

反応場としての逆ミセル界面の特異性と新規な分析法への応用

藤原 照文

1 はじめに

近年、ナノテクノロジーの著しい発展に伴い、ナノメートルサイズの微小域がもつ特異性を利用する分析システムの創製が期待され、種々の異相界面のナノ領域を対象とする分析化学の研究が推し進められている。従って、界面ナノ領域の溶液、すなわち界面溶液での相互作用、その特異性の本質を解明することが重要となる。そこで、界面溶液を有する系の一つとして、界面活性剤の自己組織化によって形成される逆ミセルに着目した。逆ミセルは、図1に輪切りにしたものを示すように、その内殻の“water pool”と称される微量の水相側に界面活性剤の極性基を向け、疎水基を外側のバルク有機相に配向させた構造を有する。また、逆ミセルは構造的な特異性から生体膜の界面や酵素の反応活性中心などと類似した環境をもつマイクロ反応場として興味をもたれている。筆者らは、逆ミセルがもつ界面反応場の特異性に関する情報を得るとともに、それを活用した新規な分離・検出法の開発を目指している。逆ミセルに関する詳細な解説についてはいくつかの書物¹⁾や総説²⁾があるので、ここでは、主として標題に関連して筆者らが行った研究から得られた知見について概説する。

2 逆ミセル界面のマイクロ環境と反応性

逆ミセルを形成する駆動力は、界面活性剤分子同志の双極子-双極子相互作用であると考えられており²⁾、かなり弱いことから、逆ミセルの媒体としては極性の極めて低い有機溶媒が用いられる。逆ミセル内殻に水が存在する場合には、ミセル形成能は著しく高まる。そのwater poolの構造としては、ミセル界面付近と中心部の二つの領域からなるというシンプルなモデルが仮定され、最も広く受け入れられている¹⁾。ミセル界面付近の水分子は、界面活性剤の極性基に強く配向して動きが制

限され、特異な“bound”状態で局在している。界面活性剤に対する水分子のモル濃度比 ($R = [\text{水}]/[\text{界面活性剤}]$) が低いときのwater pool内には“bound”状態の水分子が主として存在するが、 R 値を大きくするとwater poolのサイズの増大とともに、そのpool中心部には通常の水に類似した“free”状態の水分子が存在するようになると推測されている。さらに、ミセル界面では1~2分子層程度の水分子が“trapped”状態になっているというモデルも提案されている。しかし一方、water pool内は均一な構造で、 R 値が小さい場合はミセル内の界面活性剤濃度が相対的に高いために水分子間の水素結合が減少しているが、 R 値の増大とともに通常の水溶液中に類似した水構造がpool内全体に形成されるようになるという考えもある。

逆ミセルの構造や性質など、その環境については、陰イオン性界面活性剤 aerosol-OT (AOT) の逆ミセルのwater poolに関する報告例が最も多い。西本らは、AOT 逆ミセルが形成する界面溶液のマイクロ環境を調べる目的で、環状配位子 (tmc: 1,4,8,11-tetramethylcyclam) を有する平面4配位のニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ を、AOT/水/ヘプタン系逆ミセルのwater pool内にプローブとして分散させ、その可視吸収スペクトル測定を行った³⁾。 $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ 錯体は、片側に4個のメチル基で囲まれた疎水性のポケットをもっており、その中に水分子のようなドナー性分子が入り、5配位錯体を形成すると、赤から緑に変色する。逆ミセルに分散させた $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ の吸収スペクトルは、 R 値の大きい場合には通常の水溶液において得られるものによく似ているが、水の比率を下げて $R < 2$ にすると、pH 11程度の塩基性水溶液中で得られる $[\text{Ni}(\text{tmc})(\text{OH})]^+$ のスペクトルに類似したものが観測された。この結果は、図2に示すように、 $R < 2$ では逆ミセル界面でAOTの極性基であるスルホ基に強く水素結合した“trapped”状態の水分子が、 $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ 錯体の中心金属への酸素配位との協同効果によって、水酸化物イオンと同程度の配位を生じるほど著しく分極することを示唆している。

