

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21350047

研究課題名（和文） 全反射X線吸収分光法による液液界面吸着分子の構造解析

研究課題名（英文） Structure analysis of adsorbed molecules or ions at liquid-liquid interface by total-reflection X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

原田 誠 (HARADA MAKOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：60313326

研究成果の概要（和文）：

X線吸収分光法の一種であるX線吸収微細構造（XAFS）法に着目し、液液界面に執着した分子やイオンの構造を解析するために、液液界面全反射蛍光 XAFS 法を開発し、その測定セルを開発・改良した。

この装置を用いて、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム（DTAB）水溶液-ヘキサン界面に吸着した臭化物イオンの界面濃度を測定された XAFS スペクトルのジャンプ量から見積もった。

液液界面に対するシンクロトロン放射光の偏光面を水平方向と垂直方向に調整することによって、疎水性の金属錯体であるテトラフェニルポルフィリン亜鉛（II）錯体（ZnTPP）の配向について検討した。

研究成果の概要（英文）：

XAFS (X-ray absorption fine structure) technique has been applied to the local structure analysis of solvated ions or molecules. Total-reflection fluorescence-XAFS (TR-XAFS) method has been developed and improved for the observations of their structures in situ at the liquid-liquid interface.

The amount of adsorbed bromide ions at DTAB aqueous solution-hexane interface has been estimated from XAFS jump height at Br K edge using this TR-XAFS apparatus. It was clear that the adsorption behavior of bromide ions at water-hexane interface was different from that at the aqueous solution surface.

The molecular orientation of hydrophobic ZnTPP at heptane-water interface was studied by TR-XAFS method taken horizontal and vertical polarizations of synchrotron radiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2010年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2012年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			0
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード： XAFS、液液界面、全反射、反射率測定、電位規制界面

1. 研究開始当初の背景

界面は2つの気体や液体、固体間2次元の境界であり、界面を挟んで性質の大きく異なる領域が存在する。このうち液液界面は主に水相と有機相からなる互いに混ざり合わない溶液間の境界である。液液界面はその面の上下をそれぞれの性質が大きく異なるという特殊な環境にあるため、分析化学においては分離・抽出の場として、生物科学においては生体反応のシミュレーション場として、などさまざまな分野で注目されている。このように、液液界面は基礎的な科学分野で注目される領域であるにもかかわらず、界面の上下に溶液が存在するために観測手法はどうしても大きく制限されてしまい、特に *in situ* の測定は極めて困難であった。近年、界面へのアプローチとして、表面第二高調波発生法 (*J. Phys. Chem. B* **107**, 786 (2003).) の非線形分光法などレーザー光を利用した界面研究や全反射蛍光分光法を応用したプローブ分子の蛍光寿命測定など、反応速度論的なアプローチがなされるようになった。これらの研究は界面で起こる現象を捉えてはいるものの、界面化学種の反応性、特に超分子構造の構築やキレート生成に大きな影響を与える金属原子の配位・溶媒和構造については直接的な観測手段では無く、有用な構造解析法の確立が期待されている。本研究グループでは主にX線を用いて液液界面に吸着した分子やイオンの構造や凝集状態について測定を行うことを主眼としている。これまでの液液界面に関するX線研究では、Schlossmanらが液液界面にシンクロトロン放射光を全反射条件で入射し、入射角を掃引することによって液液界面でのX線反射率測定を行った (*J. Phys. Chem. B*, **104**, 6336(2000)、*J. Phys. Chem. B*, **107**(34), 9079(2003))。反射率測定は界面近傍の電子密度を見積もることができるが、得られる情報は限定的である。近年、コンピュータの急速な発達に伴って理論的なシミュ

レーションによる計算科学が台頭し、液液界面についても多くの結果が発表されているが、一方でこれらの理論的な結果を検証する液液界面の構造測定などの実験結果がないため、逆にこれらの情報が望まれている。

