

報 文

共鳴第二高調波発生法による界面活性クラウンエーテル含有
液膜/試料水溶液界面のイオン選択的電荷分離の観測

遠田 浩司*, 梅澤 喜夫®*

Ion-selective charge separation at the interfaces between surface-active
crown ether-incorporated liquid membranes and aqueous sample
solutions as studied by resonant optical second-harmonic generation

Koji TOHDA and Yoshio UMEZAWA*

*Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received 17 July 1998, Accepted 14 September 1998)

Resonant optical second-harmonic generation (resonant optical SHG) at the interfaces between aqueous sample solutions and liquid membranes, based on ionophores with different surface activities was measured in order to investigate the influence of the surface activity of ionophores on ion-selective charge separation. As ionophores with different surface activities, but bearing the same crown ether moiety as a binding site for the Na^+ ion, 4'-(*p*-octadecylbenzoateazo)phenoxyethyl-15-crown-5 (**1**) and 4'-(*p*-methylbenzoateazo)phenoxyethyl-15-crown-5 (**2**) were synthesized. The dependence of the SHG intensities on the polarization angle of the incident laser light showed that the average molecular orientations of ionophores **1** and **2** at the liquid/liquid interface were nearly equal to each other. When the concentration of Na^+ ion in the aqueous sample solutions increased, increases in the SHG intensities were observed for both membranes based on ionophores **1** and **2**. However, the SHG intensities based on ionophore **1** were stronger, suggesting that the surface activity of ionophore **1** is higher than that of ionophore **2**. The change in the phase boundary potentials of the ionophore **1**-based membrane in contact with the aqueous Na^+ ion solutions was found to be larger than that of ionophore **2**. An improvement in the potentiometric detection limit for Na^+ ion was also shown for membranes based on surface-active ionophore **1**. These results demonstrate that the extent of charge separation at the liquid/liquid interface, as observed by resonant SHG from primary ion complexes, is increased by using surface-active ionophores.

Keywords : molecular orientation; phase boundary potential; surface activity; detection limit; resonant optical second harmonic generation (resonant optical SHG); SHG active complex cation; liquid/liquid interface; potentiometry.

1 緒 言

* 東京大学大学院理学系研究科化学専攻: 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

電荷を帯びない中性のイオノホアに基づく液膜型イオ

ン選択性電極の電位応答は、基本的にはイオン選択性液膜/試料水溶液界面で生成した高脂溶性のイオノホア-目的陽イオン錯体が、界面水溶液側に親水性の対陰イオンを残したまま界面膜側に移動する、いわゆる陽イオンのパームセレクトイビティーによって生じるイオン選択的な液/液界面電荷分離現象に立脚している。著者らはこれまで、イオン選択性液膜界面におけるイオン選択的電荷分離を、減衰全反射赤外分光法 (ATR-IR)¹⁾及びレーザー光第二高調波発生法 (SHG)^{2)~4)}を用いることにより、分子レベルで観測を行ってきた。

陽イオンと錯体を形成するとその赤外吸収スペクトルが変化する中性イオノホアと赤外活性な対陰イオンを用い、液膜を試料溶液に浸した後の膜界面の ATR-IR スペクトルを測定すると、親水性の対陰イオンを用いた場合、約 1 μm の膜界面深さにおいてイオノホア-目的陽イオン錯体が存在するが、対陰イオンは見られない。この結果より μm オーダーの深さの膜界面で陽イオン錯体の選択的輸送が達成されていることを示した¹⁾。

更に、液/液界面の配向分子からのみ発生し、従って ATR-IR 法よりも更に浅い界面近傍の領域が見える SHG 法を用いて、イオノホア含有液膜/試料溶液界面の観測を行った。試料溶液中の目的イオンの濃度の増加に従って SHG 強度が増加することより、生成したイオノホア-目的イオン錯体が界面液膜側で配向し、SHG 活性化学種になっており、この SHG 活性な錯体の数が目的イオン濃度の増加に伴って増えることが分かった。又、膜電位応答と SHG 応答の相関から、膜電位は主に液膜界面の配向した SHG 活性なイオノホア-目的イオン錯体によって支配されていることを明らかにした^{2)~4)}。

