

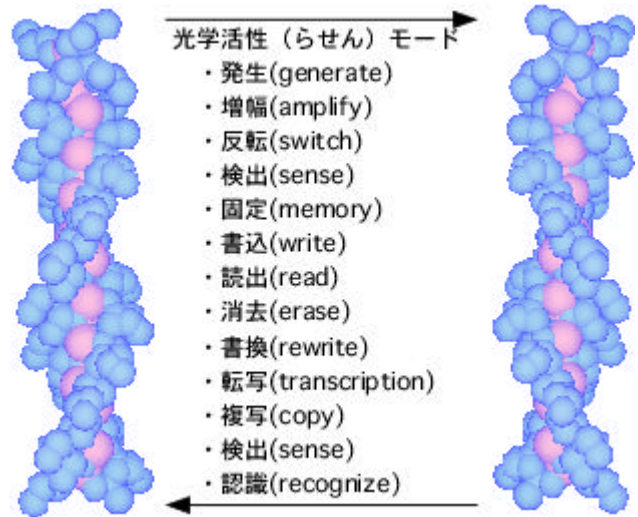
奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科 教授
藤木 道也

「らせん協調ハイパー高分子の創製と
構造・物性・機能の相関」

研究期間：平成10年12月1日～平成15年11月30日

1. 研究実施の概要

代表者は、ある種のシグマ共役らせん高分子 = 光学活性ポリシランが右巻らせん 左巻らせん転移現象（らせん反転と略）を示すことを見いだした。本発見をもとに、従来の高分子を超越した次代のらせん高分子の光学活性精密制御の確立を目指した基礎研究・要素技術研究を展開した。プロジェクトで取り上げたらせん高分子群はいずれも、微弱な物理的・化学的外場に対し、ドラスティックならせん構造変化を伴いながら、種々の情報処理を分子レベルで迅速に行い、その様子は光学活性信号などの非線形的な光物性変化として現れる。本研究を通じて、らせん反転・非反転に関する高分子レベルでの理解が飛躍的に進み、種々の新奇物性が顕在化するとともに、新機能の発現や新デバイスへの展開が可能となった。本プロジェクトで明らかにした光学活性制御モードを右にまとめ、成果を以下に要約する。



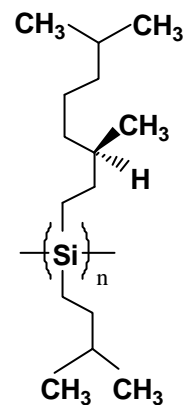
稀薄溶液系

凝集、液晶、超分子、結晶、薄膜系への展開を視野に入れ、稀薄溶液状態でポリシランのらせん反転・非反転に関する基本的知見を得た。

1. 分子設計と構造・特性・機能相関

1-1. ジアルキルポリシラン系

多くの光学活性剛直ジアルキルポリシラン群を設計・創成し、温度によるらせん反転性の有無を検討し、イソオクタン中でらせん反転を示す5種類のホモポリマー（反転温度 T_c : 65、33、20（右図）、7、+2）を見いだした。二つの —分岐アルキル側鎖を有するか、—分岐アルキル側鎖と —分岐アルキル側鎖を持つ光学活性ポリシランではらせん反転挙動を示す可能性が高いことを示した。一方、—分岐アルキル側鎖と n アルキル側鎖の組み合わせではらせん反転をしないこと、



—分岐アルキル側鎖と n アルキル側鎖の組み合わせではコイルーロッド転移をすることが明らかになった。また、らせん反転系のモノマー単位とらせん非反転系のモノマー単位のランダムコポリマー化により、 T_c を70 から +80 まで広範囲に制御できた。

また、クーン非対称性因子(λ / l)を用い、らせん高分子のらせん光学純度の定量的議論が可能になった。その結果らせん反転ポリシランはらせん構造に関して二重安定性 (bistability) を有すること、らせん反転現象はらせん反転温度を境に (右らせん 100% と左らせん 100%間のスイッチではなく) 右らせん光学純度 70%と左らせん光学純度 60%の状態間をスイッチする現象であり、左右らせん状態が重ね合わさった状態であると理解された。溶媒分子の微小な分岐構造の違いを認識し、らせん反転温度が大きく変化し、らせん反転には溶媒和環境の違いが鋭敏に反映された。

