

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651092

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Emerging optical activity and amplification using photochromic molecular system

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) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の検討材料に、フルオレン環とピチオフェンを主鎖上で共重合させたアキラル高分子(PF8T2)を用いた。約1 $\mu$ m程度の粒子状PF8T2に対してフォトニックスピンの注入と閉込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PF8T2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。また円偏光発光性も付与することに成功した。物理的不斉源として円偏光の持つスピン特性の重要性を認識した。化学的不斉源がなくても、フォトクロミックな部位がなくても円偏光の照射のみで不斉の発生と制御ができることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The circularly polarised light (CPL)-pumped mirror symmetry breaking experiment with achiral fluorene-alt-biothiophene copolymer (PF8T2) as polymer particles dispersed in poorer organic solvents was demonstrated. CPL-pumped chiroptical generation, racemisation, inversion and retention were effectively achieved by finely tuning the media and the wavelength, pumping time. Additionally, circularly polarized luminescence by the PF8T2 particles with quantum efficiency of ca 0.1 were observed. For comparison, no CPL-induced optical activity of PF8T2 in solution was detected under similar conditions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 機能物質化学

キーワード：光学活性 円偏光 円偏光発光 凝集体 パイ共役高分子 溶媒

## 1. 研究開始当初の背景

1920年代に Kuhn が円偏光を用いた絶対不斉合成の可能性を言及した。1970年代に Kagan、Calvin がヘキサヘリセンの円偏光合成(2%ee)に成功し、その概念を実証した。これを契機に円偏光を物理的不斉源とした絶対不斉合成の機運が近年高まっている。例えば、Feringa、Inoue、Soai、Takezoe、Watanabe、Iwamoto らは、円偏光の直接励起による光学活性な分子、超分子、液晶、高分子の発生を報告している。Rikken と Raupach は超強磁場 (15T) 印加下、金属錯体 (ラセミ体) の禁制遷移帯に自然光照射により絶対不斉光分解(光学収率 0.01%ee)に成功した。しかしながらこれらに例示されるように、単なる円偏光照射や超強磁場印加のみでは光学収率は極めて低い。実用的な光学純度を得るには、量子光物理・光化学を融合させた不斉発生・増幅・固定化機構による革新的な光不斉合成手法の概念を提示・実証が求められている。

## 2. 研究の目的

円偏光励起による光学活性な分子、金属錯体、超分子、液晶、高分子の生成が報告されているが光学収率が 0.01–2%とかなり低い。本研究は、(1)スピロ構造を持つ光学不活性フォトクロミック分子(ラセミ体)をキラル溶媒とともに直径数  $\mu\text{m}$  の微小球とし、(2)微小球の特徴である光閉込効果と円偏光励起異性化・熱的戻り反応の可逆性を利用して 100%ee の光学異性体を発生させる。本概念が実証されたならば、実用的な不斉光合成反応へ新たな道を開くことができる。

## 3. 研究の方法

フォトクロミック高分子やノンフォトクロミック高分子からなる直径数  $\mu\text{m}$  程度の凝集体に円偏光を物理的不斉源とし、CD 分光法や CPL 分光法により光学活性の発生、消失、反転、固定を実現する。構造は SEM、TEM、DLS、GPC、蛍光顕微鏡観察などで同定する。

## 4. 研究成果

1920年代に Kuhn が円偏光(CPL)を用いた絶対不斉合成の可能性を言及し、1970年代になって Kagan、Calvin がヘキサヘリセンの円偏光合成(2%ee)により実証した。近年、CPL 励起による光学活性分子、金属錯体、超分子、液晶、高分子の生成が報告されているが光学活性収率は低く、Rikken と Raupach が報告した金属錯体(ラセミ体)の不斉光分解では、静磁場印加、自然光照射で 0.01%ee であった。そこで (1)光異性化する光学不活性フルオレン-アゾベンゼン交互コポリマー(F8AZO, *Macromolecules*, **44**, 5105-5111 (2010))と(2)光異性化しない光学不活性フルオレン-ピチオフェン交互コポリマー(F8T2)の凝集体を良溶媒-貧溶媒に分散させて、円偏光照射効果を検討した。その結果、希薄溶液中では光学活性の発現は認められなかったが、凝集体に対する円偏光効果(波長、円偏光度、照射時間)、溶媒効果から、F8AZO/ F8T2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(少なくとも2週間以上)が円偏光のみで完全制御できた。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。円偏光は $\pm h$ のスピ成分を有しており、フォトリックスピンの光閉込効果により鏡像対称性の破れと保持が完全に制御できた。1920年代にオパーリンはコアセルベート仮説を提唱していたが現在では殆ど忘れ去られている。本実験からは  $\mu\text{m}$ サイズの粒子に対してフォトリックスピンの注入と閉込効果が有効に作用し、非平衡熱力学効果により鏡像対称性の破れが効果的に起こったものと考えた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

- (1) 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, *Asian Journal of Organic Chemistry*, **7**, 2836-2841 (2013) (DOI: 10.1002/ajoc.201300034) (査読有)
- (2) 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, *RSC Advances*, **3**, 6939-6944 (2013) (DOI:10.1039/C3RA23198D) (査読有)
- (3) 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, *Tetrahedron*, **69**, 2753-2757 (2013) (doi: org/10.1016/j.tet. 2013.01.084) (査読有).
- (4) 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) (doi:10.1039/C3RA22709J) (査読有).
- (5) Makoto Taguchi, Nozomu Suzuki and Michiya Fujiki, Intramolecular CH/ $\pi$  interaction of poly(9,9-dialkylfluorene)s in solutions: interplay of the fluorene ring and alkyl side chains revealed by 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY NMR and 1D  $^1\text{H}$ -NMR experiments, *Polymer Journal*, **45**, 1047-1057 (2013) (doi:10.1038/pj.2013.16). (査読有).
- (6) 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) (DOI:10.1002/asia.201200725) (査読有).
- (7) W. Zhang, K. Yoshida, M. Fujiki, X. Zhu. Unpolarized light-driven amplified chiroptical modulation between chiral aggregation and achiral disaggregation of an azobenzene-*alt*-fluorene copolymer in limonene, *Macromolecules*, **44**, 5105-5111 (2011). (DOI: 10.1021/ma2012128) (査読有).
- [学会発表] (計 6 件)
- (1) 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, The 9th International Polymer Conference (IPC 2012), 2012, 12/14, Kobe, Japan. (査読無)
- (2) 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, 第 10 回積水化学自然に学ぶものづくりフォーラム (2012, 10/15, 東京 イイノホール&カンファレンスセンター (査読無).
- (3) 武内大志, 田口誠, 藤木道也, 蛍光色素をプローブとした汎用ポリマー固体の振舞いについて, 第 20 回ポリマー材料フォーラム (2011, 11/24) (東京 タワーホール船堀) (査読無).
- (4) 藤木道也, 吉田華奈, ザン ワイ, 非平衡開放系における光学活性高分子の発生と増幅: 円偏光誘起 Recycling-Frank モデル実験, 第 60 回高分子討論会(依頼講演) 2011, 9/29, 岡山大学 (査読無).
- (5) 吉田華奈, 張偉, 藤木道也, 光学活性アゾベンゼン-フルオレン交互コポリマーの

創成, 第 60 回高分子討論会 (2011, 9/28)

岡山大学 (査読無).

(6) 吉田華奈,張偉,藤木道也, アゾベンゼン

フルオレン交互コポリマーの光異性

化特性, 第 60 回高分子学会年会, 2011,

5/25, 大阪国際会議場 (査読無).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔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: