

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21615

研究課題名(和文) ミセルを反応場を用いた新規高感度イオン分析法の確立

研究課題名(英文) Development of micelles mediated fluorescence analysis system

研究代表者

阿久津 和宏 (Kazuhiro, Akutsu)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科・中性子科学センター・技師)

研究者番号：60637297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：ミセルは水溶液中で有機錯体を安定化する特異なナノ空間を形成することが知られており、我々はそのナノ空間を活用した蛍光分析法の開発を目指した。Sr蛍光プローブBICを合成しそのSr(II)錯体の安定度定数を調べたところ、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)溶液中で安定度定数が一桁高くなることを見出した。EXAFS及びNR法を用いた構造解析により、Sr-BIC錯体はミセル界面でSr(BIC)(SDS)の3元錯体を形成して安定化していることが明らかとなっており、ミセルはSr-BIC錯体と強い相互作用を形成することで水溶液中で安定化し、その結果として蛍光検出能が向上したとの結論に至った。

研究成果の概要(英文)：Because the micelles provide a unique hydrophobic nano-environment for stabilizing metal-organic complexes in aqueous solution, we focused on the unique properties of micelles to develop a new fluorescence analysis system. We synthesized a Sr(II) fluorescent probe, N-(2-hydroxy-3-(1H-benzimidazol-2-yl)-phenyl)-1-aza-18-crown-6-ether (BIC), and revealed that the stability constant of Sr(II)-BIC complex in sodium dodecyl sulfate (SDS) micellar solution was 10 times higher than that in aqueous solution. We also investigated the structure of Sr(II) complex in SDS micellar solution by combining use the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and neutron reflectivity (NR) method. Based on the EXAFS and NR results, it is clear that Sr(II), BIC, and SDS formed a ternary complexes in SDS micellar solution, and at least, it is clear that the improvement of the stability constant in SDS micellar solution is attributed to the result of the formation of Sr(BIC)(SDS) complex.

研究分野：錯体化学

キーワード：蛍光プローブ XAFS 中性子反射率 ミセル

### 1. 研究開始当初の背景

メソポーラスシリカやミセルは空間材料と呼ばれ、その内部に機能性分子の化学反応を促進する特殊なナノ細孔空間を有する優れた材料である。空間材料はナノ空間のサイズや表面構造をコントロールすることで性能が大きく変化することから、その研究が多方面で展開されている。しかしながら、細孔空間の特異性をミクロからナノスケールの構造から理解した研究例は少ない。特に、ミセルに関してはその構造が複雑かつ柔軟であるため、その解析はほとんど行われていない。

我々は、これまでの研究でミセルが作る疎水空間内に Sr<sup>2+</sup> 蛍光プローブ *N*-(2-hydroxy-3-(1H-benzimidazol-2-yl)-5-methyl-phenyl-methyl)-1-aza-18-crown-6-ether (BIC) 分子を取り込ませると、Sr<sup>2+</sup> の検出限界が 100 倍以上向上することを明らかにしている。類似の研究では、ミセル内における蛍光プローブの検出限界の向上は「ミセルによる蛍光プローブ錯体の安定化効果」の結果であると解釈されているが、その詳細については明らかになってはいない。

### 2. 研究の目的

空間材料の特異性を明確にした研究例は少なく、特にミセルに関してはその構造が複雑かつ柔軟であるためその理解は限定的である。ミセル内ナノ空間は Debye-Hückel Law, Lambert-Beer Law, Equilibrium Law, イオン強度, pH などの一般的な溶液の概念が成り立たない(もしくは複雑化する)ことが確認されており、空間材料としての応用研究にはミセル内ナノ空間が取り込まれた分子に与える構造的・物性的な影響の具体化が重要となる。

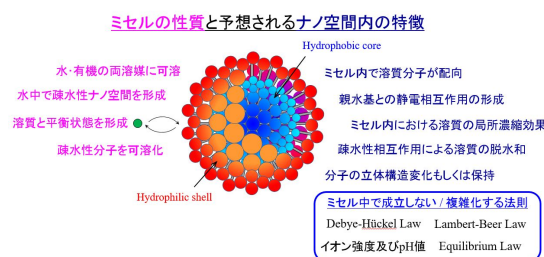


図 1. ミセルの性質の概要

本研究では、ミセル内ナノ空間で形成される Sr<sup>2+</sup> 錯体の局所構造 (数) とナノスケールの構造的特徴を、X 線吸収微細構造 (XAFS) 法と中性子反射率 (NR) 法 (及び重水素ラベル化法) を統合的に利用した解析法により見出すことで、疎水性ナノ空間が Sr<sup>2+</sup> 錯体の構造と物性に与える影響を構造化学的視点から明らかにする。Sr<sup>2+</sup> 蛍光プローブには、申請者らがこれまで開発・研究に携わってきた BIC を用いる。申請者は、これまでの研究で BIC の蛍光強度がミセル溶液中で大幅に増加し、さらに Sr<sup>2+</sup> 検出限界がミセ

