Abstract

Water is one of the most familiar materials to our lives. Unfortunately however, the structure and the basic physico-chemical properties have not yet been fully revealed. Besides, in human beings water occupies in 70 percents of the whole body. Thus water is indispesable to our lives.

Recently trehalose has been recognized to be an interesting material as a water substitute. Trehalose is distributed widely in nature, for example in yeasts, seaweeds, Crustacea, and so on. It has become clear that this disaccharide protects proteins and cell membranes against physical stresses, such as waterless and freezed environment. So trehalose has been studied vigorously in variety of scientific fields, especially foods science and medical science.

In the present work the dynamical structure of trehalose and the related sacchaloses in aqueous solutions has been investigated by Raman spectroscopy.

The following results are obtained. The symmetric vibration mode appeares at about 200 cm⁻¹ in disaccharide aqueous solutions. While glucose, which is mono piranose, does not show this mode. This means that the 200 cm⁻¹ mode can be assigned to the bending vibration mode between two piranoses.

In high frequency region above about 300 cm⁻¹, we can divide into three parts. 1) The spectral pattern of four saccharides between 1500 cm⁻¹ and 4000 cm⁻¹ frequency region are the same in the intensity and the peak frequencies. These modes are assigned to the intra-molecular vibration modes.

2) Between 800 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} , the four saccharides aqueous solutions show the same peak frequencies but the different intensities. In this frequency region, there are some striking modes of trehalose in intensity. The intensities of trehalose at 850 cm^{-1} and 920 cm^{-1} are about two times stronger than those of neotrehalose and maltose. The difference must be caused by the difference of molecular structure.

3) Between 300 cm⁻¹ and 700 cm⁻¹, some mode groups have the diffrent peak frequencies and the diffrent mode intensities. The mode group of trehalose appears in the lowest frequency range. This means a possibility that water moleculars around each disaccharide obstruct intermolecular vibrations.

論文概要

水は私たち人間にとって最も身近な存在であり、なくてはならない物質である。にもか かわらず、意外にもその構造や物理化学的性質については未だ未知な部分が多い。私たち の住む地球上では、その約7割が海でおおわれている。また、私たち人間の体の実に70 %は水であり、この数字を見ても、私たちの生命活動を行う上で、水の存在が不可欠であ ることがうかがえる。

ところが、最近、この水の代わりに生物の生態機能を維持する働きがあると考えられて いる、ある糖の存在が注目を浴びている。それがトレハロースである。トレハロースは、 酵母やきのこ類、海藻類、海老類などに多く含まれていて、自然界に広く分布している。 このトレハロースは、蛋白質や細胞膜といった生体膜を、乾燥や凍結などの物理的ストレ スから守る働きがあることがわかってきたので、最近では食品業界、薬品業界などで盛ん に研究が行われている。しかし、その構造の特徴と物性の詳細については、未だに十分に 解明はされておらず、特に、水との関わりについては研究が諸についたばかりである。

本研究では、ラマン分光法を使い、水とトレハロースについて、その動的な構造、物性、 及び、これらの相互関係を明らかにすることを目的としている。また、似たような構造を 持つ他の糖との比較することにより、トレハロースの水和特性を探った。

糖のラマンスペクトルを測定すると、200 cm⁻¹ 付近には二糖に特徴的な振動モードが 現れている。このピークは単糖類であるグルコースには存在せずに、二糖類であるトレハ ロース、ネオトレハロース、マルトースの三つに存在する。つまり、これは二つのピラノー ス環による対称性の高い変角振動であることがわかった。

1500~4000 cm⁻¹では、4つの糖水溶液のスペクトルがほぼ重なっている。グルコースの強度が約半分なのはピラノース環が一つしかないため、各原子の数が1/2 になっているためである。この範囲の振動モードは分子内振動に帰属される。

700~1500 cm⁻¹ では各ピーク振動数の値は一致しているが、その強度に違いが見られる。850 cm⁻¹ と920 cm⁻¹ に見られるトレハロースの2本のピークは他の二糖(マルトースとネオトレハロース)に比べてその強度が著しく大きい。結合している二つのピラノース環の距離を見ると、マルトース、ネオトレハロースに比べて、トレハロースは結合したピラノース環間の距離が狭い。この立体構造の違いが強度に現れたと思われる。

0~700 cm⁻¹では、いくつかのモードでピーク振動数とその強度の両方とも、トレハロー ス、ネオトレハロース、マルトースの3つの糖で違いが見られる。しかし、400~600 cm⁻¹ の間のモードのほとんどは振動数、強度とも3つの糖で異なるが、全体的にはピーク振 動数間の差はほぼ同じように見える。これを一つのピーク群と見ると、このピーク群が存 在する振動数領域はトレハロースが一番低く、ネオトレハロース、マルトースという順に 徐々に高くなっている。トレハロースはマルトースに比べて安定な水和圏を形成している と考えられている。つまり、このピーク群の振動領域の差は、糖の周りの水和圏が影響し てる結果と考える事が妥当である。つまり、糖の周りに存在する水分子が糖の振動を妨げ ているので、安定な水和圏を形成しているトレハロースの方がマルトースに比べて振動数 領域が低くなっていると考えられる。 目 次

1	序論	Ð		4
2	ラマ	ン分光	法	5
	2.1	ラマン	効果の発見..............................	5
	2.2	ラマン	散乱の概要............................	6
	2.3	ラマン	散乱の古典論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
3	単粯	の構造		10
	3.1	D- 系列	とL-系列	10
	3.2	ピラノ	ース環とその立体配座	11
	3.3	α 構造	と β 構造	13
4	実験	ŧ		14
	4.1	実験装	置	14
	4.2	測定条	件	14
	4.3	試料に	ついて	16
	4.4	対称化	スペクトルについて	21
		4.4.1	偏向解消度	21
		4.4.2	分極率テンソル	21
		4.4.3	ラマン散乱の感受率スペクトル	23
	4.5	実験結	果	24
		4.5.1	糖のラマンスペクトルから得られる感受率スペクトルと対称	
			化スペクトル	24
		4.5.2	200 cm ⁻¹ 付近のモードと水分子	37
		4.5.3	温度变化...........................	43
		4.5.4	4 種類の糖の比較	47
	4.6	考察		53
		4.6.1	200 cm ⁻¹ 付近のピークについて	53
		4.6.2	高振動領域におけるスペクトル	53