1-2. ジフェニルポリシラン系

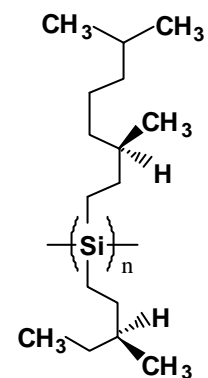
ジフェニルポリシラン系では、フェニル基上のキラルアルキル数が 1 個の場合正の CD を示すらせん構造を与え、2 個の場合逆に負 CD 信号を示すらせん構造を与えた。側鎖キラリティーを変換することなく、フェニル基上のキラル基数のみでらせん巻き方向制御が可能になった。さらにコポリマー化によりフェニル基上のキラルアルキル分率を制御し、らせん反転特性 (T_c : 10) を付与できた。

1-3. アルキルフェニルポリシラン系

アルキルフェニルポリシラン類では側鎖基の最適化により、主鎖らせん剛直性の制御に成功したが、ホモポリマー、コポリマーではともにらせん反転特性が得られなかった。しかしコポリマー系において顕著な一方向らせん増幅効果が認められた。

2. 分子物性

側鎖基の異なるいくつかの光学活性ジアルキルポリシランについて、希薄溶液中での固有粘度と回転半径を分子量の関数として精密測定し、みみず鎖モデルに基づき、高分子鎖の剛直性を表わす持続長(q)を評価した。その結果、側鎖基の分岐位置によって、剛直高分子として知られるケブラ



や 2 重らせん DNA よりも剛直なポリシラン (q=110nm) から、ビニル高分子と大差ない屈曲性ポリシラン (q=2-3nm) まで存在した。高分子鎖の剛直性は高分子の諸物性に重大な影響を与えるが、側鎖分岐構造の選択によってポリシラン物性を大幅に変化させることができ、得られた持続長よりポリシラン鎖の様々な物性が予測できるようになった。たとえば、リオトロピック・サーモトロピック両液晶性を示す 一分岐・n アルキル側鎖 ポリシラン類は持続長が60から85nm (この値はDNAと同じ)、一方、ロッド—コイル転移を示す 一分岐・n アルキル側鎖のポリシラン類は持続長が6nmと一桁小さい値であった。らせん反転を示す 一分岐ポリシランは持続長が

100 nmに達した。左右らせんの自由エネルギー差とらせん反転障壁の自由エネルギーを用いた理論計算曲線により実験データを正確に再現でき、高分子の剛直性やエネルギーポテンシャルを考慮に入れた分子設計により、らせん高分子が潜在的に有していた種々の物性の顕在化と機能発現を予測できるようになった。この知見は、後述する光学活性ポリフルオレンや光学活性ポリカルバゾールの光学活性反転・増幅制御に生かされた。

3. 走査プローブ顕微鏡観察

らせん反転ポリシランの単一分子鎖および微視領域における会合形態の走査型プローブ顕微鏡観察を行った。単一分子鎖観察では、ポリシラン主鎖の剛直性を示す棒状構造をAFMにより確認した。一方、高分子量成分からなるポリシラン鎖会合体は一方向巻きの規則的な超らせん構造をとること、低分子量成分からはそのような構造形成がないことを明らかにした。らせん高分子における普遍的な現象であると考えられた。

4. 結晶構造解析

らせん反転ポリシラン液晶・薄膜の光機能制御には、固体中の高分子側鎖構造の理解が必要である。実測の粉末X線回折図を用いた主鎖・側鎖パッキング構造解析により、固体で7/3らせん構造を取るポリジペンチルシラン、ポリジブチルシランでは、側鎖基がらせん状に配列し、隣接鎖との立体反発を最小にしていることが明らかになった。

5. ジアルキルポリシランとらせんビニルポリマーとのブロックコポリマー系

安定な一方向らせん構造をとるポリ(トリフェニルメチルメタクリレート)とジアルキルポリシランのブロックコポリマーを合成し、ポリメタクリレートらせんブロックが温度可逆的にポリシランブロックにらせんを誘起した。

