

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620014

研究課題名(和文) 配向状態を規定したキラル分子の動力学的挙動の相違に関する異性体依存性

研究課題名(英文) Enantiomer dependence on dynamical effects of oriented chiral molecule

研究代表者

蔡 徳七 (CHE, Dock-Chil)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20273732

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、「キラル分子」が光や粒子との相互作用により示す動力学的挙動を実験・理論の両面から観測し、鏡像異性体間の物理化学的現象の相違点を見出すことを目的とした。独自の六極不均一電場法を用いて分子の回転状態選別と分子の配向状態選別を可能にした。

六極電場を用いたキラル分子である2ブタノールの回転状態選別の実験からは超音速分子線法による分子冷却を組み合わせることで立体配座異性体を選別することに成功した。一方、2ブロモブタンの光解離生成物の散乱分布における鏡像異性体はことなら散乱分布を示すことを示した。

研究成果の概要(英文)：This study is intended to elucidate the dynamical effects depending on the enantiomer. Rotational and orientational state selections of chiral molecules can be selected by hexapole electric field.

By combination of supersonic expansion of seeded molecular beam with hexapole state selection, control of conformer selection was succeeded for 2-butanol. In addition, we performed the theoretical simulations of photodissociation of an oriented chiral molecule (2-bromobutane) by linearly polarized light. Results show the clear difference between racemic mixture and enantiomer. It was found that the angular distribution of photofragments is characteristic of each enantiomer.

研究分野：反応物理化学

キーワード：鏡像異性体 Conformer 光解離

1. 研究開始当初の背景

不斉中心を持つ(キラル)分子には鏡像異性体が存在する。両者は物理化学的性質が等しい。しかし生体などでは片方の異性体のみから構成されるという「ホモキラリティー」の重要な問題があり化学研究の根源的問題となっている。

最近、分子レベルでの動力的挙動の観測から、鏡像異性体間で、物理化学的現象にわずかな違いが生じることがいくつかの研究グループにより報告された。数例を上げる。

- (1) 偏光軟X線による吸収による差異 [Phys. Scr., 78, 058120 (2008)]
- (2) 有機フィルム上での散乱分布の異方性 [Science., 283, 814 (1999)]
- (3) 光発光における異方性 [Phys. Rev. Lett., 95, 107601 (2005)]
- (4) 衝突過程による散乱分布の異方性に関する理論研究。 [Phys. Scr., 78, 058119, (2008)]

これらの報告はいずれも分子を構成する原子配置の違いが相互作用を起こす光や分子の間でわずかな異方性を持つことが理由であると考えられた。

上記の実験結果はいずれも無秩序配向による研究結果であり、見出された異性体間の相違は極めて小さい。一方で、研究協力者である Aquilanti(ペルージャ大、イタリア)らは、キラル分子が流体中を通過する際に受ける力学的な相互作用が鏡像異性体間でわずかに異なり、それが分子の回転状態分布や並進エネルギー分布の差異として現れることを理論的に予測した。更に、配向状態を規定した条件下で光解離実験を行うことで、光子が空間内での原子配置の違いを認識し、それが粒子間ポテンシャルの相違を引き起こすと指摘した。その結果は配向状態を規定した上で、光の偏光方向に沿った吸収確率や生成物の散乱分布を測定することで観測が可能であると指摘した。しかし、配向状態を規定した条件下でのキラル分子の動力的挙動を調べた研究報告はこれまでのところないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究ではキラル中心を持つ分子を独自の六極電場を用いて回転状態選別を行い、次のような事柄について調べることが目的とした。

超音速分子ビーム法による冷却過程とその回転状態の選別法を組み合わせることで、キラル分子の立体配座異性体(Conformer)の選別を行う。キラル分子の配向状態を選別した条件

下で、光解離反応により生成した生成物の散乱分布を2次元画像法を用いて観測することにより鏡像異性体間の動力的異方性を実験・理論の両面から研究を進める。

3. 研究の方法

本研究で用いた測定装置図を図1に示す。

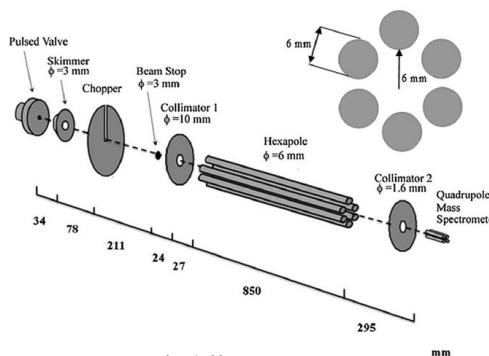


図1. 実験装置図

キラル中心を持つ分子は一般に、多様な立体配座異性体、即ち Conformer を持つ。本研究では超音速分子線の発生と六極電場を用いて Conformer の選別を実施した。双極子モーメントを持つ分子は六極電場の印加電圧の強度に依存し分子線進行方向に収束する。分子線強度は四重極質量分析計で計測した。超音速分子線の冷却状態を変化させるために試料の2プロパノールは Ar もしくは He でシードした。

