



## 蛍光色素diOC<sub>2</sub>(3)が吸着した油水界面へのアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンの促進移動

森口, 弥香  
永谷, 広久  
枝, 和男  
大堺, 利行

---

**(Citation)**

分析化学, 65(2):71-77

**(Issue Date)**

2016

**(Resource Type)**

journal article

**(Version)**

Version of Record

**(Rights)**

©2016 The Japan Society for Analytical Chemistry

**(URL)**

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90003415>



## 特集「新規な分離・検出の場としての溶液界面」：報 文

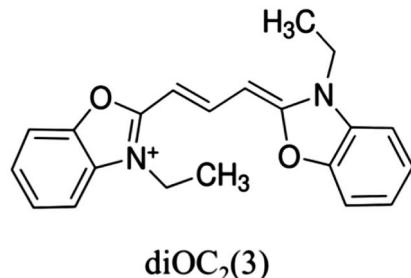
### 蛍光色素 $\text{diOC}_2(3)$ が吸着した油水界面へのアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンの促進移動

森口 弥香<sup>1</sup>, 永谷 広久<sup>2</sup>, 枝 和男<sup>1</sup>, 大堺 利行<sup>\*1</sup>

モノカチオン型の膜電位感受性色素 3,3'-ジエチルオキサカルボシアニン  $\{\text{diOC}_2(3)\}$  を添加した 1,2-ジクロロエタン (DCE) | 水 (W) 界面において、水相中の支持電解質カチオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) の促進移動と思われる異常に大きなボルタンメトリー波が観察された。このメカニズムを解明するため、交流ボルタンメトリーによる界面の電気二重層容量の測定、及び電位変調蛍光分光測定を行った。その結果、 $\text{diOC}_2(3)$  と油相中の支持電解質アニオン [テトラキス(4-クロロフェニル)ホウ酸] が DCE | W 界面に共吸着し、その吸着層にイオンサイズの小さいカチオンがインターラーションされ、移動が容易になると推察された。この促進効果はアルカリ金属よりもアルカリ土類金属の方が顕著であった。

#### 1 緒 言

電気化学的に分極した油水界面は最も単純な生体膜のモデル系として有用であり、呼吸鎖電子伝達系や神経伝達系における電子やイオンの膜輸送のメカニズムの解明に資することが期待されている<sup>1)</sup>。近年著者らは、生体膜電位の変化に応じて蛍光を変化させる膜電位感受性色素<sup>2)~4)</sup>に着目し、電位変調蛍光 (potential-modulated fluorescence; PMF) 分光法<sup>5)~8)</sup>を用いて油水界面での蛍光応答の研究を行ってきた。1,2-ジクロロエタン (DCE) | 水 (W) 界面において観測された両性イオン型<sup>9)10)</sup>、ジカチオン型<sup>10)</sup>、アニオン型<sup>11)</sup>の膜電位感受性色素の PMF 応答は、それぞれのイオン電荷の違いによる特徴ある界面電位依存性を示すことが明らかになった。両性イオン型<sup>9)10)</sup>の色素は、界面電位の変化に応じて界面での色素分子の吸着状態が変化し、明瞭なボルタンメトリー波と PMF 応答を示した。ジカチオン型<sup>10)</sup>やアニオン型<sup>11)</sup>の色素でも、界面電位に応じた色素分子の吸着状態変化や吸脱着反応による PMF 応答が観察された。しかし今回、モノカチオン型の膜電位感受性色素、3,3'-ジエチルオキサカルボシアニン<sup>12)</sup> ( $\text{diOC}_2(3)$ ; Fig. 1) の DCE | W 界面での PMF 応答について調べたところ、色素の添加により界面の分極領域 (電位窓) の正側末端に異常に大きな電流が流れることが分かった。この現象はこれまでに調べた色素では観察されなかったものである。詳しい検討の結果、この異常電流は水相中の支持電解質カチオ



$\text{diOC}_2(3)$

Fig. 1 Chemical structure of  $\text{diOC}_2(3)$

ンであるアルカリ金属・アルカリ土類金属イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) の色素による界面への促進移動であることが示された。以下、この詳細について述べる。

#### 2 実 験

##### 2・1 試 薬

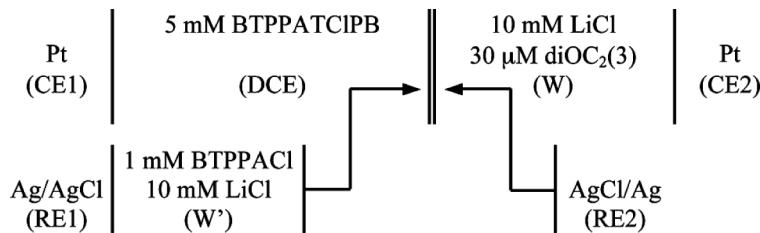
$\text{diOC}_2(3)$  はヨウ化物塩 (98 %) を Aldrich から購入し、そのまま使用した。油相の支持電解質として用いたビス(トリフェニルfosfonium)アンモニウム・テトラキス(4-クロロフェニル)ホウ酸 (BTPPATCIPB) は、BTPPA の塩化物塩 (BTPPACl; Aldrich 製) と TClPB のカリウム塩 (東京化成製) のメタノール溶液を混合し、沈殿として得た。得られた粗結晶を純水で 5 回洗浄し、アセトニーエタノール (1 : 1) から再結晶した。油相の溶媒として用いた DCE は、HPLC 用の試薬 (和光純薬工業製) をそのまま用いた。水相の支持電解質として用いた  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , 及びその他の試薬は特級試薬をそのまま使用した。

