

【基盤研究(S)】

総合・新領域系（複合新領域）



研究課題名 キラル分子系の一分子科学

大阪大学・大学院工学研究科・教授 くわはら ゆうじ
桑原 裕司

研究分野：複合新領域

キーワード：1分子科学、キラル分子、円偏光発光

【研究の背景・目的】

自然は対掌を好む。地球上での生体分子活性において、アミノ酸や糖などすべての生体分子は片方の対掌性を持つ分子であり、このようなホモキラリティーが、いつの段階で生じたかは生物の進化上の未解決課題の一つである。現在、分子の「構造対掌性（キラリティー）」と「光学活性」は同一の意味で使用されている。これまでに旋光計測や円偏光二色性計測など、マクロスケールの光学活性計測・評価はなされてきたが、単一分子レベルでの光学活性評価は未踏であり、キラル一分子の光学活性発現の起源はいまだ未解明である。

一方、単一分子レベルでの基本物性を探索するため、機能化された各種モードのSTMを用いて、原子構造、電子物性、スピン構造などが、様々な系において解明されてきた。しかし、光学物性の中でも単一分子のキラリティーに由来する光学活性を直接計測したという例はない。キラリティーを有する単一分子においては、対掌性に関与する電子系から発生した光子は必ず偏光するはずであり、それを検出できる偏光分析系をSTMシステムに組み込めれば、単一分子レベルでのキラリティー解析が可能となる(図1)。

本解析の実現により、日本が世界を先導する不斉合成に端を発するキラル分子科学において高いエナンチオマー性を要求する製薬合成等での単分子レベル、超高感度の画期的な評価手法となるとともに、これまでに例のない対掌性・光学活性の評価を取り入れた「単一分子科学」の新しい領域を拓くはずである。

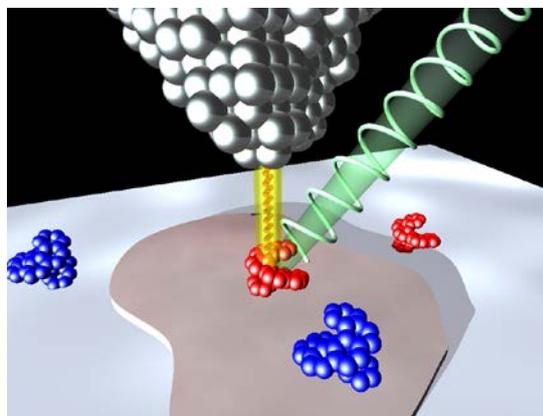


図1 円偏光光子 STM の概念図

【研究の方法】

単一キラル分子の対掌性に由来する発光特性を解析するため、以下の項目の研究を行う。

1. 円偏光光子 STM 他複合解析システムの構築
2. 単一孤立キラル分子からの円偏光発光計測、円偏光探針誘起ラマン散乱分光計測の実現
3. 右回り、左回りのキラリティーを選択制御されたモノキラル SWNT からの偏光発光計測を観測・評価
4. 第一原理電子状態解析による偏光発光メカニズムの探究

【期待される成果と意義】

本研究手法は、一分子科学を志向し、分子の対掌性に基づく自然円偏光に関して、その発生に起因する電子状態解析を中心に、実験・理論両面から単一分子レベルでアプローチする。本手法は先駆的・卓越的かつ唯一の手法であり、本研究において世界に先駆けて最初に着手するものである。本研究を通して、これまで未解明であった分子系のキラリティー発現メカニズムを分子レベルで解明するとともに、キラル分子系の学理構築に貢献する。一方、本研究で得た新たな知見は、新規の有機・偏光発光デバイスの創製、高いエナンチオマー性を要求する製薬等の合成指針の構築等バイオナノフォトニクス分野など様々な分野に対して、大きく寄与する。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- A. Fujiki, Y. Miyake, Y. Oshikane, M. Akai-Kasaya, A. Saito and Y. Kuwahara, "STM-induced light emission from thin films of perylene derivatives on the HOPG and Au substrates", *Nanoscale Research Letters*, **6** (2011) 347.
- T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, "Local Plasmon Enhanced Up-Conversion Fluorescence from Copper Phthalocyanine", *Chemical Physics Letters*, **448**, pp.232-236 (2007).

【研究期間と研究経費】

平成 24 年度－28 年度
146,000 千円

【ホームページ等】

<http://www-ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>