

様式 F - 7 - 1

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成23年度）

1. 機関番号 

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 挑戦的萌芽研究 4. 補助事業期間 平成23年度～平成24年度
5. 課題番号 

2	3	6	5	1	0	9	2
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題 フォトクロミック分子系を用いた不斉の発生と増幅システムの構築
7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 3 4 6 3 1 3	フジキ ミチヤ 藤木 道也	物質創成科学研究科	教授

## 8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
6 0 3 3 4 5 0 4	カワサキ タカヨシ 川崎 剛美	東京工業大学・生命理工学研究科	助教

## 9. 研究実績の概要

1920年代にW. Kuhnが円偏光(CPL)を用いた絶対不斉合成の可能性を言及し、1970年代になってKagan, Calvinがヘキサヘリセンの円偏光合成(2%ee)により実証した。近年、CPL励起による光学活性分子、金属錯体、超分子、液晶、高分子の生成が報告されているが光学活性収率は低く、RikkenとRaupachが報告した金属錯体(ラセミ体)の不斉光分解では、静磁場印加、自然光照射で0.01%eeであった。本年度は(1)光学不活性アゾベンゼン-フルオレン交互コポリマー(F8AZO, *Macromolecules*, 44, 5105-5111 (2010))の希薄溶液分散体ならびに良溶媒-貧溶媒に分散させた凝集体(初期はラセミ体)に対する円偏光照射効果を詳細に検討した。その結果、希薄溶液中では光学活性の発現は認められなかったもののシス体からトランス体への熱異性化反応が(反転機構ではなく)回転機構で進行しているとの知見を得た。そこでさらに凝集体に対する円偏光効果(波長、円偏光度、照射時間)、溶媒効果などを詳細に検討した。その結果、F8AZO凝集体から非常に強い光学活性の発生、光学活性のラセミ化、光学活性の反転、光学活性の長期保持(少なくとも2週間以上)特性が円偏光のみで完全制御できた。溶媒分子の直鎖・分岐鎖構造および屈折率制御が重要との知見を得た。円偏光は $\pm h/2\pi$ のスピ成分を有しており、フォトリソグラフィの光閉込効果により鏡像対称性の破れと保持が完全制御できた。1920年代にオーバーリンはコアセルベート仮説を提唱していたが現在では殆ど忘れ去られている。本実験からは1 $\mu$ mサイズの粒子に対してフォトリソグラフィの注入と閉込め効果が有効に作用することによる非平衡熱力学効果により鏡像対称性の破れが効果的に起こったものと考えた。

## 10. キーワード

(1) 円偏光	(2) 高分子	(3) 鏡像対称性	(4)
(5)	(6)	(7)	(8)

## 11. 現在までの達成度

(区分)(1) 当初の計画以上に進展している。

(理由)

1 μmサイズのアキラル高分子粒子に対してフォトリソグラフィの注入と閉込め効果により鏡像対称性の破れが効果的に起こることを実験的に示した。円偏光のみでアキラル高分子凝集体から非常に強い光学活性の発生、光学活性のラセミ化、光学活性の反転、光学活性の長期保持特性が完全制御できた。溶媒分子の直鎖・分岐鎖構造および屈折率制御が重要との知見を得た。

## 12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

今後この知見をもとに、アキラル低分子系（アゾベンゼン、スピロピラン、ジアリルエテン）、他のアキラル高分子系に展開していきたい。F8AZOはStereogenic Bondのみからできた高分子だが、Stereogenic centerからできた高分子/分子にも展開していきたい。ベンゾインなど光重合触媒を用いて絶対不斉光重合にも展開していきたい。光エネルギーを化学エネルギーとして蓄積する手法にも展開していきたい。

(次年度の研究費の使用計画)

未使用額が生じた要因は、研究の進捗状況に合わせ、予算執行計画を変更したことに伴うものである。未使用額を含めた研究費の使用計画は次のとおりである。アキラル低分子をドーブしたスピノダル分解した相分離した高分子や高分子薄膜ならびに円偏光分光器で状態変化をリアルタイムで検討するため、ポンプ光導入用のファイバー導入系や近赤外（波長700-1100 nm）ポンプのための光学フィルターなどを購入する。

## 13. 研究発表(平成23年度の研究成果)

〔雑誌論文〕計(1)件 うち査読付論文 計(1)件

著者名		論文標題			
W. Zhang, K. Yoshida, M. Fujiki, X. Zhu		Unpolarized Light-Driven Amplified Chiroptical Modulation Between Chiral Aggregation and Achiral Disaggregation of an Azobenzene-alt-Fluorene Copolymer in Limonene			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Macromolecules	有	44	2011	5105-5111	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
DOI: 10.1021/ma2012128					

〔学会発表〕計(4)件 うち招待講演 計(1)件

発表者名		発表標題		
武内大志・田口誠・藤木道也		蛍光色素をプローブとした汎用ポリマー固体の振舞いについて		
学会等名	発表年月日	発表場所		
第20回ポリマー材料フォーラム	2011/11/24	東京 タワーホール船堀		

発表者名		発表標題		
吉田華奈・張偉・藤木道也		光学活性アゾベンゼン-フルオレン交互コポリマーの創成		
学会等名	発表年月日	発表場所		
第60回高分子討論会	2011, 9/28	岡山大学		

発表者名		発表標題		
藤木道也・吉田華奈・ザンワイ		非平衡開放系における光学活性高分子の発生と増幅: 円偏光誘起Recycling-Frankモデル実験		
学会等名	発表年月日	発表場所		
第60回高分子討論会(招待講演)	2011, 9/29	岡山大学		

発表者名		発表標題	
吉田華奈・張偉・藤木道也		アソベンゼン フルオレン交互コポリマーの光異性化特性	
学会等名		発表年月日	発表場所
第60回高分子学会年会		2011, 5/25	大阪国際会議場

〔図書〕計(0)件

著者名		出版社		
書名			発行年	総ページ数

## 14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

## 15. 備考

<a href="http://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/">http://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/</a>
---