結晶構造解析に供した  $\text{diOC}_2(3)$  と  $\text{TClPB}^-$  の塩は、

\* E-mail: osakai@kobe-u.ac.jp

<sup>1</sup> 神戸大学大学院理学研究科化学専攻: 657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1

<sup>2</sup> 金沢大学理工研究域物質化学系: 920-1192 石川県金沢市角間町



**Fig. 2** Schematic representation of the four-electrode electrochemical cell  
RE1 and RE2, reference electrodes; CE1 and CE2, counter electrodes

diOC<sub>2</sub>(3) のヨウ化物塩と TClPB のカリウム塩をジメチルスルホキシド (DMSO) に溶かして混合し、沈殿として得た。これを DMSO から再結晶し、針状の単結晶を得た。

## 2・2 電気化学セル

特に断らないかぎり、測定に用いた四電極式の電気化学セルは Fig. 2 の通りである。水相の支持電解質 (LiCl) は、適宜 NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> に代えた。2 本の参考電極 (RE1, RE2) には銀/塩化銀電極、2 本の対極 (CE1, CE2) には白金コイルを用いた。試験界面の面積は 0.55 cm<sup>2</sup> である。すべての測定は室温条件下 (25 ± 2 °C) で行った。本研究では、diOC<sub>2</sub>(3) (ヨウ化物塩) は水相側に添加した。これは、油相へ加えた際に界面の電気化学的安定性が低くなつたためと、PMF 測定において全内部条件で入射される励起光が透過する油相からの蛍光の寄与を小さくするためである。なお、水相に加えた +1 倍の diOC<sub>2</sub>(3) は疎水性が極めて高いため、対イオンの I<sup>-</sup>とともに自発的に油相側へ分配すると考えられる。

## 2・3 ボルタンメトリー測定

サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定では、四電極式のポテンショスタット (北斗電工製, HA1010mM1S) を用いて試験界面の電位を規制し、電位の掃引と電流の記録はコンピュータ制御により行った。また、ポテンショスタットに付属した正帰還回路を用いて油水界面の溶液抵抗を補償した。ポテンショスタットにより RE1 と RE2 間に印加した電圧  $E$  は、試験界面のガルバニ電位差 ( $\Delta\phi^w = \phi^w - \phi^o$ ) と  $E = \Delta\phi^w + \Delta E_{ref}$  の関係にある。ただし、 $\Delta E_{ref}$  は参考電極系によって決まる定数である。本測定では、Fig. 1 のセルの  $\Delta E_{ref}$  (= 0.390 V) を、テトラメチルアンモニウムイオン (TMA<sup>+</sup>) の可逆半波電位  $E_{1/2, TMA^+}^r$  (= 0.550 V ≈  $\Delta\phi^w_{TMA^+} + \Delta E_{ref}$ ) を基準にして見積もった。ただし、 $\Delta\phi^w_{TMA^+}$  は DCE | W 界面での TMA<sup>+</sup> の標準イオン移動電位 (0.160 V<sup>13)</sup>) である。

試験界面の電気二重層容量 ( $C_{dl}$ ) を見積もるため、交流ボルタンメトリー (ACV) 測定<sup>14)</sup> も行った。ACV 測定では上記の CV と同様の装置を用いたが、試験界面には直流電

位 (5 mV s<sup>-1</sup> で掃引) に加えて 3, 6, 9 Hz の交流電圧 (振幅 10 mV rms) を印加した。ポテンショスタットにより検出された電流信号より、二位相デジタルロックインアンプ (エヌエフ回路設計ブロック製, LI5640) を用いて試験界面のアドミッタンス ( $Y$ ) の実数成分 ( $Y'$ ) と虚数成分 ( $Y''$ ) をパソコンに記録した。 $Y''$  の値より、 $Y'' = A\omega C_{dl}$  (ただし  $A$  は界面の面積、 $\omega$  は角周波数) の関係<sup>14)</sup> を用いて  $C_{dl}$  を見積もった。

