

Title	Studies on the Lateral Diffusion Measurements of Fluorescent Molecules at Liquid/Liquid Interfaces
Author(s)	篠森, 直樹
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52280
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

氏 名 (篠 森 直 樹)	
論文題名	Studies on the Lateral Diffusion Measurements of Fluorescent Molecules at Liquid/Liquid Interfaces (液液界面における蛍光分子の側方拡散測定に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>【背景・目的】水相と有機相により形成される液液界面は、両相の溶媒分子が約1 nmの微小領域においてその組成を変化させているため、バルク溶液中とは異なった特殊な反応場として考えられている。現在までに多くの研究が行われているが、その研究のほとんどが物質の静的な物性（吸着量や配向性）の測定に関する研究が中心である。一方、液液界面における物質の反応性、分離挙動や抽出挙動には溶質分子の回転や拡散といった“動き”そのものに関連する動的物性が密接に関係しており、より本質的な理解を目指すためには、この微小領域内での分子の“動き”測定が不可欠である。その動的物性のなかでも、特に液液界面内における分子の並進拡散は、界面反応における反応性を支配する重要な因子であり、抽出や分離といった物質輸送の速さにも直接関連するが、現在までにその拡散係数を詳細に測定した例はほとんど見られない。そこで、本研究では、液液界面に存在する蛍光色素ローダミンBの側方拡散の拡散係数を測定することにより、液液界面の性質を反映した動的物性の評価を行うことを目的とした。</p> <p>【実験】拡散係数の測定にはレーザーやミラー、シャッターなどの光学部品を顕微鏡周辺に組み込んだ自作の装置で全内部反射-光退色後蛍光回復法（TIR-FRAP）を行った。測定対象として、液液界面に対して強く吸着することが知られている蛍光色素ローダミンBを用いた。水相に硫酸、塩酸、硝酸の水溶液（濃度0.1 mol/dm³）、有機相にローダミンBベース（ローダミンBのラクトン形）のトルエン溶液（濃度1.0×10⁻⁸~1.0×10⁻⁶ mol/dm³）を用いた。また、界面張力測定により、ローダミンBの界面吸着量を算出した。</p> <p>【結果・考察】ローダミンBベースの濃度が十分低いとき（1.0×10⁻⁸ mol/dm³）、トルエン/硫酸水溶液界面におけるカチオン型ローダミンBの拡散係数は(4.5 ± 0.9)×10⁻¹⁰ m² s⁻¹と求められた。Stokes-Einsteinの式に実験条件を代入し拡散係数を算出してみると実験値と同じ10⁻¹⁰ m² s⁻¹オーダーであったことと、ローダミンBと似た構造を有するアクリジンオレンジの拡散係数を測定した他の研究例と比較しても同様の値が得られたため、本研究において自作した装置による測定の妥当性が示された。ローダミンBベーストルエン溶液の濃度を1.0×10⁻⁸~1.0×10⁻⁶ mol/dm³と変化させ、水相に硫酸、塩酸、硝酸の水溶液（濃度0.1 mol/dm³）を使用した条件下で拡散係数を取得した。いずれの酸を用いた場合も得られる拡散係数は濃度の増加に伴い著しく減少する傾向が見られた。また、ローダミンBベースの低濃度領域においてはアニオンによって異なる値を取ることがわかった。この拡散係数の減少をまず、界面分子混み合い効果の観点から、単純な二次元等方拡散正方格子モデルにおけるモンテカルロシミュレーションにて考察した。その結果、定量的には説明出来ず、定量的にしか一致しなかった。一方で、低濃度領域において、アニオンによる違いが明確に示唆されたため、カチオンとアニオンの静電相互作用を考慮した拡散モデルを考えた。デバイーヒュッケル理論に基づくイオンのデバイ長は本実験条件においては約1 nmほどであり、界面の厚さと同程度であることから、液液界面をより空間的に考慮する必要がある。アニオンの種類による違いを反映させるため、ホフマイスター系列に基づいて考えると、今回用いたアニオンは疎水的なものから順にNO₃⁻、Cl⁻、HSO₄⁻となる。その結果、液液界面内において界面活性なカチオン型ローダミンBが最もトルエン側に近い位置にあり、以後水相に向けて疎水的なアニオンほどトルエン側に近い位置に存在すると考えられる。このようなモデルにおいて、低濃度領域におけるカチオンの拡散係数の違いをそれぞれのアニオンとの静電相互作用によるポテンシャルから考察することで、本来水相中では現れないアニオンの親水性・疎水性といった性質が液液界面において動的物性に影響を与えること、さらに、界面濃度の増加に伴う著しい拡散係数の減少と収束を説明することが出来た。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (篠 森 直 樹)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 塚原 聡
	副 査	教授 上田 貴洋
	副 査	教授 中野 元裕

