分析化学研究室

教授: 渡會　仁, 講師: 文珠四郎秀昭, 助教: 福本敬夫, 諏訪雅頼

URL: http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/watarai/

E-mail: watarai@chem.sci.osaka-u.ac.jp

液液界面ナノ化学の展開

地球環境や生体における化学反応は、主に界面において進行している。液液界面における化学反応を測定するために、我々は様々な新しい計測分析法を開発してきた。すなわち、高速攪拌法、遠心液膜法、マイクロシースフローレーザー蛍光法、二相マイクロフローTOF/MS 法、および全内部反射蛍光・ラマンおよび第二光調波 (SHG) 分光法などを開発してきた。そして、液液界面における錯形成反応機構、単一分子ダイナミクス、高速界面反応速度論、界面分子集合および界面酵素反応機構について研究を行ってきた。

現在、我々の興味は液液界面における光学活性測定に向けられている。オプティカルキラリティーは化学においてだけでなく、物理や生物においても研究されている重要課題である。液液界面におけるオプティカルキラリティーの問題は、薬物や生体分子の界面におけるキラル認識やキラル分離において極めて重要であるにもかかわらず、測定の困難さからこれまで研究対象とはなっていない。我々は、液液界面のキラル測定を実現するために、遠心液膜－円二色性法（CLM-CD）(Fig. 1)、および第二高調波発生－円二色性法（SHG-CD）を開発した。さらに、微小領域および単一微粒子のキラル測定を可能とするために、CD および SHG-CD に顕微光学システムを組み合わせた。これらの新規な測定法を用いて、液液界面におけるポルフィリンやフタロイアニンの会合体、およびビリルビンと牛血清アルブミン（BSA）の錯体生成について研究した。末梢位置にキラルなチオエーテル基をもつフタロシアニンは、それ自身は可視部に CD を示さないが、水相のパラジウム(II)イオンと反応して、ねじれを有するキラルな J-会合体を界面で生成した。アキラルな疎水性のポルフィリンのプロトン付加体が、トルエン/酸溶液の界面で、キラルなカンファースルホン酸イオンや 2－ノナノールの存在下ではキラルな集合体を形成することを見出した。疎水的なビリルビンと水相の BSA が界面で１：１の錯体を形成すると M 型が増大することを明らかにした (Fig. 2)。

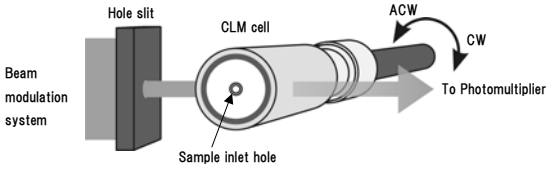
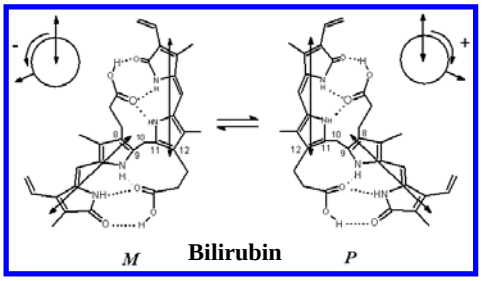


Fig. 1 Schematic of the centrifugal liquid membrane (CLM) method combined with circular dichroism polarimetry



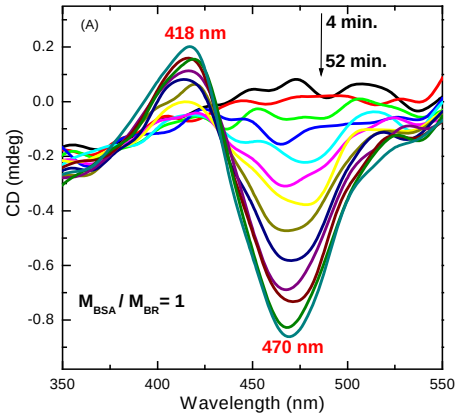


Fig. 2 Increase of M conformer by the formation of 1:1 bilirubin-BSA complex at the heptane/water interface, measured by CLM-CD.

