

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350052

研究課題名(和文) パリティー非保存説による絶対らせん合成と機能

研究課題名(英文) Emerging optical activity based on molecular parity violation hypothesis

研究代表者

藤木 道也 (FUJIKI, MICHIIYA)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：00346313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：パリティー非保存説の妥当性を検証するため円二色分光法による測定解析を可能にする紫外・可視吸収発光性の高分子を用い、1.アキラル系 ホモキラル系、2.ラセミ系 ホモキラル系の構築を通じて、光学不活性な世界から光学活性な世界へ至るシナリオを描くことを目指した。シグマ共役ポリシランとパイ共役高分子を用い、良溶媒・貧溶媒を最適化して左右どちらかの光学活性高分子を発生した。リモネンキラリティー転写法、円偏光キラリティー転写法により発生させた光学活性 共役らせん高分子の発生に伴う 円偏光吸収特性、旋光度分散、円偏光発光特性において左右の差異が認められ、パリティー非保存の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The present study is to clarify molecular parity violation hypothesis, suggesting from recent developments in physical cosmology and particle physics, including inflation theory, thermal fluctuation in cosmic microwave background, expanding universe acceleration, cosmic symmetry breaking, four fundamental forces, P- and CP-symmetry breaking, quantized gravity, spiral gravity wave, and handed anti-neutrino. A coacervate hypothesis inspired by modern optofluidics and advanced reflection-refraction theory of circularly polarized light allows us to test non-conventional generation of several optically active polymers as aggregates from the corresponding optically inactive polymers with helps of limonene as external chiral chemical bias and photonic spin as external chiral physical biases. Our experimental demonstrations should infer a possibility that these aggregates feel handed physical forces existing our universe and elemental particles.

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：高分子

キーワード：鏡像対称性

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 26 年 5 月 1 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350052

研究課題名（和文） パリティ非保存説による絶対らせん合成と機能

研究課題名（英文） Absolute helix synthesis and functionalities rely on molecular parity-violation hypothesis

研究代表者

藤木 道也 (FUJIKI MICHIIYA)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：00346313

研究成果の概要（和文）：

パリティ非保存説の妥当性を検証するため円二色分光法による測定解析を可能にする紫外・可視吸収発光性の高分子を用い、(1)弱中性電流に基づく左右のらせん構造の偏りが高分子系で検出可能であることを実証し、(2)微少な偏りからホモキラルならせん世界の発生・増幅へのシナリオを描き、(3)らせん発生の要因解明・機構解明を目指す。希薄溶液・微粒子分散溶液・薄膜を主たる研究対象とし、1.アキラル系→ホモキラル系、2.ラセミ系→ホモキラル系の構築を通じて、光学不活性な世界から光学活性な世界へ至るシナリオを描く。シグマ共役ポリシランとパイ共役高分子を用い、良溶媒・貧溶媒を最適化して左右どちらかの光学活性高分子を発生させる。リモネンキラリティー転写法、円偏光キラリティー転写法により発生させたいいくつかの光学活性共役らせん高分子の発生に伴う円偏光吸収特性、旋光度分散および円偏光発光特性において左右の差異が認められた。その違いが、真にパリティ非保存にするのか、高分子、キラル溶媒、アキラル溶媒、あるいは何らかの不純物に起因しているのか不明である。今後そこでより単純化した系を用いて検討を行う。

研究成果の概要（英文）：

Aiming at verify a molecular parity violation hypothesis that are proposed by many theoreticians since 1970s, we tested several pi-conjugated polymer systems: (1) A pair of polyfluorene carrying (*S*)-3,7-dimethyloctyl and (*R*)-dimethyloctyl with a reference of (*S*)-2-methyloctyl and *n*-octyl groups, (2) all-trans polyfluorenevinylene carrying *n*-octyl groups, (3) polyfluorene-*co*-azobenzene carrying *n*-octyl group, (4) polydiphenylacetylene carrying trimethylsilyl group. These polymers have chromophoric backbone. We found subtle differences in circular dichroism (CD), optical rotation dispersion (ORD), and circularly polarized luminescence (CPL) properties between ambidextrous optically active polymers in solutions and as aggregated form suspended in solution. However, our questions remain to whether the difference is inherently from parity violation or other factors, such as enantiopurity of side chains, chiral solvents, and some impurities. We are planning to test more reliable, more simple systems that are testable by anyone and any laboratories.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	1,500,000	450,000	1,950,000
21年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
22年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
23年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：高分子合成

キーワード：高分子構造・物性、自己組織化、トンネル現象、光物性、物性実験

### 1. 研究開始当初の背景

パリティ-非保存性の弱い核力は中性子-電子間に働く弱中性電流(自発的なループ電流)として、すべての原子・分子・高分子の左右を区別するとされている。1980年代にいくつかの原子蒸気から光学活性信号が検出され、原子の弱中性電流の存在が実証された。一方、不斉分子・らせん高分子も弱中性電流のため左右非対称との理論が1980年代より示されてきたが左右エネルギー差が極めて微小であるため実験的検証が遅れていた。

