琉球大学学術リポジトリ

蛍光の消光を利用した陽イオン性及び非イオン性ミセルの会合数の決定

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2010-01-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Uchihara, Toshio, Miyagi, Hiroko, Fujimura, Hitoshi, Kinjo, Akio, 宇地原, 敏夫, 宮城, 裕子, 藤村, 均, 金城, 昭夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/15128

Bulletin of the College of Science
University of the Ryukyus No. 44: 129-138 (1987)

Determination of the Aggregation Numbers of Cationic and Nonionic Micelles by the Fluorescence Quenching Method

Toshio UCHIHARA, Hiroko MIYAGI,
Hitoshi FUJIMURA, and Akio KINJO

Department of Chemistry, College of Science, University of the Ryukyus,
Nishihara, Okinawa 903-01 Japan.
(Received 23 May 1987)

Abstract

A simple luminescence quenchng method proposed by Turro and Yekta was applied to determine the aggregation numbers of cationic dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and nonionic polyoxyethylene dodecyl ether (Brij 35) micelles. The satisfactory results are obtained when pyrene is used as luminescence probe, and p-tert-pentylphenoxide ion and N,N-dimethylaniline as quenchers in DTAB and Brij 35 solutions, respectively.

蛍光の消光を利用した陽イオン性及び非イオン性ミセルの会合数の決定

宇地原敏夫・宮城裕子・藤村　均・金城昭夫

1　緒　　言

ミセルを特徴づける重要なパラメーターの一つにミセル会合数があり，その決定は種々の方法[1)-6)]で行われている。Turro等[7)]は発光（蛍光）の消光を利用したミセル会合数の簡易決定法を提唱し，陰イオン性のドデシル硫酸ナトリウム（SDS）ミセルの会合数を，発光体として $Ru(bpy)_3^{2+}$，消光剤として9－メチルアントラセンを用いて決定している。

本研究において，我々は適当な蛍光体および消光剤を用いることによって陽イオン性のドデシルトリメチルアンモニウムブロミド（DTAB）及び非イオン性のポリオキシエチレンドデシルエーテル（Brij 35）ミセルの会合数の決定にTurro等の方法を適用してみたのでその結果について報告する。

陽イオン性のDTABミセルの会合数の決定には，蛍光体としてピレンおよびアントラセンを，消光剤としてp-tert-ペンチルフェノキシドイオン（PTPPイオン）を用いた。非イオン性のBrij 35ミセルの会合数の決定には，蛍光体としてピレン，消光剤として，N,N-ジメチルアニリン（DMA）を用いた。

2 実　　験

2.1 試　薬

蛍光体として用いたピレンは半井化学薬品社の特級品をエタノールから3回再結晶した後，更に真空昇華して精製した。アントラセンはアセトン－エタノールから3回再結晶した後，ピレン同様更に真空昇華して精製した。

p-tert-ペンチルフェノール（PTPP）は関東化学社の特級品を真空昇華法で精製した。DMAは和光純薬社の特級品に無水酢酸を加えて還流した後，水洗し，水酸化カリウムで乾燥後，窒素雰囲気下で減圧蒸留して精製した。[8]

界面活性剤のBrij 35とDTABおよび水は文献[9]と同じ方法で精製して用いた。

その他の試薬は特級品をそのまま用いた。

2.2 装　置

蛍光スペクトルは日立204型蛍光分光光度計に日立卓上X－Y記録計057型を接続して測定した。測定時の励起波長は，蛍光体がピレンの場合335 nm，アントラセンの場合355 nmに設定した。吸収スペクトルは日立EPS－3T型自記分光光度計を用いて測定した。

2.3 実験方法

Brij 35のcmc（臨界ミセル濃度）は種々の濃度のBrij 35溶液の表面張力を滴重法[10]で測定し，濃度の対数に対してプロットしたグラフの屈曲点から求めた。

PTPPイオンのDTABミセルへの吸着量は，一定濃度のPTPPイオンを加えた種々の濃度のDTAB溶液の300 nm付近の吸光度変化からSepulveda[11]の方法で求めた。