一方、溶媒抽出の化学において、液/液界面は界面活性化合物が吸着しうる一つの独立した相として機能し、キレート界面吸着と呼ぶべき現象が見いだされている⁵⁾。例えば、有機溶媒バルク中に金属イオンをほとんど抽出できない界面活性キレート化合物であっても、界面においてはそれが飽和するほど多量のキレート錯体が生成し、吸着することが見いだされている⁵⁾。この溶媒抽出におけるキレート界面吸着層は、上述の SHG 観測により見いだされたイオン選択性液膜界面における配向したイオノホア-目的イオン錯体層に対応するものと考えられる。

そこで著者らは、溶媒抽出において界面活性キレートを用いると液/液界面キレート錯体の生成量が増大すると同様に、イオン選択性液膜用イオノホアを界面活性にすれば、界面で生成するイオノホア-目的イオン錯体の量も増大し、イオン選択性液膜の検出下限の向上や電

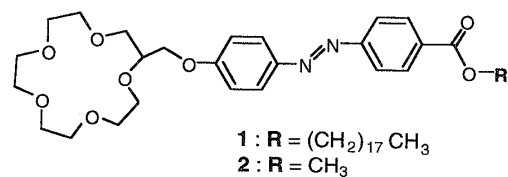


Fig. 1 Chemical structures of ionophores 1 and 2 used in this study

位応答勾配の増大が期待できるのではないかと考えた。

本報では、イオノホアの界面活性能が液/液界面イオン選択的電荷分離に及ぼす影響を調べることを目的とし、界面活性能の異なるイオノホアに基づく液膜の目的イオンに対する電位応答挙動を調べるとともに、その液膜/試料水溶液界面を共鳴 SHG 法を用いて観察し、イオノホアの分子配向及び界面で配向しているイオノホアの濃度を調べた。界面活性能の異なるイオノホアとして、目的イオンとの結合部位は同じ(従って目的イオンに対する錯体安定度定数も同じであると期待できる)で同じ SHG 活性部位を有し、側鎖の長さのみが異なる 4-(*p*-オクタデシルベンゾエートアゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 (1) と 4-(*p*-メチルベンゾエートアゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 (2) を合成して用いた (Fig. 1)。

2 実 験

2.1 試 薬

4-(*p*-オクタデシルベンゾエートアゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 (1): ヒドロキシメチル-15-クラウン-5 をピリジン溶媒中で *p*-トルエンスルホンクロリドを用いてトシル化し、これと 4-(*p*-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸及び NaH をテトラヒドロフラン溶媒中に加え 12 時間加熱還流した。得られた 4-(*p*-安息香酸アゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 と 1-オクタデシルブロミド及び 1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン (DBU) を無水ベンゼンに溶解させ 24 時間室温でかくはんした。反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン/酢酸エチル = 5/1) で精製しイオノホア 1 を得た。収率 20%。

4-(*p*-メチルベンゾエートアゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 (2): 4-(*p*-安息香酸アゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 と臭化メチル及び DBU を無水ベンゼンに溶解させ 24 時間室温でかくはんした。反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン/酢酸エチル = 3/1) で精製しイオノホア 2 を得

た. 収率 35%.

テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ナトリウム (TFPBNa) は同仁化学研究所製, テトラブチルアンモニウムテトラフェニルホウ酸 (TBA-TPB) 及び塩化テトラブチルアンモニウム (TBACl) は東京化成製のものを用いた. 有機相の溶媒としてアルミナカラムを通した後, 純水で飽和させた 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCE) を用いた. 上記以外の試薬はすべて市販の特級品を用いた.

