

## 新規な液液界面反応計測法の開発と界面分析反応の開拓

Development of Measurement Methods and Analytical Reactions in Nanochemistry at the Liquid-Liquid Interfaces

渡會 仁 (WATARAI HITOSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授



### 研究の概要

液液界面のナノ領域における分子集合反応およびキラル認識反応等について、新たな分析反応を開拓した。1) 液液界面における単一分子反応、超高速反応、全内部反射表面増強ラマン散乱、錯体分子量、円二色性、第二高調波発生円二色性等を測定する新手法を開発した。2) 液液界面における単一分子ラクトン化反応、 $10^7-10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  の高速反応、金属錯体や、ポルフィリンおよびフタロシアニンのキラル集合体生成反応機構、キラル認識反応、抽出反応における磁場促進効果等を明らかにした。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：液液界面吸着、界面集合体生成、界面キラル測定、界面 SHG-CD、界面質量分析法、界面磁気効果、界面単一分子反応、界面高速反応、レーザー光泳動

### 1. 研究開始当初の背景

液液界面の物性や反応の解明は、二相を利用する分離法、マイクロ TAS および電気化学において重要課題である。また、液液界面は細胞膜のモデル系として考えられている。しかし、液液界面で起こる反応を測定する適切な方法が未開発であり、この解決が課題となっていた。

### 2. 研究の目的

- (1) 新たな液液界面反応のナノ計測法を開発し、界面反応の分子機構を解明する。
- (2) 液液界面の光学活性を計測する新たな方法・装置を開発し、液液界面キラル認識反応を開発する。
- (3) 液液界面における集合錯体生成機構とその分子認識能および界面酵素反応機構を解明する。
- (4) 界面反応の外場（特に磁場）による制御法とその計測法を開発し、外場制御による新たな界面分析反応を開発する。

### 3. 研究の方法

以下のような独自の方法を開発した。

- (1) 液液界面のナノ計測法の開発
  - ① 単一分子プローブ法
  - ② 二相マイクロシースフロー法

### (2) 液液界面吸着分子の光学活性測定法

- ① 遠心液膜法/円二色性 (CD) 分光法
- ② 第二高調波発生/CD 法
- ③ 仮想鏡像体/キラルラマン分光法
- (3) 界面反応への外場効果の計測法
  - ① 光吸収性液滴レーザー光泳動法
  - ② 高磁場中ラマン散乱装置
  - ③ 微小液滴磁気泳動法
- (4) 液液界面分子集合反応解析法
  - ① 二相直接導入質量分析法
  - ② スピニングチューブ蛍光法

### 4. 研究の主な成果

- (1) ナノ界面反応の分子機構の解明
  - ① 単一オクタデシルローダミン B 分子の界面における拡散挙動の解析より、界面ラクトン化反応速度が 0.2ms 以内に起こることを見出した。
  - ② 二相マイクロシースフロー高速界面反応計測法により、 $2 \sim 100 \cdot \text{s}$  に進行する希土類イオン (III) の界面錯形成反応速度やオクタデシルローダミン B のラクトン壊裂速度を測定し、反応機構を明らかにした。
- (2) 界面キラル計測法による成果
  - ① 非光学活性なポルフィリンが、液液界面で J 会合体を生成する際、遠心液膜セルの回転方向に依存して CD スペクトルが反転する現象を発見した。これは界面に作用するずり応

力により集合体がねじれたためと解釈した。また、この反応のキラル認識反応への利用を示した。

②液液界面に集合したポルフィリンの SHG-CD を測定し、そのキラリティーが共存キラル分子を認識することを示した。

③末梢にキラルなチオエーテルを有するマグネシウムフタロシアニン誘導体は、フタロシアニンの Q バンドに CD を示さないが、Pd(II)の添加により Q バンドにチオエーテルのキラリティーに対応した CD を示した。これは、界面においてヘリカルな J 会合体を生成したためであることを明らかにした。

(3) 界面分子集合反応機構の解明

①液液界面における鉄(II), (III)のピリジルアゾ錯体および銅(II)のアゾフェノール錯体の集合錯体の生成機構を、遠心液膜法および二相直接導入質量分析法により明らかにした。特に、界面集合錯体のユニット構造を、界面の直接質量分析法により明らかにした。