## 2・4 PMF 分光測定

PMF 測定では、先行研究<sup>8)</sup>と類似の装置を使用した。油相側から cw DPSS レーザー (Photop Suwtech 製, DPBL-9010F; 473 nm; 10 mW) を全反射条件 (入射角: 約 80°, 臨界角: 67.6°) で試験界面に入射した。試験界面に印加する電位には 0.2 ~ 5 Hz の交流変調 (振幅: 50 mV rms) をかけ、直流電位を 5 mV s<sup>-1</sup> で掃引した。そして、界面からの蛍光信号を光電子増倍管 (島津製作所製, AT100PM) とモノクロメーター (同 SPG120S) を用いて波長 510 nm で検出し、二位相デジタルロックインアンプ (LI5640) を用いて、PMF 応答 ( $\Delta F$ ) の実数成分 ( $\Delta F_{re}$ ) と虚数成分 ( $\Delta F_{img}$ ) を記録した。なお、PMF 応答の偏光角依存性は、偏光解消板と偏光子を通したレーザー光を試験界面に入射することにより測定した。

## 2・5 X 線結晶構造解析

単結晶試料の回折データの測定は、回転対陰極 X 線源 (MoK<sub>α</sub> 線, 0.71073 Å) と多層膜集光ミラーを搭載した Bruker AXS 製 APEX II Ultra を使用して室温で行った。結晶構造解は SHELXS-2014 を用いて直接法により求め、SHELXL-2014 を用いて完全行列最小 2 乗法により  $F^2$  に基づいて精密化して得た。水素原子位置は騎乗モデルにより計算で求めた。

## 3 結果と考察

### 3・1 CV 測定

Fig. 3 に水相の支持電解質として LiCl を用いたときのサイクリックボルタモグラムを示す。色素を添加しない支持

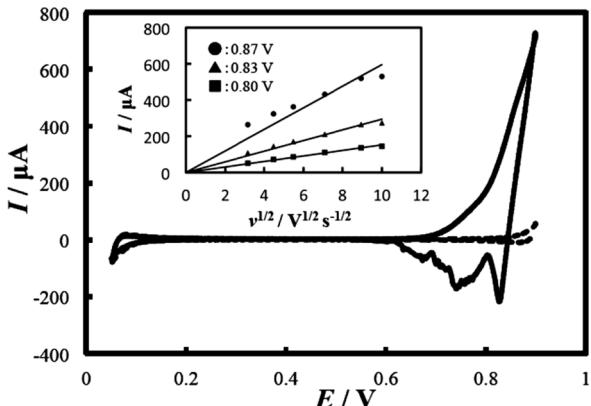


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the DCE | W interface with (solid line) and without (dashed line) the addition of  $30 \mu\text{M}$   $\text{diOC}_2(3)$  to the W phase

Scan rate,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . The inset shows the dependence of the positive currents at  $E = 0.80 \text{ V}$ ,  $0.83 \text{ V}$ , and  $0.87 \text{ V}$  (shoulder peak) on the square root of the scan rate ( $v$ ).

電解質のみの場合 (base) では、 $0.1 \text{ V}$  から  $0.9 \text{ V}$  の広い電位領域において顕著な電流は観察されなかった。しかし、水相に低濃度 ( $30 \mu\text{M}$ ) の  $\text{diOC}_2(3)$  を加えると、 $0.8 \text{ V}$  よりも正の電位領域にショルダー状のピークを持つ異常に大きな正電流波が現れた。そのピーク電流値 ( $I_{\text{pa}}$ ) は、 $+1$  倍のイオンの可逆移動の理論値 ( $2 \mu\text{A}$ ; 拡散係数を  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と仮定し、Randles-Sevcik 式から見積もった) の約 270 倍であった。また、 $I_{\text{pa}}$  は掃引速度  $v$  の平方根に比例し (Fig. 3 の内挿図)、この電流が色素以外のイオン種 (すなわち支持電解質イオン) の拡散に支配されていることが示された。そして、観察された電流値が正 (水相から油相への正電荷の移動を正とする) であることなどを考慮すると、この電流を与えるイオン種は水相側の支持電解質カチオンの  $\text{Li}^+$  であると推定された。

### 3・2 ACV 測定

Fig. 4 に ACV 測定によって見積もった試験界面の電気二重層容量 ( $C_{\text{dl}}$ ) の電位依存性を示す。ここでは、CV で異常に大きな電流が流れた正側の電位領域は省いてある。低電位側では、色素を加えた場合と base において  $C_{\text{dl}}$  の変化は見られなかったが、 $0.4 \text{ V}$  以上の高電位側では色素を加えたことによる  $C_{\text{dl}}$  の増大が見られた。これは、この電位領域においてカチオン性色素である  $\text{diOC}_2(3)$  が DCE | W 界面に吸着した可能性が考えられる。しかし、界面電位差 ( $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}} \phi$ ) が正、すなわち水相が油相に比べて正に帯電した界面にカチオンが吸着することはエネルギー的に起こりにくい。したがって、油相の支持電解質アニオン ( $\text{TCIPB}^-$ ) がカチオン性色素とともに界面に共吸着している可能性が示唆された。