2・2 共鳴 SHG 測定装置

共鳴 SHG 測定の光源として, Nd:YAG パルスレーザー励起 (ポンプ光波長 532 nm) 色素レーザー (スペクトラフィジック製, Quanta-Ray Model DCR 2A10/PDL1) を用いた. 入射レーザー光の波長は 720 nm, パルス幅は 10 ns, 繰り返し発振数は 10 Hz, パルス出力は $100 \mu\text{J cm}^{-2}$ である. テレスコープを通してビーム径を約 2 mm (直径) にした s-偏光レーザー光を偏光回転子 (フレネルロム波長板) を通した後, 石英製試料セル中の 1,2-DCE/水溶液界面に約 70 度の入射角で水溶液側から入射した. 液/液界面で反射したレーザー光は偏光子 (グランレーザープリズム), 水晶偏光消光板を通し, 石英分散プリズムを用いて入射レーザー光と SH 光を分離した後, SH 光をモノクロメーター (日本分光製, CT-10) に導入し, 360 nm の波長の光のみを光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R-2256-2) で検出した. 又, 参照シグナルとして, 入射レーザー光強度を光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R-1547) でモニターした. SH 光及び参照シグナルはそれぞれボックスカー積分器 (スタンフォードリサーチ製, Model SR-250) で積分した. SH シグナル強度は入射光強度の二乗に比例するので, 入射レーザー光強度の変動を補償するために, SH シグナル強度と参照シグナル強度の二乗の比をとることにより規格化した. 共鳴 SHG 測定の概略図を Fig. 2 に示す.

2・3 界面電位測定

試料水溶液/イオノホア含有有機溶媒界面の電位差は, 以下に示す電気化学セルを構成して測定した.

Ag | AgCl | 3 M KCl : 0.1 M CH_3COOLi : Sample solution | 5 mM Ionophore, 1 mM TFPB, 1 mM TBATPB in 1,2-DCE : 1 mM TBATPB : 10 mM TBACl in water | AgCl | Ag

この電気化学セル構成では, 有機溶媒相の一つの界面

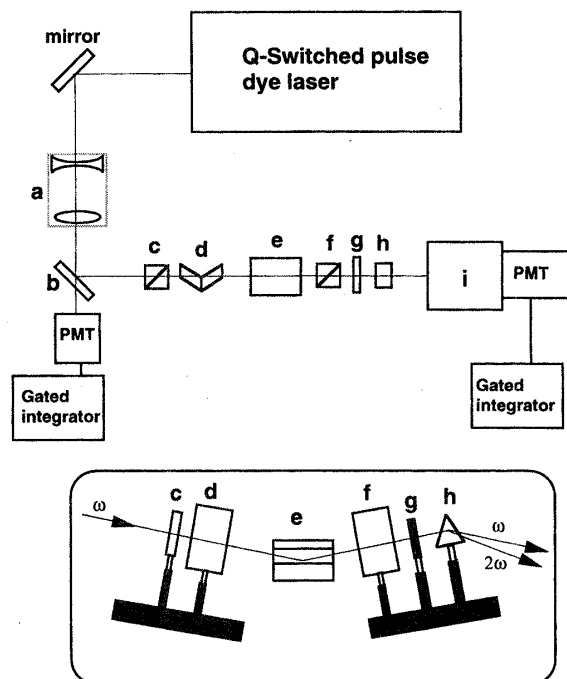


Fig. 2 Schematic diagram of the present SHG measuring system

a: telescope; b: half mirror; c: polarizer; d: $\lambda/2$ Fresnel rhomb retarder; e: sample cell; f: glan laser prism; g: quartz depolarizer; h: dispersion prism; i: monochrometer

の電位が TBA^+ イオンの分配によって一定に決まるので, 試料水溶液/イオノホア含有有機溶媒界面のみの電位差を評価できる.

3 結果及び考察

3・1 液/液界面からの共鳴 SHG の発生

液/液界面で配向した分子に強いレーザー光を入射すると, 入射レーザー光の半分の波長の SHG が発生する. 又, その SHG 強度の平方根は SHG 活性分子の界面濃度 N , 配向 $\langle T \rangle$ 及びその二次非線形分極率 $\alpha^{(2)}$ に比例することが知られている⁶⁾.

$$\sqrt{I(2\omega)} \propto N \langle T \rangle \alpha^{(2)} I(\omega) \quad (1)$$

ここで, $I(\omega)$, $I(2\omega)$ は各々入射レーザー光強度及び SH 光強度である.