### 2. 研究の目的

円偏光分光(吸収・発光)による精密測定解析を容易にする高分子・分子を用い、(1)弱中性電流説に基づく左右の微小な偏りが普遍的に検出か否かを実証し、(2)微少な偏りからホモキラルならせん高分子が希薄溶液・微粒子・薄膜として発生・増幅していくシナリオを描き、(3)それらの知見に基づき円偏光発光性を示すらせん高分子を設計構築する。

### 3. 研究の方法

円二色分光法による測定解析を可能にする紫外・可視吸収発光性の高分子を用い、(1)弱中性電流に基づく左右のらせん構造の偏りが高分子系で検出可能であることを実証し、(2)微少な偏りからホモキラルならせん世界の発生・増幅へのシナリオを描き、(3)らせん発生の要因解明・機構解明を目指す。希薄溶液・微粒子分散溶液・薄膜を主たる研究対象とし、1.アキラル系→ホモキラル系、2.ラセミア系→ホモキラル系の構築を通じて、光学不活性な世界から光学活性な世界へ至るシナリオを描く。シグマ共役ポリシランとパイ共役高分子

を用い、良溶媒・貧溶媒を最適化して左右どちらかの光学活性高分子を発生させる。

### 4. 研究成果

(1) ポリフルオレン(PF):  
一組の(S)-3,7-dimethyloctyl と(R)-3,7-dimethyloctyl を側鎖に有するポリフルオレン(PF)ならびに比較対象として(S)-2-methyloctyl 基を有するポリフルオレンと n-octyl 基を有するポリフルオレンを用いて、希薄溶液中における円偏光吸収特性ならびに貧溶媒であるアルコール中における凝集体の円偏光吸収特性を比較検討した。その結果、(S)-3,7-dimethyloctyl/(R)-3,7-dimethyloctyl ポリフルオレン凝集体の円偏光吸収特性に(S)/(R)の差異が認められた。

(2) All-trans-ポリフルオレンビニレン(PFV):  
アキラルな n-octyl 側鎖基を有するポリフルオレンビニレン(PFV-C8)を用い、リモネンをキラル溶媒、メタノールを貧溶媒として凝集させたところ、リモネンの(S)/(R)キラリティーによって、ポリフルオレンビニレン凝集体の円偏光吸収特性が顕著に異なっていた。

(3) ポリフルオレン-co-アゾベンゼン(F8AZO):  
アキラルな n-octyl 側鎖基を有するポリフルオレンアゾベンゼンコポリマー(F8AZO)をメタノールを貧溶媒として凝集させ、外部より左右の円偏光を照射したところ、F8AZO 凝集体の円偏光吸収特性および旋光度分散特性が円偏光の左右によって異なっていた。

(4) シリル置換ジフェニルポリアセチレン(PDPA):  
アキラルな trimethylsilyl 基を有するジフェニルポリアセチレン(PDPA)をリモネンに溶解させると、らせん構造の発生に伴う

円偏光吸収特性および円偏光発光特性が発現した。しかしながらその強度は短波長域において違いが認められた。

(5) 上記の 共役高分子は PDPA を除くといずれも回転障壁が 1-2 kcal/mol 程度と非常に小さく、常温の熱的擾乱により主鎖軸上で自由回転している回転異性体(RIS)である。円偏光吸収特性ならびに旋光度分散特性の左右の違いの原因が、高分子、キラル溶媒、アキラル溶媒、あるいは何らかの不純物なのか不明である。そこでより単純化した系を用いて検討を行う。

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 10 件 )

(1) Yoko Nakano, Fumiko Ichianagi, Masanobu Naito, Yonggang Yang, Michiya Fujiki. Chiroptical Generation and Inversion during the Mirror-symmetry-breaking Aggregation of Dialkylpolysilanes due to Limonene Chirality. *Chemical Communications*, **48**, 6636-6638 (2012). (査読あり).

(2) Noriaki Nishiguchi, Takafumi Kinuta, Tomohiro Sato, Yoko Nakano, Takunori Harada, Nobuo Tajima, Michiya Fujiki, Reiko Kuroda, Yoshio Matsubara, Yoshitane Imai. Novel Means of Controlling the Solid-State Circular Dichroism Property in a Supramolecular Organic Fluorophore Comprising 4-[2-(Methylphenyl)-ethynyl]benzoic Acid by Varying the Position of the Methyl Substituent. *Crystal Growth & Design*, **12**, 1859-1864 (2012). (査読あり).

(3) Takafumi Kinuta, Nobuo Tajima, Michiya Fujiki, Mitsuo Miyazawa, Yoshitane Imai. Control of Circularly Polarized Photoluminescent Property via Dihedral Angle of Binaphthyl

Derivatives. *Tetrahedron*, **68**, 4791-4796 (2012). (査読あり).