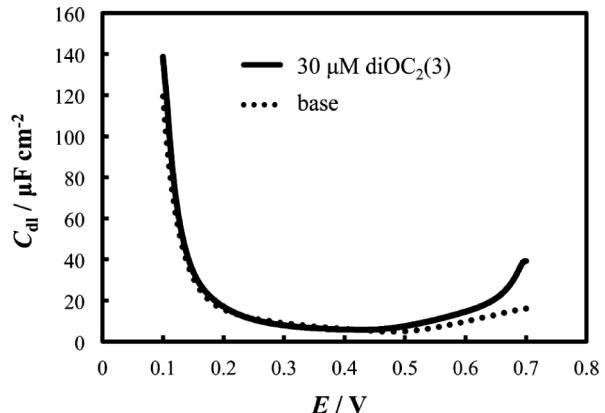


Fig. 4 Potential dependence of  $C_{\text{dl}}$  for the DCE | W interface with (solid line) and without (dotted line) the addition of  $30 \mu\text{M}$   $\text{diOC}_2(3)$  to the W phase

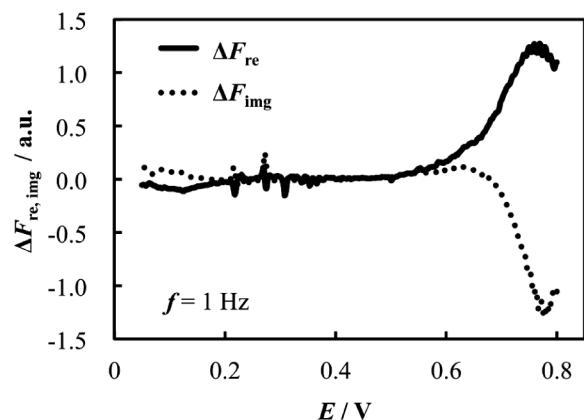


Fig. 5 Potential dependence of the PMF response for  $30 \mu\text{M}$   $\text{diOC}_2(3)$  in W  
 $f = 1 \text{ Hz}$ ; ac amplitude,  $50 \text{ mV}$ ; wavelength,  $510 \text{ nm}$ ;  $v$ ,  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3・3 PMF 測定

Fig. 5 に  $\text{diOC}_2(3)$  の PMF 応答の電位依存性を示す。CV において観察された異常に大きな正電流波の立ち上がりの電位に明瞭な PMF 応答が観察された。 $0.8 \text{ V}$  以上に電位を掃引すると、PMF 信号が非常に不安定になり、再現性のある測定ができなかったため、Fig. 5 には  $0.8 \text{ V}$  までの結果を示している。図に示すように、PMF 応答の実数成分 ( $\Delta F_{\text{re}}$ ) が正、虚数成分 ( $\Delta F_{\text{img}}$ ) が負の値を示した。この結果は、交流電位変調と PMF 信号との間に  $90^\circ$  以内の位相差があるものの、高電位側で蛍光が増大することを示唆している。この原因については明らかではないが、高電位領域において界面に形成された色素と  $\text{TCIPB}^-$  との共吸着層内では、色素同士または  $\text{TCIPB}^-$  のフェニル基との  $\pi-\pi$  相互作用によって色素は消光されており、 $\text{Li}^+$  の吸着層内へのインターラーションによって吸着層の局所的な構造の乱れが

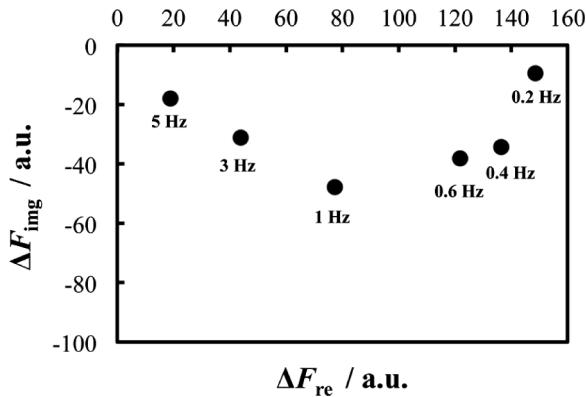


Fig. 6 Complex plane plot of  $\Delta F_{\text{img}}$  vs.  $\Delta F_{\text{re}}$  for 30  $\mu\text{M}$  diOC<sub>2</sub>(3) in W

Experimental conditions as in Fig. 5.

生じ、色素の消光が抑えられたと考えることもできるだろう。

Fig. 6 に示す  $\Delta F_{\text{re}}$  と  $\Delta F_{\text{img}}$  の複素平面プロットにおいては、第4象限に半円形に近いプロットが得られた。現段階では厳密な理論的解析は難しいが、先に報告された理論モデル<sup>6)15)</sup>によると、第4象限に現れる半円形のPMF応答は、水相側からのカチオンの吸着過程に対応する。本実験条件では、 $\text{Li}^+$ が水相側から界面へ吸着する過程に対応しているものと考えられる。なお、Fig. 5 に示したようにPMF応答が直流の電流応答よりも負の電位で観察されたことも、先の理論モデル<sup>6)</sup>に定性的には合致している。