一方、2プロモブタンの光解離による Br 原子の散乱分布に関する鏡像異性体間の相違に関する研究を実験・理論の両面から実施した。実験では、六極電場により状態選別した分子を空間内に設置した電場内で分子の配向状態を選別した。配向を規定した条件下で、紫外レーザー光を照射し生成した Br 原子を多光子イオン化法によりイオン化し、2次元画像法により散乱分布を測定した。

4. 研究成果

(1) Conformer の選別

図2に2ブタノールの六極電場印加電圧に対する収束曲線を示す。

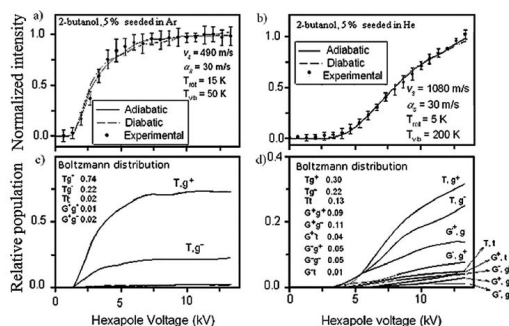


図2. 2ブタノールの収束曲線(a, b)
c, d は六極電場印加電圧に対する Conformer ごとの収束曲線

図 2 a) 及び b) は Ar 及び He によりシードした場合の収束曲線である。実線は軌跡シミュレーションの結果であり、両者は一致している。

まず、ab initio 計算から求めた 2 ブタノールの構造を図 3 に示す。

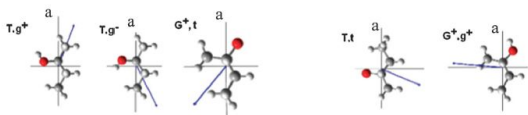


図 3. Ab initio 計算から求めた 2 ブタノールの Conformer

分子構造の計算結果から最も安定な構造を持つのは T,g+ であり、続いて T,g- と T,t となる。軌跡シミュレーションでは分子の安定構造から求めた各 conformer の分布、双極子モーメント及び分子の回転状態分布をパラメーターとして実行している。

軌跡シミュレーションの結果、Ar シードでは主として T,g+ 及び T,g- のみが選別されることがわかった(図 3 c)。一方、He シードの場合は、数種類の Conformer が同時に選別されることがわかった。He シードの場合、分子の回転温度は 5 K とよく冷却されているが、振動温度が高いため多様な種類の Conformer が収束されることがわかった(図 3 d)。これらの結果は、超音速分子線発生と六極電場による状態選別により Conformer の選別が可能であることを示している。

(2) キラル分子の光解離生成物の散乱分布

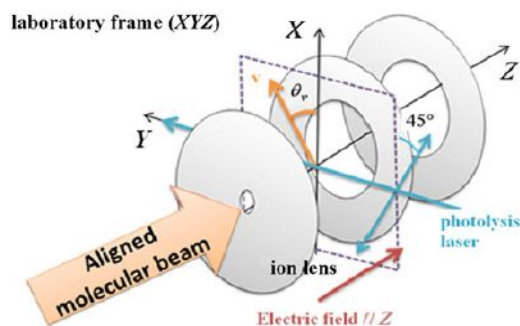
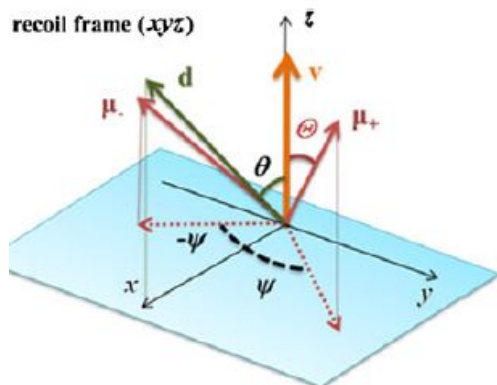