一方、筆者らは下記のように化学発光 (CL) 検出法を溶媒抽出法と組み合わせた新規な FIA 法を開発するために、陽イオン性界面活性剤である塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAC) の逆ミセルを CL のマイクロ反応場として用い、その反応場での特異な現象をいくつか見いだした⁴⁾。例えば、水には難溶のヨウ素分子や無電荷の金属キレートが CTAC 逆ミセルのwater poolには容易に取り込まれ、そのpool内でのルミノール CL に対するヨウ素の酸化作用、鉄(III)-オキシソ錯体やバナジール-アセチルアセトン錯体の触媒作用などの反応活性が誘発される。このとき、ヨウ素分子の取り込みでは、

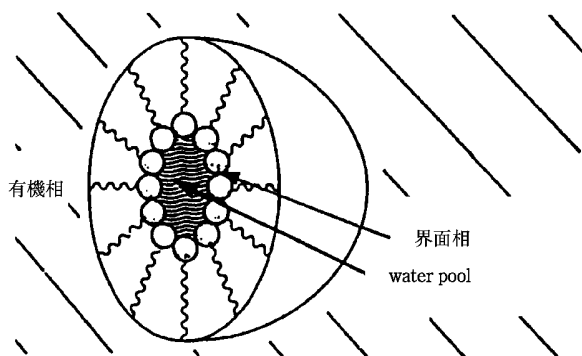


図1 逆ミセル

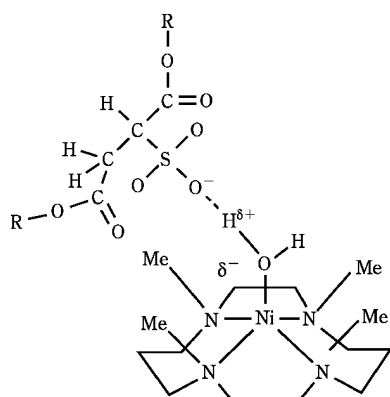


図2 AOT 逆ミセル界面における $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ 錯体への水分子の配位³⁾

CTAC 逆ミセル界面に局在する塩化物イオンとの会合が重要となる。また、金属キレートは逆ミセル界面相で特異的に解離し、過渡的に生じる金属イオンが water pool 内で CL 触媒として作用すると推論した。しかし、重要な役割を果たしていると思われる逆ミセル界面のミクロ環境や反応性に関する研究は、あまり多く行われていないのが実状である。そこで、可視部に強い吸収帯をもち、無電荷で水には難溶の 5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンの亜鉛錯体 $\text{Zn}(\text{tpp})$ を CTAC 逆ミセル溶液にプローブとして分散させて吸収スペクトル変化を観測し、バルク有機相から逆ミセル界面相への $\text{Zn}(\text{tpp})$ の分配すなわち界面可溶化の現象について調べた⁵⁾。

$\text{Zn}(\text{tpp})$ はドナー性の化学種と 5 配位錯体を形成するが、銅ポルフィリン錯体 $\text{Cu}(\text{tpp})$ は同様の配位平衡を起こさないことが知られているので、両金属ポルフィリンの挙動を比較した。CTAC 逆ミセル溶液に $\text{Zn}(\text{tpp})$ を溶解すると、 CTA^+ の対陰イオンである塩化物イオンが $\text{Zn}(\text{tpp})$ の中心金属に配位した錯体 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ に帰属できる吸収ピークが出現した。同様な現象は $\text{Cu}(\text{tpp})$ では観測されなかった。さらに、逆ミセルを形成しない塩化テトラブチルアンモニウムの添加によって生成した $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の吸収帯は、 $\text{Zn}(\text{tpp})$ の吸収帯と同様にバルク溶媒に対する Onsager 溶媒極性関数の増大とともに高波数側へのソルバトクロミックシフトを生じ、その溶媒極性関数と吸収ピークの波数との間には良い一次の相関関係が得られた。一方、CTAC 逆ミセル溶液中では、 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ のピークはバルク溶媒に依存したシフトを起こさなかった。このことから、CTAC との会合体 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^- \cdot \text{CTA}^+$ が生成し、 CTA^+ が $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ への溶媒和を阻害していると思われる。以上の結果から、逆ミセル界面相での配位平衡による $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の生成に伴って、 $\text{Zn}(\text{tpp})$ の界面相内への取り込み、すなわち界面可溶化が起こると考えた。また、CTAC 逆ミセル界面相の誘電率は、溶媒極性関数との相関関係を用い、 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ のピークの波数から 19 程度と推定した。さらに、pseudo phase モデルを適用してスペクトルデータを解析することにより、図 3 に示す平衡定数を見積もった。バルク有機相での Cl^- の配位定数 K_0 は、 R 値にはほとんど影響されないが、そのバルク相の溶媒組成、すなわちクロロホルムに対するシクロヘキサンの割合を増すと著しく増大した。一方、 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の生成

