

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550087

研究課題名（和文） ソフトインタフェースの電気化学的構造制御と分離化学への展開

研究課題名（英文） The electrochemical control of the soft interface structure and its application to the separation chemistry

研究代表者

前田 耕治 (MAEDA KOHJI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：00229303

研究成果の概要：

ミセル、エマルションなどの界面活性剤がつくる小粒子の界面や、リポソーム、ベシクルなどのリン脂質からなる生体細胞類似の小胞界面いわゆるソフトインタフェースは、各種イオン、無機・有機物質の分離・濃縮・輸送の場として、化学工業のみならず、医薬、食品、化粧品などの分野で多用される。本研究では、ソフトインタフェースの構造を電気化学の基礎理論にもとづいて制御することを目指し、イオン透過制御、エマルションの型、界面での化学発光などについて一定の成果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：分析化学・電気化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：(1) 分析科学 (2) 表面・界面物性 (3) 電気化学 (4) 液液界面  
(5) 界面活性剤

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、液液界面におけるリン脂質吸着層の形成・崩壊、界面活性イオンの分配・吸着、界面重合、界面ゲル化などの研究を進めてきた。そこに共通して見出されたのは、「界面分子集合体の構造が界面電位差に依存して形成・崩壊・変化すること」である。例えば、ある電位領域を超えると界面イオン移動をブロックしていたリン脂質稠密層が崩壊してイオンが透過できる例 (K. Maeda, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 567(2004)317.) や、ある電位差が印加されると、界面で重合膜が形成される例

(K. Maeda, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 516(2001)103.)、電位差に応じてカルシウムイオンが有機相から水相に移動すると、界面でゲル層が形成される例 (北村、前田、電気化学会第 72 回大会 (2005 年) 発表)、界面活性剤の界面移動と界面吸着を電位差で制御し電流として区別して観察した例 (T. Goto, K. Maeda, Y. Yoshida, *Langmuir*, 21(2005)11788) などである。これらの界面現象を微粒子・小胞系に適用できれば、実用的な分離方法への展開が期待されると着想した。

## 2. 研究の目的

ミセル、エマルジョンなどの界面活性剤がつくる小粒子の界面や、リポソーム、ベシクルなどのリン脂質からなる生体細胞類似の小胞界面のソフトインタフェース界面の構造変化を分離化学に応用する。ガルバニ電位差決定イオンの添加・除去により、ガルバニ電位差を変化させ、自発的分配過程、保持過程、放出過程の一連のプロセスを実現することを目指す。2相間のガルバニ電位差が界面構造に与える影響に注目し、(1) 液液界面を用いて、ソフトインタフェースの構造形成の電気化学的制御法を確立した上で、(2) 外部回路によらないソフトインタフェースの電位制御と分離化学への応用を目指す。次の3つのソフトインタフェースを対象に、液液界面での電気化学測定をもとにして、微粒子・小胞系での分離・放出プロセスを実現する。

- (1) リポソーム界面の粗密現象を利用した分離系
- (2) ビスアンモニウムイオンからなるエマルジョンの形成・消失を利用した分離系
- (3) アルギン酸カルシウムを用いるエマルジョン界面のゲル化を利用した分離系
- (4) エマルジョンを利用した化学発光増感効果の実現

## 3. 研究の方法

- (1) リポソーム界面の粗密現象を利用した分離系

液液界面イオン移動ボルタンメトリーと界面張力測定を用いて調べた稠密層の形成条件を利用して、リポソーム系に適用し、リポソーム中の色素の解放を制御する。

- (2) ビスアンモニウムイオンからなるエマルジョンの形成・消失を利用した分離系  
Bis-A<sup>2+</sup> として C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>の臭化物塩を合成し、Bis-A<sup>2+</sup>の水溶液と1,2-ジクロロエタン(DCE)の界面張力および界面電位差を記録する。アニオンの種類・濃度に応じて変化する界面電位差と界面張力の関係を利用して、エマルジョンを消失させるガルバニ電位差を予測することができる。実際に、Bis-A<sup>2+</sup>の分配を利用して、エマルジョンの形成を制御する。