液/液界面からの SHG 強度を測定し, 界面配向分子の数及びその配向に関する情報を得るためには, 配向分子の二次非線形分極率 $\alpha^{(2)}$ が大きいことが望ましい. なぜなら $\alpha^{(2)}$ が大きければ入射レーザー光強度が小さ

くても大きな強度の SHG が得られ、入射レーザー光による液/液界面の乱れを最小限に抑えることができるからである。 $\alpha^{(2)}$ を大きくするためには界面配向分子が大きな共役系を有しており、なおかつその共役系が大きく分極していることが望まれる。本研究で用いたイオノホア 1 及び 2 は、大きな共役系であるアゾベンゼン骨格を有しており、又アゾベンゼン骨格の両端に電子吸引基であるエステル部位と電子供与基であるエーテル部位を有しているため分子内分極が大きく、従って二次非線形分極率 $\alpha^{(2)}$ が大きい。Corn らは、イオノホア 1 と同様のアゾベンゼン骨格を有する 4-(4'-ドデシロキシアゾベンゼン) 安息香酸 (OBA) が吸着した液/液界面の SHG 測定を行い、OBA が大きな二次非線形分極率 $\alpha^{(2)}$ を有していることを報告している⁷⁾。

液/液界面で配向した SHG 活性分子が界面で発生した SH 光を吸収すると共鳴 SHG が起こり、発生する SH 光強度が増大することが知られている⁶⁾。本研究で使ったイオノホア 1 及び 2 の 1,2-DCE 中での吸収極大波長は各々 361 と 359 nm であり、そのモル吸光係数は 3.10×10^4 及び $3.15 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ である。従って入射レーザー光の波長を 720 nm とすれば最大の効率で共鳴 SHG を観測できるものと期待される。又、イオノホア 1 と 2 の吸収スペクトルがほぼ等しいことから、二次非線形分極率 $\alpha^{(2)}$ も両者でほぼ等しいものと考えられ、従って界面活性が異なるイオノホア 1 と 2 の液/液界面での濃度及び配向の違いを共鳴 SHG 強度に基づいて議論することが可能となる (式(1) 参照)。

Fig. 3 に、イオノホア 1 を 5.0 mM、TFPB を 1.0 mM、TBATPB を 1.0 mM 含む 1,2-DCE 溶液と 10 mM の NaCl を含む水溶液界面から発生した共鳴 SHG 強度の入射レーザー光 (720 nm) 強度依存性を示す。ここで Fig. 3 の横軸は Fig. 2 に示す SHG 測定装置の参照シグナル強度を入射光強度としてプロットしている。測定系の中にイオノホア 1 以外に 360 nm の光を強く吸収する分子が存在しないこと、入射レーザー光の強度と観測された 360 nm の波長の光強度の平方根が直線関係となることから、観測された 360 nm の波長の光は液/液界面で配向し SHG 活性となったイオノホア 1 由来の共鳴 SHG シグナルであると考えられる。

3.2 液/液界面におけるイオノホアの配向

共鳴 SHG 強度の入射レーザー光偏光依存性を測定することによって、試料水溶液/1,2-DCE 界面でのイオノホア 1 及び 2 の分子配向を調べた。s- 及び p-偏光共鳴 SHG 強度 $\{I_s(2\omega), I_p(2\omega)\}$ は、入射レーザー光偏光角

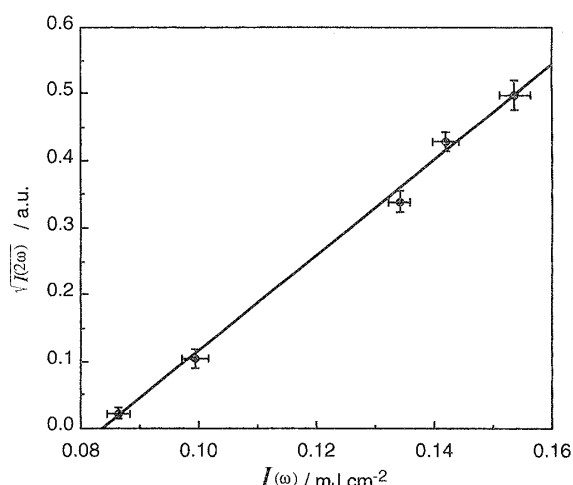


Fig. 3 Dependence of the square root of the SHG intensity on the power of the irradiated fundamental light, as obtained with a 1,2-DCE membrane containing $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ of ionophore 1

The adjacent aqueous solution was $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ NaCl

度の関数として式(2)及び(3)で表される^{7)~9)}。

$$I_s(2\omega) \propto |a_1 \chi_{xxz} \sin 2\gamma|^2 I(\omega)^2 \quad (2)$$

$$I_p(2\omega) \propto \left[(a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} + a_4 \chi_{zzz}) \cos^2 \gamma + a_5 \chi_{zxx} \sin^2 \gamma \right]^2 I(\omega)^2 \quad (3)$$