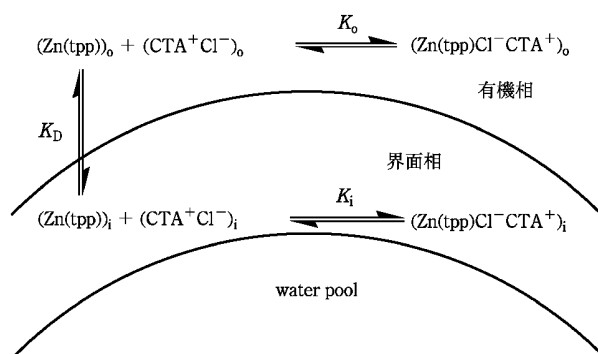


図3 CTAC 逆ミセル界面相への $\text{Zn}(\text{tpp})$ 錯体の可溶化⁵⁾

を伴った逆ミセルへの界面可溶化定数 $K_D K_i$ は、バルク有機相の組成にはあまり依存しないが、 R 値を増大すると著しく低下した。このことは、水の比率の増大とともに界面相での Cl^- への水和が増し、 Cl^- の配位が抑えられて、逆ミセル界面への可溶化が抑制されることを示唆している。ところが、 $R > 4$ では、その抑制の程度があまり増大しなくなった。この結果から、CTAC すなわち Cl^- に対する水分子のモル比が 4 を超えると、 Cl^- への水和は増えなくなる一方、water pool 内に通常バルクの水に類似した水分子が増加してくると推測した。このことは、気相中での陰イオンクラスター $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ において水和数 n が 4 以上になると、水分子間の水素結合が主体的になるという報告と関連して興味深く、同様の現象が逆ミセル界面相の疎水的環境でも起こると仮定できるように思われる。

さらに、 $\text{Zn}(\text{tpp})$ の酸解離反応が water pool に分散させた酸によって引き起こされることを見いだした⁶⁾。そこで、ストップフロー分光法を用いて、 $\text{Zn}(\text{tpp})$ の酸解離によって生じるポルフィリンの吸収ピークの急速な時間変化を調べ、その酸解離の速度定数 k_d は water pool に分散させた酸の種類に依存し、硝酸、硫酸、塩酸、臭化水素酸、過塩素酸の順に増大することを明らかにした。また同時に $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の吸収ピークが観測され、 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の生成割合 $F_{\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-}$ はその酸の順で増大し、 k_d と $F_{\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-}$ の間に良い直線関係が得られた。このことは、 $\text{Zn}(\text{tpp})$ の酸解離が $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の生成、すなわち $\text{Zn}(\text{tpp})$ の界面可溶化を経て進行することを示唆している。さらに、 k_d と $F_{\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-}$ に対する酸の対陰イオンの効果が予測されることから、 Cl^- と ClO_4^- をリチウム塩として water pool 内に添加すると、同様な k_d と $F_{\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-}$ の相関性が見られ、 ClO_4^- のほうが、 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の生成を促進する効果が大きく、 k_d をより増大させた。また、バルク有機相中のクロロホルムに対するシクロヘキサンの割合を増大させた場合、 k_d と $F_{\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-}$ の間には同様に一次の相関性が得られ、 $\text{Zn}(\text{tpp})\text{Cl}^-$ の生成は抑制されて、その酸解離は低下した。 $\text{Zn}(\text{tpp})$ の酸解離において、プロトン濃度に関する反応次数は溶媒の種類に依存することが知られており、例えば DMF 中では 2 次、水-トルエンの界面での反応では 1 次、そしてメタノール中では 3 次と報告されている。 Cl^- への水和がほぼ飽和に達すると推測される $R=4$ の CTAC 逆ミセルで観測した酸解離反応はプロトン濃度の 3 乗に依存したことから、このミセル界面の環境はメタノール中に近いといえるかもしれない。