- (3) エマルジョン界面の可逆的ゲル化を利用した分離系

液液界面でのカルシウム移動にともなうゲル化条件の最適化  
水相からアルギン酸ゲル膜に濃縮したカルシウムイオンを、ゲル膜と接しさせた有機相との界面で、イオン移動ボルタンメトリーにより定量する。ゲル膜の厚みとカル

シウムの濃縮量との関係を精査する。

- (4) エマルジョンを利用した化学発光増感効果の実現

エマルジョンによる化学発光増感系を構築し、エマルジョンの形成・消失を化学発光によりモニターできるようにする。

## 4. 研究成果

- (1) ソフトインタフェースとしてのリン脂質膜の構造制御

多価金属イオンとの結合により生じるリン脂質層の稠密化が、ホスファチジルコリンのような中性リン脂質とホスファチジン酸のような酸性リン脂質との混合により協同的に増大することを明らかにした。多価金属イオンとして、ランタニドイオン、あるいはアルミニウムイオンなどの15族元素、鉄の3価が友好であることが分かった。また、リン脂質の疎水性相互作用がリン脂質層の構造に及ぼす効果も確認し、室温では炭素数16以上の長鎖をもつ中性リン脂質が稠密膜形成に友好であることが分かった。さらに、温度の上昇に伴い稠密化が消失し相転移的に変化することも分かり、pHや温度の制御によりリン脂質構造を変化させ、イオン移動を制御できる可能性を示した。

- (2) 交流法を用いるリン脂質層における弱い静電相互作用の検出

液液界面に吸着したリン脂質層の反応解析のために、ビスアンモニウムイオンの弱い吸着を利用した。この吸着では、直流法では検出されないが、交流ボルタモグラムでは測定される。弱いビスアンモニウムイオンが中性あるいは酸性リン脂質の負電荷との相互作用を経て、界面を横切る反応を交流法により検出した。この交流信号の増大にもとづいて、リン脂質の酸解離状態を電気化学的に解析することができた。界面でのイオン対生成反応が、バルクとは異なる特異的相互作用であることが分かった。

- (3) ソフトインタフェースとしてのエマルジョンを用いる分離・分析反応

- ① エマルジョンの型決定のための電気化学的基準の提案

エマルジョンの代表的な型には、油中水滴型(W/O)と水中油滴型(W/O)があるが、従来、界面活性剤の構造や疎水性から判断する経験則しか存在しなかった。今回、界面活性剤の分配比と液液界面の電気二重層の帯電状態を考慮した電気化学的基準を提案し、電気化学測定により裏付けた。有機溶媒の種類を変えた実験より、界面ゼロ電位と標準イオン移動電位の差がエマルジョンの型を決めることを見出した。

- ② エマルジョンを用いる化学発光分析法

W/O型エマルジョンの油滴の中にイオン性発光試薬を溶かして、水中に分配させた

瞬間、発光するシステムを構築し、過酸化水素や還元糖を定量した。エマルション界面は発光を増感させるとともに、用いる有機溶媒によって発光スペクトルを変化させた。波長や測光のタイミングなどに留意し、最適の分析条件を確立した。試薬分配後の初期過程では、短波長の発光成分が優勢となり、時間が経過すると、エネルギー移動により生じる長波長成分が優勢となるが、前者の方が定量分析には有効であることが分かった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. T. Okugaki, Y. Kitatsuji, M. Kasuno, A. Yoshizumi, H. Kubota, Y. Shibafuji, K. Maeda, Z. Yoshida, Development of high performance electrochemical solvent extraction method, *J. Electroanal. Chem.*, **629(1-2)** (2009) 50-56. (査読あり)

2. K. Maeda, H. Tachibana, M. Morita, C. Yoshimura, J. Ikejiri, Y. Yoshida, Interfacial-specific chemiluminescence at a liquid/liquid interface or O/W emulsions containing lucigenin in oil phase, *Anal. Sci.*, **25** (2009) 195-200. (査読あり)

3. K. Maeda, T. Maekawa, Y. Yoshida, T. Okugaki, S. Kihara, V. Mareček, Synergistic barrier effect of phosphatidylcholine and phosphatidic acid on the ion transfer across a polarized liquid-liquid interface and its electrochemical stability, *J. Electroanal. Chem.*, **619-620** (2008) 53-58. (査読あり)

