

令和元年6月21日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04155

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Emerging CPL-active polymers by wavelength-selective CP light source

研究代表者

藤木 道也 (FUJIKI, MICHIIYA)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：00346313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年円偏光発光(CPL)性機能材料の研究が活発である。本研究では、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クロミック高分子、オリゴマー、低分子に不斉性が誘起され、その左右性は励起波長で支配されることを実証した。3. Mislowが提唱したCryprochiralityの概念を証明するため、1960年以降多くの理論家らによって予言されていた分子パリティ非保存説を支持する結果を、アキラル溶媒に溶解させたアキラルなnon-rigid蛍光分子の系統的なCPL分光実験から得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1. 円偏光源による不斉発生の励起波長依存性実験から、「生成物の不斉性は円偏光源の左右性で決定される」とされたvan't HoffやLeBelの時代からの定説を覆す結果を得た。
2. アキラルなnon-rigidな蛍光分子をアキラル溶媒に溶解させてCPL/CD特性と溶媒粘度の相関を計測したところ、量子化学トンネル効果による常に負符号のCPL/CD信号が出現した。1960年以降、多くの分子物理の理論家らによって予言されていた分子パリティ非保存説を不斉分光実験から支持する結果を得た。van't HoffやLeBelの時代から、左右分子はエネルギー的に等価であるとの常識を覆す結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Recently, circularly polarized luminescent (CPL) materials using luminescent polymers, molecules, lanthanide, supramolecules are of particular interest with the aid of understanding of polarized light-matter and light- chiral matter interactions, and potent applications. Herein, we showed that (1) population between left and right hand structure of chiral structures at the photoexcited and ground states were not always identical, in some case, inversion, in some case, showing negative-sign CPL and CD signals regardless of S-/R-chirality, (2) product chirality of several polymers as aggregates were determined by helicity and wavelength (photon energy) of circularly polarized light source, (3) inherent left-right dissymmetry of several non-rigid chiral luminophoric molecules was observed by systematically measuring their CPL characteristics. The luminophores revealed only negative sign-CPL signal, that supports molecular parity violation hypothesis.

研究分野：高分子科学

キーワード：円偏光発光 円二色 不斉 らせん Cryprochirality パリティ非保存 基底状態 励起状態

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年 CPL 光機能材料の研究が活発である(例えば、総説 E.M. Sánchez-Carnerero *et al.*, *Chem. Eur. J.* **21**, 13448-13500 (2015))。発光性高分子、分子、金属錯体は、基底状態(S_0)の不斉構造に由来する円二色性(CD)を、励起状態(S_1)の不斉構造に由来する CPL 特性を示す。しかしながら 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。量子光物理の分野では、円偏光が角運動量を有することを利用し、マクロな物質を時計回り/反時計回りに回転トルクを発生することが知られる(石英板の例: B.A. Beth, *Phys. Rev.*, **50**, 115-125 (1936)、直径 $2\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレンの例: N.B. Simpson *et al.*, *Opt. Lett.*, **22**, 52-54 (1997))。これらの知見から、円偏光による液晶分子の液滴の回転制御も可能である(J.P. Torres, L. Torner (eds), *Twisted photons* (Wiley-VCH, 2011))。

一方、不斉励起状態を利用した CPL 発光機能設計の視点から、CPL 信号増幅と蛍光量子収率(Φ_F)の維持という相反する課題の解決が必要である(総説、藤木:円偏光増幅フォニクス, *高分子*, **63**, 468-472(2014))。円偏光度は $g_{\text{abs}} = 2 \cdot (\text{Abs}_L - \text{Abs}_R) / (\text{Abs}_L + \text{Abs}_R)$, $g_{\text{lum}} = 2 \cdot (I_L - I_R) / (I_L + I_R)$ で規格化され、 $(\text{Abs}_L + \text{Abs}_R) / 2$ と $(I_L + I_R) / 2$ はそれぞれ自然光の吸光度と全発光強度である。 g_{abs} は基底状態の、 g_{lum} は励起状態のキラリティーを反映し、完全円偏光特性は $|g_{\text{abs}}| = 2$, $|g_{\text{lum}}| = 2$ である。許容遷移(π - π^* 帯)では $|g_{\text{abs}}| \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ 、禁制遷移(n - π^* 帯, f - f 帯)では $|g_{\text{abs}}| \approx 10^{-3} - 10^{-1}$ となる(J.P. Riehl, F.S. Richardson, *Chem. Rev.*, **86**, 1-16 (1986))。 $|g_{\text{lum}}|$ と Φ_F はトレードオフの関係にあり、100% ee の蛍光分子でも許容遷移帯は $|g_{\text{lum}}| \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ であり、 $|g_{\text{lum}}| = 2$ に向けた材料設計指針が提案されている。研究代表者は、1999 年世界初の市販モデルとなる CPL 分光計(日本分光)1号機を導入した。2002 年キラル側鎖ポリフルオレン薄膜の CPL 特性(H.-Z. Tang *et al.*, *Polymer*, **43**, 6213-6220 (2002)) を初めとしてこれまでに CPL に関する論文(近大、北大、蘇州大との共同研究を含む)を約 40 報報告してきた。2015 年光学不活性ポリフルオレンビチオフェンコポリマー(PF8T2)の μm サイズの凝集体粒子に円偏光源を照射したところ、世界初となる CPL 特性 ($|g_{\text{lum}}| \approx 10^{-3}$, Φ_F 8%) が発現した。