さらに、 $\Delta F_{\text{re}}$  の励起ビームの直線偏光角 ( $\Psi$ ) 依存性を測定することによって、DCE | W 界面に吸着した diOC<sub>2</sub>(3) の分子配向について調べた。直線偏光を s 偏光 (入射面に垂直) から p 偏光 (入射面に平行) まで変化させたとき、p 偏光 ( $\Psi=0^\circ$ ) において  $\Delta F_{\text{re}}$  が最も大きく観測され、 $\Delta F_{\text{re}}$  の  $\Psi$  依存性が以下の式<sup>5)</sup>にしたがって変化することが分かった (Fig. 7)。

$$\Delta F_{\text{re}} = X \{ \sin^2 \theta \cos^2 (90^\circ - \Psi) + (\cos^2 \psi \sin^2 \theta + 2 \sin^2 \psi \cos^2 \theta) \sin^2 (90^\circ - \Psi) \} \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  は界面の法線に対する色素の励起双極子モーメント (色素分子の長軸方向に平行) の平均傾斜角、 $\psi$  は励起ビームの入射角、 $X$  は蛍光化学種の発光特性や励起光強度などに依存する比例定数である。この式を用いてカーブフィッティングを行った結果、 $\theta=40^\circ$  という値が得られた。

### 3・4 予想される反応メカニズム

実験結果から予想した反応メカニズムを Fig. 8 に示す。まず  $E$  が 0.4 V よりも小さいとき、つまり  $\Delta_O^W \phi$  が負の電位

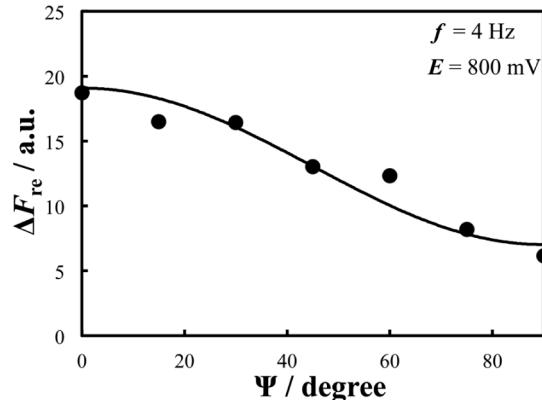


Fig. 7 Dependence of  $\Delta F_{\text{re}}$  for 30  $\mu\text{M}$  diOC<sub>2</sub>(3) in W on the angle of polarization of the excitation beam ( $\Psi$ )

The solid line was obtained by a least-squares curve fitting with Eq. (1).  $E$ , 0.8 V;  $f$ , 4 Hz; ac amplitude, 50 mV; wavelength, 510 nm;  $\theta$ , 40°;  $X$ , 17 ( $\theta$  and  $X$  are the fitting parameters).

領域では、疎水性の色素カチオン (diOC<sub>2</sub>(3)) と油相の支持電解質アニオン (TCIPB<sup>-</sup>) は油水界面には吸着せず、油相中に溶解して存在している。電位  $E$  を 0.4 V よりも高く ( $\Delta_O^W \phi > 0$  V) すると、ACV 測定によって示されたように diOC<sub>2</sub>(3) と TCIPB<sup>-</sup> が界面に共吸着する。さらに電位  $E$  を 0.6 V よりも高くすると、界面に形成された吸着層内に水相の支持電解質カチオン ( $\text{Li}^+$ ) がインテーカレーションされ、界面移動が促進されると考えられる。

界面でどのような構造の吸着層が形成されるのかについて検討するため、diOC<sub>2</sub>(3) と TCIPB<sup>-</sup> の塩の結晶構造解析を行った。その結果<sup>16)</sup>を Fig. 9 (左) に示す。隣接する二つの diOC<sub>2</sub>(3) は、ベンゼン環部により分子間相互作用 (Fig. 9 中に破線で示す) を成し、ベンゼン環面を平行に揃えて二量体を形成している。その二量体は傾きながら並列に配置され、二量体層を形成する。層中の二量体間のそれぞれの空間には二つの TCIPB<sup>-</sup> が挟まれて存在する。 $\text{Li}^+$  が水相側から界面へ吸着する際には、 $\text{Li}^+$  はこの TCIPB<sup>-</sup> の近くにインテーカレーションされるものと考えられる。また、二量体が並列に配置されている結晶面 ( $bc$  面) の法線に対する二量体の配向角 (約 30°) は、PMF 測定の偏光角依存性から得られた diOC<sub>2</sub>(3) の界面の法線に対する配向角度 40° と比較的似ており、界面でも結晶と類似した配置で diOC<sub>2</sub>(3) と TCIPB<sup>-</sup> が共吸着すると予想された。

その共吸着のモデル図を Fig. 9 (右) に示す。このモデル図では、共吸着が起こる油水界面の電位領域 ( $\Delta_O^W \phi > 0$  V) を考慮して、吸着層の水相に接する部分には負電荷を持つ TCIPB<sup>-</sup> が並ぶものとして描かれている。また、diOC<sub>2</sub>(3) の二量体層は 1 層分だけが描かれているが、実際には多層になって吸着していると考えられ、 $\text{Li}^+$  の移動量