図 4 . キラル分子の分子座標系と実験室系の関係
下段は光解離生成物の実験装置図

本研究ではまず、光解離生成物が鏡像異性

体間でどのような散乱分布を与えるかについての理論計算を実施した。図 4 に分子座標系と実験室系の関係を示した。更に、本研究で用いた実験のセッティングを示した。

ここでは、分子の進行方向を Z 軸とし、垂直方向からレーザー光を照射した。この場合、光解離生成物は次の式のように表すことができる。

$$I(\theta_v) = \left[1 + 2P_2(\cos \Theta) P_2\left(\frac{\cos \theta_v}{\sqrt{2}}\right) \right] [1 - c_2 P_2(\cos \theta)] \\ + 3c_1 \sin \Theta \cos \Theta \sin \theta \cos \theta_v (\cos \psi + \sin \psi \sin \theta_v) \\ + \frac{9}{8} c_2 \sin^2 \Theta \sin^2 \theta \left(\frac{1}{2} \cos 2\psi \cos^2 \theta_v + \sin 2\psi \sin \theta_v \right) \quad (1)$$

式 (1) で示した散乱分布を図示すると、図 5 のような結果が得られた。

図 5(a) の左の散乱分布は鏡像異性体が同じ

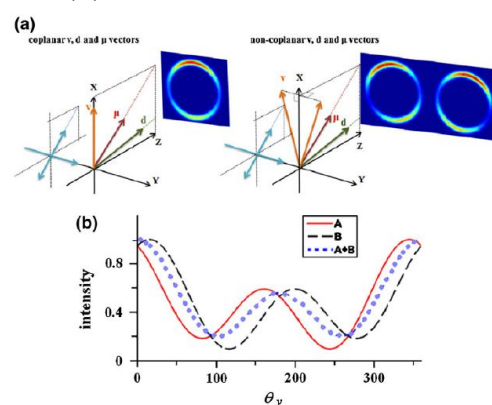


図 5. ラセミ体 (左) 及びエネンチオマー (右) の光解離散乱分布

比率で存在するラセミ体を用いた場合の結果である。分子を配向した場合、2 次元画像の上端が下端に比べ強く生成物が散乱されることがわかる。一方、エネンチオマーを用いた場合では、鏡像異性体間で明瞭な差異が見出された。即ち、散乱分布は左右非対称の形で散乱されることが明確に示された。現在、分子の配向状態を規定した光解離測定を実施しており、理論計算との比較を進める。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

T. Kasai, D.-C. Che, M. Oksada, P.-Y. Tsai, K.-C. Lin, F. Palazzetti, V. Aquilanti

“Directions of chemical change: experimental characterization of the stereodynamics of photodissociation and reactive processes”

Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 9776—9790, (2014). (査読有)

DOI: 10.1039/C4CP00464G

F. Palazzetti, G. S. Maciel, K. Kanda, M.

Nakamura, D.-C. Che, T. Kasai, V. Aquilanti

“Control of conformers combining

supersonic seeded molecular beams with analysis and selection by a hexapole electrostatic field: 2-butanol”

Phys.Chem.Chem.Phys., Vol.16, 9866-9875, (2014). (査読有)

DOI: 10.1039/C3CP54475C

D.-C. Che, A. Shimoutchi, T. Mizukami, K. Nose, A. Seiyama, T. Kasai

“Emanation of hydroxyl radicals from human skin”

IEEE Sensors J, vol. 13[4], 1225-1227

(2013). (査読有)

DOI: 10.1109/JSEN.2012.2228016

M. Nakamura, **D.-C. Che**, P.-Y. Tsai, K.-C. Lin, T. Kasai

“Alignment selection of the metastable CO($a^3\Pi_1$) molecule and the steric effect in the aligned CO($a^3\Pi_1$) + NO reaction”

J. Phys. Chem. A. Vol.117[34], 8157-8162

(2013). (査読有)

DOI: 10.1021/jp401784k

A. Shimoutchi, K. Nose, T. Mizukami, **D.-C. Che**, and M. Shirai

“Molecular hydrogen consumption in the human body during the inhalation of hydrogen gas”

Adv Exp Med Biol., vol. 789, 315-21, (2013). (査読有)

DOI: 10.1007/978-1-4614-7411-1_42.

