

●——パラ水素誘起偏極法を用いた NMR による アミノ酸の高感度キラル分析

D-アミノ酸はこれまで生物学的に重要視されてこなかったが、生体内での役割や疾病との関連性が明らかになるにつれ、近年大きな関心を集めている。さらに、特定の疾患においては D-アミノ酸の含有量を臨床診断に応用できる可能性が示唆されており、様々な D-アミノ酸分析法が開発されている¹⁾。優れた分析技術が報告されている一方で、分析時間や煩雑な操作などに課題があり、簡便な D-アミノ酸分析技術が今日求められている。

このような背景のもと、Tessari らはパラ水素誘起偏極 (parahydrogen-induced polarization, PHIP) 法を用いた NMR 分析技術を開発し、簡便かつ高感度に D-および L-アミノ酸の識別および定量分析が可能であることを実証した²⁾。なお、PHIP 法はパラ水素 (構成する 2 個の水素原子核のスピンの向きが互いに逆向きになった水素分子) を活用した NMR における高感度化の手法である³⁾。

鍵となる化合物はイリジウム錯体である。このイリジウム錯体は二原子の水素を有する水素化物であり、パラ水素の存在下では交換が生じ、高感度化をもたらす。また、系内にキラル配位子である (S)-ニコチンを加えることで、キラル錯体が可逆的に構築される。分析対象であるアミノ酸はアミノ基とカルボキシル基の部分でイリジウムに二座配位する。この際、(S)-ニコチンが配位しているため、D-アミノ酸から得られる錯体と L-アミノ酸のそれはジアステレオマーとなるため、識別が可能になる。

著者らは初めに、単一のアミノ酸を用い、ヒスチジン、メチオニン、システイン以外の 16 のタンパク質構成アミノ酸について、D-体と L-体のシグナルが明瞭に区別できることを証明した。次に、これら 16 種のアミノ酸が混在したサンプルに対して、2 次元 NMR 測定を利用することで分離精製等を行うことなくキラル識別できることを明らかにした。また、積分値を用いることで D-体と L-体のそれぞれの濃度および組成比を定量化できることを実証した。さらに、本手法をコーヒーや尿中に含まれる D-アミノ酸分析に応用し、高感度であること、夾雑物等が存在しても利用できることを実験的に証明した。

本分析技術は、イリジウム錯体の分子設計により多種多様な化合物の定量分析に適用可能である。感度に優れ、複雑な混合物に対しても分離精製が不要であるという特徴を活かし、臨床分析を初めとする様々な分析対象

に今後応用されることが大いに期待される。

- 1) C. Ishii, A. Furusho, C. L. Hsieh, K. Hamase : *Chromatography*, **41**, 1 (2020).
- 2) L. Dreisewerd, R. L. E. G. Aspers, M. C. Feiters, F. P. J. T. Rutjes, M. Tessari : *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 1518 (2023).
- 3) R. Fraser, F. P. J. T. Rutjes, M. C. Feiters, M. Tessari : *Acc. Chem. Res.*, **55**, 1832 (2022).

〔旭川工業高等専門学校 塚井 亮介〕

●——共有結合性有機フレームワークの設計と 環境分析への応用

共有結合を介して有機リンカーユニットで構築された共有結合性有機フレームワーク (covalent organic framework, COF) は、高い安定性、利用しやすい機能性、構造の高い自由度などの特性により、吸着材や蛍光センシング等を用いた環境分析において有望なものとなっている。

環境中の分析物は常に微量であり、複雑なマトリックスや構造類似体からの干渉を受けることが想定される。そのため、分析システムには高い感度や選択性を求められる。COF は構造の自由度が高いため、用途に合わせた COF をデザインすることで蛍光や高い吸着能力や選択性等の特性を付加すること様々な分析対象物への応用が可能になる (図 1)。

Cheng らはウランの固相抽出のための吸着材として COF を用いた際、ポリアリールエーテルをベースとした COF にウランと特異的な結合性と配位パターンを示す開鎖アミドキシム官能基を導入することで、妨害物質であるバナジウムに対するウランの選択的吸着能力を向上させた¹⁾。天然海水中のウランに対する吸着容量は 5.12 mg/g に達し、これはバナジウムに対する吸着容量の 1.61 倍であった。

蛍光体として COF を用いる際に、Vanessa らは、トリホルミルグルシノール (Tp) とベンジジン (BD) にメ

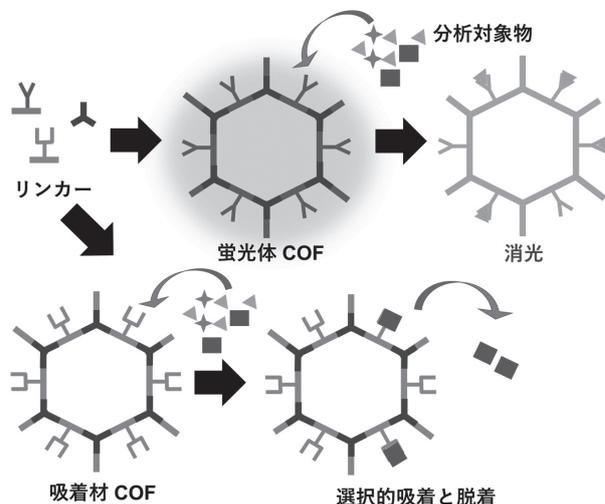


図 1 COF のデザインにおける分析への応用の概念図

チル基 (Me) を導入した TpBD-Me₂COF を調製し、細孔径と官能基の変性を利用した抽出手順により、内分泌かく乱作用を持った合成ムスクである 1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-4,6,6,7,8-ヘキサメチル-シクロペンター(γ)-2-ベンゾピラン (HHCB), と 7-アセチル-1,1,3,4,4,6-ヘキサメチルテトラリン (AHTN) の蛍光測定に固有の選択性を持たせた²⁾。両分析物について吸着率は 91.2~97.8 % を示し、検出限界 (LOD) は、AHTN と HHCB についてそれぞれ 0.082 μg L⁻¹ と 0.070 μg L⁻¹ であった。回収率は 90.4~101.2 %, 相対標準偏差は 5.8 % であった。この結果は、適切な官能基を導

入した COF が蛍光検出と組み合わせて多環式香料の選択性に大きな能力を発揮することを示唆する。

分析化学への COF の応用については、今後、合成化学、トポロジカルデザイン、材料化学の進歩により、2D から 3D へ、単一細孔から階層細孔等、COF の構造の自由度は大きく進化しており、それに合わせて、環境分析における COF の性能が向上していくと考えられる。

- 1) G. Cheng, A. Zhang, Z. Zhao, Z. Chai, B. Hu, B. Han, Y. Ai, X. Wang : *Sci. Bull.*, **66**, 1994 (2021).
- 2) V. Romero, I. Lavilla, A. Álvarez, C. Bendicho, B. Espiña, L. M. Salonen : *Anal. Chim. Acta*, **1191**, 339293 (2022).

〔三重大学 立石 一希〕

原稿募集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術、2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術、3) 分析機器および分析手法の応用例、4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説、5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項、6) その他、分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など

報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]