

Title	Spectroscopic Analysis of Liquid-Liquid Interfacial Aggregates and Raman Optical Activity of Molecular Complex
Author(s)	山本, 茂樹
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49747
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/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	やまもと しげき 山本茂樹
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 22685 号
学位授与年月日	平成21年3月24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	Spectroscopic Analysis of Liquid-Liquid Interfacial Aggregates and Raman Optical Activity of Molecular Complex (液液界面分子集合体の分光分析と分子錯体のラマン光学活性測定)
論文審査委員	(主査) 教授 渡會 仁 (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 水谷 泰久

論文内容の要旨

本論文第一部では、全内部反射ラマン顕微分光および偏光レイラー散乱イメージングによって、液液界面における分子およびナノ粒子の吸着会合反応が研究された。第一部二章では液液界面に生成した銀ナノ粒子凝集体の表面吸着ドデカンチオール構造が表面増強ラマン散乱によって明らかになった。その構造はドデカンチオールのバルク初期濃度によって制御された。表面分子状態が制御されたナノ粒子凝集体は水相中に存在するカチオン性ポルフィリンの表面増強ラマン散乱の基質として使用できた。第一部三章では、液液界面において、マイクロメータサイズの二次元的ポルフィリン会合体が生成することが示された。会合体の偏光散乱イメージングから、会合体のマクロ構造は水相の対アニオンの疎水性に依存していることが示唆された。

第二部二章では、円偏光入射ラマン光学活性 (ROA) 分光器が、初めて擬似鏡像体法の概念に基いて作製された。ラマン光学活性測定装置の光学系へ複数の波長板を挿入することによって、擬似的に測定試料の鏡像体が生成され、測定装置に由来する擬似信号が効果的に打ち消された。円偏光入射測定法において、装置由来の誤差の小さな ROA 測定装置の作製が可能であることが示された。第二部三章および四章では、イオンまたは溶媒と相互作用する分子の ROA 変化が初めて系統的に測定された。第二部三章ではイオン輸送抗生物質バリノマイシンの、溶媒の極性およびアルカリ金属イオンとの結合によるコンフォメーション変化を ROA によって測定した。メチル基の ROA ピークはコンフォメーションによって明確に変化した。アミド基の ROA ピークはアルカリ金属の包摂を反映した。第二部四章ではキラルな 2-フルオロプロピオン酸 (FPA) への水添加に伴う ROA 変化から、FPA の水和によるキラル構造変化を議論した。サイクリックダイマー構造に特徴的な、メチル基のデフォーメーション振動の ROA ピークに bond polarizability model を適応することにより、ダイマー内のメチル基の固定された位置関係が ROA ピークに寄与していることがわかった。さらに ROA ピーク強度の水モル分率依存性から、水の水モル分率の小さな時の FPA ダイマーの構造を予想した。

論文審査の結果の要旨

山本茂樹君は、「液液界面分子集合体の分光分析と分子錯体のラマン光学活性測定」という題目で研究を行い、以下の成果を挙げた。

1) 液液界面において、水相に分散している銀ナノ粒子と有機相に溶解しているドデカンチオールが反応し、その濃度に応じた銀ナノ粒子の集合体が生成する現象を表面増強ラマン分光法 (SERS) を用いて研究した。そして、銀ナノ粒子上のドデカンチオールのトランス-ゴーシュ異性が、その表面濃度の増大につれてトランス型に転換することを確認した。また、水相側から陽イオン性ポルフィリンが銀ナノ粒子に吸着する様子を SERS により測定することで、ナノ粒子表面の残余陰イオン濃度の測定が可能であることを示した。

2) (S)-2-フルオロプロピオン酸は、純液体状態では二量体を生成していることをラマンスペクトルにより確認した。さらに、ラマン光学活性測定により、この二量体のメチル基間の相対的ねじれが、分子間のラマンキラリティーを発現することを見出した。また、この純液体に水を加えていくと、メチル基間相互作用によるラマン光学活性が消失していくことを発見した。量子力学計算との比較から、二量体のメチル基間のキララ相互作用は、一分子の水の関与で分子間のねじれが小さくなり、さらに水の割合が増加すると、1 : 1 の水和カルボン酸となって分子間キラリティーは完全に消失することを明らかにした。

3) 現在、世界で最も優れたラマン光学活性測定装置は、スイスのフライブルグ大学の H u g 教授の考案した装置である。山本君は、より単純な方式の新規なラマン光学活性測定装置の作製に挑戦した。すなわち、円偏光入射でかつ仮想鏡像体法を導入したラマン光学活性測定装置を製作し、その装置の安定性、信頼性を検討した。その結果、本装置は、ノイズレベルが 2×10^{-5} と満足できるものであることを示した。この装置は、H u g 教授の装置よりも機構が単純であり、生体試料などの分析に普及するものと期待される。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値のあるものと認める。