凝集系

1. 対称二重井戸型

キラリ基を持たないアルキル(アルコキシフェニル)ポリシラン(左右らせん構造が動的に等量存在し、稀薄溶液ではCD不活性)が、キラリアルコール、キラリアミンの共存下、貧溶媒の添加により光学活性ミクロ凝集体(大きさ2-3ミクロン)を与え、キラリ小分子の構造情報(不斉炭素と水酸基の距離など)がポリシラン凝集体に転写・増幅され、キラリ分子の光学純度を凝集体のCD符号・強度から定量できた。また光学活性キラリ低分子/光学不活性ジアルキルポリシラン共凝集系においても、キラリ低分子情報を高感度に増幅転写でき、顕著な光学活性の発生と増幅効果が見いだされた。簡便な分子キラリティーセンシング法として期待できる。

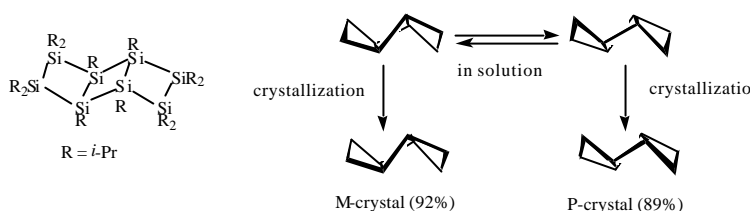
2. 擬対称二重井戸型凝集系

良溶媒中ではC D不活性なキラル基を有するアルキル(アルコキシフェニル)ポリシラン溶液と貧溶媒を室温で混合すると、分裂型C Dスペクトルを与える凝集体を形成した。しかしその分裂パターンは、貧溶媒と良溶媒溶液の添加順序によって完全に逆転し、貧溶媒と良溶媒の比率を最適化により、温度刺激による可逆的なC Dスイッチ機能と非可逆的な光学活性メモリ機能が付与できた。一方、ジアルキル光学活性ポリシラン/ジアルキル光学不活性ポリシラン共凝集系では、数%の光学活性ポリシランによって顕著な光学活性増幅効果を与えた。

結晶系

1. 対称井戸型ポテンシャル

三環式ラダーポリシランは、溶液中では左右らせん状態が等量存在し、動的に両者間を振動する二重らせん構造を持つ。結晶化操作により



自発的キラル対称性が破れ、光学活性な不斉単結晶(PもしくはMのみ)が析出した。そこで絶対構造既知の結晶粒を種結晶とすることにより、望みとする片方のキラリティーを有する光学活性な不斉単結晶のみを単離できた。この結晶は 131 で不可逆的に相転移し速やかにラセミ化を起こした。同様に四環ラダーポリシランは一方向らせん骨格を有した光学活性な空間群の結晶を与えた。二環・六環では正の、三環・四環では負の円二色コトロン効果を示した。また、構造が完全に規制された固定鎖長の5環式及び7環式系ラダーポリシロキサン化合物を得た。これらのラダーポリシラン結晶は、透明な単結晶状態を保持したまま光学活性から光学不活性状態となるため、Write-Once型記録材料として利用可能である。

2. 擬対称井戸型ポテンシャル

光学活性アルキル置換基を二環式から六環式までの種々の環数のラダーポリシラン骨格上に導入し、軸性不斉の巻き性を完全制御できた。

超分子系—包接化によるキラル対称性の破れ

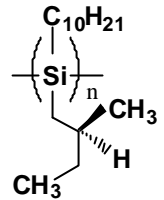
光学不活性オリゴシランは溶液中では左右らせん状態が等量存在し、動的に両者間を振動する二重らせん構造を持つ。光学活性シクロデキストリンの包接化によりキラル対称性

が破れ、水溶性の光学活性オリゴシラン複合体を得られた。水溶媒から薄膜が形成できることから環境に優しい光学活性膜が形成できる。

液晶系

1. サーモトロピック液晶

棒状高分子の液晶理論として、オンサーガーの排除体積理論、そしてフローリーの格子理論が知られている。近年Frenkelは冠球円柱モデルを用い、剛直高分子は分子間斥力のみでカラムナー相、ネマチック相、スメクチック相を与えることを予測していた。分子量と分子量分布が精密制御された剛直棒状光学活性らせんポリシランを用いることによって、Frenkel理論の実験的検証に初めて成功した。相転移挙動を温度、分子量、分子量分布の関数として深く理解し、剛直棒状高分子が自発的に示す自己組織化のメカニズムを明らかにした。



