

平成 22 年 2 月 26 日現在

研究種目：基盤研究 (S)
 研究期間：2004 ～ 2008
 課題番号：16105002
 研究課題名 (和文) 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
 研究課題名 (英文) Development of Measurement Methods and Analytical Reactions in
 Nanochemistry at the Liquid-Liquid Interfaces
 研究代表者
 渡會 仁 (WATARAI HITOSHI)
 大阪大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：30091771

研究成果の概要：

液液界面における分子集合反応について、以下の成果を得た。

- 1) 界面単一分子反応と高速界面反応の計測法、液液界面 SERS 法、遠心液膜円二色性 (CD) 法、液液界面 SHG-CD 法等の新手法を開発した。
- 2) 界面単一分子ラクトン化反応、 $10^7-10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の液液界面高速反応解析、液液界面におけるポルフィリンおよびフタロシアニンのキラル集合体の生成反応機構および界面吸着反応における磁場効果を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	17,500,000	5,250,000	22,750,000
2005 年度	31,500,000	9,450,000	40,950,000
2006 年度	23,300,000	6,990,000	30,290,000
2007 年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2008 年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
総計	86,700,000	26,010,000	112,710,000

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解明すべき重要課題であり、また、液液界面はマイクロエマルションやベシクルを利用する分離や細胞膜のモデル系として研究者の関心が極めて高いテーマであった。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ることが、この分野の発展を妨げていた。本研究代表者は、溶

媒抽出系における界面の役割を 80 年代初頭に世界に先駆けて明らかにし、また、2001 年には特定領域研究「液液界面ナノ領域の化学」を組織して、界面分析化学の新分野を開拓してきた。

2. 研究の目的

本研究では、液液界面ナノ領域の化学の発展には、まず界面の直接的測定法の開発が重要と考え、以下の点を研究目的とした。

(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、液液界面のキラル識別機構を解明し、液液界面を反応場とする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

本研究は以下のような独自に開発した方法を用いて進めた。

(1)液液界面のナノ計測法の開発

①単一分子プローブ法：液液界面全内部反射顕微蛍光法を利用し、単一分子の界面吸着、界面における拡散速度、反応挙動を実時間で測定した。

②二相マイクロシースフロー法：高速で有機相と水相をマイクロシースフローとして接触させ、接触点から距離の関数としてコアフローである有機相の界面の蛍光あるいは二光子蛍光を測定し、距離を反応時間に変換して、界面高速反応速度を測定・解析した。さらに二相シースフローを質量分析法と組み合わせ、界面に生成する錯体の構造を決定した。

2)液液界面吸着分子の光学活性を測定する新方法を開発

①遠心液膜法と円二色性（CD）分光法を組み合わせ、液液界面化学種の CD スペクトルを測定した。また、CD 分光計への顕微シシステムの導入により、微小試料のキラル測定を可能にした。

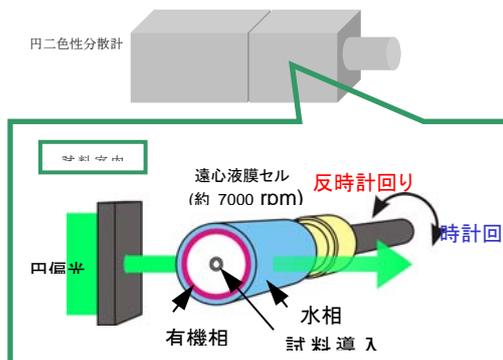


図 1. 遠心液膜/CD法の概略

②界面選択性の高い第二高調波発生法と CD 法を組み合わせ、SHG-CD 法を開発した。

③ラマン散乱法を用いて、分子の結合状態のキラル構造を解析できる仮想鏡像体/キラルラマン分光法を開発した。

(3)界面反応への外場効果の計測法

①レーザー光泳動法が光吸収性液滴に及ぼす影響を画像により測定する装置を開発した。

②高磁場中においてラマンスペクトルを測定する装置を開発製作した。

③微小液滴の磁気泳動を顕微鏡下の磁気回路内で測定し、液滴の磁化率を決定する方法を開発した。

(4)液液界面における分子集合錯体および界面生体分子反応の検討

①吸光係数の大きいポルフィリンおよびフタロシアニン類の界面反応を検討した。

②生体分子としては、ビリルビン、アルブミン、アミノ酸等を対象とした。

4. 研究成果

(1)ナノ界面反応の分子機構の解明

①液液界面単一分子反応

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、2~100 μ 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。

