

新しい化学分析モチーフとその環境系・生体系物質計測への展開

Development of Chemical Motifs for Environmental and Biochemical Analysis

教授 星野 仁
Professor Hitoshi Hoshino



准教授 壹岐 伸彦
Associate Professor Nobuhiko Iki



助教 高橋 透
Assistant Professor Toru Takahashi



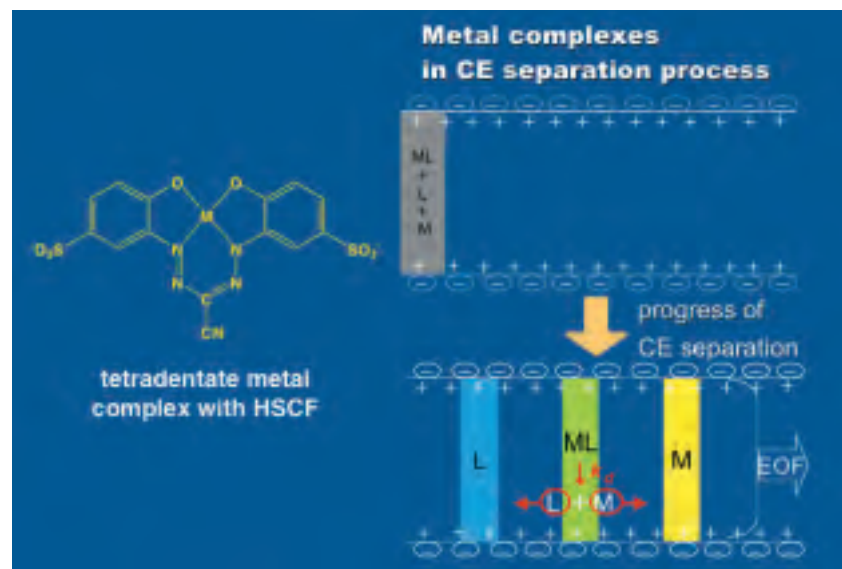
The aim and goal of this division are to develop analytical and measurement methods, which serve as essential technology to ensure public security via environmental assessment and integrity. The analytical technique of future will fulfill requirements such as (1) assessment of environment and safety, (2) support for health and medical treatment, and (3) accessibility of residents and citizens, and therefore will be designed on the basis of conditions such as (a) Real-life, (b) Real-time, and (c) Real-opportunity. Obviously sophistication of precise-made analytical instrument is not the only solution to satisfy these requirements. We believe that breakthrough in analytical technology will be brought by development and application of chemical motifs capable of recognizing materials and by establishing methodology for separation/preconcentration and detection/determination methods for materials of environmental importance. Among such chemical motifs we studied this year, three examples will be described:

1. Kinetic differentiation mode-capillary electrophoresis (KD-CE) and CE reactor of cyanofomazan complexes,
2. Electrochemical switching of inclusion selectivity of ferrocenyl guests in thiacalixarene hosts, and
3. Supramolecular complex having exceptionally long-lived luminescence lifetime

2007年の研究成果

1. 金属錯体の速度論的識別モード—キャピラリー電気泳動 (KD-CE) とキャピラリー電気泳動反応器 (CER) 速度論的識別モード (KD-) キャピラリー電気泳動 (CE) における新しいプレキャピラリー誘導体化試薬としての 1,5-bis(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-3-cyano-fomazan (HSCF) の有用性を見出すとともに、Zn(II)-HSCF 錯体の

