

両親媒性蛍光分子を用いた AOT 逆ミセル中での溶媒和ダイナミクスの研究

(神戸大院理*, 神戸大分子フォト**)○飯間雄介*, 瀬恒潤一郎*, 富永圭介*,**

1. 背景

微小空間に取り込まれた液体の性質は、界面に近くになる程バルクとは異なることが知られている。界面近傍における液体構造や微小空間が化学反応に及ぼす効果は、逆ミセルなどの化合物をモデル系として研究されてきた。ここで逆ミセルとは、図 1 に示すような、ナノメートルサイズの水滴 (ウォータープール) を界面活性剤が周囲を取り囲んでできたミセルであり、水と界面活性剤の濃度比を変えることでその大きさを調整できる。

逆ミセル中での溶媒和ダイナミクスは、蛍光プローブ分子を用いた時間分解蛍光分光法などの方法で調べることができる。溶媒和ダイナミクスは、バルクの水中では数ピコ秒以内に完了するが、逆ミセル中ではピコ秒から数ナノ秒の広い時間領域で時定数を持つことが知られている。逆ミセル中における溶媒和ダイナミクスには、水分子の配向運動だけでなく、溶質の並進運動も関与していると推測されている。

本研究は、両親媒性の蛍光分子 C17(8-ヘプタデシル-2,3,5,6-テトラヒドロキノリジノ(9,9a,1-gh)クマリン) およびローダンをを用いて、ナノ秒の溶媒和ダイナミクスの機構を調べた(図 1)。両親媒性蛍光分子は、そのアルキル鎖が逆ミセルを構成する界面活性剤に捕捉されると予想され、溶質分子の並進運動の抑制が期待できる。また、直鎖アルキル基を持たない溶質分子、C480 およびプロダンをを用い、溶質分子の運動の溶媒和ダイナミクスに与える影響を比較した。

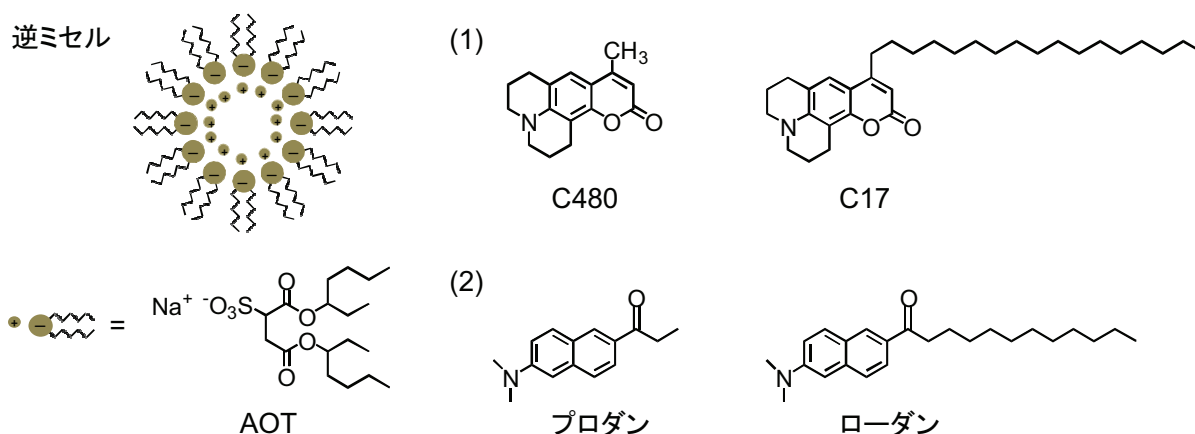


図 1: 逆ミセルの模式図(左)と蛍光分子(右)

2. 実験

界面活性剤にビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT)を用い、水/AOT/イソオクタン)の三成分系からなる逆ミセルを調製した。逆ミセルの大きさが濃度比 $W_0 = [\text{水}]/[\text{AOT}]$ と共に単調に増加することから、 $W_0 = 0 \sim 50$ の異なるサイズの逆ミセルを用いた。溶質には図 1 に示す 2 組の蛍光分子、(1) プロダン、ローダン、(2) クマリン 480、C17 用いた。C17 は本研究で合成した。

時間分解蛍光スペクトルは、単一光子計数法を用いて蛍光減衰を複数の波長で観測し、再構築するこ

とにより得た。溶媒和ダイナミクスの指標となる、溶媒応答関数 $C(t)$ は蛍光スペクトルのピーク波数の時間変化を次式に代入して求めた。 $C(t)=[v(t)-v(0)]/[v(0)-v(\infty)]$, ここで $v(t)$ は時刻 t での蛍光スペクトルのピーク波数を示す。蛍光異方性減衰 $r(t)$ は、2 つの偏光面で観測した蛍光減衰から次式により求めた。 $r(t)=[I_{//}(t)-I_{\perp}(t)]/[I_{//}(t)+2I_{\perp}(t)]$, ここで $I_{//}(t)$, $I_{\perp}(t)$ は励起光の偏光面にそれぞれ平行、垂直な蛍光減衰の成分を示す。