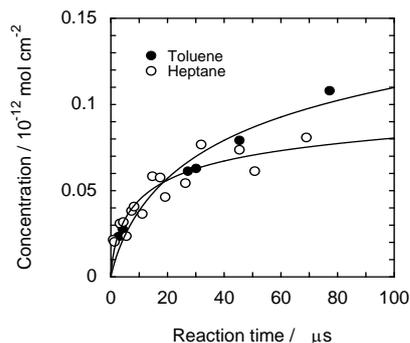


図 2. ヘプタン/水およびトルエン/水界面でのオクタデシルローダミン B のラクトン壊裂速度。水相：pH 6.0

(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。

②液液界面に集合したポルフィリンの SHG-CD を測定し、その正および負のキラリティーの発生確率は同率であることを示した。

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質量分析法により明らかにできることを示した。

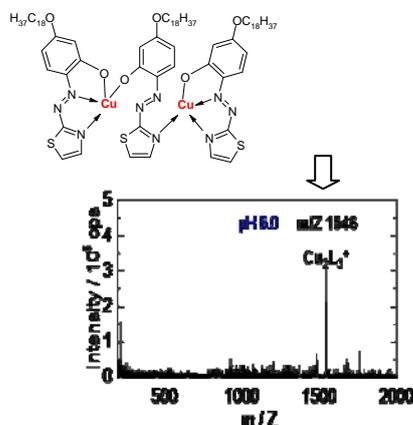


図 3. 界面 MS 法による界面集合錯体の構造決定

② フタロシアニンおよびサブフタロシアニンと Pd(II) の界面分子集合体の生成機構を明らかにした。末梢にエチルチオエーテルを有するフタロシアニンは、トルエン/水界面で H 会合体を、ベンジルチオおよびベンズヒドリルチオ置換体では J 会合体を生成することを明らかにした。

(4) 微小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、界面で蛍光がフラッシュ状に発して抽出が進行するが、この界面に磁気勾配を作用させると抽出が進行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。

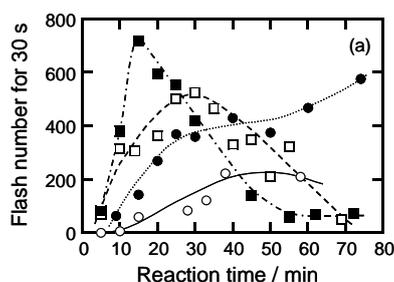


図 4. 界面蛍光フラッシュの発生頻度の磁場強度依

存性、○ no magnets, ● 2 magnets, □ 6 magnets, and ■ 8 magnets

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。

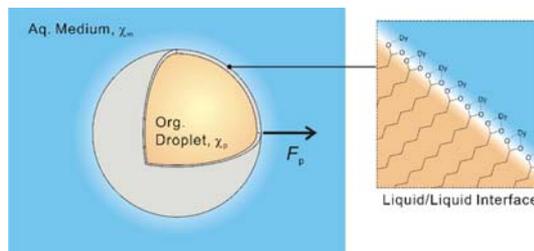


図 5. 磁気泳動を生じる Dy(III)-ラウリン酸錯体が界面に生成した液滴の概念図

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 45 件)

1. TOKUNAGA, Daisuke; TAKECHI, Hideaki; YIN, Jian-Hua; WATARAI, Hitoshi; OHDE, Takahiro

Microscopic Measurement of Second Harmonic Generation from Chiral Surfaces. *Anal. Sci.*, **25**, 311-314 (2009).

2. EGAMI, Shigeki; WATARAI, Hitoshi Magnetic susceptibility measurement of a microdroplet interface using a magnetic circuit. *The Analyst*, **134**(2), 278-282 (2009).