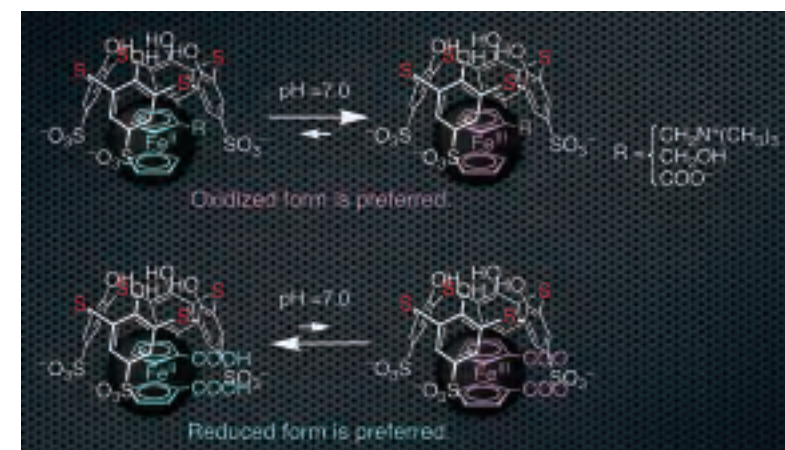
の CE 分離過程における平衡論的および速度論的安定性について定量的評価を行い、KD-CE における金属錯体の特異的検出選択性を決定する因子が金属錯体の解離反応特性 (解離反応不活性性) であることを明らかにした。 (「分析化学」誌)



2. 酸解離性官能基の pKa シフトによる包接選択性の電気化学スイッチング

チアカリックスアレーン (TCAS) の疎水的空孔へのゲスト化合物フェロセン類の包接を電気化学的にモニターした。その結果疎水相互作用による包接、静電相互作用による選

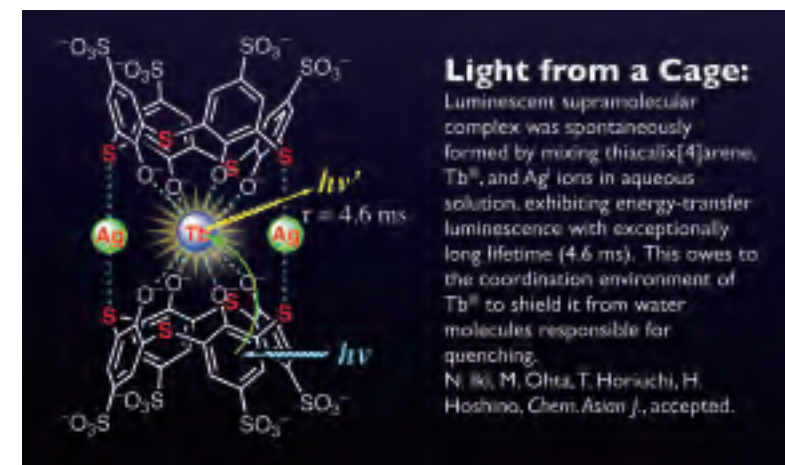
択性の発現がみられた。モノ置換フェロセンについて鉄の原子価は 3 価の方が静電的に好まれるが、ジカルボン酸については選択性が逆転し、2 価の方が優先的に取り込まれた。これは 3 価の場合 2 価に比べ、各 pKa が 3 程度減少し、酸性となるためである。 (J. Electroanal. Chem.)



3. 超分子型超長寿命発光錯体の自発的生成

チアカリックスアレーン (TCAS) の多座配位性を活用し、水溶液中で Ag^I、Tb^{III} イオンと共に超分子型三元錯体 Ag₂·Tb^{III}·TCAS₂ および Ag₂·Tb^{III}·TCAS₂ を自発的に形成させる条件を見いだした。これらの錯体は強いエネルギー

移動発光を示した。中でも錯体 Ag₂·Tb^{III}·TCAS₂ は溶液中の Tb(III) 発光寿命としては最も長い 4.6ms の寿命をもつ。この超長寿命発光は蛍光バイオプローブや発光素子への応用が期待できる。 (Chem. Asian J.)



Award

Poster Award, "Capillary electrophoresis with pre- and on-capillary complexation technique for analysis of Eu

and Ho in radioactive wastes," T. Haraga, H. Hoshino, et al., The 27th Symposium on Capillary Electrophoresis.