Halide-sensitive Fluorescent Probes for Self-assembly of Novel Cationic Fluorosurfactants

Tadahiro OZAWA, Tsuyoshi ASAKAWA*, Akio OHTA and Shigeyoshi MIYAGISHI

*Division of Material Sciences, Graduate School of Natural Science & Technology
(Kanazawa University, Kanazawa 920-1192, JAPAN)*

Edited by T. Kato, Tokyo Metr. Univ., and accepted November 24, 2004 (received for review September 17, 2004)

Abstract: Examination was made of the properties of aqueous solutions of cationic fluorosurfactants based on data for the fluorescence quenching of quinoline and acridine derivatives. The fluorosurfactant possessing a chloride counterion gave higher CMC and micellar counterion dissociation compared with those containing bromide. Micellar counterion dissociation was noted to slightly decreased with increase in NaCl but significantly to do so to less than 30 and 75 mM NaCl for $C_8F_{17}CH_2CH(OH)CH_2NH(C_2H_5)_2Cl$ and $C_8F_{17}CH_2CH_2NC_5H_5Cl$, respectively. Change in 6-methoxy-N-(3-sulfopropyl)quinolinium (SPQ) fluorescence spectra with hydrogenation served as basis for determining the site of solubilization in micellar solution. Dissolved SPQ in water bulk phase underwent instant reduction with the addition of $NaBH_4$, though SPQ in fluorosurfactant systems showed virtually no reduction owing to solubilization of SPQ in vesicles.

Key words: self-assembly of cationic fluorosurfactant, fluorescent probe of quinoline and acridine derivative, fluorescence quenching, the degree of micellar counterion dissociation, hydrogenation of SPQ

1 緒 言

カチオン型のフッ素系界面活性剤に関する研究例はアニオン型に比べて少なく、アニオン型のフッ素系界面活性剤を合成原料としてカチオン型に誘導したものが多い(1-3)。例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩化物とアミン類の反応後、ヨウ化メチルでアンモニウム塩型としたフッ素系界面活性剤が報告されている。また、パーフルオロアルキルスルホンフルオリドも合成原料として利用されているが、合成された界面活性剤はクラフト点が高く、水に対する溶解性が充分とは言えない。一方、代表的なカチオン界面活性剤の一つであるアルキルピリジニウム塩は、ハロゲン化アルキルとピリジンとの反応で容易に得られる(4)。この反応を利用して、我々はこれまでにピリジニウム塩型のフッ素系界面活性剤を合成し、その水溶液物性について検討してきた。(5) ヨウ化 1H,1H,2H,2H-パー

フルオロデシルピリジニウムはクラフト点が45℃と高いが、イオン交換により塩化物とすると25℃でかなり高濃度まで水に溶解可能となる。そして、低濃度側では比較的小さなミセルを形成するのに対し、高濃度側では棒状や紐状のミセルに成長することを報告してきた(6)。また、ジエチルアミンによるエポキシドの開環反応で合成したアンモニウム塩型フッ素系界面活性剤については、添加塩に伴うベシクル形成を見出した。すなわち、ミセル表面における親水基間の静電的反発を抑えると、フッ素系界面活性剤は表面曲率の小さな会合体構造を発現しやすい。これはフルオロカーボン鎖が嵩高く剛直で高い疎水性を有することなどの特性に由来する。

本研究では、蛍光消光法によりミセルの対イオン解離度を評価し、添加塩によるミセル会合体構造変化を蛍光プローブ法により簡便に検出することを目的とする。蛍光プローブとして、キノリンおよびアクリジン

*Correspondence to: Tsuyoshi ASAKAWA, Division of Material Sciences, Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, Kakumacyou, Kanazawa 920-1192, JAPAN
E-mail: asakawa@t.kanazawa-u.ac.jp