図目次

1	ラマン散乱とレイリー散乱.......................	6
2	物質の2準位モデルとラマン散乱	7
3	グルコースの鎖状構造における光学異性体	10
4	グルコースの鎖状構造と環状構造	11
5	いす型立体配座異性体(コンホーマー)	12
6	アキシアル置換基とエカトリアル置換基	12
7	D-グルコースの α 構造と β 構造 \ldots \ldots \ldots \ldots	13
8	ラマン散乱の実験装置のブロックダイアグラム.........	15
9	トレハロースの構造式	18
10	ネオトレハロースの構造式........................	18
11	マルトースの構造式	18
12	グルコースの構造式	19
13	Trehalose と Neotrehalose と Maltose の立体構造図	20
14	VV スペクトル	22
15	VH スペクトル	22
16		
	Trehalose \mathcal{O} $\chi^{\prime\prime}(\omega)$ \mathcal{O} $\mathcal{A}^{\prime\prime}$ \mathcal{O} Γ \mathcal{I} Γ	25
17	Trehalose の $\chi^{"}(\omega)$ のスペクトル	25 26
17 18	Trehalose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} X^{\wedge} \mathcal{I} \vdash \mathcal{V}$ Neotrehalose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} X^{\wedge} \mathcal{I} \vdash \mathcal{V}$ Maltose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} X^{\wedge} \mathcal{I} \vdash \mathcal{V}$ Maltose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} X^{\wedge} \mathcal{I} \vdash \mathcal{V}$	25 26 27
17 18 19	Trehalose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} \chi^{\mathcal{A}} \mathcal{I} F \mathcal{V}$ Neotrehalose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} \chi^{\mathcal{A}} \mathcal{I} F \mathcal{V}$ Maltose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} \chi^{\mathcal{A}} \mathcal{I} F \mathcal{V}$ Glucose $\mathcal{O} \chi''(\omega) \mathcal{O} \chi^{\mathcal{A}} \mathcal{I} F \mathcal{V}$	25 26 27 28
17 18 19 20	Trehalose の χ "(ω) のスペクトル Neotrehalose の χ "(ω) のスペクトル Maltose の χ "(ω) のスペクトル Glucose の χ "(ω) のスペクトル Trehalose の対称化スペクトル	 25 26 27 28 30
17 18 19 20 21	Trehalose の χ "(ω) のスペクトル Neotrehalose の χ "(ω) のスペクトル Maltose の χ "(ω) のスペクトル Glucose の χ "(ω) のスペクトル Trehalose の対称化スペクトル Neotrehalose の対称化スペクトル	 25 26 27 28 30 31
 17 18 19 20 21 22 	Trehalose の χ "(ω) のスペクトル Neotrehalose の χ "(ω) のスペクトル Maltose の χ "(ω) のスペクトル Glucose の χ "(ω) のスペクトル Trehalose の対称化スペクトル Neotrehalose の対称化スペクトル Maltose の対称化スペクトル	 25 26 27 28 30 31 32
 17 18 19 20 21 22 23 	Trehalose の χ "(ω)のスペクトルNeotrehalose の χ "(ω)のスペクトルMaltose の χ "(ω)のスペクトルGlucose の χ "(ω)のスペクトルTrehalose の対称化スペクトルNeotrehalose の対称化スペクトルMaltose の対称化スペクトルGlucose の対称化スペクトル	 25 26 27 28 30 31 32 33
 17 18 19 20 21 22 23 24 	Trehalose の χ "(ω)のスペクトルNeotrehalose の χ "(ω)のスペクトルMaltose の χ "(ω)のスペクトルGlucose の χ "(ω)のスペクトルTrehalose の対称化スペクトルNeotrehalose の対称化スペクトルMaltose の対称化スペクトルGlucose の対称化スペクトルMaltose の対称化スペクトルメの対称化スペクトル	 25 26 27 28 30 31 32 33 34
 17 18 19 20 21 22 23 24 25 	Trehalose の χ "(ω)のスペクトルNeotrehalose の χ "(ω)のスペクトルMaltose の χ "(ω)のスペクトルGlucose の χ "(ω)のスペクトルTrehalose の対称化スペクトルNeotrehalose の対称化スペクトルMaltose の対称化スペクトルGlucose の対称化スペクトルMaltose の対称化スペクトルTrehalose の対称化スペクトルTrehalose の対称化スペクトル	 25 26 27 28 30 31 32 33 34 34

27	Maltoseの対称化スペクトル(高振動領域) ・・・・・・・・・	35
28	Glucoseの対称化スペクトル(高振動領域)	36
29	H_2O と D_2O 中における Trehalose の対称化スペクトル	38
30	H_2O と D_2O 中における Trehalose のスペクトル(高振動領域) .	39
31	H_2O と D_2O 中における Trehalose のスペクトル(高振動領域).	40
32	H_2O と D_2O 中における Neotrehalose のスペクトル(高振動領域)	41
33	H_2O と D_2O 中における Maltose のスペクトル(高振動領域)	42
34	Trehaloseの χ "(ω) のスペクトルの温度変化 \ldots \ldots \ldots	43
35	Trehaloseの対称化スペクトルの温度変化	44
36	$Maltoseの\chi$ "(ω)のスペクトルの温度変化 \ldots \ldots \ldots	45
37	Maltoseの対称化スペクトルの温度変化............	46
38	4 種類の糖水溶液の高振動領域におけるスペクトル	48
39	4種類の糖水溶液のスペクトルから水のスペクトルをひいたもの	49
40	4 種類の糖水溶液の低振動領域における $\chi"(\omega)$ のスペクトル \ldots .	50
41	4 種類の糖水溶液の対称化スペクトル	51
42	対称化スペクトルを比較しやすくしたもの	52

1 序論

水は私たち人間にとって最も身近な存在であり、なくてはならない物質である。 意外にもその構造、物理化学的性質については未だ未知な部分が多い。私たちの 住む地球上では、その約7割が海でおおわれている。また、私たち人間の体の実 に70%は水であり、この数字を見ても、私たちの生命活動を行う上で、水の存在 が不可欠であることがうかがえる。

