



| | |
|--------------|---|
| Title | Study on the Circular Dichroism Measurements of Molecular Aggregates at Liquid-Liquid Interface |
| Author(s) | Takechi, Hideaki |
| Citation | 大阪大学, 2011, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/1079 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【35】

氏 名 武 智 英 明
たけ ち ひで あき
博士の専攻分野の名称 博士(理学)
学位記番号 第 24330 号
学位授与年月日 平成23年3月25日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
理学研究科化学専攻
学位論文名 Study on the Circular Dichroism Measurements of Molecular Aggregates at
Liquid-Liquid Interface
(液液界面分子集合体の円二色性測定に関する研究)
論文審査委員 (主査)
教 授 篠原 厚
(副査)
教 授 水谷 泰久 教 授 藤原 敏道

論文内容の要旨

近年、本研究室の遠心液膜円二色性(CLM-CD)測定などにより、液液界面にポルフィリンやフタロシアニンのキラル集合体が生成することが確認された。しかし、液液界面の集合体のキラル発現機構は未だ不明である。円二

色性(CD)測定では、直線二色性(LD)、直線複屈折(LB)などの巨視的な異方性がCD分光計の系統的誤差とカップリングして偽のシグナルを生ずる可能性がある。液液界面に生成する集合体も異方性を持っている可能性が考えられるが、液液界面でのCD測定では異方性の寄与を検討されたことがこれまでなかった。

まず最初に、以前のCLM-CD測定から液液界面にCDを示す自己集合体が生成する事が知られていたzinc(II)-5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21*H*,23*H*-porphine(ZnTPyP)の研究を行った。ZnTPyPの自己集合体のCLM-LDを測定するとLDを示す事がわかり、そのLDスペクトルの形はCDスペクトルを正負反転した形であった。LDシグナルがCD分光器のPEMの残留ひずみとカップリングして偽のCDシグナルを示す事が報告されているが、ZnTPyP集合体のCDはその偽のシグナルである事が定量的に確認する事ができた。この事から、液液界面に生成する集合体のCD測定の際にも、異方性による偽のシグナルに注意が必要である事が示唆された。

次に、液液界面に生成する別のポルフィリン集合体のCDも偽のシグナルの影響を受けていないか確認した。水溶液中で、tetra(4-pyridyl)porphine(TPyP)のプロトン付加体とCu(II)tetra(4-sulfonatophenyl)porphine(CuTPPS)のプロトン脱離体が静電相互作用でヘテロ集合体を生成し、アミノ酸のキラリティに応じた誘起CD(ICD)を示すことが報告されていた。トルエン／水系で生成したTPyP-CuTPPSヘテロ集合体のCLM-CDを測定すると、アミノ酸のキラリティに応じたCDを示すとともに、水溶液中のヘテロ集合体のCDと異なるCDスペクトルを示した。また、このCDスペクトルとLDスペクトルの間に相関関係はなかった。TPyP-CuTPPSヘテロ集合体は液液界面でバルク相と異なる独自のキラル構造をとっている事が示唆された。

最後に、市販のCD分光器を用いず、Mueller行列測定装置を用いて、液液界面のキラリティを測定した。Mueller行列は試料の全偏光特性を含み、光学活性と異方性の両方を決定する事が可能である。市販のCD分光器に比べノイズは大きかったが、Mueller行列測定装置でも液液界面のCDを測定できる事を確認した。Mueller行列測定装置を用いた液液界面のキラル測定はこの研究が初である。

本研究を通して、液液界面での正確なキラル測定に関する知見を深めることができた。

論文審査の結果の要旨

武智英明君は、本研究において、液液界面のオプティカルキラリティーを正しく測定するための条件を詳細に検討した。液液界面では分子集合体が生成し易く、そのキラル特性やキラル発現機構を研究することは、ホモキラリティーの問題とも関連する重要な課題である。円二色性(CD)測定により分子集合体を評価する方法として遠心液膜-CD法に着目し、遠心液膜セルが正しいCDスペクトルを与えるか否かを、Mueller行列測定とMueller-Jones行列変換を用いて評価した。その結果、遠心液膜セルはガラスの歪みによる直線複屈折性を有するが、回転により小さくなることを確認した。そして、液液界面に生成したポルフィリンのキラルなヘテロ集合体についてMueller行列測定を行い、偏光特性を詳細に検討した結果、市販のCD分光計で測定されるCDスペクトルは、真のCDスペクトルであることを確認した。この結果、遠心液膜法は液液界面のキラル測定法として十分に信頼性のあるCDスペクトルを与えることが明らかとなった。しかし、アキラルなポルフィリン分子集合体が、液液界面において微結晶状の分子集合体を生成する場合、通常のCD分光計では見かけのCDスペクトルが測定されるが、これは真のCDスペクトルではなく、界面における微結晶の配向に起因する直線二色性による偽のCDスペクトルであることを明らかにした。さらに、顕微CD分光計を用いて、この単一微結晶は大きな直線複屈折性を持つことを明らかにした。また、キラルなアミノ酸を含むポルフィリンの界面ヘテロ集合体の生成条件を遠心液膜-CD法により詳細に検討し、水相中とは異なるキラル構造をとることを示唆した。武智君の研究は、今後の液液界面キラル化学の研究方法に有益な指針を与えている。よ

って、本論文は博士(理学)の学位論文としての価値を有するものと認める。