Brij 35ミセルへのDMAの可溶化状態は，種々の濃度のBrij35溶液中におけるDMAの紫外部の吸収極大波長のシフトから推定した。

蛍光の消光実験において，陽イオン性のDTABミセルの場合，蛍光体と界面活性剤濃度を一定にし，消光剤濃度を変化させた溶液と，蛍光体と消光剤濃度を一定にし，界面活性剤濃度を変化させた溶液の二通りの溶液で蛍光スペクトルを測定した。界面活性剤であるDTABの濃度は，消光剤であるPTPPイオン（$0-1.4\times10^{-3}$ M）がすべて吸着されるように，0.02 Mから0.06Mの範囲に設定した。また，蛍光体であるピレンおよびアントラセンの濃度はほとんどの場合，2×10^{-5}Mに設定した。なお，PTPPはイオンになってはじめて消光剤として働くのでPTPPを完全にPTPPイオンに変えるために試料溶液は0.02 MのNaOHを含むように調製した。

非イオン性のBrij35ミセルの場合は蛍光体と界面活性剤の濃度を一定にして消光剤の濃度を変化させた溶液についてのみ消光実験を行った。ピレンの濃度は1×10^{-4}M，またBrij35の濃度は1.5×10^{-2}Mから4×10^{-2}Mの濃度範囲の一定濃度に固定し，消光剤であるDMAの濃度を0から1×10^{-3}Mの範囲で変化させた。

なお，すべての測定は，DTABの場合，25℃の一定温度で，Brij 35の場合は室温（約18℃）で行った。

3 結果と考察

3.1 DTABミセルの会合数

3.1.1 フェノキシドイオンのDTABミセルへの吸着

Turro等の方法を用いて会合数nを決定するには，蛍光体と消光剤の両方が全てミセル相に存在している必要がある。蛍光体のピレンおよびアントラセンは疎水性であるので全てミセル相に存在している。しかし，消光剤のPTPPイオンについてははっきりしないのでDTABミセルへの吸着状態を調べた。

PTPPイオンは，水溶液中において，293 nmに吸収極大を持つが，DTABが存在すると，極大波長はDTAB濃度と共に長波長側へ移動し，最終的に300 nm付近に移る。このスペクトル変化からSepulveda[11]の方法によって，DTABミセルへ吸着しているPTPPイオンの割合(f)を求めた。図1はいくつかのPTPPイオン濃度についての結果を示したものである。図から明らかなように，いずれのPTPPイオン濃度でもfの値はDTABのある濃度（約0.01 M）付近か

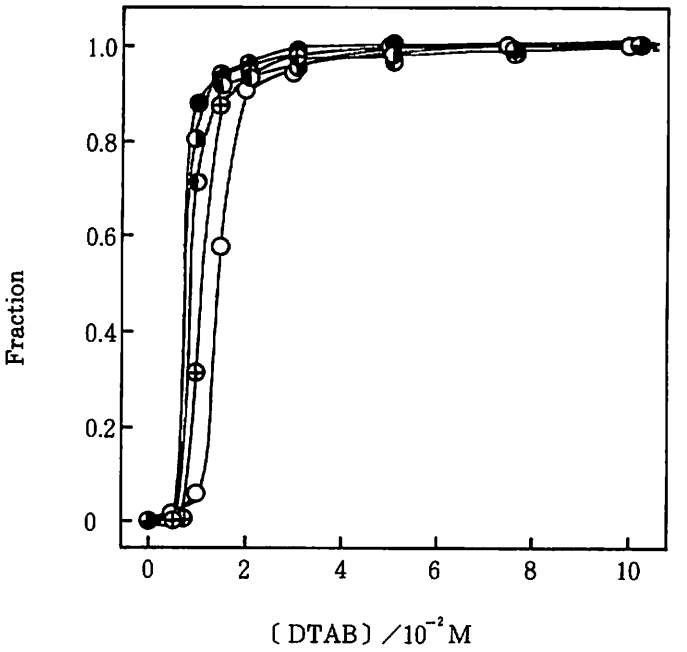

Fig. 1 Fraction of PTPP ions adsorbed on DTAB micelles. Concn. of NaOH: 0.02 M. Concn. of PTPP: 1.0×10^{-4}(○), 2.0×10^{-4} (⊕), 5.0×10^{-4} (◐), 9.9×10^{-4} (◑), 1.5×10^{-3}M(●).