ところが、最近この水の代わりに、生物の生態機能を維持する働きがあると考 えられている、ある糖の存在が注目を浴びている。それがトレハロースである。ト レハロースは酵母やきのこ類、海藻類、海老類などに多く含まれていて、自然界 に広く分布している。このトレハロースは、蛋白質や細胞膜といった、生体膜を乾 燥や凍結などの物理的ストレスから守る働きがあることがわかってきたので、最 近では食品業界、薬品業界などで盛んに研究が行われている。しかし、その構造 の特徴と物性の詳細については、未だに十分に解明はされておらず、特に、水と の関わりについては研究が諸についたばかりである。

トレハロースなどいわゆる糖質は、動物、植物中に広く分布し自然界に多量に 存在する有機化合物の1群である。特に高等動物や海藻では、その乾燥量の大部 分が糖質によって占められている。植物は光合成によって水と二酸化炭素から糖 質を合成し、動物はこれを植物にあおいでエネルギーとし、また他の物質の細胞 成分の合成のための炭素源としている。糖類の研究は甘味物質に対する人間の強 い欲求から始められたと言われているが、近年では、糖質は甘味料としての役割 だけではなく、水と同様に生物の生命維持のためになくてはならない物質として 認識されている。

本研究では、我々人間はもとより、自然界に存在する多くの生物にとって重要 な役割を果たしている2つの物質、水及び糖、とくにトレハロースについて、そ の動的な構造、物性、また二つの物質の相互関係を明らかにすることを目的とし ている。

4

2 ラマン分光法

2.1 ラマン効果の発見

ラマン効果は 1928 年カルカッタのインド科学振興協会 (Indian Association for the Cultivation of Science)の研究所において、C.V.Raman と共同研究者のK.S.Krishnan によって発見された。

Raman のグループは 1923 年にすでに、試料に光を入射させ、その散乱光の中 に入射光の波長と異なる散乱光を観測していた。そして、その原因が試料分子に 起因する 2 次散乱であること、それが個々の物質に関して普遍的な現象であるこ と、また入射光と散乱光の振動数差が赤外線吸収で観測されている分子振動に対 応することを明らかにし、1928 年に C.V.Raman と K.S.Krishnan の連名で *Nature* に発表した。その 2 年後の 1930 年には Raman に対してノーベル物理学賞が授与 された。

また、ラマンが「ラマン効果」発見の報告 をした5年前、1923年にA.Smekal は光の分散に関する論文のなかで「ラマン効果」に相当する現象の可能性を指摘 していた。1925年にはH.A. Kramers とW.Heisenbergは、より体系的な理論を発 表していた。しかし、その際、彼らが導いていたラマン散乱強度とレイリー散乱 強度の比の見積もりは、検出不可能と考えられるほど、実際よりも数桁も小さい 値であった。

Raman はこの現象が物理と化学にまたがるきわめて広い領域における研究に役 立ち、かつ光と物質の相互作用に関してより深い理解をもたらすことを強調した。

5

2.2 ラマン散乱の概要

振動数 ν_i の光を物質に照射し、入射方向と異なる方向に散乱されてくる微弱 な光を観測する。このとき入射光と同じ振動数 ν_i を与える散乱を レイリー散乱 (Rayleigh scattering)、 $\nu_i \pm \nu_R$ を与える散乱をラマン散乱(Ramam scattering)という。ラマン散乱のうち $\nu_i - \nu_R$ の振動数を持つ成分をストークス(Stokes) 散乱、 $\nu_i + \nu_R$ の振動数を持つ成分をアンチストークス(anti-Stokes)散乱とい う。入射光とラマン散乱光の振動数差 $\pm \nu_R$ をラマンシフト(Ramam shift)と いう。ラマンシフトは物質に固有であり物質の種々の運動状態に対応するエネル ギー準位に関係づけられる量である。



図 1: ラマン散乱とレイリー散乱

光の量子論では振動数 ν を持つ光は、Einstein の関係式

$$E = h\nu \tag{1}$$

で表されるフォトン(Photon)の集合とみなされる。光散乱はフォトンと物質が 衝突し、それによってフォトンが散乱される過程と考えることもできる。このと きレイリー散乱が弾性散乱による散乱、ラマン散乱が非弾性散乱による散乱であ る。ラマン散乱は散乱光の振動数が入射光の振動数と異なるので、衝突の際にエ ネルギーが授受されている。ストークス散乱の場合は、入射フォトンと散乱フォ トンのエネルギーの差 $h\nu_R$ が衝突の際に物質に与えられ、アンチストークス散乱 の場合は逆に物質から $h\nu_R$ のエネルギーが奪われる。 ラマン散乱の際に授受されるエネルギーは、物質を散乱の起こる前の状態(始 状態)から散乱が起こった後の状態(終状態)へ遷移させるのに必要なエネルギー に等しい。ストークス散乱により $h\nu_i$ の入射フォトンが $h(\nu_i - \nu_R)$ のフォトンに 変換されたとき、物質のエネルギー状態は始状態 E_a から終状態 E_b に遷移する。 エネルギー保存の関係より、

$$h(\nu_i - \nu_R) = E_b - E_a \tag{2}$$

が成立する。これがラマンシフトと物質のエネルギー準位を関係づける基本式で ある。アンチストークス散乱の場合、物質のエネルギー準位は E_b から E_a に遷移 するので、式 (2) で E_a と E_b が入れ替わる。従ってラマンシフトはマイナスの値 をとる (図 2)。



図 2: 物質の2準位モデルとラマン散乱

2.3 ラマン散乱の古典論

真空中に置かれた一個の分子に光が入射した場合を考える。任意の電磁波は Maxwell 方程式から次の形の平面波の重ね合わせとして表すことができる。

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{0}} cos(2\pi\nu t - \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \tag{3}$$

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}_{\boldsymbol{0}} cos(2\pi\nu t - \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \tag{4}$$

ここで E 及び B は観測時刻 t に観測場所 r に電磁波がつくる電場と磁場であ り、 E_0 と B_0 はそれらの振幅と偏りを表すベクトル、 ν は振動数、k は波数ベ クトルである。

分子に電場がかかると分子の電子分布がごくわずかに変化し、電気双極子モー メント *p* が誘起される。電場が十分に弱いときには、*p* は電場に比例する。

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{E} = \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{E}_{\mathbf{0}} cos(2\pi\nu t) \tag{5}$$

