

円偏光蛍光顕微分光による分子凝集体のキラリティー評価 (奈良先端大物質) ○妻鳥 紘之, 中嶋 琢也, 河合 壯

Introduction

近年、キラルな側鎖を有する π 共役分子の凝集体が、特異的な光学特性を示すとして注目されている。例えば、自己組織体やポリマーの凝集体において、ヘリシティーや構造キラリティーの指標となる円二色性 (CD: Circular Dichroism)¹⁾や蛍光の円二色性である円偏光蛍光 (CPL: Circularly Polarized Luminescence)²⁾が発現・変化するといった報告がなされている^{3,4)}。しかし、凝集体は不透明なものが多く、また、分子配向に由来する直線二色性や直線複屈折のために、透過光を検出する従来の CD・CPL 測定装置では詳細な光学的キラリティー評価が困難であった (Fig. 1)。さらに、空間分解能をもたないため、不均質に分布する凝集構造を評価することができなかった。不透明試料の空間的な光学的キラリティー評価は、キラリティーを利用したセンサーや表示デバイスといったマイクロデバイス特性評価の観点から必要不可欠である。

そこで我々は、試料からの反射光を検出することで、不透明かつ不均質な試料の、局所的な光学的キラリティー評価が可能な円偏光蛍光顕微光学系 (CPLM: Circularly Polarized Luminescence Microscope) を構築した (Fig. 2)。本研究では本測定装置を利用し、不透明なコロイド溶液における CPL の濃度依存性と不均質なポリマー分散膜における光学的キラリティーの分散性を測定することで、CPLM の実用性を確認すると共に、不均質膜内の濃度分布と光学的キラリティーについて検討した。

Experimental

測定試料には CPL の標準試料である **1** (Fig. 3) を用いた⁵⁾。コロイド溶液は、**1** のクロロホルム溶液を 20 μ M~2mM に調製し、光学的キラリティーの濃度依存性を検討した。ポリマー分散膜は Zeonex 中に 10wt% で **1** を混合し、スライドガラスにキャストして作成した。この膜を利用し、分解能 5 μ m で 70 \times

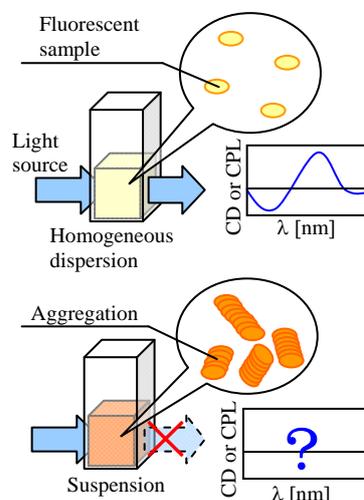


Fig. 1. Schematic illustration in investigation of optical dissymmetry.

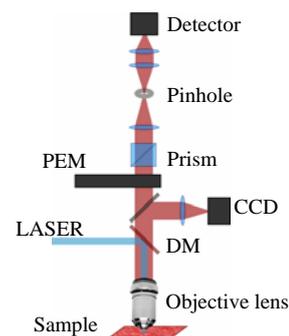


Fig. 2. Schematic diagram of the newly designed CPLM.

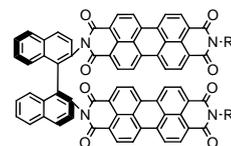


Fig. 3. Structure of (S)-Bis(Alkyl-PTCDI)-BINAP ((S)-1). (R = C₇H₁₄(C₆H₁₃))

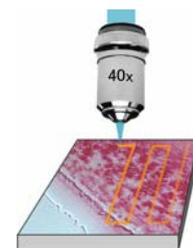


Fig. 4. Schematic diagram of CPL mapping.

70 μm の領域をスキャンすることで光学的キラリティーマップを作成した (Fig. 4)。

Results and Discussion

コロイド溶液の CPL 測定結果を Fig. 5 に示す。(S)-1 の濃度を 20 μM から 2mM まで変化させると、(S)-1 の 0-0 バンドである 545nm において、蛍光強度は減少し、光学的キラリティーを表す非対称性因子 g_{lum} ($= (I_{\text{左円偏光}} - I_{\text{右円偏光}}) / (I_{\text{Total}}/2)$) は一定であった。一方、620nm 付近には濃度増加に伴いエキシマー発光が立ち上がり、その g_{lum} は増加していった。これらのことから、濃度変化に対して(S)-1 の構造変化はなく、濃度増加に伴った(S)-1 のキラルな高次構造体が成長していることが示唆された。次に、ポリマー分散膜の顕微鏡像とマッピング測定結果を Fig. 6 に示す。試料のない透明な部分では ΔI ($= I_{\text{左円偏光}} - I_{\text{右円偏光}}$) の値がほぼ 0 となり、濃度の濃淡のある領域では ΔI が観測された。また、同等の濃度であっても ΔI に強度分布が観測された。このことは、様々な大きさに成長した高次構造体が、ポリマー分散膜内に分散していることを示唆している。以上のことから、**不透明な試料の CPL 測定と、不均質な固体膜表面における光学的キラリティーの分散性の評価に世界で初めて成功した。**

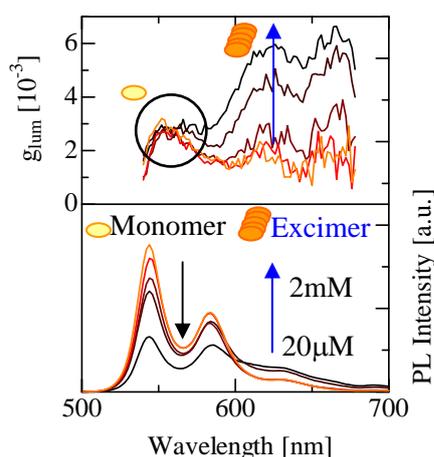


Fig. 5. Change in the CPL spectra (upper) and PL Spectra (lower) upon sequential changing from 20 μM to 2mM in chloroform solutions of (S)-1.

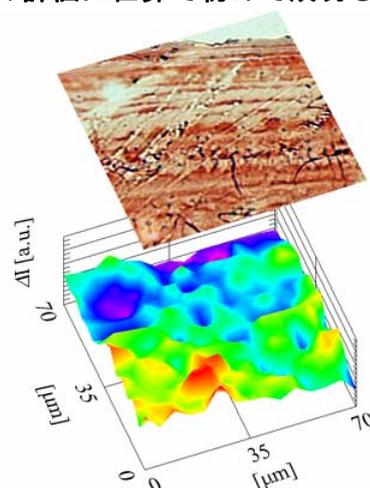


Fig. 6. Images of polymer dispersed (S)-1 film(upper) and CPL mapping (lower).

References

- 1) S. Beychok, *Annu. Rev. Biochem.* **37**, 437-462(1968).
- 2) I. Z. Steinberg, *Ann. Rev. Bioeng.* **7**, 113-137(1978).
- 3) W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10801–10806(2005).
- 4) E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9909-9910(1997).
- 5) T. Kawai, K. Kawamura, H. Tsumatori, M. Ishikawa, M. Naito, M. Fujiki, T. Nakashima, *ChemPhysChem* **516**, 2666-2669(2008).