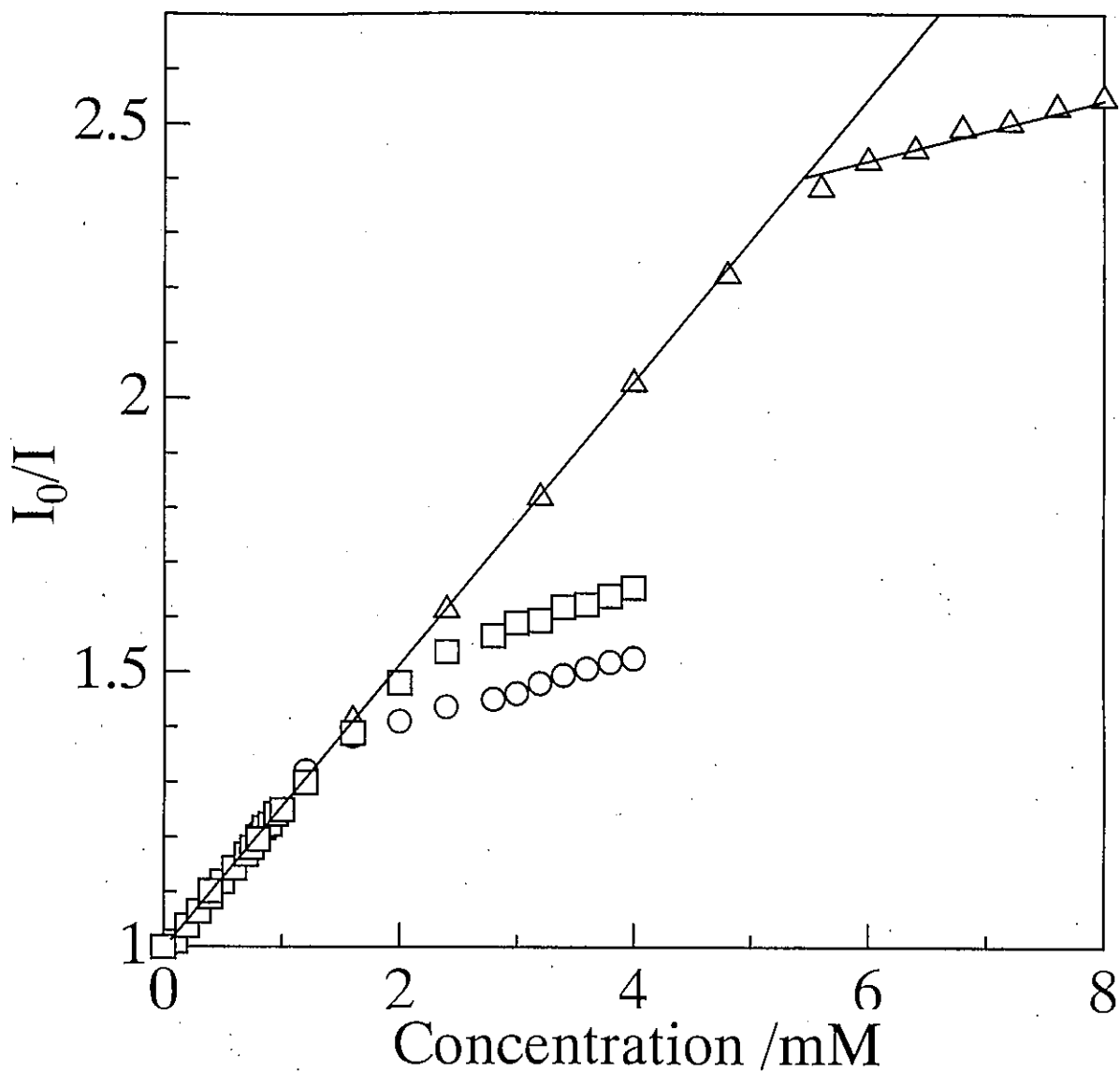


Fig.43 Effect of surfactant on quenching of MQAE

○ CTAC, △ TTAC, □ TDBAC