ここで α は分極率テンソル (Polarizability tensor) といい、各成分は次のように なる。

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$
(6)

よって、式(5)は以下のようにかける。

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$
(7)

分子が振動数 ν_R の周期で振動しているとき、 α も同様に振動数 ν_R で周期的に 変化する成分を持つ。

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}_1 cos 2\pi \nu_R t \tag{8}$$

ここで α_0 は分極率の時間に依存しない成分、 α_1 振動数 ν_R で時間変化する成分の振幅である。よって、入射電磁波がつくる電場の中に置かれた分子の誘起双極

子モーメントは式(5)に式(8)を代入して得られる。

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{E}_{0}\boldsymbol{\alpha}_{0} + \boldsymbol{E}_{0}\boldsymbol{\alpha}_{1}\cos(2\pi\nu_{R}t)\cos(2\pi\nu_{i}t)$$

$$= \boldsymbol{E}_{0}\boldsymbol{\alpha}_{0}\cos(2\pi\nu_{i}t) + \boldsymbol{E}_{0}\boldsymbol{\alpha}_{1}\cos(2\pi\nu_{R}t)\cos(2\pi\nu_{i}t)$$

$$= \boldsymbol{E}_{0}\boldsymbol{\alpha}_{0}\cos(2\pi\nu_{i}t) + \frac{1}{2}\boldsymbol{E}_{0}\boldsymbol{\alpha}_{1}\cos(2\pi(\nu_{i}-\nu_{R})t) + \frac{1}{2}\boldsymbol{E}_{0}\boldsymbol{\alpha}_{1}\cos(2\pi(\nu_{i}+\nu_{R})t)$$
(9)

このとき、式(9)の第一項がレイリー散乱の成分で、第二項、第三項がそれぞれストークス散乱、アンチストークス散乱の成分である。

3 単糖の構造

ここでは実験の試料として使用した「糖」の構成成分であるグルコピラノース 環について簡単に説明する。

単糖は一般に $C_nH_{2n}O_n$ であらわされ、 $n = 3 \sim 10$ のものが知られている。単 糖のうちアルデヒド基 (-CHO) をもつものをアルドース (aldose)、ケトン基 (-CO) をもつものをケトース (ketose) という。アルドースの中で自然界に最も多く存在 するものはグルコースである。

3.1 D-系列とL-系列

カルボニル基から最も遠い不斉炭素原子(4つの結合手にすべて異なる原子、分子が結合している炭素原子)に結合している水酸基が右側にあるものを D-系列、 左側にあるものを L-系列という。



図 3: グルコースの鎖状構造における光学異性体

3.2 ピラノース環とその立体配座

ピラノース環というのは単糖の環状異性体の一つである。アルドースの場合、C1 のカルボニル炭素がC5の水酸基との間に分子内ヘミアセタールを形成して、6員 環構造をとったもの。ヘミアセタールとは形式的にアルデヒド水和物の一個の水 酸基がアルキル基とエーテル結合した構造の化合物をさす。同一分子内にアルデ ヒドと水酸基を持つような化合物では安定な環状になるためにヘミアセタールを 形成する。(図4)



図 4: グルコースの鎖状構造と環状構造

ピラノース環はいす型配座、舟形配座をとり得るが、いす型の方がエネルギー 的により安定であると考えられている。いす型立体配座異性体(コンホーマー、 conformer)として、以下の2つが考えられる。(図5)このコンホーマーでは環内 の4つの原子(図5でO、2、3、5)が同一平面上にあり、残りの2つの原子(1、 4)がこの平面上の上にあるか下にあるかによって、それぞれC1(または ${}^{4}C_{1}$)、 1C(または ${}^{1}C_{4}$)とあらわす。また、前者を normal 形、後者を aiternative 形と 呼ぶこともある。



図 5: いす型立体配座異性体(コンホーマー)

立体配座において、置換基の結合が軸と平行なものを軸結合(アキシアル結合、 axial)、放射状に外側に向かっているものを赤道結合(エカトリアル結合、equatorial)と呼ぶ(図 6)。C1と1Cは互いに変換するが、より安定なものが優位に存在す る。C1でのアキシアル結合は1Cではエカトリアル結合となる。一般にピラノー ス環ではいす型でエカトリアルにある置換基が多い方がより安定であると考えら れている。



a:アキシアル置換基 e:エカトリアル置換基

図 6: アキシアル置換基とエカトリアル置換基

3.3 α 構造と β 構造

環状構造を作るときにできるアノマー性炭素原子(アルドースではC1、ケトースではC2)に結合するOH基がD-系列、L-系列を決定する基準炭素原子に結合するOH基と同じ側にあるものを α 構造、逆側にあるものを β 構造という。





図 7: D-グルコースの α 構造と β 構造

4 実験

4.1 実験装置

本研究で用いたラマン散乱の実験装置は、試料を励起するためのレーザー光源、 試料からの散乱光を集光するための試料部光学系、散乱光をスペクトルに分解する ための分光器、スペクトルを測定するための検出器、及びデータ処理のコンピュー ター系などの部分などにより構成されている。

光源には、可視光領域のレーザーである Ar⁺ レーザーで、波長 488 nm の青色 の発振線を用いた。分光器は4個のスリットを持った二重凹面回折格子分光器で、 極端に迷光を減少させる設計がなされている。迷光除去率は 20 cm⁻¹ で 10⁻¹⁴ で あり、これは通常ラマン散乱光の励起光に対する強度比 10⁻⁹~10⁻¹³ に比べて非 常に小さくなっている。図 8 にラマン散乱の実験装置のブロックダイアグラムを 示す。

4.2 測定条件

特にことわりがないものは以下のような条件で測定を行った。

室温ではフローセルを用いた。フローセルを使用した散乱実験では強度が比較 できるように、レーザーの出力、スリット巾、室温は各実験において一定とした。

● 低振動数領域(-50 cm⁻¹~500 cm⁻¹ 及び -50 cm⁻¹~700 cm⁻¹)

垂直偏光(V)の入射光に対する散乱光の偏光方向を、垂直(V)にした場合(VV)と水平(H)にした場合(VH)の二つの配置について測定をおこ
 なった。測定間隔は 0.2 cm⁻¹、積算時間は 2 秒、積算回数は1回とした。