さらに円偏光源の励起波長依存性実験から、「生成物の不斉性は円偏光源の左右性で決定される」という van't Hoff や LeBel の時代からの常識を覆す結果を得た (M. Fujiki *et al.* *Polym. Chem.*, **6**, 1627-1638 (2015))。円偏光源による PF8T2 凝集体の CPL 特性は、リモンケンキラリティー誘起法のそれと比較し、光学収率 10% である。しかし円偏光源の左右性と励起波長による CPL 信号の逆転現象の確認は未着手であった。

2. 研究の目的

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(S_0)では 2-3kcal/mol(単結合当り)程度の回転障壁を持ち、CD 不活性な発光性高分子や発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(S_1 , S_2 ...)にしたのち、回転・振動モード(10^{-12} 秒)により CPL 信号が最大になる最低振動励起準位($S_1(v'=0)$)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、 $S_0(v=0,1,2)$ 状態へ緩和して CPL 発光する機構を考案した。ZINDO 計算から、分子長軸(主鎖軸平行)は長波長に π - π^* 遷移、分子短軸(主鎖軸直交)は短波長側に π - π^* 遷移があり、右の円偏光励起であっても長軸方向と短軸方向では分子ねじれ運動方向が逆旋関係にある(M. Fujiki *et al.*, *Polym. Chem.*, **6**, 1627-1638 (2015))。

3. 研究の方法

1929 年 W. Kuhn が最初の円偏光源による絶対不斉分解実験を報告して以来(W.Kuhn, E.Knopf, *Naturwissenschaften* **17**, 292-310(1929))、生成物の不斉構造は円偏光源の励起波長に依存しないと考えられていた(総説 Y.Inoue, *Chem. Rev.*, **92**, 741-770 (1992), B.L.Feringa, R.A. van Delden, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3418-3438 (1999))。しかしながら 2015 年上述した PF8T2 を含め、1972 年 Calvin はヘリセンの円偏光不斉環化反応で(M. Calvin, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 494-498 (1972))、2013 年アゾベンゼンを主鎖に持つ高分子(PF8AZO)のらせん誘起反応で(M. Fujiki, *et al.*, *RSC Adv.*, **3**, 5213-5219 (2013))、2014 年 独仏共同研究チームはアラニンラセミ体薄膜に対する円偏光分解反応で(U.J. Meierhenrich *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 210-214 (2014))、生成物の不斉構造が円偏光源の励起波長によって逆転するとの報告が数例知られていた。本研究は、(i)この逆転現象の一般性を実験的に証明し、(ii)円偏光源の左右性と励起波長のデュアル制御により、全フォトンモードによる CPL 発生・消去・反転・固定を可能にするキラルフォトリックシステムを構築する。研究材料として、高い蛍光量子収率(Φ_F)を持ち、内部回転自由度

が少し拘束された光学不活性高分子とそのモデルオリゴマーを用いる。以下に示す5つの系を主として検討した。

- 系 1. アキラル蛍光性分子/オリゴマー/ポリマーとキラルポリマー/キラル溶媒との複合分子系
- 系 2. アキラルパイ共役高分子と光分解性キラルポリシランとの共凝集体系
- 系 3. キラルパイ共役高分子の凝集体系
- 系 4. 波長可変円偏光源によるアキラル蛍光性/非蛍光性高分子の単独凝集体からの不斉発生系
- 系 5. アキラル蛍光性分子とアキラル溶媒からなる不斉発生系