本グループは液液界面全反射蛍光 XAFS 測定手法の確立とその測定装置の開発を行い、液液界面に吸着したイオンの *in situ* での XAFS スペクトルを測定することに世界に先駆けて成功した。この液液界面 XAFS 測定を機軸として、液液界面 X 線反射率測定や表面第二高調波発生法などの測定結果を並行して行う。

2. 研究の目的

本申請では、本方法を適用し、界面活性剤により液液界面に吸着した臭化物イオンや亜鉛ポルフィリン錯体の測定を行い、その界面濃度、溶媒和構造、偏光依存性を調べることを併せて目的とする。臭化物イオンは液液界面において、カチオン性界面活性剤の対イオンとして、カチオン性界面活性剤の濃度分布や構造の指標となりうる。共同研究者により、X線反射率法によって電荷分布等の情報は得られており、その結果と本研究の結果から、基礎研究として、さらなる液液界面構造の解明を行う。亜鉛ポルフィリン錯体は、界面吸着性を示す機能性色素であり、中心金属の種類によって反応性が大きく変化することから、高感度分光光度試薬や光エネルギー変換、超分子構造の構築、生体物質のモデル物質として幅広い分野で古くから研究されている。本研究では、液液界面に吸着したポルフィリンの中心金属の溶媒和構造や吸着構造、配向を直接観察する。さらには光照射下における測定を行い、光誘起機構の解明を試みる。その得られた情報や知見は、光反応に関わる超分子設計や分子認識に大きく貢献することが期待される。

### 3. 研究の方法

これまでの研究において作成した液液界面全反射蛍光 XAFS 用測定装置を改良した。以下に液液界面全反射蛍光 XAFS 測定装置の模式図を示す。

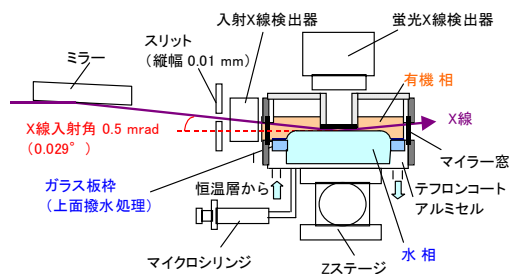


図1. 液液界面XAFS測定システム

用いた X 線はシンクロトロン放射光である。シンクロトロン放射光を液液界面に対して 1mrad 以下の入射角で入射し、界面で全反射させると、水相側にエバネッセント波が生じる。エバネッセント波を吸収した原子が蛍光 X 線を発するので、観測窓を通して蛍光検出器で検出する。エバネッセント波は界面より数 nm 程度の浸入深さがあるので、この領域に存在する原子が測定対象となる。生じた蛍光 X 線強度は X 線吸収量に比例するため、この強度から XAFS スペクトルを見積もることができる。

本研究では、この液液界面での全反射蛍光 XAFS 測定に加え、界面での X 線反射率測定も併せて行った。

### 4. 研究成果

#### ヘキサン-水界面に吸着した臭化物イオンの吸着量

任意の元素の吸収端のジャンプ量は観測領域にある元素の数に比例する。液液界面全反射蛍光 XAFS 法では、エバネッセント波吸収によって生じた蛍光 X 線の観測領域である界面近傍に存在する対象原子種の数に比例することになる。本項ではヘキサン-水界

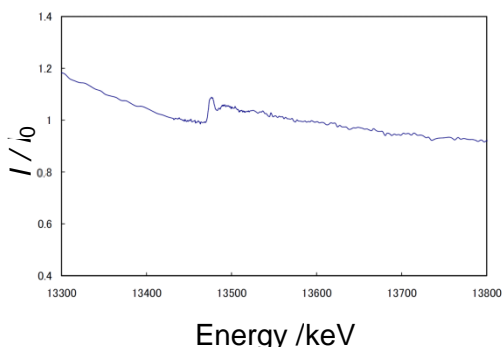


図2 ヘキサン-水界面での臭化物イオンの全反射蛍光 XAFS スペクトル

面に吸着した臭化物イオン数を XAFS スペクトルのジャンプ量から見積もった。図2に実際に測定された一例を示す。水相は臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB) 水溶液である。液液界面に吸着した DTA<sup>+</sup>膜に臭化物イオンが引き寄せられることで界面濃縮が起こり、明瞭な XAFS スペクトルが観察された。よって水相中に含まれる DTAB 濃度を変化させて、吸収端ジャンプ量から見積もった臭化物イオンの界面吸着濃度との関係を図3に○で示す。また界面張力測定によって得ら