ここで γ は入射レーザー光の偏光角度 ($\gamma = 0^\circ$: p-偏光, $\gamma = 90^\circ$: s-偏光), χ_{ijk} は二次非線形電気感受率テンソルの ijk 成分, a_i は水溶液, 1,2-DCE 及びその界面の SHG 活性層の屈折率と誘電率で定義される定数である。

Fig. 4 にイオノホア 1 を 5.0 mM 含む 1,2-DCE 溶液/10 mM NaCl 水溶液界面における共鳴 SHG 強度の入射レーザー光偏光角度依存性を示す。s-偏光 SHG は入射光偏光角度が 0° の場合ほとんど生じないが、入射光偏光角度が増加するに従ってその強度が増加し入射光偏光角度が 45° 付近で最大となることが分かる。又、p-偏光 SHG 強度は入射光偏光角度が増加するのに従い緩やかに減少している。得られた SHG 強度の入射光偏光角度依存性を式(2)及び(3)に基づいて解析した結果、二次非線形電気感受率テンソル成分の比 $\chi_{zzz} : \chi_{xxz} : \chi_{zxx}$ が $5.2 : 1.0 : 1.0$ であることが分かった。この電気感受率テンソル成分と界面分子の配向角度 θ の関係は式(4)で表現され⁷⁾¹⁰⁾,

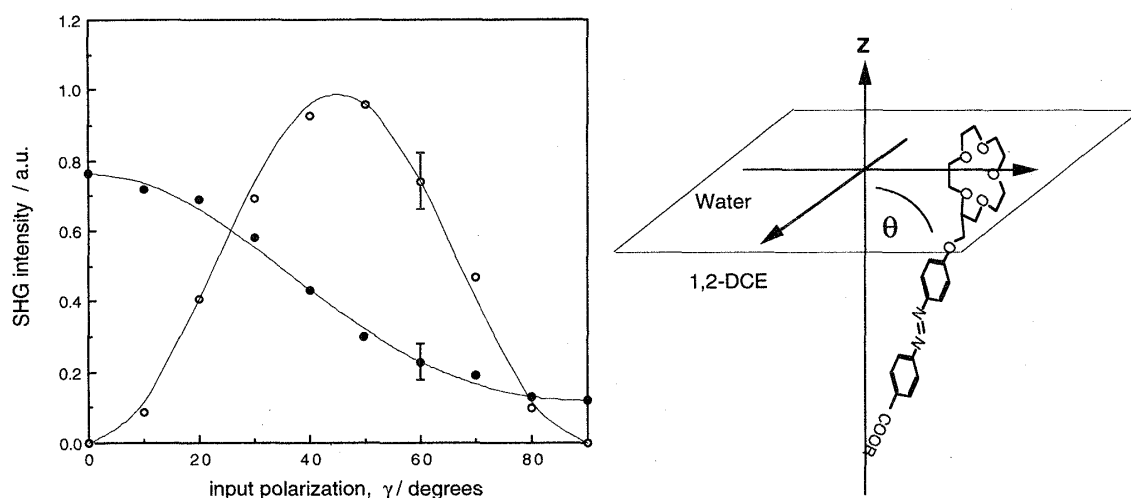


Fig. 4 Polarization dependence of the resonant molecular SHG response from a monolayer of ionophore 1 at the water/1,2-DCE interface

The concentration of ionophore 1 in the 1,2-DCE is 5.0×10^{-3} M. The adjacent aqueous solution was 1.0×10^{-2} M NaCl. The s-polarized (○) and p-polarized (●) SHG from the monolayer are plotted as a function of input polarization, where 0° corresponds to p-polarized and 90° to s-polarized fundamental light. The solid lines are the theoretical fits used to determine values for the surface non-linear susceptibility tensor elements χ_{xxx} , χ_{xxz} and χ_{zzz} .

$$\theta = \arccos \sqrt{\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{zzz} + 2\chi_{xxz}}} \quad (4)$$