4. 前田耕治, 電流-電位曲線を基礎とする金属の溶出・析出反応の理解, *電気加工技術*, **32 巻** (100 号), pp. 19-24 (2008 年). (査読なし)

[学会発表] (計 32 件)

1. 田中究, 前田耕治, 吉田裕美, 交流ボルタンメトリーによる有機多価イオンの液液界面イオン対生成反応の解析、電気化学会第 76 回大会、2009 年 3 月 29 日、京都大学・京都市  
2. 吉田裕美, 山口聡士, 前田耕治, 有機相

中の参照電極および対極として適用可能な導電性高分子被覆電極の作成—薄層有機相 | 水相界面イオン移動ボルタンメトリーへの応用—、電気化学会第 76 回大会、2009 年 3 月 29 日、京都大学・京都市

3. 池尻純一、吉村智加、深田佳奈子、吉田裕美、前田耕治、O/W型エマルションにより増感される化学発光の界面特異性、第 54 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2008 年 11 月 23 日、熊本大学・熊本市

4. 中川祐太、吉田裕美、田中善資裕、前田耕治、中性リン脂質単分子層に対する塩基性ペプチドの錯生成、第 54 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2008 年 11 月 23 日、熊本大学・熊本市

5. 田谷周一、田中究、吉田裕美、前田耕治、エマルションの型決定のための電気化学的指標の提案、第 54 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2008 年 11 月 23 日、熊本大学・熊本市

6. 池尻純一、吉村智加、小財友樹、吉田裕美、前田耕治、O/W型エマルションにより増感される化学発光の分析化学的応用、日本分析化学会第 57 年会、2008 年 9 月 10 日、福岡大学・福岡市

7. 田谷周一、田中究、吉田裕美、前田耕治、界面活性型ビスアンモニウムイオンからなるエマルションの型の反転の電気化学的理理解、日本分析化学会第 57 年会、2008 年 9 月 10 日、福岡大学・福岡市

8. 奥垣智彦、北辻章浩、糟野潤、前田耕治、吉田善行、木原壯林、水溶液 | 有機溶液界面イオン移動反応を基礎とするアクチニドイオンの電解抽出分離と高精度定量、日本分析化学会第 57 年会、2008 年 9 月 10 日、福岡大学・福岡市

9. 田中究、田谷周一、吉田裕美、前田耕治、液液界面交流ボルタンメトリーによる界面イオン対生成反応の解析、日本分析化学会第 57 年会、2008 年 9 月 10 日、福岡大学・福岡市

10. 吉村智加、前田耕治、森田昌樹、吉田裕美、有機相にルシゲニンを含む O/W 型エマルションにおける化学発光増感効果、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 16 日、名古屋国際会議場

11. 田谷周一、田中究、吉田裕美、前田耕治、イオン性界面活性剤からなるエマルションの型と安定性の電気化学的基準、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 16 日、名古屋国際会議場

12. 田中究、田谷周一、吉田裕美、前田耕治、液液界面交流ボルタンメトリーによる界面特異的イオン認識、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 16 日、名古屋国際会議場