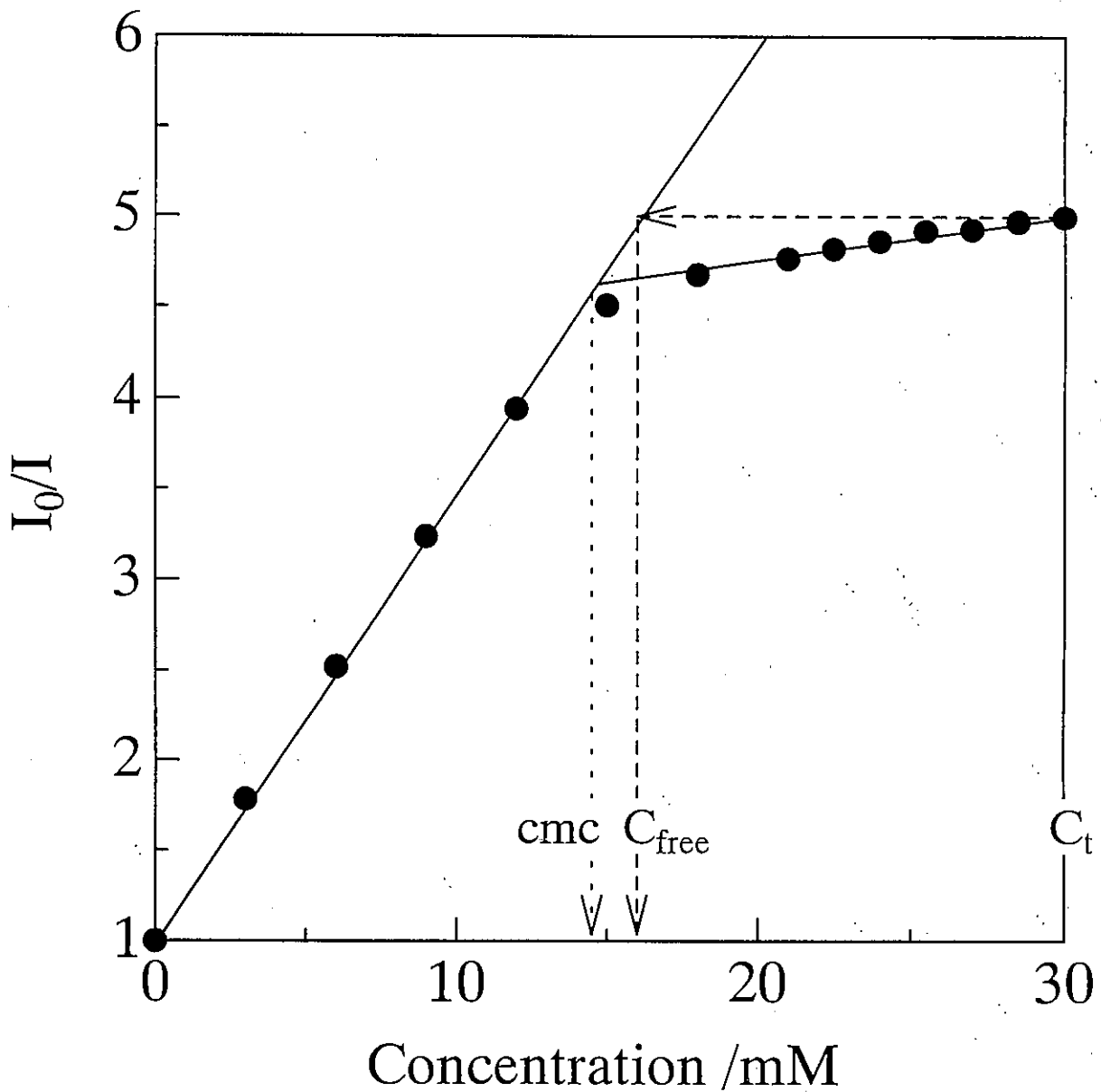


Fig.44 Estimation of free counterion concentration for DAC micelle by MQAE quenching

