

様式 C-7-1

平成30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	先端科学技術研究科		
	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

近年円偏光発光（CPL）性機能材料の研究が活発である。発光性高分子、分子、金属錯体は、基底状態(S0)の不斉構造に由来する円二色性(CD)を、励起状態(S1)の不斉構造に由来するCPL特性を示す。CD/CPL特性の付与には化学的不斉源を用いるため、CPL信号の発生・消去・符号反転・固定の可逆な制御は困難である。物理バイアス（光、電場、磁場）であればこれらの特性制御が可能になる。本研究では円偏光源によるCPL信号の保持と反転を含むCPL信号誘起/消去/反転/固定を完全制御するため、基底状態(S0)では2-3kcal/mol（単結合当り）程度の回転障壁を持ち、CD不活性な蛍光性高分子や蛍光性オリゴマーを用い、円偏光源の波長選択により10⁻¹⁵秒で励起状態(S1, S2...)にしたのち、回転・振動モード（10⁻¹⁵秒）によりCPL信号が最大になる最低振動励起準位（S1(v'=0)）に落ち込み、左右にねじれた準安定構造（寿命：10⁻⁸秒）となり、S0(v=0,1,2)状態へ緩和してCPL発光する機構を考案した。

1. 基底状態と励起状態の不斉構造は同一とは限らず、逆転、あるいは常に同一の負符号のみを示す現象を見出した。

2. 円偏光源の励起波長によって非フォトリソミックの高分子、オリゴマー、低分子にも不斉性が誘起され、その左右性が励起波長で支配されるとの一般性を実証した。

3. Mislowが提唱したCryochiralityの概念を証明するため、近畿大学グループと共同で、基底状態ではCD不活性だが励起状態ではCPL活性な不斉分子系をいくつか見出した。

7. キーワード

円偏光発光 円二色性 Cryochirality

8. 現在までの進捗状況

区分

理由

平成30年度が最終年度であるため、記入しない。

3版

9. 今後の研究の推進方策

平成30年度が最終年度であるため、記入しない。

10. 研究発表（平成30年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著論文 5件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Puneet Puhup, Horechyy Andriy, Srivastava Rajiiv K., Nandan Bhanu, Fujiki Michiya	4. 巻 10
2. 論文標題 Photoluminescent poly(4-vinylpyridine)-based ionic liquids coded with l- and d-histidine: a supramolecular self-assembly leading to the formation of red-shifted photoluminescent helical aggregates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9PY00181F	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 Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Seiko Amazumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Questions of Mirror Symmetry at the Photoexcited and Ground States of Non-Rigid Luminophores Raised by Circularly Polarized Luminescence and Circular Dichroism Spectroscopy. Part 2. Perylenes, BODIPYs, Molecular Scintillators, Coumarins, Rhodamine B, and DCM	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 363
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/sym11030363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Chen, Hailing, Yin, Lu, Liu, Meng, Wang, Laibing, Fujiki, Michiya, Zhang, Wei, Zhu, Xiulin	4. 巻 9
2. 論文標題 Aggregation-induced chiroptical generation and photoinduced switching of achiral azobenzene-alt-fluorene copolymer endowed with left- and right-handed helical polysilanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 4849-4853
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8RA09345H	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 Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Takashi Mori, Yoshihiro Kimura	4. 巻 23
2. 論文標題 Questions of Mirror Symmetry at the Photoexcited and Ground States of Non-Rigid Luminophores Raised by Circularly Polarized Luminescence and Circular Dichroism Spectroscopy: Part 1. Oligofluorenes, Oligophenylenes, Binaphthyls and Fused Aromatics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 2606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules23102606	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Hiroki, Kato Yuka, Fujiki Michiya, Inoue Yoshihisa, Mori Tadashi	4. 巻 122
2. 論文標題 A Combined Experimental and Theoretical Study on Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence of Configurationally Robust Symmetric Triple Pentahelicene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7378-7384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b05247	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 Nobuyuki Hara, Masaki Yanai, Daiki Kaji, Motohiro Shizuma, Nobuo Tajima, Michiya Fujiki, Yoshitane Imai	4. 巻 3
2. 論文標題 A Pivotal Biaryl Rotamer Bearing Two Floppy Pynes that Exhibits Cryptochiral Characteristics in the Ground State	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 9970-9973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201801770	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 Abd Jalil Jalilah Fumio Asanoma, Michiya Fujiki	4. 巻 5
2. 論文標題 Unveiling controlled breaking of the mirror symmetry of Eu(fod) ₃ with -/-pinene and BINAP by circularly polarised luminescence (CPL), CPL excitation, and 19F-/31P{1H}-NMR spectra and Mulliken charges	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 2718-2733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8QI00509E	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

