

様式 C - 7 - 1

平成 29 年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
研究代表者	部局	物質創成科学研究科		
	職	教授		
	氏名	藤木 道也		

1. 研究種目名 基盤研究(B)(一般) 2. 課題番号 16H04155

3. 研究課題名 波長選択円偏光源照射による円偏光発光性高分子の発生と制御

4. 研究期間 平成 28 年度～平成 30 年度 5. 領域番号・区分 -

6. 研究実績の概要

(1) 蘇州大学から提供された、アゾベンゼンを側鎖に持つ光学不活性な鎖状高分子を（貧溶媒と良溶媒の最適化による屈折率制御より）ミクロンメートルサイズの凝集体とし、物理的不斉源である円偏光源（左右と励起波長）を照射した。その結果、アゾベンゼン側鎖高分子から、紫外可視域に正負または真正に大きく分裂した巨大な円偏光吸収（CD）特性が出現した。さらにCD特性は、右円偏光源の波長で逆転した。左円偏光源では逆の特性を与えた。円偏光源（左右と励起波長）のデュアル制御により、CD特性の発生・消去・反転・スイッチ・記録のすべて可能にするキラルフォトニック高分子システムの構築に成功した。150年以上にわたって定説となっていた円偏光による絶対不斉合成を覆す結果となった。JACSに掲載され、表紙の候補になった。

(2) 光学不活性なパイ共役高分子/パイ共役分子/金属錯体を溶媒可溶性セルロース誘導体にドーブ薄膜化することにより、それぞれ無触媒/常温常圧/短時間でそれぞれ対応する光学活性体となることを円偏光発光/円偏光発光励起/円二色スペクトルから実証した。計算化学(MM/MD/MP2/DFT/TDDFT)から分子内/分子間に弱い引力的相互作用が関わっていることを示した。

(3) 光学不活性クロメン分子を貧溶媒と良溶媒の助けを得てミクロンメートルサイズの凝集体とし、波長254nmの円偏光源照射により光学活性クロメン凝集体になることを、円二色スペクトルから実証した。円偏光発光特性は検出できなかった。計算化学(MP2/DFT/TDDFT)からクロメン分子内に弱い引力的CH/pi, CH/O相互作用が関わっていることを示した。

7. キーワード

円偏光発光 円二色 不斉合成 セルロース 共役高分子 ポリシラン スイッチ アゾベンゼン

8. 現在までの進捗状況

区分 (2) おおむね順調に進展している。

理由

(1) 蘇州大学から提供された、アゾベンゼンを側鎖に持つ光学不活性な鎖状高分子を（貧溶媒と良溶媒の最適化による屈折率制御より）ミクロンメートルサイズの凝集体とし、物理的不斉源である円偏光源（左右と励起波長）を照射した。その結果、アゾベンゼン側鎖高分子から、紫外可視域に正負または真正に大きく分裂した巨大な円偏光吸収（CD）特性が出現した。さらにCD特性は、右円偏光源の波長で逆転した。左円偏光源では逆の特性を与えた。円偏光源（左右と励起波長）のデュアル制御により、CD特性の発生・消去・反転・スイッチ・記録のすべて可能にするキラルフォトニック高分子システムの構築に成功した。150年以上にわたって定説となっていた円偏光による絶対不斉合成を覆す結果となった。JACSに掲載され、表紙の候補になった。

(2) 光学不活性なパイ共役高分子/パイ共役分子/金属錯体を溶媒可溶性セルロース誘導体にドーブ薄膜化することにより、それぞれ無触媒/常温常圧/短時間でそれぞれ対応する光学活性体となることを円偏光発光/円偏光発光励起/円二色スペクトルから実証した。計算化学(MM/MD/MP2/DFT/TDDFT)から分子内/分子間に弱い引力的相互作用が関わっていることを示した。

2 版

9 . 今後の研究の推進方策

[1] PSi/共役高分子共凝集体において、313nmの光励起により主鎖切断を起すPSiのScaffold機能を発現させる。PSi/共役高分子共凝集体において、長波長側に*遷移帯を有する共役高分子を選択励起する365/405/436/546nmの円偏光源によりPSiをCD活性、共役高分子をCPL/CD活性とする。その後、PSiを波長254/313nmで選択励起し、主鎖切断を起こさせる。もし共役高分子が不斉構造を保持しているならば、共役高分子由来のCPL/CD信号の観測が期待できる。成功すればPSiが光学活性共役高分子凝集体のScaffold(足場)の機能高分子になる。
 [2] 共役高分子/共役分子/金属錯体を光学活性な可溶性セルロースまたはアキラル高分子と混合し、薄膜とすることで、可視光域に*遷移帯を有する(高)分子を365/405/436/546nmの自然光や円偏光源により、共役高分子/共役分子/金属錯体をCPL/CD活性とする。波長選択的な円偏光源による不斉の発生/消失/反転制御の可能性を探る。

10 . 研究発表(平成29年度の研究成果)

[雑誌論文] 計4件(うち査読付論文 4件/うち国際共著論文 1件/うちオープンアクセス 0件)

1 . 著者名 Laibing Wang, Yin Lu, Wei Zhang, Xiulin Zhu, Michiya Fujiki	4 . 巻 139
2 . 論文標題 Circularly Polarized Light with Sense and Wavelengths to Regulate Azobenzene Supramolecular Chirality in Optofluidic Medium	5 . 発行年 2017年
3 . 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6 . 最初と最後の頁 13218-13226
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b07626	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1 . 著者名 Sang Thi Duong, Michiya Fujiki	4 . 巻 8
2 . 論文標題 The origin of bisignate circularly polarized luminescence (CPL) spectra from chiral polymer aggregates and molecular camphor: Anti-Kasha's rule revealed by CPL excitation (CPLE) spectra	5 . 発行年 2017年
3 . 雑誌名 Polymer Chemistry	6 . 最初と最後の頁 4673-4679
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7PY00958E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1 . 著者名 Michiya Fujiki, Shosei Yoshimoto	4 . 巻 1
2 . 論文標題 Time-evolved, far-red circularly polarised luminescent polymer aggregates endowed with sacrificial helical Si-Si bond polymers	5 . 発行年 2017年
3 . 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6 . 最初と最後の頁 1773-1785
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7QM00096K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sibo Guo, Hiroki Kamite, Nozomu Suzuki, Laibing Wang, Asuka Ohkubo, Michiya Fujiki	4. 巻 19
2. 論文標題 Ambidextrous Chirality Transfer Capability from Cellulose Tris(phenylcarbamate) to Non-helical Chain-like Luminophores: Achiral Solvent Driven Helix-helix Transition of Oligo- and Polyfluorenes Revealed by Sign Inversion of Circularly Polarized Luminescence (CPL) and Circular Dichroism (CD) Spectra	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 449-459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.7b01554	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Julian Koe, Michiya Fujiki	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 756
3. 書名 Organosilicon Compounds: From Theory to Synthesis to Application	

1 1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件 (うち出願0件 / うち取得0件)

1 2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1 3. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	蘇州大学	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

2 版

1 4 . 備考

NAIST 高分子創成科学研究室
<http://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/index.html>
Google Scholar
<https://scholar.google.co.jp/citations?user=JtrSWyQAAAAJ&hl=ja>
ResearchGate
https://www.researchgate.net/profile/Michiya_FUJIKI