

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 24 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 25 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

フルオレン環とアゾベンゼンとを主鎖上で共重合させたアキラル高分子(F8AZO)を合成した。1 μ mサイズの粒子状F8AZO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特性が完全制御できた。比較のため、アゾベンゼン分子単体およびその凝集体に対して円偏光を照射しても光学活性の誘起は認められなかった。またF8AZOを溶解させた希薄溶液に円偏光を照射しても光学活性の誘起は認められなかった。さらに、F8AZO凝集体を静磁場(0.45テスラ)中に置き、未偏光を照射しても光学活性の誘起は認められなかった。物理的不斉源として円偏光の持つスピンの重要性を認識し、さらには、F8AZO粒子を分散させる溶媒分子の直鎖・分岐鎖構造および屈折率制御が重要との知見を得た。

10. キーワード

(1) 円偏光	(2) アゾベンゼン	(3) 散逸構造	(4) ホモキラリティー
(5) コアセルベート	(6) 高分子	(7) 凝集体	(8) 強磁場

11. 現在までの達成度

(区分) (2) おおむね順調に進展している。

(理由)

本実験は、(i) 生命ホモキラリティーの起源としてW. A. Bonnerが提唱した円偏光光源説、(ii) A. Oparinが提唱したコアセルベート説、(iii) L. OnsagerやI. Prigoginの非平衡散逸理論、(iv) Optofluidics を概念的に融合させ、質量ゼロ、スピン量子数 $\pm h/2\pi$ の円偏光でポンピングすることにより、散逸構造として不斉の発生/消去/反転/保持 (短期/長期) がAbioticに可能であることを実験室レベルで実証した。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

最終年度では、円偏光蛍光を発する π 共役高分子凝集体や π 共役分子を内包するポリマービーズを研究対象とし、引きつづき、溶媒分子の直鎖・分岐鎖構造および屈折率制御を行いながら、円偏光のみで π 共役分子からの光学活性の発生、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を検討する。今後アキラル低分子系、他のアキラル高分子系に展開し、不斉中心を有する高分子/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を試みる。

(次年度の研究費の使用計画)

研究分担者が平成24年3月に辞退したため研究の進行が少し遅滞している。そのため未使用予算が残った。次年度は、この予算も含め、実験に必要な光学装置光源 (高圧キセノンランプ11万円/本 (光源寿命500時間) や重水素ランプ (5万円/本 (光源寿命1000時間))、分光器パージ用高純度窒素ガス (2万円/月)、分光グレードの高純度溶媒、 π 共役高分子合成試薬などの購入に充当し、研究の遂行を円滑に行いたい。

13. 研究発表(平成24年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計(6)件 うち査読付論文 計(6)件

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】						
Michiya Fujiki, Kana Yoshida, Nozomu Suzuki, Jian Zhang, Wei Zhang, Xiulin Zhu		Mirror Symmetry Breaking and Restoration within μ m-Sized Polymer Particles in Optofluidic Media by Pumping Circularly Polarised Light						
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年				最初と最後の頁
RSC Advances		有	3	2	0	1	3	5213-5219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)								
doi:10.1039/C3RA22709J								

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】				
Makoto Taguchi, Nozomu Suzuki and Michiya Fujiki		Intramolecular CH/ π interaction of Poly(9,9-dialkylfluorene)s in solutions: interplay of the fluorene ring and alkyl side chains revealed by 2D ^1H - ^1H NOESY NMR and 1D ^1H -NMR experiments				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Polymer Journal		有	45	2	0 1 3	-
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
doi:10.1038/pj.2013.16						

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】				
Tomoyuki Amako, Takaya Kimoto, Nobuo Tajima, Michiya Fujiki, Yoshitane Imai		A comparison of circularly polarized luminescence (CPL) and circular dichroism (CD) characteristics of four axially chiral binaphthyl-2,20-diyl hydrogen phosphate derivatives				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Tetrahedron		有	69	2	0 1 3	2753-2757
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
doi: org/10.1016/j.tet.2013.01.084						

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】				
Tomoyuki Amako, Takaya Kimoto, Nobuo Tajima, Michiya Fujiki, Yoshitane Imai		Dependence of circularly polarized luminescence due to the neighboring effects of binaphthyl units with the same axial chirality				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
RSC Advances		有	3	2	0 1 3	6939-6944
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
DOI:10.1039/C3RA23198D						

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】			
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			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Chemistry an Asian Journal		有	7	2012	2836-2841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)					
DOI: 10.1002/asia.201200725					

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】						
Takaya Kimoto, Tomoyuki Amako, Nobuo Tajima, Reiko Kuroda, Michiya Fujiki, Yoshitane Imai		Control of Solid-state Circularly Polarized Luminescence of Binaphthyl Organic Fluorophores through Environmental Changes						
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年			最初と最後の頁	
Asian Journal of Organic Chemistry		有	2	2	0	1	3	-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)								
DOI: 10.1002/ajoc.201300034								

〔学会発表〕 計(2)件 うち招待講演 計(0)件

発 表 者 名	発 表 標 題 【発表確定】		
團栗由莉, 吉田華奈, 藤木道也	円偏光を不斉源にした絶対不斉高分子合成と制御		
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所	
第10回 積水化学 自然に学ぶものづくりフォーラム	2012年10月15日	東京 イイノホール&カンファレンスセンター	

発 表 者 名	発 表 標 題 【発表確定】		
Yuri Donguri, Kana Yoshida and Michiya Fujiki	Absolute asymmetric polymer synthesis: Chiroptical generation of poly(fluorene-alt-bithiophene) particles due to circularly polarized light pumping		
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所	
The 9th International Polymer Conference (IPC 2012)	2012年12月14日	Kobe, Japan	

〔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

NAIST 物質創成科学研究科 高分子創成科学研究室
<http://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/>