②液液界面におけるビリルビンと BSA および HAS とのキラル分子集合体形成を明らかにした。

(4) 微小液滴液滴へのレーザー照射作用と界面への磁気効果

①水溶液中で、光吸収性の金属錯体を含む単一 w/o 型マイクロエマルジョン液滴に、532nm のレーザー光を照射すると、液滴は光泳動により移動すると同時に、光熱変換による液滴内相分離と熱浸透により、膨張と収縮を繰り返しながら泳動することを発見し、その機構を明らかにした。

②テノイルトリフルオロアセトン(Htta)のドデカン溶液により、シュウ酸を含む水相から Eu(III)を抽出する際、磁気勾配により抽出速度が促進することを発見した。これは、Eu(tta)のシュウ酸塩微粒子が磁気力により界面に泳動したためと結論された。

③水中の単一有機液滴の磁気泳動速度から、界面における Dy(III)錯体の生成を検出することに成功し、Langmuir 型の吸着反応として解析できた。この界面吸着量測定法は、Dy(III)のモル磁化率のみを用いるため、絶対測定法であり、磁気分析における新しい方法論である。

## 5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

液液界面反応の解明を目指した、世界でも極めてユニークな研究を展開した、特に、多くの独創的な界面計測法を開発し、界面の触媒効果、キラル認識能、磁気科学的特性等を発見した成果は、分析化学だけでなく、キラル化学、界面化学、磁気科学等の広い分野に新たな発展の可能性をもたらした。その独創性において、世界に類を見ない成果となっている。

## 6. 主な発表論文

□MIYAMOTO, Kayoko; ISAI, Kento; SUWA, Masayori; WATARAI, Hitoshi  
Effective Transition Probability for

Faraday Effect of Lanthanide(III) Ion Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **131(18)**, 6328-6329 (2009).

□WATARAI, Hitoshi; OYAMA, Hiroko  
In Situ Measurements of Aggregation and Disaggregation of Cu(II) Complex at Liquid/Liquid Interface. *Anal. Chem.*, **80(21)**, 8348-8353 (2008)

□TAKECHI, Hideaki; ADACHI, Kenta; MONJUSHIRO, Hideaki;

WATARAI, Hitoshi

Linear Dichroism of

Zn(II)-Tetrapyrrolylporphine Aggregates Formed at the Toluene/Water Interface. *Langmuir*, **24(9)**, 4722-4728 (2008).

□SUWA, Masayori; WATARAI, Hitoshi  
Magnetophoretic Evaluation of Interfacial Adsorption of Dysprosium(III) on a Single Microdroplet. *Anal. Sci.*, **24(1)**, 133-137 (2008).

□YIN, Jian-Hua; WATARAI, Hitoshi  
Chiral complexation and aggregation of bilirubin with serum albumin at a liquid/liquid interface. *Anal. Bioanal. Chem.*, **389(3)**, 895-902 (2007)

□WADA, Sayaka; FUJIWARA, Kazuhiko; MONJUSHIRO, Hideaki;

WATARAI, Hitoshi

Optical chirality of protonated tetraphenylporphyrin J-aggregate formed at the liquid/liquid interface in a centrifugal liquid membrane cell. *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 375105 (2007).

□OKAMOTO, Yusuke; MONJUSHIRO, Hideaki; FUKUMOTO, Takao; WATARAI, Hitoshi.

Measurement of hydrolysis kinetics of galactose-substituted fluorescein by  $\beta$ -galactosidase at the toluene-water interface by spinning microtube fluorometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, **385(8)**, 1430-1438 (2006).

□FUJIWARA, Kazuhiko; WADA, Sayaka; MONJUSHIRO, Hideaki;

WATARAI, Hitoshi

Ion-Association Aggregation of an Anionic Porphyrin at the Liquid/Liquid Interface Studied by Second Harmonic Generation Spectroscopy. *Langmuir*, **22(6)**, 2482-2486 (2006).

□ADACHI, Kenta; CHAYAMA, Kenji; WATARAI, Hitoshi

Formation of Helical J-Aggregate of Chiral Thioether-Derivatized Phthalocyanine Bound by Palladium(II) at the Toluene/Water Interface. *Langmuir*, **22(4)**, 1630-1639 (2006).

□YAMAMOTO, Shigeki; WATARAI, Hitoshi

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Dodecanethiol-Bound Silver Nanoparticles at the Liquid/Liquid Interface. *Langmuir*, **22(15)**, 6562-6569 (2006).

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/watarai/index.html>