論文審査の結果の要旨

有機相と水相から形成される液液界面は、両相の溶媒分子が約 1 nm の微小領域において、その組成を変化させているため、バルク溶液中とは異なった特殊な反応場である。現在までに液液界面に関する多くの研究が行われているが、そのほとんどが物質の静的な物性の測定に関する研究である。一方、液液界面における物質の反応性、分離挙動や抽出挙動には、溶質分子の回転や拡散といった動きそのものに関連する動的物性が密接に関係しており、より本質的な理解を目指すためには、この微小領域内における分子の動きの測定が不可欠である。その動的物性のなかでも、特に液液界面の面内における分子の並進拡散は、界面反応における反応性を支配する重要な因子であり、抽出や分離といった物質輸送の速さにも直接関連する。しかし、現在までにその拡散係数を詳細に測定した例はほとんど見られない。本研究では、液液界面に存在する蛍光色素ローダミン B の側方拡散の拡散係数を測定することにより、液液界面の性質を反映した動的物性の評価を行うことを目的とした。

拡散係数の測定には、レーザーやミラー、シャッターなどの光学部品を顕微鏡周辺に組み込んだ自作の装置で全内部反射-光退色後蛍光回復法 (TIR-FRAP) を行った。測定対象として、液液界面に対して強く吸着することが知られている蛍光色素ローダミン B を用いた。水相に硫酸、塩酸、硝酸の水溶液 (濃度 0.1 mol/dm^3)、有機相にローダミン B ベース (ローダミン B のラクトン形) のトルエン溶液 (濃度 $1.0 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$) を用いた。また、界面張力測定により、ローダミン B の界面吸着量を算出した。

ローダミン B ベースの濃度が十分低いとき ($1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$)、トルエン/硫酸水溶液界面における陽イオン形ローダミン B の拡散係数は $(4.5 \pm 0.9) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と求められた。これは、Stokes-Einstein の式から計算される値や他の研究による値と近い値が得られたため、本研究において自作した装置による測定の妥当性が示された。トルエン溶液中のローダミン B ベースの濃度を $1.0 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ と変化させ、水相に硫酸、塩酸、硝酸の水溶液 (濃度 0.1 mol/dm^3) を使用した条件下で拡散係数を取得した。いずれの酸を用いた場合も、ローダミン B ベースの濃度の増加に伴って、得られた拡散係数は著しく減少する傾向が見られた。また、ローダミン B ベースの低濃度領域においては、陰イオンの種類によって拡散係数が異なる値を取ることがわかった。そこで、陽イオンと陰イオンの静電相互作用を考慮した拡散モデルを考えた。デバイ-ヒュッケル理論に基づくイオンのデバイ長は本実験条件においては約 1 nm であり、界面の厚さと同程度であることから、液液界面を 3 次元的に考える必要がある。陰イオンの種類による違いをホフマイスター系列に基づいて考えると、今回用いた陰イオンは疎水的なものから順に NO_3^- , Cl^- , HSO_4^- となる。その結果、液液界面内において界面活性な陽イオン形ローダミン B が最もトルエン側に近い位置にあり、疎水的な陰イオンほどトルエンに近い位置に存在すると考えられる。このようなモデルにおいて、低濃度領域における陽イオンの拡散係数の違いをそれぞれの陰イオンとの静電相互作用によるポテンシャルから考察することで、本来水相中では現れない陰イオンの親水性・疎水性といった性質が、液液界面において動的物性に影響を与えること、さらに、界面濃度の増加に伴う著しい拡散係数の減少と収束を説明することができた。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。