各種誘導体について検討し、ミセル系でバルク水相中のフリーなハロゲン化物イオン濃度を決定して対イオン解離度を評価した。また、ハロゲン化物イオンとして、臭化物対イオンとするカチオン型フッ素系界面活性剤を新規合成し、ミセルの溶解状態に対する対イオン濃度や種類による影響を検討した。一方、これらの蛍光プローブは還元剤により水素化されると、その蛍光強度が減少する特徴を有する (7)。このキノリン環への水素化に伴う蛍光消光をミセル系に利用すると、蛍光プローブの溶存位置やベシクル形成の推察が可能と考えられる。すなわち、ベシクル内水相側に蛍光プローブが存在するとき、バルク水相に添加された還元剤の反応を受けにくいと予想される。蛍光測定のような比較的簡便な方法により、ベシクル形成に関する知見を得ることを目指した。

2 実験

2.1 試料

6-Methoxy-N-ethylquinolinium iodide (MEQ), 6-methoxy-N-(3-sulfopropyl)quinolinium (SPQ), N-(ethoxycarbonylmethyl)-6-methoxyquinolinium bromide (MQAE), N-sulfopropylacridinium (SPA) および bis-N-methylacridinium nitrate (lucigenin) は、Molecular Probe 社の市販品をそのまま使用した。ピリジニウム塩型界面活性剤 $C_8F_{17}CH_2CH_2NC_5H_5I$ は、対応するヨウ化アルカンをピリジンとアセトニトリル中で 2 時間還流して得られた。エーテル洗浄とアセトン再結晶後、イオン交換樹脂で対応する塩化物 $C_8F_{17}CH_2CH_2NC_5H_5Cl$ (HFDePC) あるいは臭化物 $C_8F_{17}CH_2CH_2NC_5H_5Br$ (HFDePB) とした。一方、ジエチルアンモニウム塩型界面活性剤の合成は、3-perfluorooctyl-1,2-epoxypropane を過剰のジエチルアミン存在下、エタノール中で 8 時間還流して行った。塩酸および臭化水素酸で中和してそれぞれ $C_8F_{17}CH_2CH(OH)CH_2NH(C_2H_5)_2Cl$ (FC₈DAC) および $C_8F_{17}CH_2CH(OH)CH_2NH(C_2H_5)_2Br$ (FC₈DAB) を得た。フッ素系界面活性剤はすべてアセトンで 2 回再結晶して減圧乾燥後使用した。また、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAC) は、東京化成工業株式会社の市販品をアセトンとエタノール混合溶媒で 3 回再結晶を行った。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) は、ナカライテクス株式会社の市販品をエタノールで 3 回再結晶を行った。N,N-ジメチルドデシルアミンオキシド (DDAO) は、Fluka より購入した 30% DDAO 水溶液を凍結乾燥後、アセトンとジエチルエーテル混合溶媒で 3 回再結晶した。

2.2 蛍光測定

二次蒸留水を用いて、 $5 \times 10^{-7} \sim 10^{-6}$ M 蛍光プローブ水溶液を調整後、この水溶液中にカチオン界面活性剤または無機塩等を溶解させた (8-10)。25℃の恒温下、日立 F-2000 型分光蛍光光度計を用いて蛍光スペクトルを記録した。すべての蛍光プローブについて、界面活性剤の添加による蛍光スペクトルの波長シフトは見られず、蛍光波長ピークにおける蛍光強度を読み取った。

一方、 $NaBH_4$ による SPQ の還元実験は次のように行った。 10^{-6} M SPQ 水溶液 1 mL を入れた蛍光測定用石英セルに 1M $NaBH_4$ 水溶液をマイクロシリンジで 10 μ L 添加した。攪拌後すぐ、蛍光スペクトルを記録し、蛍光強度の経時変化も確認した。なお、 $NaBH_4$ は溶存酸素により失活しやすいので、水溶液として調整後すぐ使用した。

$NaBH_4$ 水溶液を 10 μ L 添加により SPQ の波長シフトおよび蛍光強度が一定となり、界面活性剤系においても、すべての SPQ を還元できる実験条件を確認した。