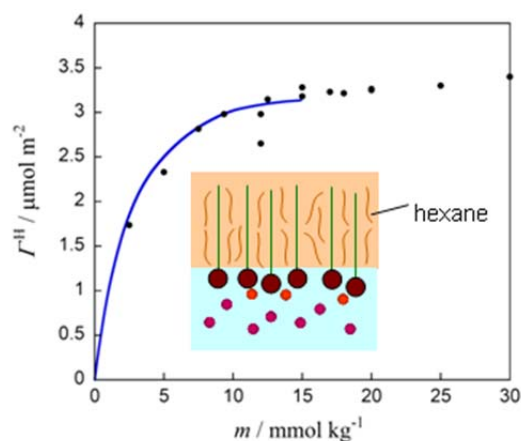


図3 ヘキサン-水界面に吸着した臭化物イオンの界面濃度と水相中の DTAB 濃度の関係

れた結果を実線で示す。CMC (15 mmol kg<sup>-1</sup>) 以下の領域では両者は一致している。気液界面 (DTAB 水溶液表面) では臭化物イオンが DTAB 濃度上昇に伴って上昇していたが、液液界面では CMC 濃度でほぼ頭打ちとなっている。液液界面での表面濃度が気液界面と比べて低いことを考慮に入れると、DTA<sup>+</sup>膜の疎水鎖間に油相のヘキサン分子が浸入し、DTA<sup>+</sup>間距離を押し広げることによって、DTA<sup>+</sup>同士の静電的反発が緩和され、staggered 配列をとりにくくなったのではないかと考えられる。

#### 偏光 XAFS 法による液液界面への配位構造解析

本研究で用いたシンクロトロン放射光はその性質上、水平方向に強く偏向した X 線である。すなわち、図1で示したように、水平である液液界面にシンクロトロン放射光を照射すると面内方向成分が強調される。また本測定で利用した SPring-8 ビームライン BL39XU ではダイヤモンド移相子を用いることで偏光面を垂直に変更できる。よって、偏光面の調整によって、平板上の金属錯体である疎水性のテトラフェニルポルフィリン亜鉛 (II) 錯体 (ZnTPP) の液液界面に対する配向を考察することができる。

図4に偏光面を水平と垂直に調整した気液界面と液液界面での全反射蛍光 XAFS スペクトルを示す。どちらの界面でも垂直偏光でのスペクトルには水平偏光にはないプリエック

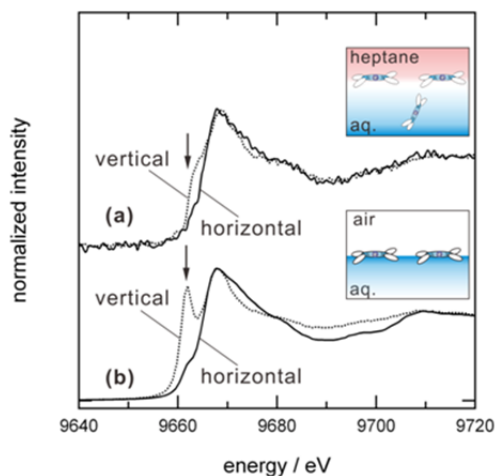


図4 ZnTPPCの偏光全反射 XAFS スペクトル (a)ヘプタン-水界面、 (b)気-水 (0.010 M HCl aq.) 界面

ジピークが現れている。このピークは  $1s \rightarrow 4p_z$  遷移に帰属される。この遷移は平面四配位構造の2価金属錯体に特徴的なもので、亜鉛ポルフィリンの場合、軸配位座が溶媒和される溶液中で強度が小さくなる。気液界面では図4中モデルのように気液界面に水平に配向することで、亜鉛上方に溶媒分子がなく、この遷移によるピークが明瞭に観察されたと推察できる。液液界面でも気液界面同様に界面に水平に配向していると考えられるが、気液界面と異なり、亜鉛上方にはヘプタン相があり、亜鉛に対してヘプタン分子が