3. YIN, Jian-Hua; WATARAI, Hitoshi Effect of chloroform on complexation and chiral aggregation of bilirubin-bovine serum albumin at heptane/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **329**, 325-330 (2009)

4. 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)

5. YAMAMOTO, Shigeki; WATARAI, Hitoshi Counterion-Dependent Morphology of Porphyrin Aggregates Formed at the Liquid/Liquid Interface Studied by Total Internal Reflection Resonant Rayleigh and Raman Scattering Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 12417-12424 (2008)

6. TAKECHI, Hideaki; ADACHI, Kenta; MONJUSHIRO, Hideaki; WATARAI, Hitoshi

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

7. MATSUGAKI, Aira; TAKECHI, Hideaki; MONJUSHIRO, Hideaki; WATARAI, Hitoshi
Microscopic Measurement of Circular Dichroism Spectra. *Anal. Sci.*, **24**, 297-300 (2008).
8. SUWA, Masayori; WATARAI, Hitoshi
Magnetophoretic Evaluation of Interfacial Adsorption of Dysprosium(III) on a Single Microdroplet. *Anal. Sci.*, **24(1)**, 133-137 (2008).
9. 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)
10. 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).
11. ISAI, Kento; SUWA, Masayori; WATARAI, Hitoshi
Effect of pulsed and static magnetic fields on surface tension measurement by drop volume method. *Bunseki Kagaku*, **56**, 505-509 (2007).
12. Yin, Jian-Hua; WATARAI, Hitoshi
Resonance Raman spectroscopic study on chiral aggregation of bilirubin-bovine serum albumin complex formed at liquid/liquid interface. *Anal. Sci.*, **23**, 841-846 (2007).
13. TAKECHI, Hideaki; WATARAI, Hitoshi
Role of Zn(II) and Pyridyl Groups in the Adsorption and Self-Aggregation of Zinc Tetrapyrrolylporphine at the Liquid-Liquid Interface. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **14**, 133-144 (2007).
14. TSUKAHARA, Satoshi; KITAGUCHI, Haruyasu; WATARAI, Hitoshi
In situ measurement of individual W/O microemulsions of aerosol OT in dodecane/water extraction system by total internal reflection laser light scattering microscopy. *Chem. Lett.*, **36(1)**, 148-149(2007).
15. OKAMOTO, Yusuke; MONJUSHIRO, Hideaki; FUKUMOTO, Takao; WATARAI, Hitoshi
Measurement of hydrolysis kinetics of galactose-substituted fluorescein by β -galactosidase at the toluene-water interface by spinning microtube fluorometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, **385(8)**, 1430-1438(2006).
16. EGAMI, Shigeki; MONJUSHIRO, Hideaki; WATARAI, Hitoshi
Magnetic susceptibility measurements of solutions by surface nanodisplacement detection. *Anal. Sci.*, **22(9)**, 1157-1162(2006).
17. ADACHI, Kenta; WATARAI, Hitoshi
Binding Behavior of Subphthalocyanine-Tagged Testosterone with Human Serum Albumin at the n-Hexane/Water Interface. *Anal. Chem.*, **78(19)**, 6840-6846(2006).
18. GOTO, Takeyoshi; SUWA, Masayori; WATARAI, Hitoshi
Raman Microprobe Spectrometer Installed in a Super-Conducting Magnet. *Anal. Sci.*, **22(7)**, 1043-1046 (2006).
19. WATARAI, Hitoshi; WADA, Sayaka; FUJIWARA, Kazuhiko
Spectroscopic Detection of Chiral Aggregation at Liquid- Liquid Interfaces. *Tsinghua. Sci. Tech.*, **11**, 228-232 (2006).
20. ADACHI, Kenta; CHAYAMA, Kenji; WATARAI, Hitoshi
Control of Optically Active Structure of Thioether-Phthalocyanine Aggregates by Chiral Pd(II)-BINAP Complexes in Toluene and at the Toluene/Water Interface. *Chirality*, **18(8)**, 599-608(2006).
21. 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).
22. IIGUNI, Yoshinori; WATARAI, Hitoshi
Electromagnetophoretic Measurements of Adsorption Forces of Polystyrene Microparticles on Silica Surfaces in Surfactant Solutions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 47-52 (2006).
23. 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).
24. MATSUMOTO, Yusuke; WATARAI, Hitoshi
Circular dichroism measurement of (5,10,15,20-tetrapyrrolylporphyrinato)zinc(II) at the toluene-water interface. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **13**, 207-211 (2006).
25. ADACHI, Kenta; WATARAI, Hitoshi
Site-Selective Formation of Optically Active Inclusion Complexes of Alkoxo-Subphthalocyanines with β -Cyclodextrin at the Toluene/Water Interface. *Chem. Eur. J.*, **12(16)**, 4249-4260 (2006).
26. YAMAMOTO, Shigeki; WATARAI, Hitoshi
Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Dodecanethiol-Bound Silver Nanoparticles at the Liquid/Liquid Interface. *Langmuir*, **22(15)**, 6562-6569 (2006).
27. WATARAI, Hitoshi; WADA, Sayaka; FUJIWARA, Kazuhiko
Spectroscopic detection of chiral aggregation at liquid-liquid interfaces. *Tsinghua Science and Technology*, **11(2)**, 228-232 (2006).
28. ADACHI, Kenta; WATARAI, Hitoshi
Two-phase Couette flow linear dichroism