● 高振動数領域(0 cm⁻¹~4000 cm⁻¹)

垂直偏光(V)の入射光に対する散乱光の偏光方向を、垂直(V)にした場合(VV)と水平(H)にした場合(VH)の二つの配置について測定をおこ
 なった。測定間隔は4 cm⁻¹、積算時間は2秒、積算回数は1回とした。



Laser	: NEC GLG3200 Ar ⁺ Laser
Double Monochromator	: Jobin-Yvon U1000
Photomultiplier	: 浜松フォトニクス R464
Computer System	: DEC(MS-DOS)

図 8: ラマン散乱の実験装置のブロックダイアグラム

4.3 試料について

本研究で扱った試料を(表1)に示した、トレハロース、ネオトレハロース、マ ルトース、グルコースの4種類の糖の水溶液である。グルコース以外の糖は(株) 林原生物化学研究所から提供していただいたものを使用し、グルコースは関東科 学株式会社から購入したものを使用した。

溶媒として使用した蒸留水は、水道水を純粋製造装置(YAMATO オールスチー ルWG – 25)でイオン交換し、蒸留したものをさらに卓上純粋製造装置(mili – QJr.)で蒸留したものを用いた。サンプルは糖を各濃度の水溶液になるように蒸 留水にとかして、室温で30分以上撹拌した。完全に糖が溶解したのを確認してか ら、平衡状態に達するまで15分以上おいて、0.2mmのフィルターを通してセル に注入した。

	Formula	Molecular Weight	Molar ration range	Purity
Treharose	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$	378.33	0 - 0.04	99.1
Neotreharose	$C_{12}H_{22}O_{11}{\cdot}H_2O$	360.32	0 - 0.025	99.2
Maltose	$\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{22}\mathrm{O}_{11}{\cdot}\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	360.32	0 - 0.03	99.0
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	180.16	0 - 0.052	98.0

表 1: 本研究で扱った試料

trehalose (トレハロース)

α型のピラノース環が二つ1、1結合してできた二糖類である。トレハロースの特徴は非還元性、低甘味、非吸湿性、結晶性に加え、蛋白質や細胞の乾燥による編成からの保護効果が知られている。非還元性の利点としては、アミノ酸と共存をしても褐変反応が起らないなど、還元性の高いことがあげられる。そのため、各種食品・医薬加工品に品質変性を心配せずに使用できる。トレハロースの特異な特徴として、乾燥や凍結などの物理的ストレスから蛋白質や生体膜を保護する作用がある。

自然界に広く存在している糖の一つで、酵母や茸類、海草類などにも多く含 まれており、とりわけ砂漠の生物の多くがこのトレハロースを持っている事 が知られている。(図9)

Neotrehalose (ネオトレハロース)

トレハロースと同じく α 型のピラノース環が二つ結合してできた二糖類で あるが、α,β-1,1 結合でトレハロースの構造異性体である。トレハロースと の違いは立体構造のみであるが、融点や溶解度など物性的にはトレハロース と異なる値を持つ。

ネオトレハロースは麹汁や蜂蜜中にその存在が知られている。特徴は非還元 性、低甘味、非吸湿性、結晶性がある。非還元性の利点はトレハロースと同 じであるが、この糖質は体内の *α* グルコシタ - ゼで容易に分解されグルコー スになり吸収利用されやすい特性を示す。(図 10)

• Maltose (マルトース)

麦芽糖の名で知られている二糖。麦芽中に多量に含まれる酵素によってデン プンが糖化される際に生ずる。上の二つの二糖類と同様に、 ^α 型のピラノー ス環が二つ結合してできた二糖類であるが、結合の仕方は ^{α-1,4} 結合である。 そのため還元性があり、水溶液中では一方の環が開いたのものと、両方の環 が閉じたものが存在する。(図 11)



<Trehalose>

図 9: トレハロースの構造式



<Neotrehalose>

図 10: ネオトレハロースの構造式



図 11: マルトースの構造式

• Glucose (グルコース)

自然界に最も多く存在する単糖の一つで、D-グルコースはブドウ糖としても 知られている。遊離状態では甘い果実中に多量に存在し、また血液や脳脊髄 液、リンパ液中にも含まれている。また二糖及び多糖の構成成分として存在 する量は非常に多く、これらを加水分解することによって得られる。D-グル コースは水に溶けやすく、還元性がある。結晶では α-D-グルコース型で存 在しているが、水溶液中では α-D-グルコース型 β-D-グルコース型、及び環 の開いたアルデヒド型の3種の構造が一定の割合で共存している。(図 12)



図 12: グルコースの構造式



Trehalose

Maltose



Trehalose

Neotrehalose



4.4 対称化スペクトルについて

4.4.1 偏向解消度

ラマン散乱による分光法は前に説明したように物質に光を入射し、その散乱光 を解析して物質の情報を得る。

X 軸からの入射光が原点 O で散乱され、その散乱光を Y 軸方向で観測する。垂 直偏向の入射光の偏向面に対しての検光子を平行に置いて測定したスペクトルを VV スペクトル (図 14)、 Y 軸上の検光子を入射光の偏向面に対して直角に置い て測定したスペクトルを VH スペクトル (図 15) といい、それぞれの強度を I_{VV} 、 I_{VH} とする。これらの強度比を偏向解消度といい、 $\rho = I_{VH}/I_{VV}$ で表す。

4.4.2 分極率テンソル

双極子モーメントと分極率の関係は式 (7) で表されることはすでに述べた。ここ で分極率テンソルの各成分 α_{ij} はj方向に電場がかかった時のi方向の分極のしや すさである。従って、 p_i はi方向に誘起される双極子モーメントの大きさを表す。 散乱光は誘起される双極子モーメントに依存するので、(図 14)の場合 $p_z = \alpha_{zz}E_z$ による散乱光のみ観測される。また、(図 15)の場合は $p_x = \alpha_{xz}E_z$ による散乱光 が観測される。