The degree of counterion dissociation

$$\alpha = (C_{free} - cmc) / (C_t - cmc)$$

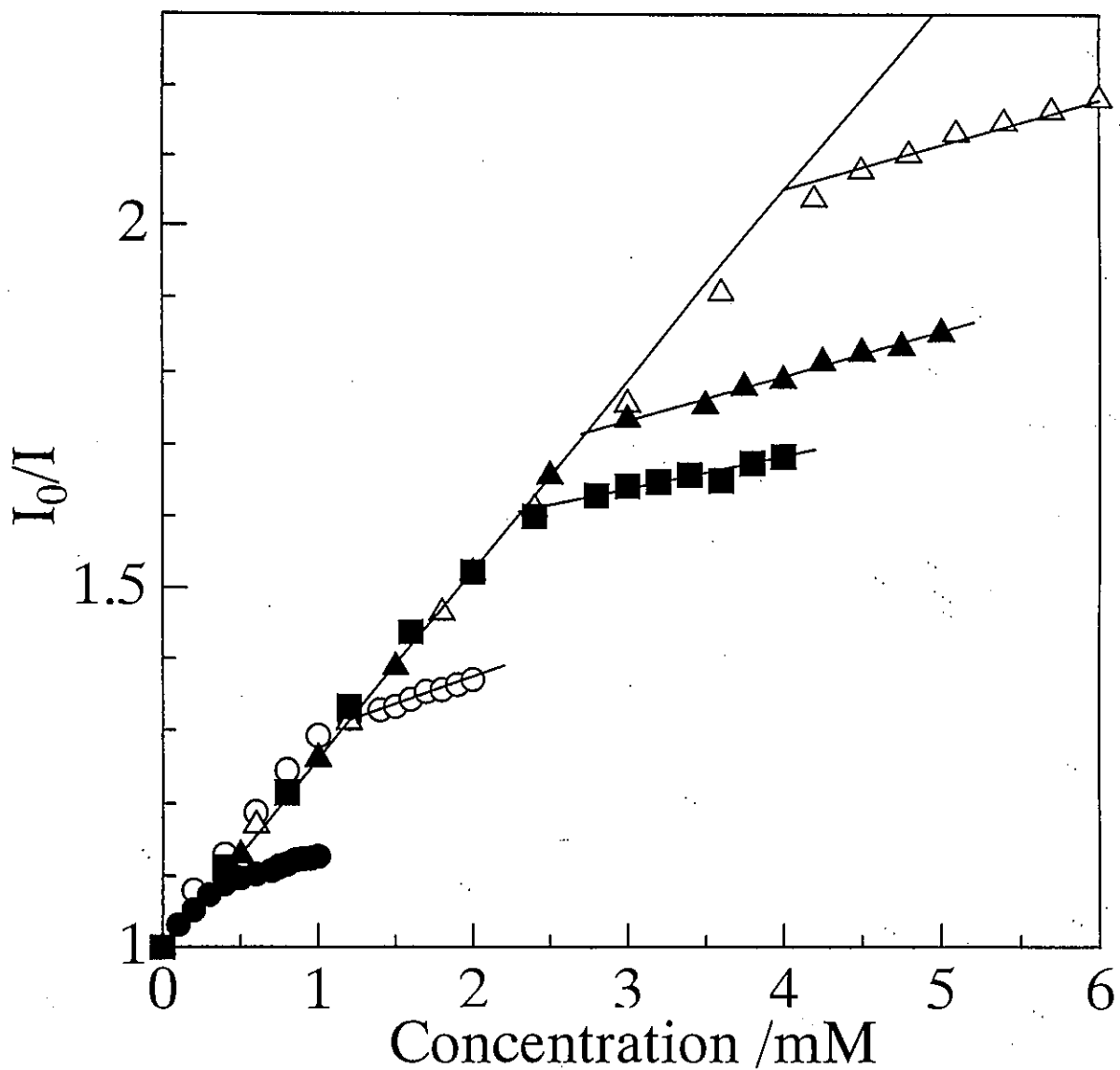


Fig.45 Effect of surfactant on quenching of MQAE