ら急激に立ち上がり，高濃度側においてはほとんど1に近い値を示している。しかし，PTPPイオン濃度が小さいと，大きい場合に比べてfの値の立上りや一定値に達する濃度が高くなる傾向にある。このことは，DTABミセルに吸着されてない遊離のPTPPイオンが少量ではあるがいつでも存在し，PTPPイオン濃度が小さいほど無視できないことを示している。それ故，会合数の決定においてはそれが無視できるようなPTPPイオン濃度とDTAB濃度を用いた。

3.1.2 DTAB ミセルの会合数

会合数を求めるための蛍光の消光実験は 2.3 節で述べたように，二通りの方法で行った。

最初の消光剤濃度を変化させる方法で求めた蛍光スペクトルのデータは，Turro 等の式(1)を用いて処理した。

$$\ln(I_0/I) = [Q]\,\bar{n}/([Det] - [\text{free monomer}]) \qquad (1)$$

ここで，I_0 および I は消光剤が存在しない場合と存在する場合の発光強度，〔Q〕は消光剤濃度，〔Det〕は界面活性剤濃度，〔free monomer〕はミセルを形成してない遊離の界面活性剤濃度であり，一般に cmc で置き換えられる。$\bar{n}$ はミセルの平均会合数（以下単に会合数と記す）である。

図 2 は(1)式のプロットの一例で，蛍光体としてピレンを用いた場合の結果が三種類のDTAB濃度について示してある。DTAB 濃度が小さい場合，消光剤濃度の増加と共にプロットは直線

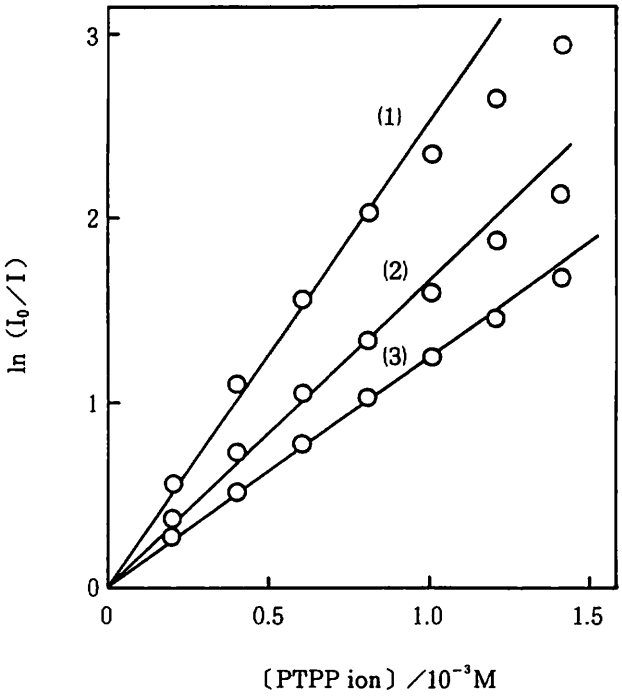

Fig. 2 Plots of ln (I_0/I) vs. [PTPP ion] for quenching of pyrene fluorescence by PTPP ions in DTAB micellar solutions. Concn. of pyrene: 1.9×10^{-5}M. Concn. of DTAB: (1) 3.1×10^{-2}, (2) 4.1×10^{-2}, (3) 5.1×10^{-2}M.

からずれてくる。これはミセル濃度に比べて消光剤濃度が大きくなり，たとえ消光剤のすべてがミセルに吸着されているとしても，消光に寄与しない消光剤が増えるためであると思われる。それぞれのプロットの初期部分の勾配とDTABの濃度からDTABの会合数$\bar{n}$を求めた。その結

果は蛍光体がアントラセンの場合の結果と共に表1に示してある。なお，計算において，free monomer 濃度はDTAB濃度に関係なく一定であるとし，図1の立ち上がり部分の濃度から求めた 1.0×10^{-2} Mの値を用いた。

Table 1. Mean Aggregation Number ($\bar{n}$) of DTAB Micelles

Fluorescent substance	[DTAB]/10^{-2}M	$\bar{n}$
Pyrene	3.1	51.5
	4.1	51.0
	5.1	51.0
	2.5 ～ 5.0	46.9*
Anthracene	2.0	13.0
	3.0	8.6
	6.0	7.7
	2.0 ～ 5.0	11.2*

* : obtained from the experiments in which the concentrations of fluorescent and quenching substance were kept constant and that of DTAB varied.