応用の見地から、70 以上で発現したコレステリック液晶相は温度のみで円偏光選択反射（透過）波長を500nmから1500nmまで連続的で迅速な制御が可能となった。主鎖吸収帯より長波長域での機能発現のため、材料としての長期使用が可能になり、低粘性のため温度ヒステリシスもなく、温度応答特性も1-2秒以内と従来の光学活性高分子に比べ3-4桁高速であった。ヒートモードの高速可逆応答性の波長可変フィルタ・円偏光ノッチフィルター・熱線（近赤外線）カットフィルターとしての利用が可能である。

2. リオトロピック液晶

剛直らせん（非反転）ポリシラン濃厚溶液がリオトロピック液晶になることを見いだした。この液晶系の等方液晶（コレステリック）相境界濃度を分子量の関数として理論的に求め、希薄溶液から求めた持続長から計算した相境界濃度と比較し、高分子量から低分子量までのすべての範囲をカバーできる、末端基の効果を取り入れた普遍的な新理論の構築に成功した。また、ポリシランネマチック液晶にキラルポリシランをドーブし、誘起されるコレステリック構造がらせん反転に応じて変化した。

薄膜系

1. 単層型光学活性反転増幅固定化

らせん反転ポリシランの光記録材料への応用には、光学活性反転増幅を薄膜で実現する必要がある。そのための設計指針はなかったが、剛直らせんポリシランのサーモトロピック液晶解析をもとに、分子量が精密制御されたらせん反転ポリシランの溶媒キャスト薄

膜の光学活性の温度特性を詳細に調べた。その結果、ポリシランの分子量制御により、キャストフィルムのCDスペクトル反転温度を容易に制御できることを確認した。その反転温度はDSC測定による一次相転移温度と一致した。さらに、光学活性反転温度以上にフィルムを加熱後、急冷・徐冷操作で、光学活性の反転と固定化の両方を実現した。キャストフィルムの加熱(60℃)および徐冷(30℃)/急冷(30℃)サイクル実験より、加熱-徐冷サイクルでは可逆なCD符号変化(スイッチ)が、加熱-急冷サイクルではCD符号の固定化(メモリー:分子量制御により Rewritable モードと Write-Once-Read-Many-Times モードを実現)が可能であった。このような光学活性ポリシランの固体薄膜は次世代のレーザー光源波長付近に鋭い単一の吸収波長を有することから、旋光度の大きな強度および符号変化を利用した光記録デバイス材料へ応用できる。

2. 二層型光学活性反転増幅固定化

ポリシラン鎖末端基がSi-H構造であること、ポリシラン鎖末端部をガラスや金表面への固定化方法を見いだした。本知見をもとに光学活性らせんポリシランをガラス表面に固定化し光学不活性らせんポリシランと積層薄膜化すると、100℃の加熱処理により、光学活性ポリシランのらせん情報が薄膜全体に転写増幅した。加熱操作前後で光学活性信号が殆どゼロ状態から大きな信号強度変化を利用した光記録デバイス材料へ応用できる。

新現象:側鎖・主鎖間の弱いC-F...Si間相互作用の顕在化と増幅作用

主鎖Siとフルオロアルキル側鎖基間の微弱なSi...F-C相互作用(数cal/mol)の存在をトリフルオロプロピル基と—キラル基やメチル基を有するポリシランを用いて明らかにした。フッ素イオンやニトロ基含有有機分子によって剛直らせん構造ランダムコイル転移を示し、この原理を用いて高感度センサーとしての応用が期待できる。

その他の光学活性反転パイ共役高分子群

・ポリフルオレン系

キラル側鎖ポリフルオレン薄膜の円偏光特性を調べた。スピコート薄膜の加熱冷却操作でCD、円二色蛍光(CPL)の信号が反転増幅し、それらの強度変化は最大 2° に達し、光磁気記録方式(光カー効果)の変化分 0.15° に比べ、約一桁大きな特性が得られた。GaNレーザーによるヒートモード書込み、CD・CPL・蛍光信号をフォトンモードで読み出すWORM材料として適用可能である。

・ポリカルバゾール系

Ni(COD)/bpyを用いたジプロモカルバゾール縮合反応を改良し、高分子量ポリカルバゾール(分子量5-8万、従来は2千)ならびに光学活性ポリカルバゾールの合成に成功し、らせん構造や円二色スペクトル特性の反転特性を付与できた。

