

論文内容の要旨

博士論文題目

円偏光発光顕微システムの開発とキラル分子集合体の光学キラリティ

氏名 妻鳥 紘之

(論文内容の要旨)

円偏光発光 (CPL) はキラル物質の発光において左右円偏光成分に強度差が生じる現象である。CPLは発光種の分子構造に起因しており、全ての発光現象の光学キラリティ評価を比較的簡便に行える分光学的手法として応用できる。近年では蛍光性キラル分子構造体や電界発光キラル高分子、蛍光タンパク質やバイオイメージングなど、キラルな蛍光物質に関する研究報告が増加しており、円偏光発光素子やキラルセンサー、*in vivo* による構造評価といったキロプティカル技術への応用が期待されている。その一方で、これらの光学キラリティは希薄条件や *in vitro* といった制限された条件下で評価されており、蛍光性でありながら発光での十分な検討は実現できていない。これは従来のCPL測定システムが光透過型であり、不透明試料や微小領域の評価が困難であることに起因する。そのためCPLの新たな計測法を提案できれば、光学キラリティ研究において有用な研究手段を提供できると考えられる。

本研究では、不透明・不均質かつ微小領域の観測が可能な反射型顕微鏡に着目し、CPL顕微システムを開発を行うと共に、分子集合体の光学キラリティ評価を目的とした。第一章では本研究分野に関連する基本的かつ重要な事項の確認、現在までの研究報告と共通する課題を明確にし、本研究の目的・本文の構成を概説している。第二章では、新規に開発したCPL顕微システムについて、システムの概要と円偏光発光の測定原理、測定の上で重要となる事項についてハードウェアとソフトウェアの観点から説明している。また光学系のミュラー行列解析により、発光のアーティファクトにより歪められたスペクトルの補正法を提示している。第三章では、開発した光学系を用いてキラルペリレンダイマーの集合体のCPL測定を行い、光学キラリティ評価を行った結果について述べている。キラルペリレンダイマーのコロイド溶液では光学非対称性因子 g_{lum} の濃度依存性がみられ、溶液内での構造体成長に伴った光学キラリティの増強が明らかとなった。キラルペリレンダイマーのポリマー分散膜におけるCPL測定を行った結果について述べている。マッピングの結果、光学純度に依存して膜内に種々のサイズのドメイン構造が初めて観測されている。さらにキラル配位子を有する蛍光性ユーロピウム単結晶のCPL測定を行っている。単結晶のCPLスペクトルは溶液状態のスペクトルとは大きく異なったことからユーロピウムイオンの環境の配位子場が単結晶と溶液では異なっていることが示唆された。また、X線単結晶構造解析の結果を使い、CPLの観測面依存性を初めて計測することに成功している。第四章では、本研究の成果を総括する。第三章の結果が、本研究で開発した円偏光発光顕微システムが、不透明・不均質・微小領域における光学キラリティ評価に有効であること示し、CPL顕微システムとCPL測定による光学キラリティ評価の展望を述べている。

| | |
|----|-------|
| 氏名 | 妻鳥 紘之 |
|----|-------|

(論文審査結果の要旨)

光学キラリティは光学活性物質において左右円偏光の相互作用が異なる現象であり、その値は本質的に分子構造に由来する。一般的に評価されている光学キラリティには透過光や吸収を利用した旋光や円二色性があり、立体化学や生物学において構造評価に用いられてきた。一方、発光における光学キラリティとして円偏光発光 (CPL) がある。励起状態の分子構造に由来する CPL は、生物発光の評価は元より、有機化学・無機化学など発光全般における光学キラリティ評価に利用されてきた。また CPL は蛍光検出法であることから、不透明系や微小領域の測定が可能であることから、光を透過しない高濃度試料や発光デバイスなどの光学キラリティの分散性や微小領域評価のポテンシャルを有している。しかしながら従来の CPL 測定系は透過型光学系による測定システムであるために透明な試料に限定されており、さらに空間分解能を有していない。

そこで本論文提出者は新たに反射型 CPL 顕微システムを構築し、不均質・不透明な分子集合体の詳細な検討を行った。光学キラリティで特に議論されるアーティファクトについて、ミュラー行列解析によりその実体を明らかにし、その補正と CPL 測定を同時に行える方法を確認した。この装置を用いて分子集合体の評価に取り組んでいる。まず高濃度コロイド溶液系では光学キラリティの増強とその濃度依存性の観測、平衡モデルによる二量体の光学キラリティの算出を達成した。またこれにより反射型 CPL 顕微システムは不透明系の光学キラリティ評価に有用であることを明らかとしている。不均質膜の光学キラリティマッピングでは、発光では不明な光学キラリティの不均一性と分散性の観測に成功した。さらにポリマー分散膜におけるラセミ膜において巨視的なキラル相分離現象を計測することに初めて成功した。また、キラルユーロピウム錯体単結晶の光学キラリティ測定に取り組み、初めて希土類錯体単結晶の CPL スペクトル測定に成功した。この結果、溶液状態との配位子場の相違を光学的に観測した。また異なる観測面からの測定において、結晶の裏表が CPL のミラーイメージを与えることを観測し、角運動量と結晶構造の観点からその結果を考察している。

当該論文は、独自に創出された円偏光蛍光計測技術を基盤に分子集合系における光学キラリティの解明に取り組んでいる。その結果、未踏領域であった分子集合体の光学キラリティ評価を達成した成果は高く評価される。また、これらの結果は分子系の材料科学分野における将来の発展に寄与するものと認められる。以上より審査委員会は当該論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものと判断された。