単結晶の場合は分極率テンソルの各成分を求めることができるが、液体、気体 などのランダム系の場合、偏向解消度を求めることによって振動の対称性がわか る。この時、非対称モードでは $\rho = 3/4$ 、全対称モードでは $0 < \rho < 3/4$ となる。 従って、非対称モードの時は $3/4 = I_{VH}/I_{VV}$ つまり $I_{VV} - I_{VH} * 4/3 = 0$ 、全対称 モードのときは $I_{VV} - I_{VH} * 4/3 \neq 0$ となる。これから、 I_{VV} から $I_{VH} * 4/3$ をひ く事により、対称性の高いモードのみが残る。このようにして、VV スペクトルか ら VH スペクトル をひいて得られたスペクトルを対称化スペクトルという。この スペクトルは振動の対称性の高いモードのみが現れるスペクトルである。

21



図 15: VH スペクトル

4.4.3 ラマン散乱の感受率スペクトル

実測のスペクトルに含まれているモードをより明らかにするために、散乱強度 $I(\omega)$ を分極率近似により、系の動的感受率の虚数部 χ "(ω)に変換する。 $I(\omega)$ は式 (10)のように χ "(ω)を用いてあらわすことができる。

$$I(\omega) = \begin{cases} R(\omega_0 - \omega)^4 \{n(\omega) + 1\} \chi^{"}(\omega) & \text{Stokes} \\ R(\omega_0 - \omega)^4 n(\omega) \chi^{"}(\omega) & \text{anti-Stokes} \end{cases}$$
(10)

ここで、

$$n(\omega) = \{\exp\frac{h\omega}{k_BT} - 1\}^{-1} \tag{11}$$

である。

 $n(\omega)$ は、Bose-Factor である。 ω はラマン振動数、 ω_0 は入射光の振動数、R は 実験条件に依存する定数である。

4.5 実験結果

4.5.1 糖のラマンスペクトルから得られる感受率スペクトルと対称化スペクトル

まずトレハロースの低振動側におけるスペクトルの濃度変化を示す(図 16)。室 温 20 度 C での測定はフローセルを使用しているので、相互に強度の比較が出来る。

注目したいのは VV スペクトルの 200 cm⁻¹ 付近である。濃度が高くなるにつれ 振動モードが高振動数側にシフトしているのがわかる。しかし、VH スペクトルに は 200 cm⁻¹ 付近には濃度変化するモードは現れていない。同じ二糖類であるネオ トレハロースとマルトースにも (VV) スペクトルで同じように 200 cm⁻¹ 付近に 濃度による変化がみられた。(図 17,図 18)

しかし、単糖類であるグルコースには VV,VH 両方のスペクトルとも目立った 濃度変化は見られなかった (図 19)。また、250 cm⁻¹ 以上では濃度が高くなるに つれて、その強度が強くなるモードが存在する。これはあきらかに糖自身の振動 モードである。しかし、トレハロース、ネオトレハロース、マルトースは構造が 類似しているにもかかわらず、モードの振動数及び強度に違いが見られる。



図 16: Trehalose の χ "(ω) のスペクトル



図 17: Neotrehaloseの χ "(ω)のスペクトル



図 18: Maltoseの χ "(ω)のスペクトル



図 19: Glucose の χ "(ω) のスペクトル

ここで、すべての糖に関して対称化スペクトルをとってみた。トレハロースの 対称化スペクトルを見ると、先ほど注目した 200 cm⁻¹ 付近にモードが現れてい ることがわかる(図 20)。このモードのピーク振動数は約 210 cm⁻¹ 付近にあり、 濃度によるシフトは見られない。そしてやはり 250 cm⁻¹ 以上にトレハロース自身 のモードが対称化モードとして現れている事にも注目したい。感受率のスペクト ルと同様にネオトレハロース、マルトース、グルコースについても対称化スペク トルを出してみた(図 21,図 22,図 23)。ネオトレハロース、マルトースにやはり 200 cm⁻¹ 付近に対称化モードが現れているが、グルコースには全く見られない。 グルコースにおいては糖自身のスペクトルが現れる 250 cm⁻¹ を境に低振動側は水 のスペクトルとほぼ変わらないことも頭にとめておく。そしてすべての糖におい て 250 cm⁻¹ 以上には糖自身の対称化モードが現れている。

参考までに、高振動領域における、水および4種類の糖の対称化スペクトルを 示す。(図 24、図 25、図 26、図 27、図 28)



図 20: Trehalose の対称化スペクトル



図 21: Neotrehaloseの対称化スペクトル









図 22: Maltoseの対称化スペクトル



図 23: Glucoseの対称化スペクトル



図 24: 水の対称化スペクトル(高振動領域)



図 25: Trehaloseの対称化スペクトル(高振動領域)



図 26: Neotrehaloseの対称化スペクトル(高振動領域)



図 27: Maltose の対称化スペクトル (高振動領域)



図 28: Glucose の対称化スペクトル (高振動領域)

4.5.2 200 cm⁻¹ 付近のモードと水分子

 200 cm^{-1} 付近のモードが水分子と関わりがあるかどうかを調べるために重水を 溶媒にしてトレハロースの水溶液を測定した。グラフ(図 29)は H_2O を溶媒にし たものと D_2O を溶媒にしたものを測定したスペクトルを対称化スペクトルに変換 して比較したのもである。 D_2O を溶媒としたスペクトルにも同じように 200 cm^{-1} 付近に対称化モードが見られるがピーク振動数に違いは見られなかった。

(図 30)は高振動領域におけるスペクトルである。(図 31)はよりわかりやすく 比較するために 300 cm⁻¹ から 800 cm⁻¹ の領域と 800 cm⁻¹ から 1500 cm⁻¹ の領 域を拡大したものである。920 cm⁻¹ 付近と 1080 cm⁻¹ 付近の H₂O におけるピー クは D₂O において明らかに低振動側にシフトしている。これと比較して 300 cm⁻¹ から 800 cm⁻¹ の領域におけるモードはほとんど変化していないことがわかる。

ネオトレハロース、マルトースに関しても 300 cm⁻¹ から 1500 cm⁻¹ までの VV スペクトルを示す。(図 32、図 33)



図 29: H_2O と D_2O 中における Trehalose の対称化スペクトル



図 30: H_2O と D_2O 中における Trehalose のスペクトル (高振動領域)



図 31: H_2O と D_2O 中における Trehalose のスペクトル (高振動領域)



図 32: H_2O と D_2O 中における Neotrehalose のスペクトル (高振動領域)