・ ポリチオフェン系

金属イオン共存下キラル側鎖ポリチオフェンとともに凝集体を形成させると、光学活性な高分子金属が得られることを示した。

・ DNAとパイ共役高分子複合系

特定の塩基配列を有するDNAとポリチオフェンやポリカルバゾールをナノ複合化すると、DNAのらせん反転を起こし、これを利用したDNA塩基配列法を提案した。

携帯型 1ch・8ch 型水晶発振式化学天秤 QCM 装置試作

高速・高感度・フロ-セル型QCM装置を実現するため、試料測定方法を改善し、オフセット差動方式および温度補償回路により、マルチチャンネルセンサ-、高速データ取り込みを可能にした構成を考案し、装置を試作した。

2. 研究構想

1927年、F. Hundは分子キラリティーと光学活性の観測問題について考察した(Z. Phys., 43, 788-804 (1927))。今ではHundのパラドックス、Hundのジレンマなどと呼ばれている。エナンチオマー分子は一般に二重井戸ポテンシャル面上にあり、完全に分離することができない。もしエナンチオマー分子が等エネルギー状態にあるならば、量子力学的なトンネル効果により、エネルギーが二重に分裂し(E_{\pm})、一組のエナンチオマー分子はエネルギー的に非等価となる。しかしトンネル障壁(V)で決定される時間(T)によってエナンチオマー分子間には動的なラセミ化がおこる。この考えはその後Harris、Stodolskyらによって振動するキラリティーという概念に発展した(Phys. Lett., 78B, 313-317 (1978))。Interconversion(内部変換)と呼ばれる現象が知られるが、もし反転障壁が数kcal/mol以下の場合、エナンチオマー分子が量子力学的なトンネル効果によって互いに相互作用しながら、観測時間内で平均化すれば見かけ上光学不活性だが、エナンチオマー分子(一組のN-HDT分子を想定)が左右に振動する動的キラリティー、動的光学活性として観測されるはずである。さらにCina, Harrisらはエナンチオマー分子の量子的重ね合わせ状態の実現について議論した(Science, 267, 832-833 (1995))。(量子重ね合わせ状態を用いた量子コンピューターが今日のブームになる以前である。)

そこでもし、らせんポリシランが二重井戸ポテンシャルを有する量子化されたキラル分子系であったならば、Hundやその後理論家が予測するように、左右の状態がトンネル効果により、「振動するらせん」、「左右らせん状態の量子混合」といった新たならせん描像の上に立った種々の新奇現象の発見や新機能発現の予測が可能となる。

らせん反転ポリシランの発見を契機に、Hund やその後の理論家たちの予言を脳裏の片隅にいれながら、らせん高分子系の光学活性精密制御に関する基礎・基盤研究を展開してきた。日々の研究活動での行動哲学は、らせん反転・らせん発生・らせん増幅の本質を見極める努力をしながら、種々のアイデアを試しては検証し、そして革新的な出口を目指し、少しでも社会還元につなげていきたいという思いからきている。

それは従来の高分子に対する固定概念を超越した「ハイパーらせん高分子」という新しい物質システム科学分野の開拓と新技術開発につながると考えた。しかしそれは代表者個人の力では到底実現不可能である。そのため、それぞれの分野で卓越した実績を積み重ねた一流の専門家・技術者集団から構成されたプロジェクトチームを結成した。そこで、グループ間・グループ内の障壁をできるだけ下げ、情報・知識・材料がトンネル効果で有効に相互作用しながら、研究がやりやすい環境づくりをめざした。プロジェクトは次の5グループから構成された。

「材料創製とマクロ物性・機能相関解明グループ」(奈良先端科学技術大学院大学、九州工業大学、東京工業大学、国際基督教大学、南カリフォルニア大学、(株)USIシステム)は、外部刺激応答性の光学活性高分子の創製、溶液・凝集体・液晶・薄膜の高次構造と光学活性特性制御やデバイス・装置のプロトタイプ製作を担当した。「分子特性とメゾ構造解明グループ」(立命館大学、大阪大学)は、希薄・濃厚溶液、凝集体、液晶状態のらせん高分子の構造、物性を担当した。「超薄膜化と極微構造・物性・機能相関解明グループ」(熊本大学)は、高分子の配向・配列制御、高品質超薄膜結晶作製を担当した。「分子・結晶構造と物性・機能相関解明グループ」(群馬大学)は、らせん性ポリシラン・ポリシロキサンの創製と光学的特性制御を担当した。「らせん超分子構造制御グループ」(東京工業大学)は、ポリシランや炭素系主鎖骨格を組み合わせたらせん超分子の創製と構造の精密制御を担当した。