水溶液/1,2-DCE 界面でイオノホア 1 のアゾベンゼン部位は約 24° の傾きで配向していることが分かった。又、同様の手法で 5.0 mM のイオノホア 2 を含む 1,2-DCE 溶液/10 mM NaCl 水溶液界面におけるイオノホア 2 の分子配向を測定した結果、イオノホア 2 の配向角度は約 25° であり、イオノホア 1 の配向角度とほぼ等しいことが分かった。

1,2-DCE 液膜/試料水溶液界面におけるイオノホア 1 及び 2 の分子配向の試料水溶液中 Na^+ イオン濃度依存性を調べた (Fig. 5)。その結果、イオノホア 1 と 2 の分子配向は互いにほぼ等しく、又いずれのイオノホアの場合も試料水溶液中 Na^+ イオン濃度を変化させてもその分子配向はほとんど変わらないことが分かった。この結果及びイオノホア 1 及び 2 の二次非線形分極率がほぼ等しいと考えられることから (3.1 章)、イオノホア 1 及び 2 を含む 1,2-DCE/水溶液界面から発生した共鳴 SHG の強度の平方根は、試料水溶液中の Na^+ イオン濃度に変化しても、界面で配向したイオノホア分子 (及びその Na^+ イオン錯体) の数 (濃度) に比例すると考えられる [式(1) 参照]。

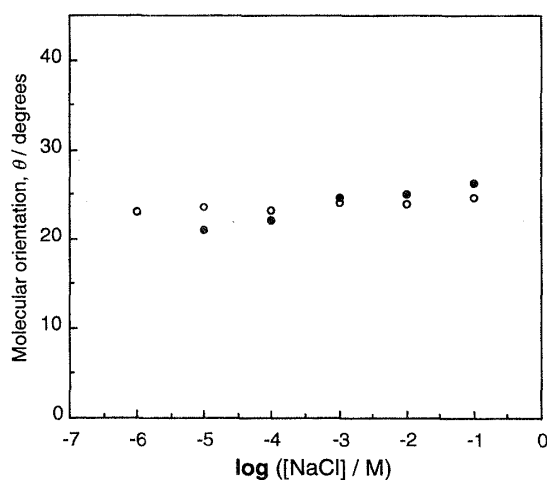


Fig. 5 Dependence of the molecular orientation on Na^+ ion concentrations with a 1,2-DCE membrane based on ionophore 1 (○, ionophore concentration, 5.0×10^{-3} M) or with a 1,2-DCE membrane based on ionophore 2 (●, ionophore concentration, 5.0×10^{-3} M)

3.3 目的イオンに対する SHG 応答と膜電位応答の相関

イオノホア 1 及び 2 に基づく 1,2-DCE 液膜の Na^+ イオンに対する共鳴 SHG 応答を Fig. 6 に示す。イオノホ

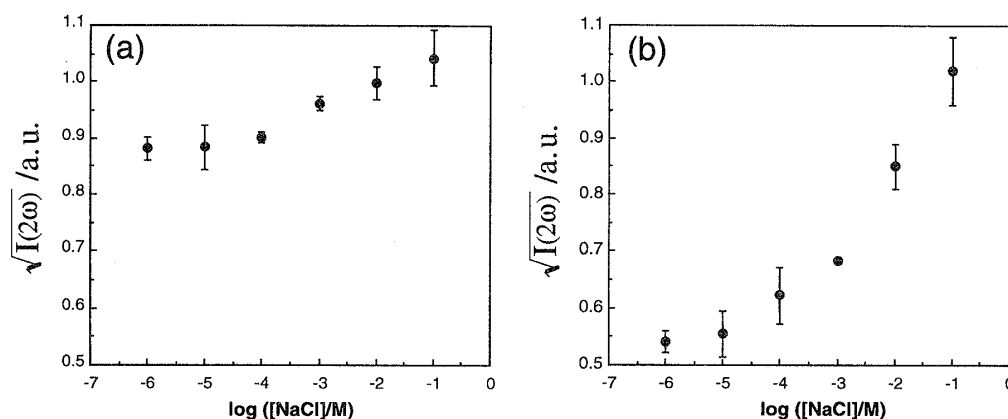


Fig. 6 Dependence of the square root of the SHG intensity on Na^+ ion concentrations with a 1,2-DCE membrane based on ionophore 1 (a, ionophore concentration, 5.0×10^{-3} M) and with a 1,2-DCE membrane based on ionophore 2 (b, ionophore concentration, 5.0×10^{-3} M)