F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, A. Lombardi, M. Nakamura, **D.-C. Che**, K.-C. Lin, T. Kasai and V. Aquilanti

“Aligned molecules: chirality discrimination in photodissociation and in molecular dynamics”

Rend. Fis. Acc. Lincei, vol. 24[3], 299-308, (2013). (査読有)

DOI: 10.1007/s12210-013-0248-y

[学会発表](計 34 件)

岸本 裕幸、山口 晴正、蔡 徳七、松尾春佳、網島 亮、松本 卓也

「ポリオキソ酸のナノ構造体形成と電気特性 Formation of polyoxometate nanostructure and electronic property」日本化学会第 95 春季年会 (2015) 2015/3/26 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部 (千葉県船橋市) 眞榮平 愛、蔡 徳七、下内 章人、澤野 誠、松本 卓也

「酸素及び CO と吸着したヘモグロビンの物理化学特性の相違」

第 11 回バイオオプティクス研究会 2014/12/6 大阪大学豊中キャンパス(大

阪府豊中市)

蔡 徳七、下内章人、水上智恵、野瀬和利
「LIF 法によるヒト手掌表面から放出された OH ラジカルの直接検出」(招待講演) 第 11 回バイオオプティクス研究会 2014/12/6 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

松尾 春佳、岸本 裕幸、角田 早、山口 晴正、蔡 徳七、網島 亮、中村 一平、松本 卓也

「ポリオキシメタレート (POM) の電気特性: 単一分子、ナノ構造体から薄膜まで」 2014 年度関西薄膜・表面物理セミナー 2014/11/28 グリーンビレッジ交野(大阪府交野市)

山口 晴正、蔡 徳七、平野 義明、松本 卓也

「DNA/酸化還元分子ネットワークのクローンブロック」

第 5 回分子アーキテクトニクス研究会 2014/11/25 大阪大学豊中キャンパスシグマホール(大阪府豊中市)

松尾 春佳、角田 早、岸本 裕幸、蔡 徳七、網島 亮、中村 一平、松本 卓也

「AFM による {Mo154/152}-ring の電気伝導度測定」

第 5 回分子アーキテクトニクス研究会 2014/11/25 大阪大学豊中キャンパスシグマホール(大阪府豊中市)

宇佐美 雄生、山口 晴正、岸本 裕幸、蔡 徳七、松本 卓也

「自己ドーピングを有する水溶性ポリアニリンのナノスケール電気特性」

第 5 回分子アーキテクトニクス研究会 2014/11/25 大阪大学豊中キャンパスシグマホール(大阪府豊中市)

角田 早、蔡 徳七、松本 卓也

「SAM 修飾電極を用いたシトクロム c3 単分子の電気伝導測定」

第 5 回分子アーキテクトニクス研究会 2014/11/25 大阪大学豊中キャンパスシグマホール(大阪府豊中市)

岸本 裕幸、山口 晴正、蔡 徳七、中村 一平、網島 亮、松本 卓也

「{Mo154/152}-ring の超薄膜形成と電気特性」

第 5 回分子アーキテクトニクス研究会 2014/11/25 大阪大学豊中キャンパスシグマホール(大阪府豊中市)

岸本裕幸、山口晴正、蔡 徳七、松本卓也

「Mo ポリオキソ酸ナノ集合体の電気測定」

第 5 回分子アーキテクトニクス研究会 2014/11/25 大阪大学豊中キャンパスシグマホール(大阪府豊中市)

Saki. Sumida, Haruka. Matsuo, D.-C. Che, Takuya. Matsumoto

“Non-linear I-V characteristics of single molecules probed by conductive-AFM”

The 7th International Symposium on Surface Science(ISSS-7) 2014/11/5 Shimane Prefectural Convention Center, (Kunibiki Messe) (Matsue, Shimane) Harumasa Yamaguchi, D.-C. Che, Yoshiaki Hirano, Takuya Matsumoto
“ Nano-scale I-V characteristics of redox-active molecules and DNA networks ”
The 7th International Symposium on Surface Science(ISSS-7) 2014/11/5 Shimane Prefectural Convention Center, (Kunibiki Messe) (Matsue, Shimane) 山口晴正、蔡徳七、平野義明、松本卓也
「DNA分子ネットワークの電気伝導特性」
日本化学会秋季事業-第4回CSJ化学フェスタ2014 2014/10/16 タワーホール船堀(東京都江戸川区) 角田 早、蔡 徳七、鈴木 雅之、樋口 芳樹、松本 卓也
「SAM修飾電極を用いたシトクロム c3 単分子の電気伝導測定」
第8回分子科学討論会2014 2014/9/24 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市) 山口晴正、蔡徳七、平野義明、松本卓也
「シトクロム c/DNA のクーロンブロックード挙動」
第8回分子科学討論会2014 2014/9/24 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市) 蔡 徳七
「アライメント状態を選別した CO(a)とCS(X)の反応における立体効果」
第8回分子科学討論会2014 2014/9/24 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市) 眞榮平 愛、蔡 徳七、下内 章人、澤野 誠、松本 卓也
「酸素及び CO と吸着したヘモグロビンの物理化学特性の相違」
第75回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/20 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市) 蔡徳七、下内章人、水上智恵、野瀬和利
「LIF法によるヒト手掌表面から放出されたOHラジカルの直接検出」
第75回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/20 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市) 角田 早、蔡 徳七、鈴木 雅之、樋口 芳樹、松本 卓也
「SAM修飾電極を用いたシトクロム c3 単分子の電気伝導測定」
第75回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/19 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市) 山口晴正、蔡徳七、平野義明、松本卓也
「シトクロム c /異種 DNA のクーロンブロックード挙動」