ル溶液中で 100 倍以上向上することを確認している。従って、Sr(BIC) 錯体/ミセル混合溶液中における錯体構造の特徴を精査することは、ナノ空間が Sr<sup>2+</sup> 検出性能を向上させるメカニズムを理解することに繋がると考える。また、複雑系の中からナノ空間内の規則的な性質・構造を明確にすることは、空間材料の分子設計や新規材料開発のための礎になるとともに、ミセル内ナノ空間を用いた反応化学の新しい学術的展開に繋がると考えられる。

### 3. 研究の方法

本研究のゴールは、ミセル内ナノ空間で生成する Sr(BIC) 錯体の構造的特徴を微視的な視点から捉えることであり、そのために必要な X 線・中性子の統合的構造解析方法を開拓するとともに、ナノ空間材料科学の学術的発展の基礎となるナノ空間特異性の理解を進める。具体的な方法としては以下の 3 つを実施する。

#### 1) 分光滴定による化学平衡の解明

溶液中における化学平衡に関する情報を得ることで、ミセル溶液の特異性を化学平衡の視点から議論する。

#### 2) XAFS 法によるミセル内 Sr(BIC) 錯体の局所構造解析

放射光 XAFS 実験では、Sr<sup>2+</sup> の局所構造、すなわち Sr<sup>2+</sup> の配位数、配位子の種類、Sr<sup>2+</sup> - 配位子の結合距離に関する構造情報を得ることで、ミセル内ナノ空間中における Sr<sup>2+</sup> の化学結合状態変化とミセル分子との相互作用の有無について明らかにする。

#### 3) NR 法による Sr(BIC) 錯体/ミセル会合体の構造解析

NR 実験では、Sr(BIC) 錯体取り込み前後のミセル構造 (形状とサイズ) とミセル内における Sr(BIC) 錯体の分布状態と濃縮度を調べる。また、NR データの Fitting 解析には想定されるモデル構造が必要であるが、Fitting 解析から得られる構造情報はモデル錯体の構造に依存して変化するため、より精密な解析にはより正確なモデル構造を作製する必要がある。そこで、本研究では XAFS により得られた錯体の構造情報を基に、NR データの Fitting 解析に必要なモデル錯体構造を作製する。

上記の 3 つの課題を順次クリアすることで、構造化学的視点からミセル内ナノ空間の特異性を理解し、ナノ空間を用いた研究の基礎となる方法・技術論を明確にする。

### 4. 研究成果

まず始めに、上記の 3 つの研究項目に関する成果を説明する。

#### 1) 分光滴定による化学平衡の解明

Sr(BIC) 錯形成の化学平衡を錯生成定数の算出により明らかにした。分光滴定実験は、有機溶媒中 (ジメチルスルホキシド: DMSO)、水中、及びドデシル硫酸ナトリウム (SDS)

ミセル水溶液中の3種類の異なる溶媒中で行い、それぞれの溶媒中で形成される化学平衡を求めた。図2に分光滴定実験の結果の一部を示す。

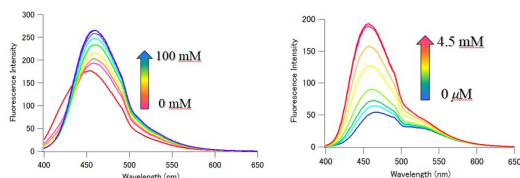


図2.  $\text{Sr}^{2+}$ -BIC 錯体の分光滴定結果。左:水中, 右:SDS ミセル溶液中のデータ。

DMSO 及び水中においては,  $\text{Sr}^{2+}:\text{BIC}=1:1$  の錯体が生成し, その錯生成定数 ( $\log K$ ) は 6.35 (DMSO 中) 及び 1.92 (水中) と見積もられた。一方, SDS ミセル溶液中における  $\log K$  の値は 2.73 であり, 水中よりも一桁ほど高い値を示したものの, 生成した化学種の断定はできなかった。ただし, 状況的には  $\text{Sr}^{2+}:\text{BIC}:\text{SDS}=1:1:1$  錯体の形成が示唆されており, ミセル溶液中では他の溶液中とは異なる種の錯体が生成していると推定された。なお, ミセル溶液中では錯生成定数以上に検出限界値が向上しているが, これは BIC の蛍光強度が水中と比べると大幅に増加したためであり, 蛍光特性のみで見るとミセル溶液中の蛍光特性は有機溶媒中に近い性質を示していることも同時に明らかとなっている。

## 2) XAFS 法によるミセル内 $\text{Sr}(\text{BIC})$ 錯体の局所構造解析

次に, XAFS 法による局所構造解析を行った。実験では, DMSO 中及び SDS ミセル溶液中における  $\text{Sr}^{2+}$ -BIC 錯体の構造を解析した。図3に XAFS データの解析結果の一部を示す。