4. 研究成果

(1) 発光性(高)分子や金属錯体は、基底状態(S_0)の不斉構造から円二色性(CD)を、励起状態(S_1)の不斉構造から円偏光発光(CPL)を示す。従来のアプローチでは化学的不斉源に由来していたため、外部バイアスにより CPL 信号の正負符号を迅速かつ可逆な制御が困難であった。これまでに研究代表者は、物理的不斉源の円偏光源(左右性と励起波長)を外部バイアスに非フォトクロミックで光学不活性な蛍光性 π 共役高分子に照射し、CPL/CD 特性の発現と同時に CD 特性の消去・反転・固定に成功した。今年度はこの知見をさらに発展させ、円偏光源の左右性と励起波長のデュアル制御による、全フォトンモードによる CPL 特性の発生・消去・反転・固定をすべて可能にするキラル発光フォトニック高分子システムを構築した。その結果、①らせんポリシランから光学不活性なパイ共役高分子への不斉転写とそれに続くポリシランの光主鎖分解により、青色、緑色、赤色の円偏光発光性を有する光学活性なパイ共役高分子凝集体の発生に成功した。②光学活性な高分子凝集体や光学活性なカンファー分子からの円偏光発光励起スペクトルから、これらの系が Kasha 則に従わない、Anti-Kasha の系であることを見出した。③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 CPL/CD 励起(CPLE)/CD スペクトルから実証した。計算化学(MM/MD/MP2/DFT/TD-DFT)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) 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) μm 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負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/超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/不斉発生の知見を覆す結果となった。JACS に掲載され、表紙の候補になった。

(3) 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 CPL/CPL/CD スペクトルから実証した。計算化学(MM/MD/MP2/DFT/TD-DFT)から分子内/分子間に弱い引力的相互作用が関わっていた。

(4) 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 μm 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、CD 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/π 相互作用と CH/O 相互作用が関わっていることを示した。

(5) K. Mislow が提唱した Cryprochirality 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。

(6) Cryprochirality の発展形として、1960 年以降、多くの分子物理の理論家らによって言われていた分子パリティ非保存説を実験的に支持する結果を得た。理論によれば、エナンチオマーは微小ながら左右分子間の固有エネルギー値が異なっており、厳密に言えばジアステレオマーであるというものである。今回、アキラルな non-rigid な蛍光分子をアキラル溶媒に溶解させて CPL/CD 特性と溶媒粘度の相関を計測したところ、量子化学的トンネル効果による階段状の不斉発生の挙動が認められた。その結果、常に(-)符号のみの CPL/CD 信号が出現した。比較のため、アキラルな rigid な蛍光分子をアキラル溶媒に溶解させても CPL/CD 特性は認められなかった。さらに、キラルな rigid な蛍光分子をアキラル

溶媒に溶解させた場合、蛍光分子の左右性を反映して鏡像関係にある CPL/CD 特性を与えた。アキラルな non-rigid な蛍光分子は分子パリティを保存しないとの結果を得た。

以上の結果をまとめると、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多数見出した。円偏光源の励起波長によって非フォトクロミックの高分子、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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 12 件)