measurement of the shear-forced orientation of a palladium(II)-induced aggregate of thioether-derivatized subphthalocyanines at the toluene/glycerol interface. *New J. Chem.*, **30(3)**, 343-348 (2006).

[学会発表] (計 20 件)

1. H. Watarai and T. Kato, "Dynamic Force Analysis of Chemical Bonding with Electromagneto-Buoyancy" 26-29 October 2009, Nijmegen, Netherlands
2. H. Watarai, "Chiral recognition by molecular aggregation at liquid-liquid interface", International Solvent Extraction Conference (ISEC2008), September 16, 2008, Tucson, Arizona, USA
3. H. Watarai, "Optical chirality of molecular aggregates at liquid/liquid interface" 233rd ACS National Meeting, Chicago, March 29, 2007.
4. H. Watarai, "Optical chirality analysis at liquid/liquid interface", IUPAC Congress, Trino, August 10, 2007.
5. H. Watarai, "Measurement of Optical Chirality at Liquid-Liquid Interfaces", CSIXXXV, September 26, 2007, Xiamen

[図書] (計 8 件)

1. H. Watarai., Fundamentals in Solvent Extraction Processes Thermodynamic, Kinetic, and Interfacial Aspects. In "*SOLVENT EXTRACTION and LIQUID MEMBRANES*", edited by Manuel Aguilar and Jose Luis Cortina, CRC press, 21-57 (2008).
2. 渡會 仁 (編集), 第 5 版 実験化学講座 20-1 分析化学 丸善 (2007)
3. 山本茂樹・飯国良規・渡會 仁 (分担執筆) 本間芳和・北森武彦 (編) ナノテクのための化学・材料入門 (ナノテクノロジー入門シリーズ 2) 日本表面科学会 編集、Chapter 3 局所構造：液液ナノ界面，固体界面，ナノ粒子、(2007) 共立出版
4. H. Watarai, Measurement of complex formation and aggregation at the liquid-liquid interface. In "*Advanced Chemistry of Monolayers at interfaces, 14*", edited by IMAE Toyoko, Elsevier, 277-308 (2007).
5. Watarai, Hitoshi; Teramae, Norio; Sawada, Tsuguo (Eds.) "*Interfacial Nanochmistry Molecular Science and Engineering at Liquid-Liquid Interfaces Series: Nanostructure Science and Technology*" Springer, (2005).

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡會 仁 (WATARAI HITOSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：30091771

(2) 研究分担者

文珠四郎 秀昭 (MONJUSHIRO HIDEAKI)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：80191071
H16~H19

諏訪 雅頼 (SUWA MASAYORI)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90403097
H17~H19

(3) 連携研究者

文珠四郎 秀昭 (MONJUSHIRO HIDEAKI)
高エネルギー加速器研究機構・教授
研究者番号：80191071
H20

諏訪 雅頼 (SUWA MASAYORI)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90403097
H20