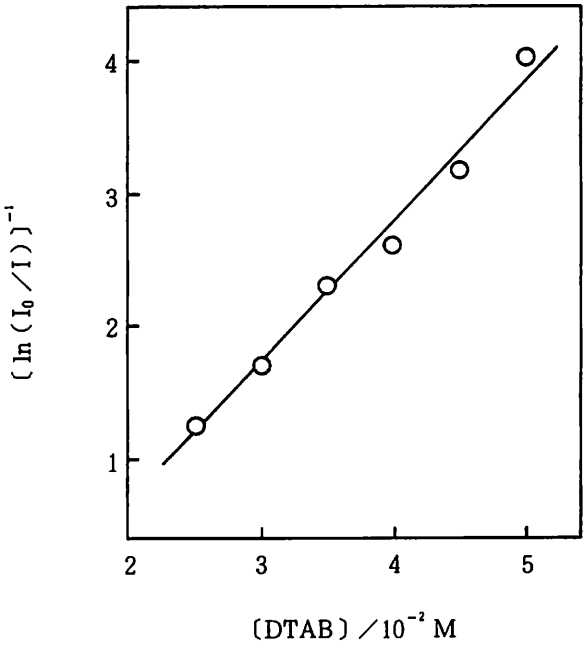

Fig. 3 Plots of $[\ln (I_0/I)]^{-1}$ vs. [DTAB] for quenching of pyrene fluorescence by PTPP ions in DTAB micellar solutions. Concn. of pyrene: 2.1×10^{-5}M. Concn. of PTPP: 2.0×10^{-4}M. Concn. of NaOH: 0.02M.

次にDTAB濃度を変化させる方法で求めた蛍光スペクトルのデータを式(1)の逆数，つまり，〔In（I_0／I）〕$^{-1}$を縦軸に，DTAB濃度を横軸にとりプロットしたのが図3である。この場合の勾配からも$\bar{n}$が求まる。表1に＊印を付して示したのがその結果である。なお，表には蛍光体としてアントラセンを用いた場合の結果も掲げてある。

これら両方法で求めた$\bar{n}$の値を比較してみると，蛍光体としてピレンを用いた場合二番目の方法で46.9，最初の方法ではDTAB濃度に関係なく約51という一定の値を示した。これらの値はいずれも25℃での文献値[1]50に近い。

しかしながら，蛍光体としてアントラセンを用いた場合，会合数$\bar{n}$は非常に小さい値を示した。これはアントラセンの蛍光寿命が短いために，ミセル相内のアントラセンと消光剤の相対位置によって蛍光の消光の程度が異なるためだと考えられる。つまり，(1)式の導出において消光剤を含んでいるミセルに存在する蛍光体の蛍光は完全に消光されるという仮定がなされているが，アントラセンの場合はこの仮定が成立しないためだと思われる。

3.2 Brij 35 ミセルの会合数

3.2.1 Brij 35 の cmc の測定

(1)式を用いてミセル会合数を求める場合，遊離モノマー濃度，つまりcmcが必要である。Brij 35のcmcについては文献値にかなりのバラツキがあるので本実験においては実際に種々の濃度のBrij 35溶液について表面張力を測定してcmcを求め，その値を用いることにした。図4はその結果を示したもので，表面張力が急激に変化する点がcmcに相当する。図からBrij 35のcmcを1.2×10^{-4} Mと決定し，その値を会合数の計算に用いた。

