

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		光をキラル源として用いる光学活性高分子合成法の研究			
研究テーマ (欧文) AZ		A study on methods of optically active polymer syntheses using light as chirality source			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) ナカノ	名) タマキ	研究期間 B	2011 ~ 2013 年
	漢字 CB	中野	タマキ	報告年度 YR	2013年
	ローマ字 CZ	Nakano	Tamaki	研究機関名	北海道大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		北海道大学触媒化学研究センター・教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>光による高分子のコンホメーション転移について研究した。まず、一方向巻のらせん構造を有するポリアクリル酸エステルであるポリ[アクリル酸 2,7-ビス(4-<i>t</i>-ブチルフェニル)フルオレン-9-イル]の非偏光照射による左右らせん混合物へのコンホメーション変化の機構を大規模メタダイナミクス計算により明らかにした。このポリマーに光が当たると鎖の末端付近かららせん転移が始まり、転移は鎖に沿って進行してらせん全体が反転する。この転移の引き金は側鎖のビフェニル残基の光による「ねじれ-共平面転移」である。次に、高分子の円偏光による光学活性を実現するために、主鎖を構成するモノマー単位であるフルオレン環をつなぐ単結合周りの軸不斉のみをキラル要因として有するポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)(PD0F)の薄膜状態での円偏光照射を行った。PD0F のコンホメーションのダイナミクスは溶液中では非常に速いため、一般にはアキラルな高分子として認識されている。しかし、固体中では分子運動は遅く左右等量のモノマー単位間のねじれが存在する。ここに一方向の円偏光を照射すると、左右ねじれの一方が優先的に励起されてアキラルな共平面状態に転移する。共平面構造は失活して左右のねじれを生じ、励起されなかった対掌体の濃度が増加する。失活においては鎖の間の立体相互作用により一方のねじれが生じやすくキラリティーが増幅する。これを支持する結果として鎖の間の相互作用が大きいβ相の量がより多い薄膜ほど高い非対称性を示すことを見出している。これは主鎖共役型高分子を光を唯一のキラル源として用いて作った初めての例でもある。PD0Fに加えて、ポリ(p-フェニレン)誘導体を用いて調整した薄膜の光学活性化にも成功し、さらに、ビニルポリマーであるポリ(4-フェニルスチレン)も光学活性化できることを見出した。</p>					
キーワード FA	励起状態	キラル	らせん	円偏光	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Molecular Mechanism of Polyacrylate Helix Sense Switching across Its Free Energy Landscape							
	著者名 ^{GA}	A. Pietropaolo and T. Nakano	雑誌名 ^{GC}	Journal of the American Chemical Society					
	ページ ^{GF}	5509~5512	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	135
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}	Springer	発行年 ^{HD}	2	0	1	3	総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

In this study, conformational transitions of polymers by light were examined. First, helix-helix transition mechanism of poly[2,7-bis(4-t-butylphenyl)fluoren-2,7-yl acrylate] was clarified through large-scale metadynamics simulations. Photo-induced helix reversal starts at a around a chain terminal, and a kink connecting the right- and left-handed helical parts moves along the chain to complete a transition from right to left (vice versa). The helix reversal is triggered by “twist-to-coplanar transition” of side-chain biphenyl moieties induced by non-polarized light. Second, as the first example of chirality induction to a main-chain conjugated polymer by circularly polarized light (CPL), poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PDOF) film was made optically active. The induction mechanism is proposed to be based on a photo resolution process including a predominant excitation of either of enantiomeric right- and left-handed twist conformations in the ground state into an achiral coplanar form in excited states. The coplanar form is deactivated to right- and left-handed forms, resulting in enrichment of one twist form with less likelihood of excitation by the single-handed CPL than the antipode. Through inter-chain steric interaction, deactivation may tend to form a twist whose handedness is the same as single-handed twists in the vicinity that have been formed previously in earlier excitation–deactivation events, leading to chirality induction. This was supported by the fact that a polymer film having a higher amount of b-phase where chains are almost, but not completely, zigzag planar and are tightly packed results in higher anisotropy on CPL irradiation. The CPL method was extended to a poly(*p*-phenylene) derivative film. In addition, poly(4-phenylstyrene) was able to be made optically active by CPL. These examples strongly indicate that the CPL method developed in this study is general and versatile in synthesizing optically active materials.