3 分析法への応用

FIA に用いられている光分析法の多くは、分離および前濃縮に有効な手段の一つである溶媒抽出法と容易に結合することができる。しかし、通常の水溶液系での CL 法を溶媒抽出法とオンラインで組み合わせることは、水溶性の CL 試薬を抽出液と直接混合することができないため困難である。また、抽出した金属キレートはそのままでは CL 反応に対する触媒作用を示さないことから、蒸発による抽出溶媒の除去や抽出した分析種の水相への逆抽出などが必要となり、操作が煩雑である。他方、CL の反応場として有機溶媒をそのまま用いた場合、CL 発光強度は低くなることが多い。そこで、これらの難点を克服するため、溶媒抽出法で通常使用されるような低誘電率の有機溶媒中に逆ミセルを形成させ、その water pool に CL 試薬を可溶化させて用い、逆ミセルがもつ上記のような特異機能を活用することによって新規な溶媒抽出-CL 検出による FIA 法を開発した⁷⁾。この FI-CL 法をこれまでにヨウ素の抽出系、オキシソルやアセチルアセトンによるキレート抽出系及び塩化金酸イオンを用いたイオン会合抽出系に対して適用した⁴⁾。さらにヨウ素抽出系の FI-CL 法に半導体粉末光触媒による分解法をオンラインで結合させ、有機ヨウ素化合物の新規な定量法を開発した⁸⁾。一方、フローセルに吸着した逆ミセルの内水相がキャリヤーの有機溶媒中から過酸化水素を取り込むという現象を見いだしたので、その吸着逆ミセルを反応場とする単純な一流路系の新規な FI-CL 定量法を考案した⁴⁾。一方、逆ミセルを分離のメディアとして活用する研究において、薄層及び液体クロマ

トグラフィーの移動相として逆ミセルを用いた報告例²⁾はあるが、筆者らはシリカゲルに吸着させた逆ミセルを固定相として活用することを着想し、新規な LC 法の開発を行っている。

文 献

- 1) M. P. Pileni, Ed.: "Structure and Reactivity in Reverse Micelles," pp. 342-360 (1989), (Elsevier, Amsterdam).
- 2) W. L. Hinze, Ed.: "Organized Assemblies in Chemical Analysis, Vol. I", pp. 37-105 (1994), (JAI Press, Greenwich).
- 3) J. Nishimoto, E. Iwamoto, T. Fujiwara, T. Kumamaru: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 535 (1993).
- 4) 藤原照文: *J. Flow Injection Analysis*, **18**, 21 (2001).
- 5) T. Nakashima, T. Fujiwara, T. Kumamaru: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 749 (2002).
- 6) T. Nakashima, I. Nishida, T. Fujiwara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1747 (2002).
- 7) T. Fujiwara, T. Kumamaru: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13**, 399 (1990).
- 8) T. Fujiwara, I. U. Mohammadzai, H. Inoue, Y. Shimizu, T. Kumamaru: *Anal. Chem.*, **75**, 4493 (2003).



藤原照文 (Terufumi FUJIWARA)

広島大学大学院理学研究科 (〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1)。広島大学大学院理学研究科博士課程単位取得後退学。理学博士 (広島大学)。◀現在の研究テーマ>逆ミセルでの反応性に関する研究と化学発光法等の分析法への応用。◀主な著書>“機器分析ガイドブック” (分担執筆) (丸善)。◀趣味>将棋。
E-mail: tfuji@sci.hiroshima-u.ac.jp

原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内 容

談話室: 分析化学, 分析方法・技術, 本会事業 (会誌, 各種会合など) に関する提案, 意見, 質問などを自由な立場で記述したもの。

インホメーション: 支部関係行事, 研究懇談会, 国際会議, 分析化学に関連する各種会合の報告, 分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板: 分析化学に関連する他学協会, 国公立機関の主催する講習会, シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

執筆上の注意

1) 原稿量は 1200~2400 字 (但し, 掲示板は

400 字) とします。2) 図・文献は, 原則として使用しないでください。3) 表は, 必要最小限にとどめてください。4) インホメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は, 自由投稿欄ですので, 積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付先, その他の問い合わせは下記あてにお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話: 03-3490-3537〕