ア 2 に基づく液膜の共鳴 SHG 強度は、試料溶液中の Na^+ イオン濃度が増加するに従って増大していることが分かる [Fig. 6(b)]。この結果は、界面で生成したイオノホア 2- Na^+ イオン錯体が配向し SHG 活性化学種となっており、試料溶液中の Na^+ イオン濃度が増えるに伴って、その SHG 活性 Na^+ イオン錯体の界面濃度が増加していることを示している。これに対しイオノホア 1 に基づく液膜からの SHG 強度は、 Na^+ イオン濃度が 10^{-2} M 以下の場合、イオノホア 2 に基づくものよりも強く、その SHG 強度は Na^+ イオン濃度が 10^{-4} M まではほとんど一定であるが、それ以上 Na^+ イオン濃度が増加すると SHG 強度もわずかに増加した [Fig. 6(a)]。 Na^+ イオン濃度が 10^{-1} M の場合イオノホア 1 と 2 で SHG 強度の大きな差が見られないのは、SHG 活性イオノホア- Na^+ イオン錯体の界面での飽和が起こっているためと考えられる²⁾。試料水溶液中の Na^+ イオン濃度が低い領域で SHG 強度の Na^+ イオン濃度依存性がほとんど見られないという結果は、イオノホア 1 の高い界面活性に由来しているものと考えられる。すなわち Na^+ イオン濃度が低い場合でもイオノホア 1 自身の高い界面活性のため、界面では多くの錯形成していないイオノホア 1 が配向し SHG 活性となっており、その濃度が生成した SHG 活性なイオノホア 1- Na^+ イオン錯体の濃度よりも高いため、SHG 強度の Na^+ イオン濃度依存性がほとんど見られなかったものと考えられる。又、イオノホア 1 に基づく液膜の SHG 強度がイオノホア 2 に基づくものより強いという結果は、イオノホア 1 及びその Na^+ イオン錯体の界面濃度がイオノホア 2- Na^+ イオン錯体濃度に比べてより高いことを実験的に示してい

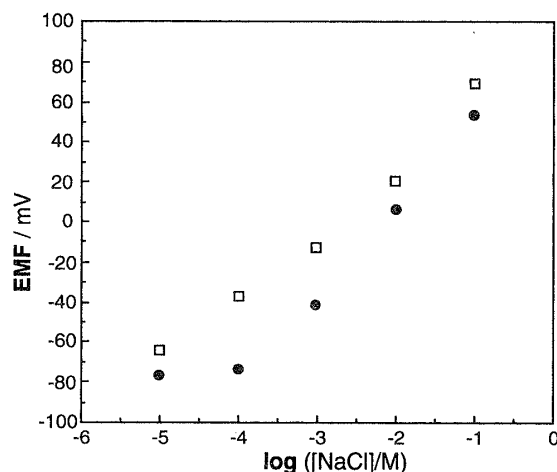


Fig. 7 Dependence of the phase boundary potential on Na^+ ion concentrations with a 1,2-DCE membrane based on ionophore 1 (□, ionophore concentration, 5.0×10^{-3} M) and with a 1,2-DCE membrane based on ionophore 2 (●, ionophore concentration, 5.0×10^{-3} M)

る。

Fig. 7 にイオノホア 1 及び 2 に基づく 1,2-DCE 液膜の Na^+ イオンに対する膜電位応答を示す。イオノホア 2 に基づく液膜は、試料水溶液中の Na^+ イオン濃度が $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ M の範囲でほとんど電位応答しないが 5.0×10^{-4} M から約 50 mV/decade の勾配の電位応答を示している。これに対しイオノホア 1 に基づく液膜は、 Na^+ イオンに対して $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ M の濃度範囲で 28 mV/decade、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ M の濃度範囲で 49 mV/decade の勾配で電位応答を示

している。又、どの Na^+ イオン濃度領域でもイオノホア 1 に基づく液膜の界面電位はイオノホア 2 に基づくものよりも高くなることが分かった。この結果及び共鳴 SHG 測定の結果より、界面活性性能の高いイオノホア 1 を用いた場合、液膜界面のイオノホア濃度がイオノホア 2 の場合よりも高く、従ってより多くの目的イオンを界面液膜側に取り込むことができ界面電荷分離が大きくなるため、目的イオンに対して生じる界面電位がより大きくなるとともに目的イオンに対する検出下限も向上することが分かった。