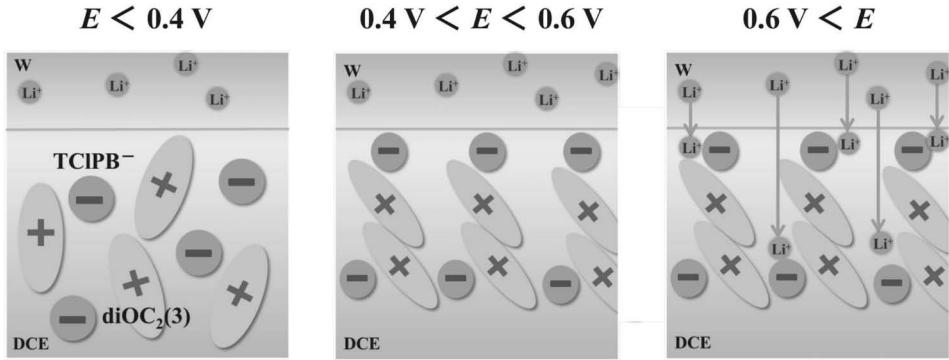


Fig. 8 Proposed mechanism for the facilitated transfer of a cation (here,  $\text{Li}^+$ ) from W to the co-adsorption layer of  $\text{diOC}_2(3)$  and  $\text{TCIPB}^-$  being formed at the  $\text{DCE} \mid \text{W}$  interface. For further details, see the text.

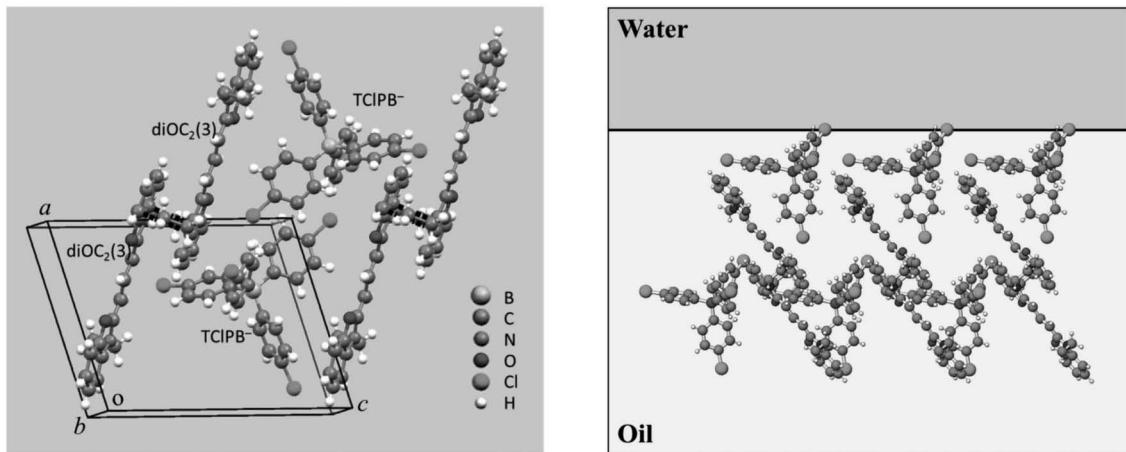


Fig. 9 Crystal structure (left) of the salt of  $\text{diOC}_2(3)$  and  $\text{TCIPB}^-$  and a possible structure (right) of their co-adsorption layer formed at the  $\text{O} \mid \text{W}$  interface

からその層数は以下のように評価できる。CV測定で得られた正電流波の電気量から界面の吸着層に移動した  $\text{Li}^+$  のおよその個数を求めるとき、界面  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $1.4 \times 10^{15}$  個となった。もし  $\text{diOC}_2(3)$  と  $\text{TCIPB}^-$  が固体と同様の密度で界面に吸着した場合、 $\text{diOC}_2(3)$  と  $\text{TCIPB}^-$  が二つずつで作る集合体が界面を占める面積は、結晶構造解析の結果から  $150 \text{ \AA}^2$  ( $= 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ ) となる。これは、界面  $1 \text{ cm}^2$  当たりにこの集合体が  $6.7 \times 10^{13}$  個存在することを意味する。したがって、この集合体 1 個に二つずつの  $\text{Li}^+$  が挿入されると仮定して計算すると、 $\text{diOC}_2(3)$  の二量体層が約 10 層吸着することが示唆される。ただし、集合体 1 個当たり 2 個以上の  $\text{Li}^+$  が挿入されれば、もっと薄い吸着層になるであろう。

### 3・5 他のカチオン種の検討

支持電解質カチオンを  $\text{Li}^+$  以外のカチオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{TMA}^+$ ) に代えて Fig. 3 と同様の CV測定