- CPC, △ TPC,
- HFDPC, ▲ HFDePC, ■ FC8DAC

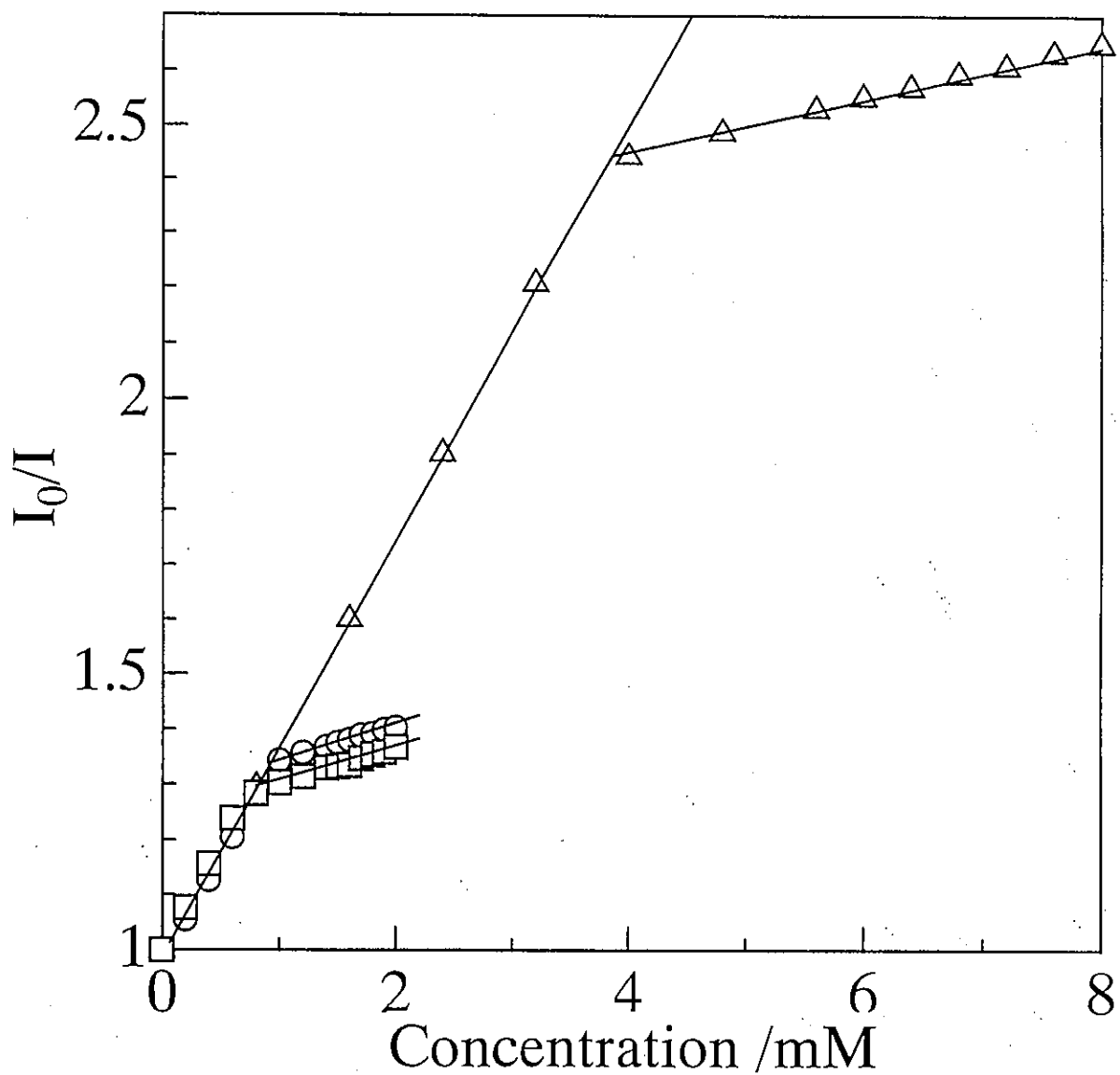


Fig.46 Effect of surfactant on quenching of MQAE

○ CTAB, △ TTAB, □ CPB