3 結果および考察

3.1 各種蛍光プローブのスペクトルと消光挙動

キノリンおよびアクリジン誘導体の蛍光プローブとしての特徴を把握するため、水溶液中における励起および蛍光スペクトルを比較した。 1×10^{-6} M MEQ, 1×10^{-6} M MQAE, 1×10^{-6} M SPQ, 7×10^{-7} M SPA, 5×10^{-7} M Lucigenin 水溶液のスペクトルをそれぞれ Fig. 1 に示した。キノリン誘導体である MEQ と MQAE および SPQ の励起ピーク波長は、それぞれ 343 nm, 346 nm 及び 345 nm であり、いずれも 440 nm 付近をピークとするブロードな蛍光が観測された (8, 9)。MEQ と MQAE はカチオン性であるのに対し、SPQ は両性イオンであるがスペクトルや蛍光強度における相違は少ない。一方、アクリジン誘導体である SPA と Lucigenin の励起ピーク波長は、それぞれ 357 nm と 368 nm であり、蛍光ピークは 485 nm および 500 nm と長波長側に観測された。また、SPA と Lucigenin では、キノリン誘導体よりも長波長側に吸収帯が存在するため、短波長側に吸収帯を有するイオンが存在する場合にも適用可能である。例えば、ヨウ化アルキルピリジニウム塩のミセル系のように、イオン対生成による 300 ~ 400 nm 付近の吸収帯が出現する場合でも、SPA 蛍光消光法により対イオン解離度が決定できる (10)。Lucigenin についても同様な点が指摘できるが、蛍光強度とその消光感度が大きい点に特徴がある (11)。しかし、過酸化物質により酸化される際に発光する性質がある点に留意する必要がある。また、2 価カチオンの蛍光プローブであり、静電的反発によりカチオン性ミセル表面には近づ

Fig. 1 Excitation and Emission Spectra of Fluorescent Probes in Aqueous Solutions.

きにくいことが予想される。

これらの蛍光はハロゲン化物イオンとの分子衝突により消光され、蛍光強度比は Stern-Volmer 則に従う (8)。

$$I_0/I = 1 + K_{SV} [Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

消光剤濃度 10 mM までの濃度範囲で測定を行った結果、すべての蛍光プローブについて蛍光強度比 I_0/I は消光剤濃度 $[Q]$ に対して直線関係が成立した。各種無機塩類による蛍光消光を Stern-Volmer プロットし、直線の傾きから Stern-Volmer 定数 K_{SV} を求め、Table 1 に示した。無機塩および蛍光プローブの種類によって K_{SV} 値に大きな相違が現れた。各種無機塩に対する消光感度は、 $\text{NaI} > \text{NaBr} > \text{NaCl} \gg \text{NaOAc} > \text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ の順で、Lucigenin 以外の蛍光プローブでは、硝酸イオンと硫酸イオンにより消光されないといえる。なお、対応するカリウム塩やリチウム塩を用いても同様な結果を確認しており、カチオンは蛍光消光に関与していない。

MQAE, SPQ および SPA の蛍光寿命 τ_0 は、それぞれ 21.6, 25.3, 32.8 ns と報告されている (12, 13)。MQAE の蛍光寿命が SPA の約 2/3 であるのに、MQAE の K_{SV} が SPA より大きいことから、MQAE の消光速度定数 k_q は SPA より大きく、消光感度が高いといえる。すなわち、カチオンの MQAE は、両性イオンである SPA や

Table 1 Stern-Volmer Constants of Fluorescent Probes.

Salt	K_{SV} / M^{-1}				
	MEQ	MQAE	SPQ	SPA	Lucigenin
NaCl	169	269	141	16	432
NaBr	340	417	233	345	720
NaI	383	460	252	452	962
NaNO ₃	0	7	4	2	85
Na ₂ SO ₄	2	0	1	1	30
NaOAc	2	9	11	2	56
Na Sal	—	—	—	267	529

$\text{CH}_3\text{COONa}(\text{NaOAc}), \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}(\text{Na Sal})$

SPQ より消光感度が高い。これは、MQAE のように負電荷がないと、アニオンとの分子衝突による消光が起こりやすく、2 価カチオンの Lucigenin ではさらに消光感度が高くなるものと考えられる。

SPA と Lucigenin では、長波長での励起が可能であるので、300 ~ 370 nm まで吸収帯を有するサリチル酸ナトリウム (NaSal) にも適用可能であった。CTAC などのカチオン界面活性剤はサリチル酸ナトリウムの添加により、紐状ミセルを形成することが報告されているが、対イオン結合度の簡便な決定に利用可能と考えられる (14)。また、SPA のイオン選択性蛍光消光も利用すると、対イオンの競争結合に関する知見が期待される (15)。