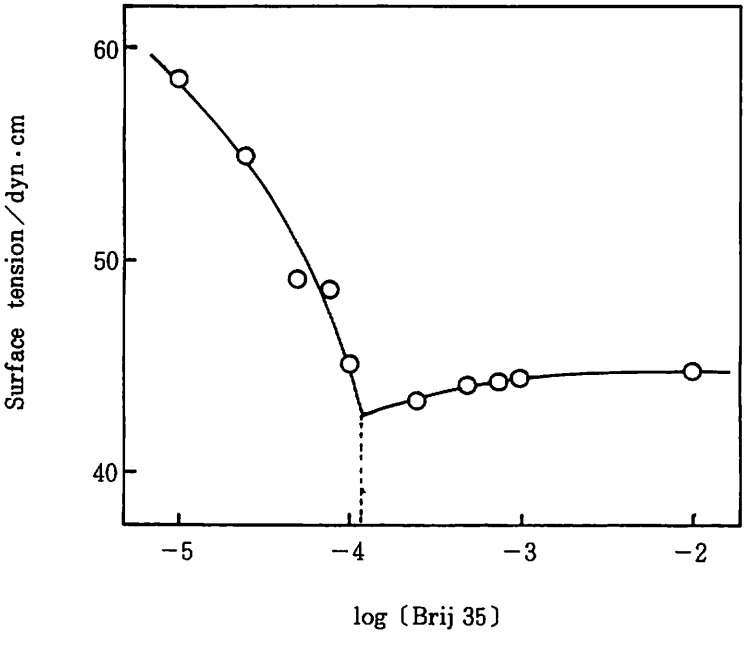

Fig. 4 Surface tension of the aqueous solutions of Brij 35 as a function of the concentration.

3.2.2 DMAのBrij 35ミセルへの可溶化

DTABミセルの会合数の決定において蛍光体としてピレンが適していることがわかったので，非イオン性のBrij 35ミセルの会合数の決定にも蛍光体としてピレンを用いることにした。しかし，消光剤はBrij 35ミセルに可溶化することのできる非イオン性の消光剤を用いる必要がある。種々試した結果，DMAが適していることがわかったのでそれを用いることにした。

次ぎに，DMAのBrij 35ミセルへの可溶化状態を調べた。DMAの245 nm付近の吸収に注目し，その極大波長がBrij 35濃度と共に長波長側へ移動することを利用してDMAのBrij 35への可溶化（吸着）量を推定した。図5はBrij 35濃度に対しDMAの吸収極大波長をプロットしたものである。

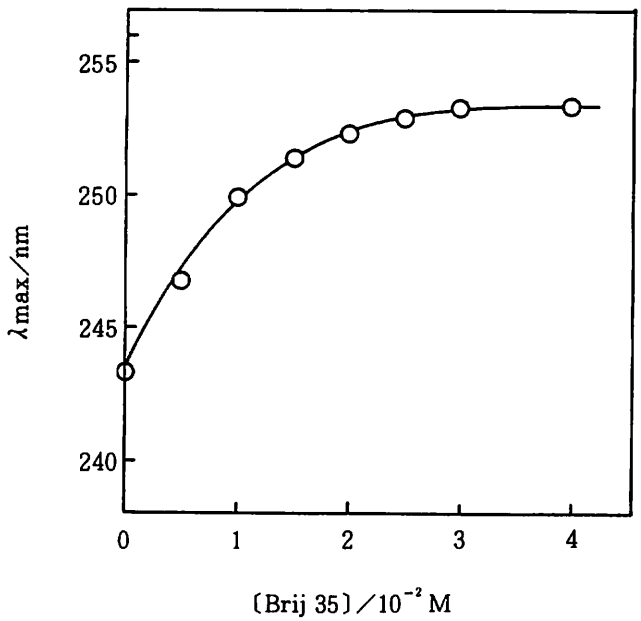

Fig. 5 Relationship between the wavelength of the absorption peak of DMA (λ_{max}) and the concentration of Brij 35. Concn. of DMA: 1.0×10^{-5}M.

Brij 35濃度が増加すると共に極大波長は長波長側へシフトし，3×10^{-2}M以上では一定の値を示した。このことは，最初水相にあったDMAがBrij 35濃度の増大と共にミセル相に移っていき，3×10^{-2}M以上ではすべてのDMAがミセル相に存在することを示しているものと考えられる。

3.2.3 Brij 35ミセルの会合数

ピレン濃度とBrij 35濃度を一定にし，DMA濃度を変化させて蛍光スペクトルを測定した。そのデータを(1)式に従ってプロットしたのが図6である。直線の勾配からBrij 35ミセルの会合数$\bar{n}$が求まる。その結果は表2に示してある。表には，いくつかのBrij 35濃度について求めた

会合数を掲げてある。表から明らかなようにBrij 35の低濃度側では高濃度側に比べてかなり小さな値を示す。これは前節の図5からも明らかなように，Brij 35ミセルの濃度が低い領域ではミセル相に可溶化されてないDMAがかなりあり，ミセル相中でのピレン蛍光の消光に寄与しないためと考えられる。そのため，(1)式の勾配が小さくなり，結果として$\bar{n}$の値も小さくなっ