(4) Takahiro Okuno, Yumeko Sakoda, Takafumi Kinuta, Tomohiro Sato, Hayato Tokutome, Nobuo Tajima, Yoko Nakano, Michiya Fujiki, Reiko Kuroda, Yoshitane Imai. Dependence of Solid-State Optical Properties on Binding Groups in Biphenyl acid/Amine Supramolecular Organic Complexes. *CrystEngComm*, **14**, 4819-4825. (2012). (査読あり).

(5) 藤木道也. 香料分子リモネンを溶媒にして、左右の光学活性高分子を無触媒・常温常圧・10秒で自在に合成. *アロマリサーチ*, **13** (5), 111-115 (2012).

(6) Michiya Fujiki, Abd Jalil Jalilah, Nozomu Suzuki, Makoto Taguchi, Wei Zhang, Mohamed Mehawed Abdellatif, Kotohiro Nomura. Chiral Optofluidics: Gigantic Circularly Polarized Light Enhancement of All-trans-poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-vinylene) during Mirror-symmetry-breaking Aggregation by Optically Tuning Fluidic Media, *RSC Advances*, **2**, 6663-6671 (2012). (査読あり).

(7) Daehoon Lee, Young-Jae Jin, Nozomu Suzuki, Michiya Fujiki, Toshikazu Sakaguchi, Seog Kim, Wang-Eun Lee, Giseop Kwak, Solvent-to-Polymer Chirality Transfer in Intramolecular Stack Structure. *Macromolecules*, **45**, 5379-5386 (2012). (査読あり)..

(8) Daehoon Lee, Hyojin Kim, Nozomu Suzuki, Michiya Fujiki, Chang-Lyool Lee, Wang-Eun Lee, Giseop Kwak. Optically active, lyotropic liquid crystalline poly(diphenylacetylene) derivative: hierarchical chiral ordering from isotropic solution to anisotropic solid films. *Chemical Communications*, **48**, 9275-9277 (2012). (査読あり).

- (9) Takaya Kimoto, Nobuo Tajima, Michiya Fujiki, Yoshitane Imai. Control of Circularly Polarized Luminescence by Using Open- and Closed-Type Binaphthyl Derivatives with the Same Axial Chirality. *Chemistry an Asian Journal*. **7**, 2836-2841 (2012). (査読あり).
- (10) Michiya Fujiki, Kana Yoshida, Nozomu Suzuki, Jian Zhang, Wei Zhang, Xiulin Zhu. Mirror Symmetry Breaking and Restoration within  $\mu\text{m}$ -Sized Polymer Particles in Optofluidic Media by Pumping Circularly Polarised Light. *RSC Advances*, **3**, 5213-5219 (2013). (査読あり).

〔学会発表〕(計7件)

- (1) Nozomu Suzuki, Michiya Fujiki and Julian Koe. Understanding Chiroptical Switching of Helical Polymer Supramolecules Based on a Mathematical Model. The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012) (2012-Dec-13, Kobe, Hyogo).
- (2) Ayako Nakao, Michiya Fujiki. Physisorption of neutral poly(dioctylfluorene) onto silica surface suspended in chloroform. The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012) (2012-Dec-12, Kobe, Hyogo).
- (3) Nozomu Suzuki, Michiya Fujiki, Ruth Kimpinde-Kalunga, Julian R. Koe. Chirality in Polysilane Aggregates, 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4) (2012, Oct 22, Tsukuba, Ibaraki).
- (4) 藤木道也. リモネンキラリティー転写法による光学活性共役高分子の発生, 第61回高分子討論会(2012-9-21, 名古屋工業大学、愛知).
- (5) 中尾亜矢子, 藤木道也. シリカ表面におけるパイ共役高分子の動的物理吸着挙動の解明と吸着構造の同定, 第61回高分子討論会(2012-9-20, 名古屋工業大学、愛知)

(6) 鈴木望、藤木道也. 貧溶媒・良溶媒系における光学活性ジアルキルポリシランのキロプティカルクロミズム, 第57回高分子研究発表会(2012-7-12, 高分子学会関西支部, 神戸、兵庫県).

(7) 田口誠、藤木道也、Tang Hong-Zhi. 光学活性(9,9-ジアルキルフルオレン)凝集体: 円偏光符号の反転現象とアキラル溶媒誘起効果, 第61回高分子学会年会(2012-5-29, パシフィコ横浜、神奈川県).

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
藤木 道也 (FUJIKI MICHIIYA)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
研究者番号: 00346313
- (2) 研究分担者:  
なし( )  
研究者番号:
- (3) 連携研究者  
今井 喜胤 (IMAI YOSHITANE)  
近畿大学・理工学部・講師  
研究者番号: 80388496
- 黒田玲子 (KURODA REIKO)  
東京理科大学・総合研究機構・教授  
研究者番号: 90186552