を行った。 $\text{Li}^+$  と同様に結晶イオン半径が比較的小さい  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  は、 $\text{diOC}_2(3)$  によると思われる促進移動の大きな電流を与えた  $|\text{Ca}^{2+}|$  の例を Fig. 10 (上) に示す。しかし、比較的大きなイオンサイズが大きい  $\text{Cs}^+$  や  $\text{TMA}^+$  は、 $\text{diOC}_2(3)$  による顕著な促進移動の効果は見られなかった  $|\text{Cs}^+|$  の例、Fig. 10 (下)。このように、色素と支持電解質アニオンの共吸着層へのカチオンのインターラーションには明瞭なカチオンのサイズ効果が見いだされた。

Table 1 に、色素が存在しない時の各カチオン ( $i$ ) の単純移動の標準電位<sup>17)</sup> ( $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}} \phi_i^{\circ}$ ) と、色素が存在した時に現れる促進イオン移動のピーク電位 ( $E_{\text{pa}}$ )、及びその差をまとめて示した。 $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}} \phi_i^{\circ}$  と  $E_{\text{pa}}$  の差は  $\text{diOC}_2(3)$  によるカチオンの促進移動の効果の程度を表わしているが、Table 1 の解析結果が示すように、 $\text{Li}^+$  を含むアルカリ金属よりもアルカリ土類金属 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) の方がより大きな促進効果があることが分かった。現在、アルカリ土類金属イオンについての詳しい検討を進めている。

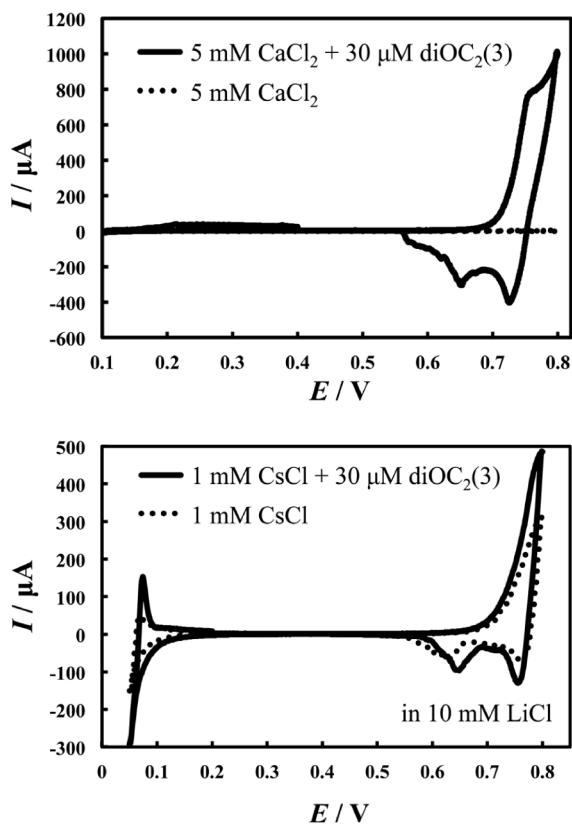


Fig. 10 Cyclic voltammograms obtained for 5 mM  $\text{CaCl}_2$  in W (upper) and 1 mM  $\text{CsCl} + 10 \text{ mM LiCl}$  in W (lower) with and without the addition of 30  $\mu\text{M}$   $\text{diOC}_2(3)$  to the W phase

Scan rate, 100 mV s<sup>-1</sup>.

Table 1 にはピーク電流値 ( $I_{\text{pa}}$ ) も示したが、一価のアルカリ金属カチオンと二価のアルカリ土類金属カチオンとの間に大きな差は見られなかった。水相に添加した前者のカチオンの濃度 (10 mM) が後者の濃度 (5 mM) の二倍だったことを考慮すると、得られた電流値にはカチオンの価数が反映されていることが示された。

#### 4 結 言

$\text{diOC}_2(3)$  は  $\text{TCIPB}^-$ とともに DCE | W 界面に (おそらく多層に) 共吸着する。この吸着層内において  $\text{diOC}_2(3)$  は二量体を形成し、二つの  $\text{TCIPB}^-$  と交互に配置していると推察される。この構造内にイオンサイズの小さいアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンがインターカレーションすることにより、水相から界面層への移動が容易に起こるものと考えられる。これによってイオン移動による異常に大きな電流や、界面電位に依存する  $\text{diOC}_2(3)$  色素の蛍光応答が観測される。この現象はアルカリ金属イオンよりもアルカリ土類金属イオン ( $\text{Mg}^{2+}$  及び  $\text{Ca}^{2+}$ ) において顕著であり、 $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ca}^{2+}$  のボルタンメトリーや蛍光測定による定量 (たとえば、水の硬度の分析) への応用が期待される。

Table 1 Anodic peak potentials ( $E_{\text{pa}}$ ) and peak current ( $I_{\text{pa}}$ ) for the facilitated transfer of cations by  $\text{diOC}_2(3)$  (added at 30  $\mu\text{M}$  to W) and standard potentials ( $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_i^\circ$ ) for their simple transfer at the DCE | W interface