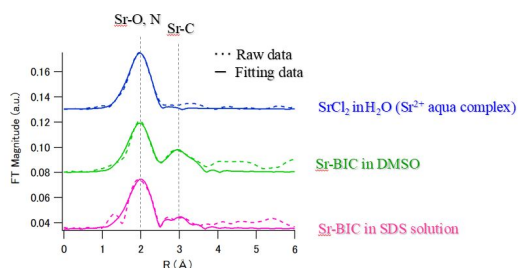


図3. 各溶媒中における  $\text{Sr}^{2+}$  試料の動径構造関数とその Fitting 結果。

DMSO 中及び SDS ミセル溶液中において Sr-C に由来する相関が観測されており, 従って  $\text{Sr}^{2+}$  に対して 1 分子の BIC が配位していることが確認された。また, SDS ミセル溶液においては SDS 分子の配位も別のデータから確認されている。従って, ミセル溶液中において  $\text{Sr}^{2+}$  は BIC と界面活性剤分子が 1 分子ずつ配位した錯体,  $\text{Sr}(\text{BIC})(\text{SDS})$  が生成していることが XAFS による解析から示された。なお, 界面活性剤を Sodium Laurate (LaNa) に変え

た場合も同様に LaNa 分子の  $\text{Sr}^{2+}$  への配位が XAFS のデータから確認されており, ミセル溶液中における錯形成反応は通常の溶媒とは異なり,  $\text{Sr}^{2+}$  と界面活性剤分子が直接的な結合を形成することが大きな特徴であるとの結論に至った。

## 3) NR 法による $\text{Sr}(\text{BIC})$ 錯体/ミセル会合体の構造解析

NR 実験では,  $\text{Sr}(\text{BIC})$  錯体取り込み前後のミセル構造 (形状とサイズ) とミセル内における  $\text{Sr}(\text{BIC})$  錯体の分布状態を調べた。図4に NR データの解析結果の一部を示す。

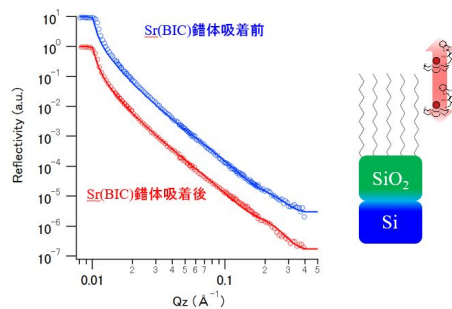


図4.  $\text{Sr}(\text{BIC})$  錯体吸着前後における界面活性剤模擬試料の NR データとその Fitting 結果。

NR 法ではミセルを直接的に観測するのは困難であるため, シランカップリングによりミセルを模擬した界面をシリコン基板上に作製し, その界面に対する  $\text{Sr}(\text{BIC})$  錯体の吸着構造を解析した。その結果,  $\text{Sr}(\text{BIC})$  錯体はミセルの親水基と溶液の界面 20 nm の範囲に集積していることが明らかとなった。この結果は, 1), 2) で説明した通りミセル溶液中において  $\text{Sr}^{2+}$  が  $\text{Sr}^{2+}:\text{BIC}:\text{SDS}=1:1:1$  錯体を形成する事実を支持するものである。従って,  $\text{Sr}(\text{BIC})$  錯体はミセルの疎水性コアには取り込まれておらず, ミセルの界面に存在して界面活性剤分子と化学結合を形成しているものと推定される。

以上の 1) ~ 3) の結果から, ミセルのナノ疎水空間は  $\text{Sr}(\text{BIC})$  錯体に対して疎水性の環境を提供するとともに, 界面活性剤の親水部が配位することで水溶液中における安定度を高める役割を果たしていると考えられる。これらの効果が相乗的に機能した結果, BIC による  $\text{Sr}^{2+}$  の検出能が大きく向上したものと結論付けられる。本研究の結果は, 配位性の錯体-界面活性剤の組み合わせにおいて同様の現象が引き起こされる可能性を示しており, 他の材料への応用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Kazuhiro Akutsu, Motoyasu Adachi, and Yukinobu Kawakita, Deuterated

Materials Enhancing Neutron Science  
for Structure Function Applications,  
JAEA-Review, 2018-002 (2018), 査読有,  
DOI:10.11484/jaea-review-2018-002.

〔学会発表〕(計 4 件)

K. Akutsu, S. Mori, and H. Iwase,  
Development of nano-micelles mediated  
fluorescence analysis system for  
Sr(II) ion, EMN Summer Meeting 2016,  
Cancun, Mexico, June 6-8 2016.

阿久津和宏, 偏極中性子反射率計「写楽」  
におけるソフトマターの構造解析, 平成  
28 年度薄膜界面研究会, 東京, 2016 年 9  
月 28 日.

K. Akutsu and S. Mori, Study of  
Micelle-Mediated Sr(II) Fluorescent  
Analysis System and It's  
Nano-Structure, The 27th Annual  
Meeting of MRS-J, Yokohama, Japan,  
2017.

阿久津和宏, 中性子反射率計 SHARAKU の  
現状と成果, 平成 29 年度薄膜界面研究  
会, 東京, 2018 年 1 月 30 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕なし

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://neutron.cross.or.jp/ja/people/neutron/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿久津 和宏 (AKUTSU Kazuhiro)

総合科学研究機構中性子科学センター・

研究開発部・技師

研究者番号: 60637297