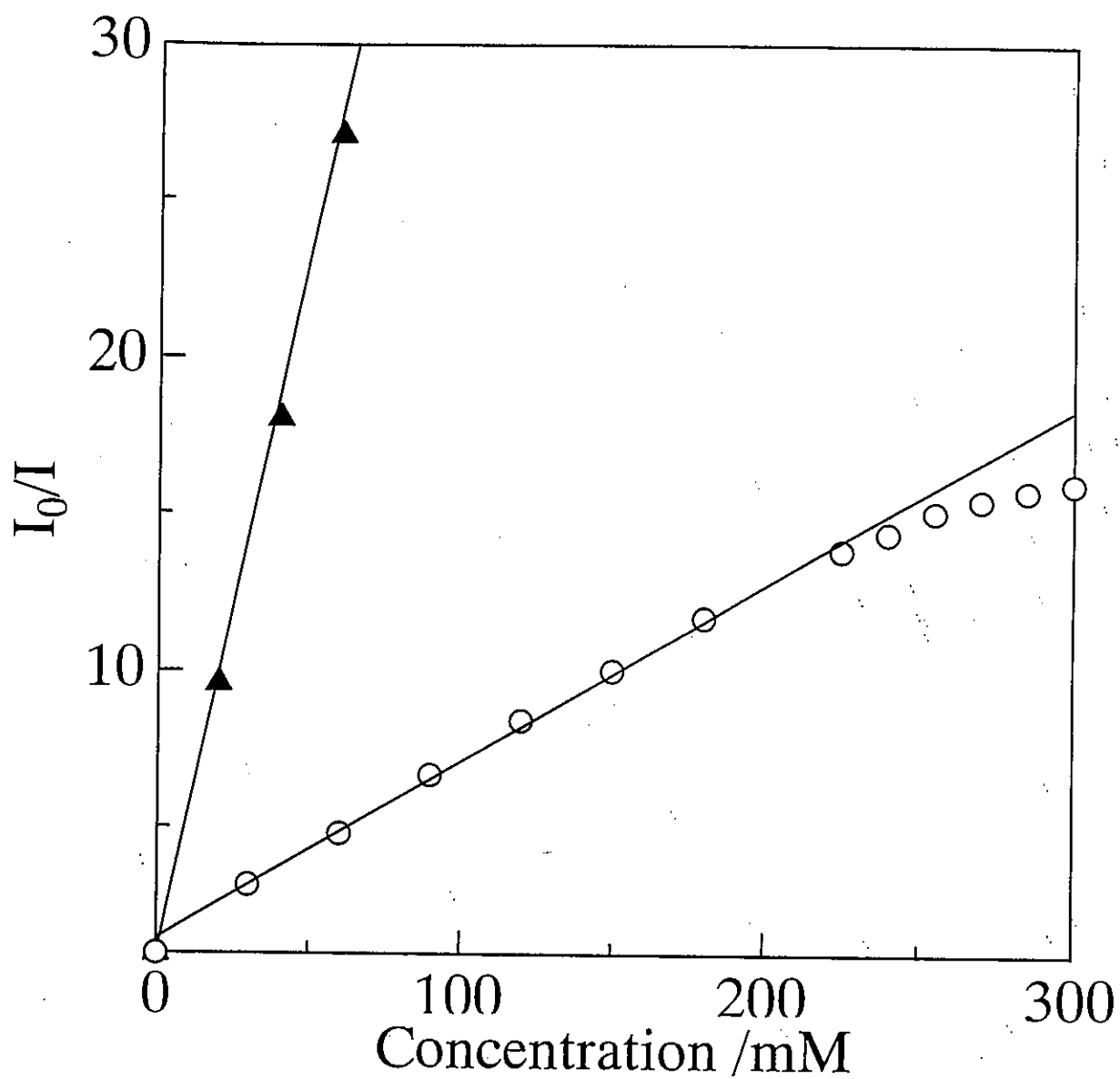


Fig.47 Stern-Volmer plots for quenching of MQAE by CTAB at higher concentration

○ CTAB, ▲ NaBr at 35°C

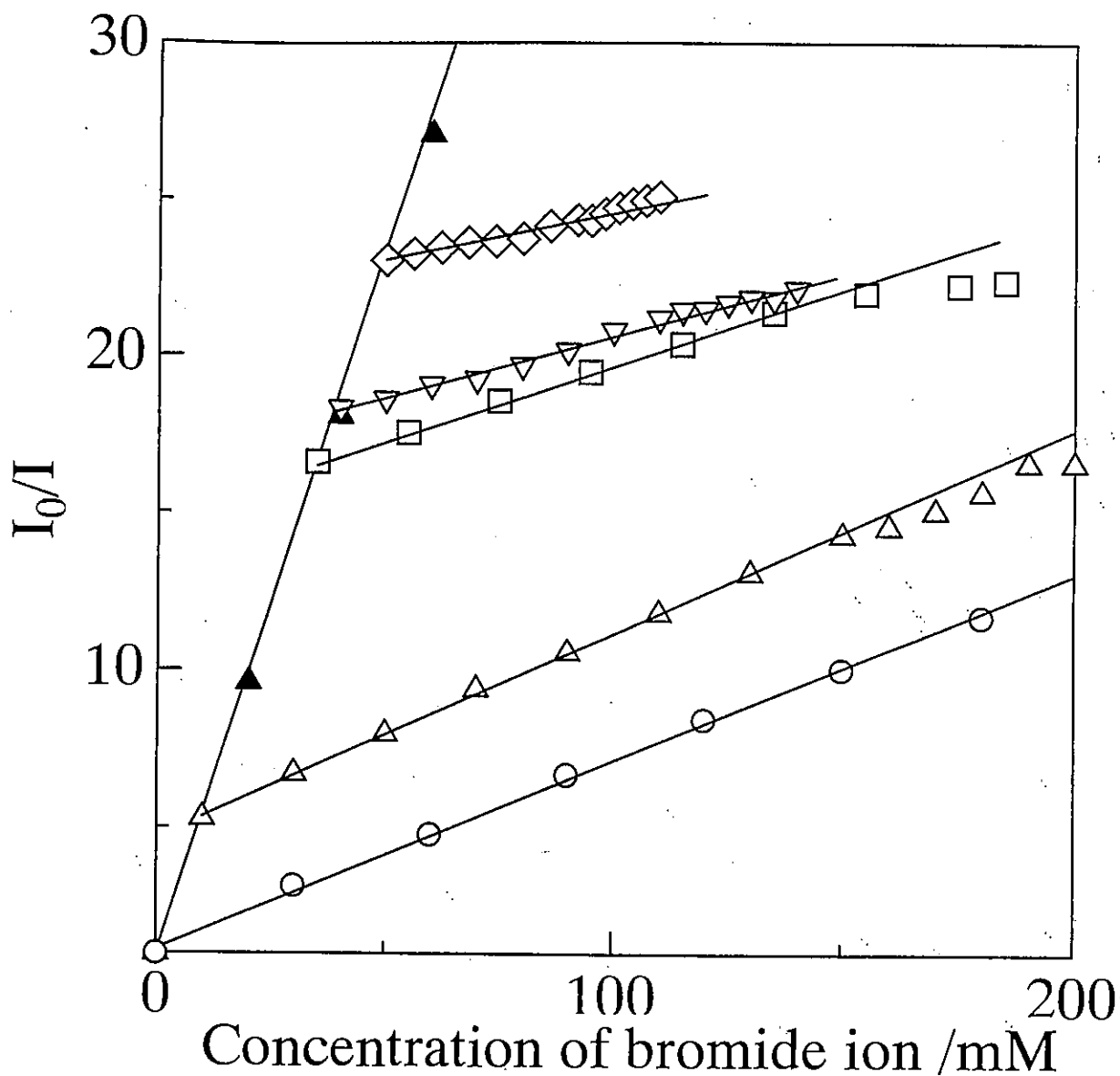


Fig.48 Stern-Volmer plots for quenching of MQAE by CTAB at higher concentration

- 0 mM NaBr, △ 10 mM NaBr, □ 35 mM NaBr,
- ▽ 40mM NaBr, ◇ 50 mM NaBr,
- ▲ NaBr without CTAB at 35°C