Cation	$E_{\text{pa}}^{\text{a})}$ /V	$\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_i^\circ$ <sup>b)</sup> /V	$(\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_i^\circ - E_{\text{pa}})/V$	$I_{\text{pa}}^{\text{c})}/\mu\text{A}$
$\text{Li}^+$	0.446	0.620	0.174	480
$\text{Na}^+$	0.471	0.606	0.135	700
$\text{K}^+$	0.434	0.542	0.108	550
$\text{Mg}^{2+}$	0.350	0.644	0.294	550
$\text{Ca}^{2+}$	0.359	0.634	0.275	780

a) Shown at the  $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi$  scale, i.e., being corrected for the reference-electrode potential,  $\Delta E_{\text{ref}}$  (= 0.390 V); b) From ref. 17; c) Measured at the shoulder of the anodic wave. Note that the bulk concentration was 10 mM for  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$  and 5 mM for  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ .

(2015年9月、日本分析化学会  
第64年会において一部発表)

#### 文 献

- 1) A. G. Volkov (Ed.): "Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications", Surfactant Science Series, Vol. 95, (2001), (Marcel Dekker, New York).
- 2) A. Waggoner: *J. Membr. Biol.*, **27**, 317 (1979).
- 3) J. Plášek, K. Sigler: *J. Photochem. Photobiol. B*, **33**, 101 (1996).
- 4) L. M. Loew: *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1405 (1996).
- 5) H. Nagatani, R. A. Iglesias, D. J. Fermín, P.-F. Brevet, H. H. Girault: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6869 (2000).
- 6) H. Nagatani, D. J. Fermín, H. H. Girault: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9463 (2001).
- 7) H. Nagatani, T. Sagara: *Anal. Sci.*, **23**, 1041 (2007).
- 8) T. Osakai, H. Yamada, H. Nagatani, T. Sagara: *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9480 (2007).
- 9) T. Osakai, J. Sawada, H. Nagatani: *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 1055 (2009).
- 10) T. Osakai, T. Yoshimura, D. Kaneko, H. Nagatani, S.-H. Son, Y. Yamagishi, K. Yamada: *Anal. Bioanal. Chem.*, **404**, 785 (2012).
- 11) T. Yoshimura, H. Nagatani, T. Osakai: *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 3407 (2014).
- 12) P. C. Laris, D. P. Bahr, R. R. Chaffee: *Biochim. Biophys. Acta*, **376**, 415 (1975).
- 13) A. Sabela, V. Marecek, Z. Samec, R. Fuoco: *Electrochim. Acta*, **37**, 231 (1992).
- 14) T. Osakai, T. Kakutani, M. Senda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 370 (1984).
- 15) H. Nagatani: *Rev. Polarogr.*, **54**, 123 (2008).
- 16) The crystallographic data is deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre with CCDC No. 1430417. This data can be obtained free of charge at <[http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)>.
- 17) M. Zhou, S. Gan, L. Zhong, X. Dong, J. Ulstrup, D. Han, L. Niu: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3659 (2012).

## Facilitated Transfer of Alkali and Alkaline Earth-metal Ions to the Oil | Water Interface Where the Fluorescent Dye diOC<sub>2</sub>(3) is Adsorbed

Mika MORIGUCHI<sup>1</sup>, Hirohisa NAGATANI<sup>2</sup>, Kazuo EDA<sup>1</sup> and Toshiyuki OSAKAI<sup>\*1</sup>

\* E-mail : osakai@kobe-u.ac.jp

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University, 1-1, Rokkodai, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657-8501

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

(Received October 24, 2015; Accepted December 19, 2015)

At the 1,2-dichloroethane (DCE) | water (W) interface upon the addition of a monocationic membrane-potential-sensitive dye, 3,3'-diethyloxacarbocyanine {diOC<sub>2</sub>(3)}, an extraordinarily large voltammetric wave, was observed. This was probably due to a facilitated transfer of the supporting-electrolyte cation in W (*i.e.*, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>). In order to explain the mechanism, we also carried out a determination of the double-layer capacity of the interface by *ac* voltammetry and potential-modulated fluorescence (PMF) spectroscopy measurements. The results have suggested that monocationic diOC<sub>2</sub>(3) and the supporting-electrolyte anion in DCE {tetrakis(4-chlorophenyl)borate} are co-adsorbed (probably in multilayers) at the DCE | W interface and, into the adsorption layer, the above cations of small sizes are intercalated, and thus transferred more easily. This facilitation effect is more significant for alkali-earth metal ions than for the alkali metal ions. A possible application has been suggested concerning the voltammetric or fluorescence determination of Mg<sup>2+</sup> and/or Ca<sup>2+</sup> (*e.g.*, water hardness analysis).

**Keywords:** membrane-potential-sensitive dye; liquid | liquid interface; potential-modulated fluorescence spectroscopy; facilitated transfer.