

Title	Studies on Raman Spectroscopy and Second Harmonic Generation-Circular Dichroism for Porphyrin-Surfactant Assembly at the Liquid/Liquid Interface
Author(s)	藤原, 一彦
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45096">https://hdl.handle.net/11094/45096</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	藤原 一彦
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 18391 号
学位授与年月日	平成 16 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	Studies on Raman Spectroscopy and Second Harmonic Generation-Circular Dichroism for Porphyrin-Surfactant Assembly at the Liquid/Liquid Interface (液液界面におけるポルフィリン集合体のラマン分光と第二高調波円二色性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 渡會 仁 (副査) 教授 海崎 純男 教授 井上 佳久

## 論文内容の要旨

液液二相系で起こる物質輸送や化学反応は分離・精製や合成など多様な用途に用いられるほか、医薬品の生体濃縮の指標としても利用されている。二相平衡については、分配比や抽出率が議論されるが、二相系全体の反応速度は二相の界面での反応に支配される場合が多く、また界面が生体膜のモデルとして取り扱われることが多い。したがって、単純な二相系においても、細胞のような精巧な分子構造体においても、界面における吸着や配向、会合を解析することが分子の輸送機構を解明する鍵となる。これまで、界面反応や界面吸着量を測定する方法は幾つか開発されているが、高次に構築された界面集合体の構造やキラリティーを研究する方法は開発されていない。

本研究では液液界面における吸着・反応過程の直接測定手法の開発および、それらを用いたポルフィリン化合物と両親媒性化合物のイオン会合吸着反応に関する研究を行った。まず、本研究で新たに構築した全内部反射顕微ラマン分光法により、陰イオン性界面活性剤であるジヘキサデシルリン酸 (DHP) とともに液液界面に吸着したマンガン(III) テトラメチルピリジルポルフィリン ( $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$ ) のラマンスペクトルの測定を行い、液液界面での構造および吸着平衡について検討した。 $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$  の共鳴ラマンスペクトルは、 $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$  が軸配位子として水分子を配位し、 $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$  分子の外側に配置するメチルピリジル基で非常に弱く DHP のリン酸基と相互作用していることを示した。また、DHP によって誘起される  $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$  の界面吸着が、Gouy-Chapmann 式および Langmuir 式に基づいた静電相互作用モデルで説明できることを見出した。さらに、偏光ラマンスペクトルの解析により、液液界面における DHP の吸着量が  $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$  の分子配向に大きく影響することを明らかにした。これらの結果は、全反射顕微ラマン分光法が界面濃度、分子配向および構造を同時に決定できる非常に有用な方法であることを示している。

また、本研究では液液界面測定用に最適化した第二高調波発生 (SHG) 分光測定装置を構築した。本手法によりセチルトリメチルアンモニウム ( $\text{CTA}^+$ ) により吸着を誘起した陰イオン性のテトラスルフォナトフェニルポルフィリン (TPPS) の液液界面における SHG スペクトルを測定し、TPPS の J 会合体生成を明らかにした。さらに、本研究では、既存の手法では困難な液液界面における光学活性度の測定を第二高調波発生・円二色性 (SHG-CD) 分光法によ

り実現し、液液界面に生成したJ会合体が光学活性であることを見出した。

本研究は、生体膜形成の素過程ともいえる両親媒性物質と溶質の界面における相互作用、集合体形成について、ポルフィリン化合物および、新規に考案した測定法を用いることで検討を行った。得られた知見を下記にまとめる。

1. ポルフィリン化合物と両親媒性物質のイオン会合吸着を定量的に明らかにした。
2. 全反射顕微ラマン分光法により、界面活性剤-ポルフィリン錯体間の相互作用およびポルフィリン錯体の界面における分子配向を評価した。
3. 従来の方法では成しえない、液液界面における光学活性度の測定に成功した。
4. 水溶性ポルフィリンの会合反応において、界面活性剤の濃縮効果が非常に大きく影響することを見出し、液液界面の反応場としての役割を明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、これまで極めて困難であった液液界面化学種のキラリティー測定法として、第二高調波発生-円二色法 (second harmonic generation-circular dichroism, SHG-CD) の装置を開発し、それを用いてポルフィリンの界面会合によるキラリティーの発生をはじめて明らかにしたものである。この方法では、液液界面に吸着した  $10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  以下の単分子層のキラリティー検出を、界面選択性と増幅効果に優れた共鳴 SHG 法により達成している。本法を用いて、陰イオン性ポルフィリンが陽イオン性界面活性剤とともにヘプタン/水界面に吸着するとき、ポルフィリン単量体の吸着では光学活性を示さないが、J-会合体を形成すると、ヘリカルなキラル集合体となってキラリティーを示すことをはじめて測定することに成功した。本研究により開発された装置及び方法は、界面や膜における極微量の生体分子や超分子の光学活性状態分析法として極めて有用性が高い。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として優れて価値のあるものと認める。