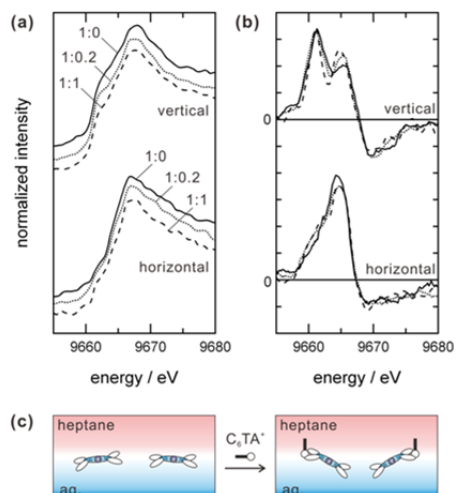


図5  $C_6TA^+$  存在下のヘプタン-水界面における ZnTPPC の (a) 偏光全反射 XAFS スペクトル、 (b) 一次微分スペクトル、 (c) 吸着状態変化の模式図 [ZnTPPC]<sup>4+</sup> / [2]:[C<sub>6</sub>TA<sup>+</sup>] = 1:0, 1:0.2, 1:1

配向しないまでもいくらかの影響があるため、気液界面のような鋭いピークが観察されなかったと考えられる。また、亜鉛ポルフィリンのカルボキシフェニル誘導体 (ZnTPPC) は酸性条件では水に不溶となるため、気液界面に Langmuir 膜を形成し、中性になると、ZnTPPC<sup>4+</sup> となって水に溶解するが、界面吸着性が見られた。ZnTPPC<sup>4+</sup> を含む水-ヘプタン界面にて全反射 XAFS 測定した結果を図5に示す。図4の ZnTPPC とほぼ同様のスペクトルが得られたため、ZnTPPC<sup>4+</sup> も液液界面に対して水平に配向していると考えられる。この水相に界面活性なヘキシルトリメチルアンモニウム ( $C_6TA^+$ ) を添加し、共存イオンが ZnTPPC の界面吸着状態にどのように影響するか検討した。図5(a)(b)から明らかのように、 $1s \rightarrow 4p_z$  遷移によるピークが抑制されていることから、 $C_6TA^+$  によってポルフィリンの水平配向が変化していることが示唆された。

## 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 9 件)

① Y. Imai, H. H. Li, H. Takumi, H. Tanida, I. Watanabe, T. Takiue, H. Matsubara, M. Aratono, "Study on the Distribution of Binary Mixed Counterions in Surfactant Adsorbed Films by Total Reflection XAFS Measurements", *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 388, 219 – 1224, DOI: 10.1016/j.jcis.2012.08.044

② H. Takumi, M. Noda, H. Matsubara, T. Takiue, M. Aratono, "Dynamics of Condensed Monolayer and Multilayer Formation of Hexadecylpyridinium Chloride - Sodium Dodecyl Sulfate Mixed Systems at the Air/Water Interface", *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 1218 – 1220, DOI: 10.1246/cl.2012.1218

③ T. Takiue, T. Tottori, K. Tatsuta, H. Matsubara, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, M. Aratono, "Multilayer Formation of the Fluoroalkanol -  $\omega$ -Hydrogenated Fluorocarbon Mixture at the Hexane/Water Interface Studied by Interfacial Tensiometry and X-ray Reflection", *J. Phys. Chem. B*, 査読有, **2012**, 116, 13739 – 13748, DOI: 10.1021/jp309589f