13. 小財友樹、芝藤弥生、吉田裕美、前田耕

- 治、木原壯林、親水性ゲル | 有機相界面における金属イオンの濃縮ボルタンメトリー、第69回分析化学討論会、2008年5月16日、名古屋国際会議場
14. 田谷周一、前田耕治、田中究、吉田裕美、イオン移動自由エネルギーを基礎にしたエマルジョンの型変換に関する電気化学的考察、電気化学会第75回大会、2008年3月31日、山梨大学・山梨市
  15. 吉村智加、前田耕治、森田昌樹、吉田裕美、エマルジョン界面における化学発光スペクトルの溶媒効果、電気化学会第75回大会、2008年3月31日、山梨大学・山梨市
  16. 田谷周一、津田紘、田中究、吉田裕美、前田耕治、イオン性界面活性剤からなるエマルジョンの型と安定性に関する電気化学的考察、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月24日、神戸大学・神戸市
  17. 田中究、田谷周一、後藤友宏、吉田裕美、前田耕治、複数の荷電部位を持つ有機多価イオンの液液界面交流ボルタンメトリー、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月25日、神戸大学・神戸市
  18. 山口聡士、吉田裕美、前田耕治、ポリチオフェン被覆電極を用いた有機溶媒用参照電極の基礎的検討、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月25日、神戸大学・神戸市
  19. 中川祐太、吉田裕美、前田耕治、水相 | 有機相界面に形成したリン脂質単分子層と塩基性ペプチドの結合、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月25日、神戸大学・神戸市
  20. 坂井一成、吉田裕美、前田耕治、電気化学的手法と蛍光測定を組み合わせた脂質二分子膜透過反応の解析—水平に形成した脂質二分子膜でのイオン性蛍光物質の透過反応—、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月25日、神戸大学・神戸市
  21. 吉村智加、森田昌樹、立花洋、吉田裕美、前田耕治、化学発光増感剤としてのO/W型エマルジョン界面の評価、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月25日、神戸大学・神戸市
  22. 山本亮太、前川敏靖、吉田裕美、前田耕治、木原壯林、液液界面に吸着したリン脂質膜を横切るイオン移動の阻害機構、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月25日、神戸大学・神戸市
  23. 小財友樹、芝藤弥生、吉田裕美、前田耕治、木原壯林、親水性ゲル | 有機相界面におけるカルシウムイオンの濃縮ボルタンメトリー、第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2007年11月25日、神戸大学・神戸市
  24. 吉村智加、森田昌樹、立花洋、吉田裕美、前田耕治、有機相にルシゲニンを含むO/W型エマルジョン界面での化学発光機構、日本分析化学会第56年会、2007年9月21日、徳島大学・徳島市
  25. 田中究、田谷周一、後藤友宏、吉田裕美、前田耕治、液液界面交流ボルタンメトリーによる複数の荷電部位を持つ有機多価イオンの特異的分配過程の解析、日本分析化学会第56年会、2007年9月19日、徳島大学・徳島市
  26. 山本亮太、前川敏靖、吉田裕美、前田耕治、木原壯林、液液界面におけるリン脂質稠密膜の形成と崩壊の電位依存性—静電相互作用か錯生成か—、日本分析化学会第56年会、2007年9月19日、徳島大学・徳島市
  27. 中川祐太、吉田裕美、前田耕治、塩基性ペプチドのリン脂質膜表面への結合の評価、日本分析化学会第56年会、2007年9月19日、徳島大学・徳島市
  28. 田谷周一、津田紘、田中究、吉田裕美、前田耕治、イオン性界面活性剤を用いたエマルジョンの型と安定性の電気化学的基準の確立、日本分析化学会第56年会、2007年9月19日、徳島大学・徳島市
  29. 小財友樹、芝藤弥生、吉田裕美、前田耕治、木原壯林、親水性ゲル | 有機相界面におけるCa<sup>2+</sup>の濃縮ボルタンメトリー、日本分析化学会第56年会、2007年9月19日、徳島大学・徳島市
  30. 吉田裕美、山口聡士、前田耕治、水相 | 有機相薄層電気化学セルの開発：ポリチオフェン被覆ITO電極を用いた有機溶媒用参照電極の基礎的検討、日本分析化学会第56年会、2007年9月21日、徳島大学・徳島市
  31. K. Maeda, T. Maekawa, Y. Yoshida, H. Tachibana, R. Yamamoto, S. Kihara, Synergistic barrier layer formation of mixed phospholipids on the ion transfer across a polarized liquid|liquid interface and its electrochemical stability, The 11th International and the 1st Sino-Japan Bilateral Symposium on Electroanalytical Chemistry, Oct. 17, 2007 (Changchun, China).
  32. Y. Yoshida, Y. Nakagawa, K. Maeda, Electrical evaluation of binding affinity of basic amino acids onto a phospholipid membrane, International Conference on Electrified Interfaces (ICEI2007), Jun. 27, 2007 (Sapporo, Hokkaido).

〔図書〕（計1件）

1. 前田耕治, 山本雅博, 加納健司（共同執筆）, 「実験データを正しく扱うために」, 化学同人（2007年12月）, 119頁.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 耕治 (MAEDA KOHJI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授  
研究者番号：00229303

(2) 研究分担者

吉田 裕美 (YOSHIDA YUMI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・  
准教授  
研究者番号：40314306

(3) 連携研究者