3.2 フッ素系界面活性剤水溶液系における蛍光消光挙動

次に、界面活性剤水溶液系に各種蛍光プローブを適用し、臨界ミセル形成濃度 CMC とミセルの対イオン解離度 α を評価した。フッ素系界面活性剤濃度に対する SPQ 蛍光消光の Stern-Volmer プロットを Fig. 2 に示した。無機塩類と同様、臭化物対イオンの方が塩化物対イオンより良く消光し、同じ対イオンをもつもの同士は、Stern-Volmer プロットにおける傾きが一致した。また、界面活性剤の濃度増加によりミセル形成すると、対イオンが一部ミセルに結合するため Stern-Volmer プロットにおける傾きが小さくなった。なお、同様な消光挙動が Table 1 に示したすべての蛍光プローブについて観察されている。Stern-Volmer プロットにおける屈曲点から CMC を決定し、CMC 以上と CMC 以下における傾きの比から α を求め、Table 2 に示した。HFDePC, HFDePB, FC₈DAC, および FC₈DAB の CMC は、それぞれ $2.71 \pm 0.13, 2.03 \pm 0.06, 2.32 \pm 0.08, 1.83 \pm 0.05$ mM と評価でき、蛍光プローブの種類に依存せず、電気伝導度法による CMC 値とほぼ一致した (6)。

Fig. 2 Stern-Volmer Plots for Quenching of SPQ Fluorescence.

(●)FC₈DAC, (▲) FC₈DAB, (○) HFDePC, (△) HFDePB.

FC₈DAC の CMC が HFDePC よりも低いのは、疎水鎖長がメチレン基一つ分長いためであり、臭化物の CMC が低いのは、対イオン解離度が小さいためである。

一方、ミセルの対イオン解離度 α は蛍光プローブの種類に依存し、カチオンの MEQ と MQAE に比べて両性イオン SPQ と SPA により決定した α は大きな値を示した。これは、両性イオンプローブのスルホン酸アニオンが、カチオン性ミセル表面に近づきに易いため、よりミセル表面近傍に存在するハロゲン化物イオンによる消光が関与していることが予想される。なお、SPA では、塩化物対イオンを有する界面活性剤の CMC や α を決定することはできなかった。また、MEQ は対イオンとしてヨウ化物イオンをもつため、フッ素系界面活性剤の溶液物性に影響を与える可能性が考えられる点、MQAE は水溶液中の長期保存でエステル基が加水分解されると、消光感度に影響がある点、また、Lucigenin はデータの再現性に劣る点に問題があった。そこで、還元反応を利用した蛍光プローブの溶存位置の推察が

可能でもある SPQ 蛍光プローブを用い、フッ素系界面活性剤の水溶液物性を検討した。

3.3 添加塩系における SPQ 蛍光消光挙動とミセル成長

フッ素系界面活性剤が形成するミセルを球状とすると、フルオロカーボン鎖が短く嵩高いため幾何学的考察から小さな会合数となる。従って、ミセル表面における界面活性剤 1 分子あたりの断面積は大きくなり、対イオン解離度も大きくなる傾向がある。しかし、電離した親水基間の静電的反発を添加塩により抑制すると、ミセル成長することが予想される。フッ素系界面活性剤が形成するミセルは、添加塩により棒・紐状あるいはベシクルへ転移しやすい傾向があることを報告してきた。HFDePC は小さなミセルを形成するが、添加塩により紐状ミセルへと転移すること、FC₈DAC はベシクルを形成することが cryo-TEM で観察されている (6)。そこで、これら会合体の形状変化点を対イオン解離度の変化から決定することを検討した。FC₈DAC 界面活性剤の NaCl 添加塩系における SPQ 蛍光消光挙動を、塩化物イオン全濃度に対する Stern-Volmer プロットで **Fig. 3** に示した。添加塩濃度増加とともに良く消光されるが、CMC 以上における傾きが小さくなっている。これは表面曲率の小さな会合体のベシクルに転移して、対イオン解離度が小さくなったものと解釈できる。HFDePC 添加塩系においても SPQ 蛍光消光実験を行い、Stern-Volmer プロットから得られた CMC と α を **Table 3** にまとめた。FC₈DAC 系では、NaCl 添加塩濃度増加とともに α は 0.28 から 0.21 へと減少し、30 mM NaCl 添加塩濃度以上になると α が 0.04 へと急激に低下した。一方、HFDePC 系でも、NaCl 添加塩濃度増加とともに α は 0.34 から 0.25 へ減少し、75 mM NaCl 添加塩濃度以上になると α が 0.12 へ低下した。cryo-TEM による観察結果と考えあわせると、30 mM NaCl で FC₈DAC ミセルがベシクルに、75 mM NaCl で HFDePC ミセルが紐状に転移したことに対応している。