- (1) Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Seiko Amazumi, 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, *Symmetry*, **2019**, *13*, 363 (doi: 10.3390/sym11030363) (査読あり).
- (2) Yang Guang, Zhang Siyu, Hu Jingang, Michiya Fujiki, Zou Gang, The Chirality Induction and Modulation of Polymers by Circularly Polarized Light, *Symmetry*, **2019**, *11*, 474 (doi:10.3390/sym11040474) (査読あり).
- (3) Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Takashi Mori, Yoshihiro Kimura, 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, *Molecules*, **2018**, *23*, 2606 (doi: 10.3390/molecules23102606)(査読あり).
- (4) Abd Jalil Jalilah Fumio Asanoma, Michiya Fujiki, Unveiling Controlled Breaking of the Mirror Symmetry of Eu(fod)₃ with α -/ β -Pinene and BINAP by Circularly Polarised Luminescence (CPL), CPL Excitation, and ¹⁹F-/³¹P{¹H}-NMR Spectra and Mulliken Charges, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2018**, *5*, 2718-2733 (doi:10.1039/C8QI00509E) (査読あり).
- (5) Takumi Yamada, Kotohiro Nomura, Michiya Fujiki, 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, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 2377-2387 (doi:10.1021/acs.macromol.8b00241) (査読あり).
- (6) Sibao Guo, Hiroki Kamite, Nozomu Suzuki, Laibing Wang, Asuka Ohkubo, Michiya Fujiki, 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, *Biomacromolecules*, **2018**, *19*, 449-459 (doi:10.1021/acs.biomac.7b01554) (査読あり).
- (7) Sibao Guo, Nozomu Suzuki, Michiya Fujiki, Oligo- and Polyfluorenes Meet Cellulose Alkyl Esters: Retention, Inversion, and Racemization of Circularly Polarized Luminescence (CPL) and Circular Dichroism (CD) via Intermolecular C-H/O=C Interactions, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 1778-1789 (doi:10.1021/acs.biomac.7b01554) (査読あり).
- (8) 藤木道也, 偏光と物質のコラボレーション:不斉性を有する低分子・高分子・コロイド・微小構造体の創成と制御, *高分子論文集*, **2017**, *74*, 114-133 (doi:10.1295/koron.2016-0059) (査読あり).
- (9) Sang Thi Duong, Michiya Fujiki, 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, *Polymer Chemistry*, **2017**, *8*, 4673-4679 (doi:10.1039/C7PY00958E) (査読あり).
- (10) Laibing Wang, Yin Lu, Wei Zhang, Xiulin Zhu, Michiya Fujiki, Circularly Polarized Light with Sense and Wavelengths to Regulate Azobenzene Supramolecular Chirality in Optofluidic Medium, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139*, 13218-13226 (doi:10.1021/jacs.7b07626) (査読あり).
- (11) Michiya Fujiki, Shosei Yoshimoto, Time-evolved, Far-red Circularly Polarised Luminescent Polymer Aggregates Endowed with Sacrificial Helical Si-Si Bond Polymers, *Materials Chemistry Frontiers*, **2017**, *1*, 1773-1785 (doi:10.1039/C7QM00096K) (査読あり).
- (12) Nor Azura Abdul Rahim, Michiya Fujiki, Aggregation-induced Scaffolding: Photoscissable Helical Polysilane Generates Circularly Polarized Luminescent Polyfluorene, *Polymer Chemistry*, **2016**, *7*, 4618-4629 (doi.10.1021/acs.macromol.6b02762) (査読あり).

〔学会発表〕（計 5 件）

- (1) Michiya Fujiki (invited), Saccharide and terpene chirality transfer to luminescent polymers, molecules and lanthanide complexes, The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (Ninh Binh City, Vietnam, November 7–November 11, 2018).
- (2) Michiya Fujiki (invited), Catalyst-free mirror symmetry breaking, restoration, inversion, and memory in polymers, molecules, and lanthanide complexes, International Congress on Pure & Applied Chemistry (Langkawi, Malaysia, October 30–November 2, 2018).
- (3) Michiya Fujiki (invited), Controlled mirror symmetry breaking, restoration, inversion, and memory in polymers, molecules, and lanthanide complexes by CD-and-CPL spectroscopy, International Symposium on Advanced Molecular Sciences (East China University of Science and Technology, Shanghai, China, October 9–October 12, 2018).
- (4) Michiya Fujiki (Keynote), Cellulose Chirality Transfer to Luminescent Polymers, Molecules and Metal Complexes: Importance of intermolecular CH/O, CH/ π , CH/F and π/π Interactions, 4th Molecular Chirality Asia 2018 (Harbin Engineering University, China, July 3–July 6, 2018).
- (5) Michiya Fujiki (invited), Shosei Yoshimoto, Non-helical π -conjugated polymer meets helical σ -conjugated polymers: Heteroaggregation-enhanced far-red CPL materials with $g_{lum} = \pm 0.02$ at 700 nm, 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies (Suntec, Singapore, June 18–June 23, 2017).

〔図書〕（計 3 件）

- (1) Julian Koe, Michiya Fujiki, Organosilicon Compounds: From Theory to Synthesis to Application (Elsevier, **2018**) (ISBN 978-0-12-801981-8) (759 pages).
- (2) Michiya Fujiki, Bin Liu, Ben Zhong Tang (Eds), Aggregation Induced Emission: Materials and Applications, Volume 1 (American Chemical Society, **2016**) (ISBN13: 9780841231566) (272 pages).
- (3) Michiya Fujiki, Bin Liu, Ben Zhong Tang (Eds), Aggregation Induced Emission: Materials and Applications, Volume 2 (American Chemical Society, **2016**) (ISBN13: 9780841231580) (295 pages).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/index.html>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。