これまでのイオン選択性液膜電極用イオノホアの分子設計において、イオノホアの界面活性性能という要素は考慮されてこなかった。本研究では目的イオンとの結合部位の構造が同じで界面活性性能の異なる 2 種類のイオノホアを用いることにより、界面活性性能の高いイオノホアに基づく液膜のほうに目的イオンに対して生じる界面電位が大きく、又検出下限も向上することを実験的に検証した。又、共鳴 SHG 法による液/液界面観察の結果により、この界面活性イオノホアに基づく液膜の電位応答挙動が、界面配向したイオノホア-目的イオン錯体の数が界面活性のより小さなものに比べて多い、すなわち界面の電荷分離がより大きいことに由来することが示された。これらの結果より、イオノホアの界面活性性能はイオ

ン選択性液膜の目的イオンに対する検出下限や電位応答勾配を向上させるための要素の一つであると結論できる。

文 献

- 1) K. Umezawa, X. M. Lin, S. Nishizawa, M. Sugawara, Y. Umezawa: *Anal. Chim. Acta*, **282**, 247 (1993).
- 2) K. Tohda, Y. Umezawa, S. Yoshiyagawa, S. Hashimoto, M. Kawasaki: *Anal. Chem.*, **34**, 570 (1995).
- 3) P. Bühlmann, S. Yajima, S. Nishizawa, K. Tohda, K. Umezawa, Y. Umezawa: *Electroanalysis*, **7**, 811 (1995).
- 4) S. Yajima, K. Tohda, P. Bühlmann, Y. Umezawa: *Anal. Chem.*, **69**, 1919 (1997).
- 5) H. Watarai: *Trends Anal. Chem.*, **12**, 313 (1993).
- 6) P. F. Brevet: "Surface Second Harmonic Generation" (1997), (Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne).
- 7) R. R. Naujok, D. A. Higgins, D. G. Hanken, R. M. Corn: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1411 (1995).
- 8) V. Mizrahi, J. E. Sipe: *J. Opt. Soc. Am. B*, **5**, 660 (1988).
- 9) P. G. Sionnest, Y. R. Shen, T. F. Heintz: *Appl. Phys. B*, **42**, 273 (1987).
- 10) T. F. Heintz, H. W. K. Tom, Y. R. Shen: *Phys. Rev. A*, **28**, 1883 (1983).

要 旨

イオノホアの界面活性性能が液/液界面イオン選択的電荷分離に及ぼす影響を調べることを目的とし、界面活性性能の異なるイオノホアに基づく液膜/試料水溶液界面を共鳴 SHG 法を用いて観察した。目的イオンに対する結合能は同じで界面活性性能の異なるイオノホアとして 4'-(*p*-オクタデシルベンゾエートアゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 (1) と 4'-(*p*-メチルベンゾエートアゾ)フェノキシメチル-15-クラウン-5 (2) を合成した。イオノホア 1 及び 2 を同濃度含む 1,2-ジクロロエタン液膜/試料水溶液 (NaCl 溶液) 界面の界面電位及び共鳴 SHG 強度の測定を行った。イオノホア 1 及び 2 に基づく液膜界面における分子配向を SHG 法を用いて調べた結果、両イオノホアの分子配向がほぼ等しく、又その目的イオン濃度依存性も見られなかった。又、いずれの液膜も試料溶液中の目的イオン濃度の増加に伴って SHG 強度が増加するが、界面活性がより高いと考えられる長鎖オクタデシルエステル基を有するイオノホア 1 に基づく液膜のほうにメチルエステル基を有するイオノホア 2 に基づくものより SHG 強度が大きいことが分かった。更にイオノホア 1 に基づく液膜のほうにイオノホア 2 に比べて目的イオンに対して生じる界面電位が大きく、又検出下限も向上することが分かった。これらの結果より、イオノホアの界面活性性能が高いほど界面での SHG 活性なイオノホア錯体の数が多い、すなわち界面電荷分離が大きく、目的イオンに対する電位応答が大きくなり検出下限が向上することが分かった。