3版

1. 著者名 Nobuyuki Hara, Mamoru Okazaki, Takuma Kitatobe, Nobuo Tajima, Motohiro Shizuma, Atsushi Sudo, Hisashi Fujihara, Michiya Fujiki, Yoshitane, Imai	4. 巻 47
2. 論文標題 Optically Active Linear and Hyperbranched Polythiophenes Bearing BINOL Derivatives Emitting Circularly Polarized Luminescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2718-2733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180536	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 Hiroki Tanaka, Mina Ikenosako, Yuka Kato, Michiya Fujiki, Yoshihisa Inoue, Tadashi Mori	4. 巻 1
2. 論文標題 Symmetry-based rational design for boosting chiroptical responses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-018-0035-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kotohiro Nomura, Tomohiro Miwata, Takuya Shinozuka, Munetsugu Morita, Yves H. Geerts, Michiya Fujiki, Motoko S. Asano	4. 巻 3
2. 論文標題 Synthesis and Optical Properties in Terthiophene Functionalized Conjugated Triarm Polymers Containing Poly(fluorene-2,7-vinylene) Arms Having Different Cores	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5052-5063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b00676	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kazuki Yamazaki, Ayako Nakao, Nozomu Suzuki, Michiya Fujiki	4. 巻 50
2. 論文標題 Molecular weight dependent physisorption of non-charged poly(dioctylfluorene) onto the neutral surface of cuboidal γ -alumina in toluene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 865-877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0046-6	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 Takumi Yamada, Kotohiro Nomura, Michiya Fujiki	4. 巻 51
2. 論文標題 Noticeable Chiral Center Dependence of Signs and Magnitudes in Circular Dichroism (CD) and Circularly Polarized Luminescence (CPL) Spectra of All-trans Poly(9,9-dialkyl-fluorene-2,7-vinylene)s Bearing Chiral Alkyl Side Chains in Solution, Aggregates, and in Thin Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2377-2387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b00241	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 Takuya Sato, Nobuyuki Hara, Nobuo Tajima, Atsushi Sudo, Michiya Fujiki, Yoshitane Imai	4. 巻 59
2. 論文標題 Turn-on circularly polarized luminescent (CPL) molecular system realized by thermo-driven Newman-Kwart rearrangement reaction from CPL-silent O- to CPL-active S-thiocarbamate groups at peripheral position of 1,1'-binaphthyl rings	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 1619-1622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2018.03.001	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 Yang Guang, Zhang Siyu, Hu Jingan, Fujiki Michiy, Zou Gang	4. 巻 11
2. 論文標題 The Chirality Induction and Modulation of Polymers by Circularly Polarized Light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 474-474
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym11040474	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fumihito Aso, Hidehisa Kawashima, Michiya Fujiki, Masashi Kijima	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of delayed-emissive poly (2, 7-carbazole) s having an anchored triazine pendant at N-position	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY00152B	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 -

3版

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 藤木道也
2. 発表標題 円偏光・光渦による分子不斉の発生と制御：現状と展望
3. 学会等名 自然科学研究機構分野融合型共同研究事業「光渦が拓く新しい自然科学」研究会「光・物質・生命におけるキラリティ（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michiya Fujiki
2. 発表標題 Controlled mirror symmetry breaking, restoration, inversion, and memory in polymers, molecules, and lanthanide complexes by CD-and-CPL spectroscopy
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤木 道也、Guo Sibao, 鈴木 望、Wang Leibing、大久保 明日香、上手 大暉
2. 発表標題 可溶性セルロース誘導体から光学不活性発光体への分子間不斉転写法による円偏光発光吸収特性の付与
3. 学会等名 第67回高分子討論会(2018年9月12日-14日, 北海道大学)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michiya Fujiki
2. 発表標題 Cellulose Chirality Transfer to Luminescent Polymers, Molecules and Metal Complexes: Importance of intermolecular CH/O, CH/ , CH/F and / Interactions
3. 学会等名 4th Molecular Chirality Asia 2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤木 道也
2. 発表標題 非古典的アプローチによる不斉高分子と不斉分子の発生と制御：CD/CPL/CPL分光法と計算化学的手法を組み合わせる
3. 学会等名 2018年モレキュラーキラリティーシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 伸行, 奥田 晃史, 静間 基博, 藤木 道也, 今井 喜胤
2. 発表標題 光学活性ピナフチルを基軸とするソルバトクロミック円偏光発光(CPL)体の創製
3. 学会等名 2018年モレキュラーキラリティーシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 伸行, 楢 大輝, 静間 基博, 藤木 道也, 今井 喜胤
2. 発表標題 光学活性カルボン酸/メタルハイブリッド発光体の創製と円偏光発光(CPL)特性
3. 学会等名 2018年モレキュラーキラリティーシンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

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

3版

13. 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			
	蘇州大学	中国科学技術大学	東北林業大学	-
中国	蘇州大学	中国科学技術大学	東北林業大学	-
マレーシア	Universiti Malaysia Perlis	-	-	-
ベルギー	Universite Libre de Bruxelles	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

14. 備考

NAIST 高分子創成科学研究室
<http://mswebs.naist.jp/LABS/fujiki/index.html>