Table 2 CMC and the Degree of Micellar Counterion Dissociation for Cationic Fluorosurfactants.

	MEQ		MQAE		SPQ		SPA		Lucigenin	
	CMC/mM	α	CMC/mM	α	CMC/mM	α	CMC/mM	α	CMC/mM	α
HFDePC	2.80	0.26	2.53	0.33	2.70	0.34	—	—	2.80	0.34
HFDePB	2.12	0.13	2.01	0.23	2.06	0.23	1.98	0.24	2.00	0.16
FC ₈ DAC	2.34	0.17	2.38	0.22	2.20	0.28	—	—	2.35	0.10
FC ₈ DAB	1.80	0.15	1.77	0.18	1.85	0.18	1.83	0.19	1.89	0.09

Fig. 3 Stern-Volmer Plots for Quenching of SPQ Fluorescence by Chloride Ions.

(○) FC₈DAC, (△) FC₈DAC + 10 mM NaCl, (□) FC₈DAC + 20 mM NaCl, (◇) FC₈DAC + 30 mM NaCl.

3.4 SPQ の水素化による蛍光消光挙動

キノリン誘導体は還元剤 NaBH₄ により水素化され、蛍光スペクトルの長波長シフトとその蛍光強度の急激

Table 3 Effect of NaCl Addition on the Degree of Micellar Counterion Dissociation.

NaCl/ mM	α	
	FC ₈ DAC	HFDePC
0	0.28	0.34
10	0.22	0.31
20	0.21	0.26
30	0.04	0.26
50	—	0.25
75	—	0.12
100	—	0.09

な減少が報告されている (7)。本研究では、この水素化還元反応をミセル系に適用して、SPQ 蛍光プローブの溶存位置やベシクルの存在を推定する方法を確立する。すなわち、バルク水相に NaBH₄ を添加して、水素化還元反応を蛍光測定により追跡し、ベシクル内水相側に溶存する SPQ 蛍光プローブの存在を推定する。なお、この水素化還元反応をピリジニウム塩界面活性剤系で行うと、ピリジン環への水素化が起こり SPQ プローブの溶存位置の推定に利用できなかった。

10⁻⁶ M SPQ 水溶液中、1 mM NaBH₄ による SPQ の水素化還元に伴う蛍光スペクトル変化を Fig. 4 (a) に示

Fig. 4 (a) Effect of NaBH₄ Addition on SPQ Fluorescence Spectra.

The dotted lines indicate the fluorescence spectra after the addition of NaBH₄.

(b) Time Course of Fluorescence Intensity in Aqueous Solutions.

The solid and dotted lines correspond to the data of SPQ and H-SPQ, respectively. The decrease in intensity was produced by the addition of NaBH₄ (arrow A).

The abrupt decrease in intensity was produced by the cut-out of excitation light in order to dissolve NaCl.