- 第75回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/18 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市)
- ②1 宇佐美 雄生、山口 晴正、岸本 裕幸、蔡 徳七、松本 卓也
「自己ドーピングを有する水溶性ポリアニリンのナノスケール電気特性」
- 第75回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/18 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市)
- ②2 松尾春佳、角田早、岸本裕幸、蔡徳七、網島 亮、中村 一平、松本 卓也
「AFMによる{Mo154/152}-ringの電気伝導度測定」
- 第75回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/17 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市)
- ②3 岸本 裕幸、山口 晴正、蔡 徳七、中村 一平、網島 亮、松本 卓也
「{Mo154/152}-ringの超薄膜形成と電気特性」
- 第75回 応用物理学会秋季学術講演会 2014/9/17 北海道大学 札幌キャンパス(北海道札幌市)
- ②4 山口晴正、蔡徳七、平野義明、松本卓也
「シトクロム c3 ネットワークの電気特性」
- 日本化学会第94春季年会(2014) 2014/3/28 名古屋大学 東山キャンパス (愛知県名古屋市)
- ②5 角田 早、蔡 徳七、松本 卓也
「AFMによるシトクロム c3 分子の電気伝導測定」
- 日本化学会第94春季年会(2014) 2014/3/28 名古屋大学 東山キャンパス (愛知県名古屋市)
- ②6 D.-C. Che, A. Shimouchi, T. Mizukami, K. Nose
“Development for direct detection of OH radicals emanated from human skin using LIF technique”
Society for Free radical Research International 2014/3/25 Kyoto Japan
- ②7 山口晴正、蔡徳七、平野義明、松本卓也
「シトクロム c3 ネットワークの電気特性」
- 第4回分子アーキテクトロニクス研究会 2014/3/11 東京大学本郷キャンパス 山上会館 (東京都文京区)
- ②8 角田 早、蔡 徳七、松本 卓也
「AFMによるシトクロム c3 分子の電気伝導測定」
- 第4回分子アーキテクトロニクス研究会 2014/3/11 東京大学本郷キャンパス 山上会館 (東京都文京区)
- ②9 角田早、山口晴正、平野義明、蔡徳七、松本卓也
「電子移動タンパク質の電気伝導：単一分子からネットワークへ」
関西薄膜表面物理セミナー

- 2013/11/29 グリーンビレッジ交野（大阪府交野市）
- ③⑩ 角田早、山口晴正、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也
「AFMによるシトクロム c3 分子の電気伝導度測定」
第 7 回分子科学討論会 2013 京都
2013/9/27 京都テルサ（京都市）
- ③⑪ 山口晴正、角田早、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也
「シトクロム c3 ネットワークの電気特性」
第 7 回分子科学討論会 2013 京都
2013/9/27 京都テルサ（京都市）
- ③⑫ F. Palazzetti, G. S. Maciel, K. Kanda, M. Nakamura, D.-C. Che, T. Kasai, V. Aquilanti
“Control of conformers combining supersonic seeded molecular beams with analysis and selection by a hexapole electrostatic field: 2-butanol”
第 7 回分子科学討論会 2013 京都
2013/9/26 京都テルサ（京都市）
- ③⑬ 山口晴正、角田早、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也
「シトクロム c3 ネットワークの電気特性」
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会
2013/9/16 同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）
- ③⑭ 角田早、山口晴正、蔡徳七、平野義明、鈴木雅之、樋口芳樹、松本卓也
「AFMによるシトクロム c3 分子の電気伝導度測定」
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会
2013/9/16 同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蔡 徳七 (CHE Dock-Chil)

大阪大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：20273732