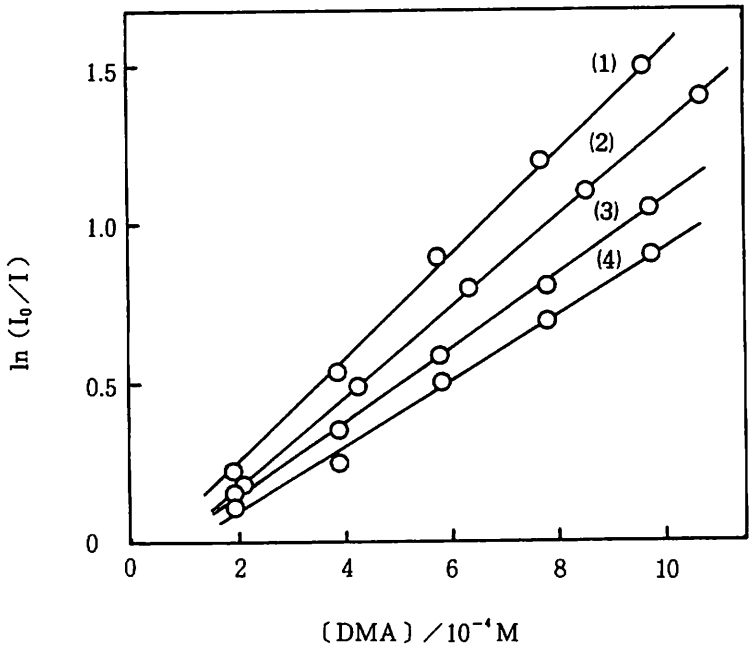

Fig. 6 Plots of ln (I_0/I) vs. [DMA] for quenching of pyrene fluorescence by DMA in Brij 35 micellar solutions. Concn. of Brij 35: (1) 0.015, (2) 0.020, (3) 0.030, (4) 0.040 M.

Table 2. Mean Aggregation Number ($\bar{n}$) of Brij 35 Micelles

〔Brij 35〕/10^{-2} M	$\bar{n}$
1.5	24.8
2.0	28.3
3.0	34.3
4.0	41.0

たと考えられる。しかしながら，Brij 35濃度が3×10^{-2}Mと4×10^{-2}Mで$\bar{n}$の値が異なるのは図5からは説明できない。一般に，会合数$\bar{n}$は界面活性剤濃度によって変化すると言われているが，このような近接した濃度領域での差にしては大き過ぎると思われる。なお，Brij 35ミセルの会合数として，25℃で40という報告[1)]がある。

以上の結果から，蛍光体としてピレン，消光剤として，DTABの場合PTPPイオン，Brij 35の場合DMAを用い，更に消光剤を完全に可溶化できるような界面活性剤濃度にすれば，陽イオン性のDTABおよび非イオン性のBrij 35のミセル会合数の決定に，蛍光の消光を利用したTurro等の方法が適用できることがわかった。

参 考 文 献

1）J.H.Fendler and E.J.Fendler 著，妹尾学，木瀬秀夫訳，"分子会合体とその触媒作用"，講談社（1978） P.19.

2）D.A. Doughty, J. Phys. Chem., *83*, 2621 (1979)

3）J.P.Kratohvil, J.Colloid and Interface Sci., *75*, 271 (1980).

4）a) P. Lianos and R. Zana, J. Phys. Chem., *84*, 3339 (1980). b) P. Lianos and R. Zana, J. Colloid and Interface Sci., *84*, 100 (1981).

5）M. Almgren and S. Swarup, J. Phys. Chem., *86*, 4212 (1982).

6）K. Baumgardt, G. Klar, and R. Strey, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *86*, 912(1982).

7）N. J. Turro and A. Yekta, J. Am. Chem. Soc., *100*, 5951 (1978).

8）Y. Taniguchi, Y. Nishina, and N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, *45*, 764(1972).

9）宇地原敏夫，阿部明仁，金城昭夫，琉球大学理学部紀要，*36*, 81 (1983).

10）a）千原秀昭編，"物理化学実験法 第2版"，東京化学同人（1979）P. 198。 b）日本化学会編，"新実験化学講座，*18*, 界面とコロイド"，丸善（1977）P. 80。

11）L. Sepulveda, J. Colloid and Interface Sci., *46*, 372 (1974).