した。NaBH₄ 添加により蛍光極大波長は 465 nm にシフトし、蛍光強度は半分以下に減少した。また、440 nm における蛍光強度の経時変化を **Fig. 4 (b)** に示した。NaBH₄ 添加 (図中の A 点) に伴い蛍光強度は急激に減少し、添加 2 分後にほぼ一定となった。SPQ 濃度に対して過剰の NaBH₄ を添加しているため、還元反応は極めて速く起こるものと考えられる。また、この溶液を数日間放置すると、溶存酸素による酸化反応により NaBH₄ 添加前の SPQ 蛍光スペクトルへと戻る傾向があった。また、過酸化水素水を添加することによっても、NaBH₄ 添加前の SPQ 蛍光スペクトルに戻ることを確認した。なお、SPQ は両性イオンのため、キノリン環の還元による正電荷の消失によっても沈殿することはない。一方、あらかじめ水中ですべて還元さ

せた SPQ (H-SPQ) 水溶液を用いた実験も別に行い、**Fig. 4 (b)** に比較として示してある。なお、4～5 分前後で蛍光強度がゼロを示しているのは、NaCl を溶解させる際の励起光の遮断による。蛍光強度が一定であることを確認後、H-SPQ 水溶液に NaCl を添加しているが、H-SPQ は塩化物イオンによる消光が起こらないことがわかる。

各種界面活性剤ミセル系で SPQ の水素化還元反応を行い、蛍光強度の経時変化を **Fig. 5** に示した。また、あらかじめ水中ですべて還元させた SPQ (H-SPQ) 水溶液に、界面活性剤を溶解させたときの蛍光強度変化を比較として示した。ミセル系でも還元させた SPQ 水溶液を保存しておく、1 週間後には NaBH₄ 添加前の SPQ の蛍光スペクトルに戻ることを確認した。

Fig. 5 Time Course of Fluorescence Intensity in Micellar Systems.
The solid and dotted lines correspond to the data of SPQ and H-SPQ, respectively.
The decrease in intensity was produced by the addition of NaBH₄ (arrow A).
(a) 20 mM SDS (b) 10 mM DDAO (c) 10 mM CTAC
(d) 10 mM FC₈DAC + 30 mM NaCl
(●) Intensities after 7 days

Scheme 1

NaBH₄ 添加前の SPQ 蛍光強度は、すべての系でほぼ一定の安定な値を示しているが、SDS, DDAO および CTAC 系では、NaBH₄ 添加に伴い蛍光強度が減少している。SDS 系では、一定の蛍光強度を示すのに 4 分程度要した。これは、アニオン性ミセルの静電的反発が SPQ の還元反応速度を抑制しているものと予想される。また、DDAO 非イオンミセル系では、水系と似通った蛍光強度の減少を示し、還元反応速度に対するミセルの影響はないと言える。一方、CTAC 系では、最も急激な蛍光強度の減少が観測された。なお、NaBH₄ 添加前の SPQ 蛍光強度が小さいのは、塩化物イオンにより SPQ の蛍光消光が起こっているためである。また、FC₈DAC 添加塩系では、NaBH₄ 添加によっても蛍光強度はほぼ一定値を示した。これは、SPQ が NaBH₄ による還元を受けにくい溶存位置にあると考えられる。FC₈DAC がベシクルを形成するという cryo-TEM 観察結果と考え合わせると、ベシクル内水相側に SPQ が溶存していると予想される (Scheme 1)。

一方、H-SPQ 水溶液に界面活性剤を溶解させたときの蛍光強度は、SDS, DDAO および CTAC 系では、各ミセル系で SPQ が還元されたときの蛍光強度に一致するのに対し、FC₈DAC 系では一致しなかった。すなわち、SDS, DDAO および CTAC 系ではすべての SPQ が還元されるが、FC₈DAC 系においては SPQ が還元されていないことが確認できる。また、還元された H-SPQ はミセルへ可溶化されると蛍光強度が変化することが分かる。H-SPQ はアニオン性のためカチオン性ミセルに良く可溶化され、スペクトル変化により CTAC 系における H-SPQ の蛍光強度が水系のときより大きくなると考えられる。