3. 結果と考察

図 2 に 4 つの蛍光分子それぞれの $r(t)$ と $C(t)$ を示す。 $r(t)$ と $C(t)$ は、それぞれ三つの指数関数と定数項の和、二つの指数関数の和でそれぞれ再現できた。全ての蛍光分子は $r(t)$ と $C(t)$ いずれもナノ秒の時定数を示し、 $r(t)$ はプロダンを除いて定数項 r_{∞} が示されることが分かった(表 1)。

プロダンを除く全ての蛍光分子は $r(t)$ が数 10 ナノ秒になっても 0 には至らず、定数項 r_{∞} を示すことが分かった。いずれの蛍光分子も、バルクの水中では $r(t)$ は約 100 ピコ秒の時定数で減衰することから、逆ミセル中で観測される r_{∞} は蛍光分子が界面に強く捕捉されていることを示唆している。逆ミセル自身の回転緩和の時定数が 100 ナノ秒以上であることから考えて、プロダンを除く蛍光分子は逆ミセルと共に回転していると推測される。 $C(t)$ のナノ秒の時定数 τ_{c1} を比較すると、プロダン以外の蛍光分子は約 1 ナノ秒であることが分かった。以上の結果から、発表では、蛍光分子の運動がナノ秒の溶媒和ダイナミクスに与える影響について議論する。

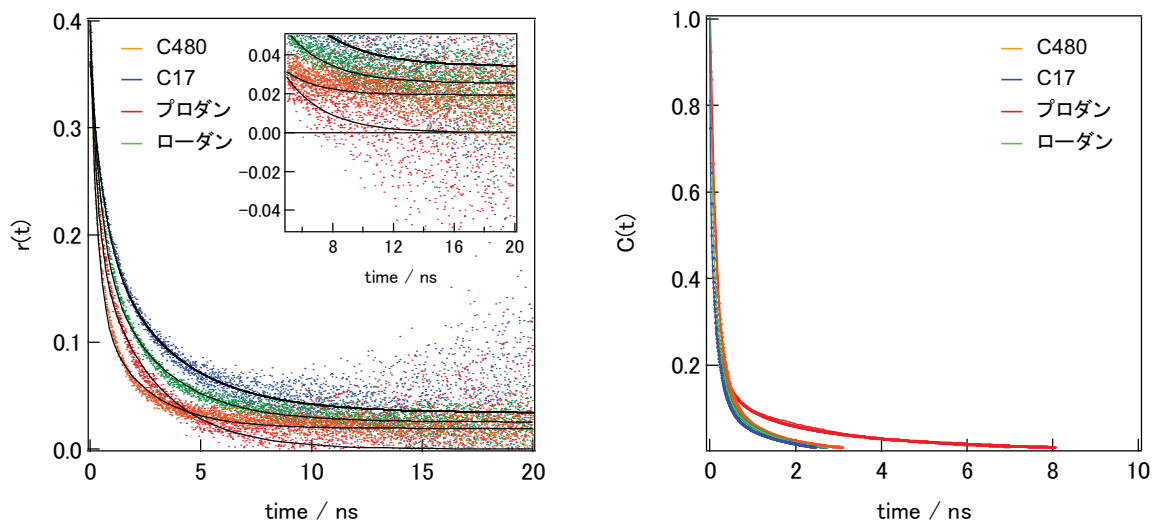


図 2: $r(t)$ (左)と $C(t)$ (右) ($W_0 = 20$, C480 (橙), C17 (緑), プロダン(赤), ローダン(青))

表 1: $r(t)$ と $C(t)$ のナノ秒の時定数および定数項

	$r(t)$		$C(t)$
	r_{∞}	τ_{r1} / ns	τ_{c1} / ns
(1) プロダン	0	3.7	2.7
ローダン	0.04	2.3	0.94
(2) C480	0.02	2.2	1.1
C17	0.03	2.7	1.0

**ここで、 $r(t)=r_{\infty}+a_1\exp(-t/\tau_{r1})+a_2\exp(-t/\tau_{r2})$; $C(t)=a_1\exp(-t/\tau_{c1})+a_2\exp(-t/\tau_{c2})+a_3\exp(-t/\tau_{c3})$
 ここでは、 τ_{r1} , τ_{c1} 以外のピコ秒の時定数は省略