図 33: H_2O と D_2O 中における Maltose のスペクトル(高振動領域)

4.5.3 温度变化

図 34 は 300 K から 260 K まで降温させて測定した Trehalose の χ "(ω)のスペクトルである。ただしフローセルを使用していないため強度比較は正確にはできない。感受率による VV スペクトルには 200 cm⁻¹ 付近のモードに温度変化がみられたが、対称スペクトル(図 35)をとるとほとんど変化は見られなかった。また、マルトースについても同様の測定を行ったが、トレハロース同様、温度による目立った変化は見られなかった。(図 36、図 37)



図 34: Trehalose の χ "(ω) のスペクトルの温度変化



図 35: Trehalose の対称化スペクトルの温度変化



図 36: Maltoseの χ "(ω)のスペクトルの温度変化



図 37: Maltoseの対称化スペクトルの温度変化

4.5.4 4種類の糖の比較

次に4種類の糖をよりわかりやすく比較するために、同濃度による糖水溶液の スペクトルを示す。図 38 は4 種類の糖の高振動領域における高振動側のスペクト ルである。

トレハロース、ネオトレハロース、マルトース、グルコースのモル分率 0.025 の 糖水溶液のスペクトルである。1000 cm⁻¹ 以下の領域で VH スペクトルにはほと んど違いはないが、VV スペクトルの方でトレハロースの強度が他の二糖と比較し て極端に強くなっているモードがあることがわかる。

図 39 は4つの糖水溶液の VV スペクトルから純水の VV スペクトルを引いたものである。このようにすることによって、水のモードが消えて糖を入れることによって変化したモードのみが残る。この図より 1200 cm⁻¹ 以上のモードはピーク振動数及び強度は全ての糖においてほぼ一定であるといえる。(グルコースの強度が他の 3 つの糖の約半分になっていることはピラノース環が 1 個であるためである。)また、約 700 cm⁻¹ から 1200 cm⁻¹ の間は 4 つの糖のピーク振動数は一致しているがその強度が違う。そして 700 cm⁻¹ 以下になるとピーク振動数の値にも違いが見られる。

700 cm⁻¹ 以下の低振動領域のスペクトルも示す(図 40)。このグラフからも VH スペクトルに糖の種類による違いはほとんど見られないが、VV スペクトルの 250 cm⁻¹ から 600 cm⁻¹ の領域の振動モードは糖の種類によって大分ちがうこと がわかる。



図 38:4 種類の糖水溶液の高振動領域におけるスペクトル



図 39:4種類の糖水溶液のスペクトルから水のスペクトルをひいたもの

図 40:4 種類の糖水溶液の低振動領域における χ " (ω) のスペクトル

図 41 に対称化スペクトルを示す。フローセルを使用しているので強度差につい ても議論ができる。200 cm⁻¹ 付近のピークはトレハロース、ネオトレハロース、 マルトースの3種類の二糖の強度はほとんど同じである。350 cm⁻¹ 付近のモード のピーク振動数及びその強度はトレハロース、マルトースはほぼ同じであるが、ネ オトレハロースは異なっている。また、540 cm⁻¹ 付近のピークはネオトレハロー スとマルトースはほぼ重なっているが、トレハロースはその強度と振動数に違い が見られる。

さらにそれぞれの糖を比較しやすいように図 42 にトレハロースとネオトレハ ロース、ネオトレハロースとマルトース、マルトースとトレハロースの対称化ス ペクトルを重ねたグラフを示す。

図 41:4種類の糖水溶液の対称化スペクトル

図 42: 対称化スペクトルを比較しやすくしたもの

4.6 考察

4.6.1 200 cm⁻¹ 付近のピークについて

200 cm⁻¹ 付近には水の四面体構造の伸縮振動が存在するため、最初、このモードは糖分子と水分子の水和に関係するモードと思われた。しかし、図 29 に示したように、トレハロースを H₂O と D₂O に溶かした実験結果を見ると、ピーク振動数に変化がなかったので、このモードは糖自身の振動であることがわかった。

このピークは単糖類であるグルコースには存在せずに、二糖類であるトレハロー ス、ネオトレハロース、マルトースの三つに存在する。つまり、これは二つのピ ラノース環を結合している酸素原子を中心とした、変角振動であることがいえる。 また、ピーク振動数をみると、トレハロースとその異性体であるネオトレハロース は200 cm⁻¹ より少し高い振動数にピークが現れているが、マルトースは200 cm⁻¹ より少し低い振動数にピークが現れている。この違いは、二糖を構成するピラノー ス環の結合の仕方の違いからきているものと思われる。グルコースでこの付近に 全くモードが現れないのは、ピラノース環が一個であることと、グルコピラノー スのいす型の構造が、氷 Ih 構造に類似していることがあげられている。この構造 のため、水のクラスター構造ににはまりやすく、クラスタ 構造を壊さずに水の 中に溶けていると考えられる¹¹。

4.6.2 高振動領域におけるスペクトル

0~4000 cm⁻¹の範囲で測定したスペクトル見ると、0~700 cm⁻¹、700~1500 cm⁻¹、 1500~4000 cm⁻¹の三つの範囲に分けることができる。700 cm⁻¹ 以上は分子内振 動である。 700 cm⁻¹ から 1500 cm⁻¹ の間で強度に違いがあるのは、分子構造の 違いが、分子内振動に影響を与えているためである。 700 cm⁻¹ から 300cm⁻¹ は 主に分子間振動と思われる。このモードは、より分子構造の違いの影響を受けて いると考えられる。

● 1500 ~ 4000 cm⁻¹ の振動数領域

 $1500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ では、4つの糖水溶液はスペクトルがほぼ重なっている。 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ にあるモードは CHの伸縮振動である ¹⁾。グルコースの強 度が約半分なのは、ピラノース環が一つしかないため、各原子の数が1/2 に なっているためである。

700 ~ 1500 cm⁻¹ の振動数領域

 $1200 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるモードは CH の変角振動、 $700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるモードは C-C の伸縮振動のモードである ¹⁾。

 $700 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ では各ピーク振動数の値は一致しているが、その強度に違いが見られる。 850 cm^{-1} と 920 cm^{-1} に見られる C-C のストレッチングモードでは、トレハロースのピークが他の二糖(マルトースとネオトレハロース)に比べてその強度が著しく高くなっている(図 39)。