④ 谷田肇、原田誠、瀧上隆智、永谷広久、「ソフト界面の分子膜の精密構造解析 I : X線吸収分光法」、*オレオサイエンス*、査読有、**2012**,

12, 11-16、URL: <http://www.jocs-office.or.jp/mokuji/somokuji2012.html>

⑤M. Muro, M. Harada, T. Okada, T. Hasegawa, "Molecular Rearrangement in a Zinc Stearate Langmuir Film Preparation Method Studied Using Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and X-ray Absorption Fine Structure", *J. Phys. Chem. B*, 査読有, **2012**, *116*, 3148-3154, DOI: 10.1021/jp212028d

⑥H. Nagatani, H. Tanida, M. Harada, M. Asada, T. Sagara, "Polarized Total-Reflection X-Ray Absorption Spectroscopy at the Liquid-Liquid Interface", *IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011*, 査読無, **2011**, 24P030.

⑦H. Nagatani, H. Tanida, M. Harada, M. Asada, T. Sagara, "Polarized Total-Reflection X-ray Absorption Fine Structure of Zinc(II) Porphyrin at the Heptane-Water Interface", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **2010**, *114* (43), 18583-18587, DOI: 10.1021/jp106562e

⑧H. Tanida, H. Nagatani M. Harada, "X-ray absorption fine structure of bromide ions attracted by cationic surfactants at the heptane-water interface" *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, **2009**, *190*, 012061, DOI: 10.1088/1742-6596/190/1/012061

〔学会発表〕(計 13 件)

①瀧上隆智、「シンクロトロン放射光を利用したソフト界面膜の構造解析」、表面力セミナー、2013年3月2日、仙台

②永谷広久、「全反射X線吸収分光法による2-オクタノン/水界面における吸着化学種の直接測定」、第58回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2012年11月28日、東京

③原田誠、「ドープ氷に含まれるイオンの水和構造解析」、日本分析化学会第61年会、2012年9月20日、石川

④T. Takiue, "Synergetic effect on multilayer formation of fluorocarbon compounds at the hexane/water interface studied by interfacial tensiometry and synchrotron X-ray reflection", *European Colloid and Interface Science Conference 2012*年9月2日, Malmö/Sweden

⑤T. Takiue, "Spontaneous multilayer formation at soft interfaces studied by interfacial tensiometry and synchrotron X-ray reflection", *International Association of Colloid and Interface Scientists 2012* 年5月13日, 仙台

⑥瀧上隆智、「ソフト界面膜の構造と状態転移」、2011年日本化学会・西日本大会、2011年11月12日、徳島

⑦瀧上隆智、「シンクロトロンX線反射率測定による液/液界面ギブズ膜の構造解析」、応用物理学会シンポジウム、2011年7月25日、つくば

⑧T. Takiue, "Domain formation in Gibbs films at oil/water interface", *Colloid & Interface Science Seminar*, 2011年6月12日, 台湾

⑨M. Harada, "Solvated structure analysis of bromide ions on cationic surface film", *ICAS 2011*, 2011年5月22日, Kyoto

⑩瀧上隆智、「放射光を利用したソフト界面膜の構造解析」、ヘルスケア研究会、2011年4月12日、大阪

⑪瀧上隆智、「シンクロトロンX線反射率測定による液/液界面ギブズ膜の構造解析」、応用物理学会春季講演会、2011年3月24日、神奈川

⑫原田誠、「ソフト界面に存在する溶存イオンの局所構造」、応用物理学会春季講演会、2011年3月24日、神奈川

⑬原田誠、「電位規制界面での反応の直接観察」、日本分析化学会第59年会、2010年9月15日、仙台

〔図書〕(計 1 件)

①瀧上隆智, 矢野陽子, *CSJ カレントビュー* 第14号, 「化学への応用が広がる放射光」, 第II部 13章界面研究への放射光の利用, 化学同人、2013年、ページ未定

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原田 誠 (HARADA MAKOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 60313326

### (2) 研究分担者

瀧上 隆智 (TAKIUE TAKATOMO)  
九州大学・理学(系)研究科(研究院)・  
准教授  
研究者番号: 40271100

永谷 広久 (NAGATANI HIROHISA)  
金沢大学・物質化学系・准教授  
研究者番号: 90346297

(3) 連携研究者  
なし