4 結 論

ハロゲン化物イオン選択性蛍光プローブの蛍光消光挙動を利用すると、カチオン界面活性剤の CMC と対イオン解離度が簡便に決定でき、フッ素系界面活性剤ミセルは添加塩により対イオン結合度の大きな会合体に転移することが明らかとなった。また、SPQ の水素化還元による蛍光消光の特性から、ベシクル内水相側に溶存する SPQ の存在が推定できる。このような蛍光消光挙動から、比較的少量のサンプルでも他の実験手法では得られない定量的知見が得られることが分かった。ベシクル内水相中で濃度消光したカルボキシフルオレセインの漏出に伴う蛍光強度増加を観察する実験が良く行われているが、SPQ の還元に伴う蛍光スペクトル変化を利用すれば、ゲルろ過などでベシクル外水相中の蛍光プローブを除去しなくてもベシクルの存在を示すことが可能である。

References

1. C. KIMURA, K. MURAI, K. KASHIWAYA, H. TAKAHASHI and T. NISHIYAMA, Preparation and Surface Active Properties of Perfluorooctanesulfonamide Derivatives, *Yukagaku*, Vol. **31**, 448-451 (1982).
2. C. KIMURA, K. MURAI, K. KASHIWAYA, T. KANNO and T. NISHIYAMA, Preparation and Surface Active Properties of Perfluorooctanamidopropylenedimethylamine Derivatives, *Yukagaku*, Vol. **31**, 462-466 (1982).
3. E. KISSA, *Fluorinated Surfactants*, Marcel Dekker Inc., New York, (1994).
4. K. FUJIO and S. IKEDA, Size of Spherical Micelles of Dodecylpyridinium Bromide in Aqueous NaBr Solutions, *Langmuir*, Vol. **7**, 2899-2903 (1991).
5. T. ASAKAWA, H. HISAMATSU and S. MIYAGISHI, Micellar Pseudophase Separation Regions of 1H,1H,2H,2H-Perfluoroalkylpyridinium Chloride and Hydrocarbon Surfactants by Group Contribution Method, *Langmuir*, Vol. **11**, 478-482 (1995).
6. K. WANG, G. KARLSSON, M. ALMGREN and T. ASAKAWA, Aggregation Behavior of Cationic Fluorosurfactants in Water and Salt Solutions. A Cryo-TEM Survey, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **103**, 9237-9246 (1999).
7. J. BIWERSI and A.V. VERKMAN, Cell-Permeable Fluorescent Indicator for Cytosolic Chloride, *Biochemistry*, Vol. **30**, 7879-7883 (1991).
8. T. ASAKAWA, H. KITANO, A. OHTA and S. MIYAGISHI, Convenient Estimation for Counterion Dissociation of Cationic Micelles Using Chloride-Sensitive Fluorescence Probe, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. **242**, 284-287 (2001).
9. S. ISHINO, T. ASAKAWA, A. OHTA and S. MIYAGISHI, Fluorescence Quenching of Quinoline Derivatives in a Micelle System, *J. Oleo Sci.*, Vol. **52**, 535-540 (2003).

10. T. ASAKAWA, K. IRIYAMA, A. OHTA and S. MIYAGISHI, Micellar Counterion Binding for Alkylpyridinium Iodides Probed by N-Sulfopropylacridinium Fluorescence Quenching, *J. Oleo Sci.*, Vol. **53**, 445-451 (2004).
 11. K.D. LEGG and D.M. HERCULES, Quenching of Lucigenin Fluorescence, *J. Phys. Chem.*, Vol. **74**, 2114-2119 (1970).
 12. A.S. VERKMAN, M.C. SELLER, A.C. CHAO, T. LEUNG and R. KETCHAM, Synthesis and Characterization of Improved Chloride-Sensitive Fluorescent Indicators for Biological Applications, *Anal. Biochem.*, Vol. **178**, 355-361 (1989).
 13. R.B. THOMPSON and E. GRATTON, Phase Fluorometric Method for Determination of Standard Lifetimes, *Anal. Chem.*, Vol. **60**, 670-674 (1988).
 14. V.K. MAGID, Z. HAN, G.G. WARR, M.A. Cassidy, P.D. BUTLER and W.A. HAMILTON, Effect of Counterion Competition on Micellar growth Horizon for Cetyltrimethylammonium Micellar Surfaces: Electrostatics and Specific Binding, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **101**, 7919-7927 (1997).
 15. L.J. ASWAL, Effect of Hydrophobicity of Aromatic Counterions on the Structure of Ionic Micelles, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **107**, 13323-13328 (2003).
-