また、図 30 のグラフを見ると、同じ 850 cm⁻¹ と 920 cm⁻¹ のところにある ピークは、D₂O では低振動数側にシフトしている。このことはネオトレハ ロース、マルトースに関しても、同じことが言える。つまり、このモードは、 C-C の伸縮振動であるが、水分子から何らかの影響を受けているモードであ ると考えられる。ではトレハロースだけ強度が高くなっているのはなぜだろ うか。

ラマン散乱スペクトルの強度は、電子分極率の基準座標による微分に比例す る。トレハロースの強度が高いということは、トレハロースの分極率の変化 がネオトレハロース、マルトースに比べて大きい、つまり電子雲の歪みが大 きいということになる。図13にトレハロース、マルトース、ネオトレハロー スの立体構造の図を示している。結合している二つのピラノース環の距離を 見ると、マルトース、ネオトレハロースに比べて、トレハロースは結合した ピラノース環間の距離が狭い。この立体構造の違いが強度の違い、つまり電 子雲の歪み具合に影響を与えたと思われるが、ラマン散乱の実験だけからは 確定的なことは言えない。

0~700 cm⁻¹の振動数領域

 $0 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ では、いくつかのモードでピーク振動数とその強度の両方と も、3つの糖で違いが見られる。しかし、 $300 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ の間のモードのほ とんどは、振動数、強度とも3つの糖で異なるが、全体的にはピーク振動数 間の差はほぼ同じように見える。この範囲のモードはピラノース環の骨格の 変角振動モードである¹³⁾。これを一つのピーク群と見ると、このピーク群 が存在する振動数領域はトレハロースが一番低く、ネオトレハロース、マル トースという順に徐々に高くなっている。トレハロースはマルトースに比べ て安定な水和圏を形成していると考えられている。このピーク群の振動領域 の差は糖の周りの水和圏が影響してる結果と考える事が妥当である。つまり、 糖の周りに存在する水分子がピラノース環の振動を妨げているので、安定な 水和圏を形成しているトレハロースの方がマルトースに比べてこのピーク群 の振動数領域が低くなっていると考えられる。

5 まとめ

糖水溶液の¹⁷ONMR 測定から得られる動的水和水の値を見ると、トレハロース 分子の周りの水和圏はマルトースやスクロースに比べて安定していると言うこと がいえる。また、糖水溶液の圧縮率のデーターから得られる水和水の数も、トレ ハロースは高い値を示している⁸⁾。このほか、エカトリアル水酸基の数を見ても、 トレハロースが水の構造にはまりやすい、つまり水になじみやすい糖であること がわかっている¹⁰⁾。

今回の実験で、トレハロース、ネオトレハロース、マルトースの構造の類似した3種類の糖水溶液から得られたラマンスペクトルを比較すると、1500 cm⁻¹以下の振動モードにスペクトルの違いが見られた。

850 cm⁻¹ と 920 cm⁻¹ に見られた C-C の伸縮振動モードには、明らかに他の二 つ糖とは異なる、トレハロースの特性があらわれた。これは立体構造の違いによ るものであると思われるが、このモードは、周りの水の影響を受けるモードでも あるので、トレハロースの周りの水和圏の特性をあらわしている可能性も否定で きない。

また、それほど大きな差ではないが、ピラノース環の骨格の変角振動領域にあ るピーク群は、トレハロースが最も低振動数領域にある。これはトレハロースの 周りにある水分子がピラノース環の振動を妨げている考えると、トレハロースが 他の糖に比べてより安定な水和圏を作っているということにも矛盾しない。

しかし、200 cm⁻¹ 付近にある、二つのピラノース環の変角振動に周りの水の影響が見られない。このピークの強度が他のモードの強度に比べて小さいことから、 変角振動の振幅が小さいため、周りの水和圏の影響をあまり受けないのではない かと考えられるが、確定的な事はまだ言えない。

この研究からは、はっきりとしたトレハロース特有の水和特性を明らかにする ことはできなかったが、トレハロースがより安定な水和圏を形成しているという 考えに肯定的な結果が得られた。

56

参考文献

- 1) 濱口宏夫・平川暁子 学会出版センター ラマン分光法(日本分光学会測定法 シリーズ17)
- 2) W. Kauzmann, D. Eisenberg みすず書房 水の構造と物性
- 3) Anthony T.Tu Wiely-Interscience Raman Apectroscopy in Biology
- 4) 阿武喜美子・瀬野信子 講談社 糖化学の基礎
- 5) 桜井実・浅川直紀・井上義夫 食品工業
- 6) 桜井実・井上義夫 表面 34,25 (1996)
- 7) 桜井実・井上義夫 生物物理 vol.37, No.1 (1997)
- 8) S. A. Galema and H. Hoiland J. Phys. Chem., 95, 5321 (1992)
- 9) J. L. Green and C. A. Argell J. Phys. Chem., 93, 2880 (1989)
- 10) H. Uedaira, et al Bull. Chem. Soc. jpn., 63, 3376 (1990)
- 11) 小池光江 修士論文 お茶の水女子大
- 12) 島内武彦・中西香爾・益子洋一郎 南江堂 赤外線吸収スペクトル第3集
- 13) M. Tuboi private communication

謝辞

この研究はお茶の水女子大学大学院人間文化研究科物質化学専攻在学中に行われたものです。

全般に渡り、丁寧なご指導をしていただいた、お茶の水女子大学大学院人間文 化研究科教授である冨永靖徳教授に大変感謝いたします。

トレハロースの物性について、文献その他にわたり多くのお教えをいただいた、 東京工業大学の櫻井実先生に厚くお礼申し上げます。

また、トレハロースについて様々な質問に答えていただいた、お茶の水女子大 学理学部物理学科助手である梅原利宏先生にも感謝いたします。

実験を行うにあたって、何かと気にかけ、いろいろなアドバイスをしていただいた、東京大学先端技術研究センターの天羽優子さんには厚くお礼申し上げます。

データの提供や、各方面にわたりご協力くださいました、同じ研究室の学生の 方々に感謝いたします。

試料として用いたトレハロース、ネオトレハロース、マルトースは、(株)林原 生物化学研究所のご好意により提供されたものです。ここに厚く感謝の意を表し ます。