微小作用力を用いる微粒子分析法の開発

現代の分析化学において、微粒子と界面の分析は、生体微粒子や環境微粒子の分析に対する社会の要求もあり、最も重要な課題となっている。我々は、様々な物理的外場を用いて、微粒子の新規な泳動分析法を開発してきた。すはわち、レーザー光泳動法、キャピラリー誘電泳動法、電磁泳動法および磁気泳動法を開発した。現在、特に磁場の利用に力を入れており、以下のような微粒子分析法を開発している。

１．液中微粒子の磁気泳動速度解析法

磁気勾配下における液中の微粒子の泳動速度が解析された。たとえば、疎水性のカルボン酸を含む 2−フルオロトルエン液滴の磁気泳動速度を、希薄な Dy(III) 水溶液中で測定し、界面における常磁性の Dy(III) 錯体の生成に基づく磁化率の増大を観測した。磁気泳動法は、光化学反応や酸化還元反応により生じる単一微粒子内のスピン転移や配位状態の変化を検出することができると期待される。

２．大気中における磁気質量分析法

通常の質量分析法(MS)では、常に試料をイオンにする必要がある。イオン化は、時折望ましくない試料の分解を引き起こし、これが欠点となっている。我々は、磁気力を利用して、大気中で微粒子の磁気泳動速度を解析し、磁化率と質量が同時に測定できる新しい質量分析法を開発した。

３．微粒子の電磁泳動法 (Fig. 3)

電解質水溶液中に発生させた電磁浮力により、微粒子を泳動させる方法を開発した。キャピラリー壁に吸着した微粒子の脱着力が、電磁泳動力の制御により測定された。この方法により、酵母細胞の表面糖鎖とコンカナバリン A の間の単一化学結合の力の測定に成功した。さらに、この原理は、微粒子の吸脱着クロマトグラフィーの開発に展開された。

４．ナノ空隙微粒子分離法

凸レンズとカバーガラスを用いてその隙間にナノギャップを作り、微粒子溶液を導入すると、微粒子はその直径に等しい隙間にトラップされる。空隙距離はニュートンリングにより正確に測定できる。この原理で微量の微粒子試料のサイズ測定と相互分離を同時に達成した。

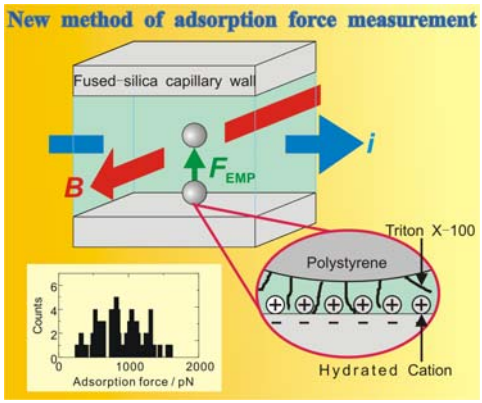


Fig. 3 Principle of the electromagnetophoretic determination of a single chemical binding force

References (main papers in 2007)

(1) “Effect of pulsed and static magnetic fields on surface tension measurement by drop volume method”, K. Isai, M. Suwa and H. Watarai, *Bunseki Kagaku*, **56**, 505-509 (2007).

(2) “Resonance Raman spectroscopic study on chiral aggregation of bilirubin-bovine serum albumin complex formed at liquid/liquid interface”, J-H. Yin and H. Watarai, *Anal. Sci.*, **23**, 841-846 (2007).

(3) “Effects of a magnetic force on surface-enhanced Raman spectra of a cysteamine linking magnetic particle and a silver colloid plate”, T. Goto, S. Yamamoto and H. Watarai, *Anal. Sci.*, **23**, 891-893 (2007). **(Hot Article**)

(4) “Role of Zn(II) and Pyridyl Groups in the Adsorption and Self-Aggregation of Zinc Tetrapyridylporphine at the Liquid-Liquid Interface”, H. Takeuchi and H. Watarai, *Solv. Extr. Research and Development, Japan*, **14**, 133-144 (2007).

(5) “Electromagnetophoretic Force Measurement of a Single Binding Interaction between Lectin and Yeast Cells Surfaces”, Y. Iiguni and H. Watarai, *Anal.Sci.*, **23(1)**, 121-126(2007).

(6) “In situ measurement of individual W/O microemulsions of aerosol OT in dodecane/water extraction system by total internal reflection laser light scattering microscopy”, S. Tsukahara, H. Kitaguchi and H. Watarai, *Chem. Lett.*, **36(1)**, 148-149(2007).