光学活性という物理情報とらせんという構造情報とは1:1の対応関係にあり、キーワードとして、発生(generate)、増幅(amplify)、反転(switch)、固定(memory)、検出(sense)、書込(write)、読出(read)、消去(erase)、書換(rewrite)、転写(transcription)、複写(copy)、検出(sense)、認識(recognize)などが考えられる。

プロジェクトでは具体的には、(1)らせん反転・らせん非反転ポリシランの基礎的理解、(2)らせん反転機構の解明、(3)らせん反転・らせん非反転ポリシランの分子設計と創成、(4)稀薄溶液、凝集体、液晶、薄膜、固体表面における光学活性の反転・増幅制御、(5)らせんポリシラン固体の結晶構造解析、(6)走査プローブ顕微鏡による光学活性ポリシランのナノ構造観察とらせん反転・非反転との相関、(7)光学活性の発生、増幅、反転、を起こすラダーオリゴシラン、オリゴシラン、超分子ポリシランの設計と創成、(8)新規光学活性の反転・増幅効果を有する高分子（ポリチオフエン、ポリフルオレン、ポリカルバゾール）系の設計と創成を行った。ここで外場として、物理場（熱）と化学場（液晶、溶媒分子、キラル有機分子）、ポリシラン修飾表面などを用いた。さらに(9)分子認識機能高分子センサーへの適用をねらいとして多チャンネル高感度検出型化学天秤（QCM）を試作した。

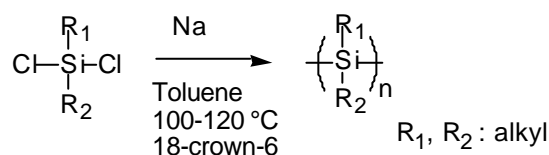
3. 研究成果

3.1 材料創製とマクロ物性・機能相関解明グループ

a. 担当：藤木サブグループ（奈良先端科学技術大学院大学）

1. 光学活性らせんポリシラン類の合成

本サブグループで創成した光学活性ジアルキルポリシラン類はキラルアルキルハライドから誘導される光学活性な有機ジクロロシランをアルゴンガス雰囲気下、脱水トルエン中、微量のクラウンエーテル存在下ナトリウムとの脱塩重合により、Scheme 1 により合成した。重合収率 20-50%程度であり、必要に応じて貧溶媒であるアルコール類により分別沈殿により分子量分別した。



Scheme 1. Preparation of poly(dialkylsilane)

2. 稀薄溶液状態でのらせん反転・非反転挙動—分子設計と構造・特性・機能相関

2-1. ポリシラン鎖の形態と吸収スペクトル

鎖状ポリシランのコンホメーション構造を分子コンホメーションと巨視的形態に大別できる。前者は主鎖ケイ素骨格の二面体角に対応し、それによって主鎖吸収ピーク位置が変化する。ジアルキルポリシランの場合、 2_1 らせんであれば 370nm、 7_3 らせんであれば 320nm 付近に主鎖吸収が現れる。後者は主鎖骨格の結合角・結合距離・二面体角など結合

パラメーターの不均一性や主鎖の形態と密接に関係する。

希薄溶液中における鎖状高分子の基本的特性として、高分子鎖の平均的な分子形態を表す慣性半径、平均末端間距離、粘度指数(), スケーリング因子()などのパラメーターが重要である。これらは希薄溶液での粘度や光散乱実験より求めることができる。とりわけ、極限粘度[]の高分子鎖長(M)依存性から与えられる α は、溶液中の高分子形態を定性的に議論するのに特に重要である。一般に、 $[\eta] = \alpha \cdot M^{\beta}$ (α は定数) で与えられ、 α の値の大小で高分子の形態が推測できる。例えば、コイル状鎖は $0.5 < \alpha < 0.8$, ロッド状鎖は $1.0 < \alpha < 1.7$, またそれらの中間的な挙動を示す半屈曲性鎖は $0.8 < \alpha < 1.0$ の値を持つ。ポリシランの場合、鎖の形態、すなわち、 α の値の大小はセグメント長 σ とシグマ電子の共役長に直接関係する。大きく異なる α 値を有する4種類の光学活性ポリシラン(1-4)主鎖吸収スペクトルを図1に示す。

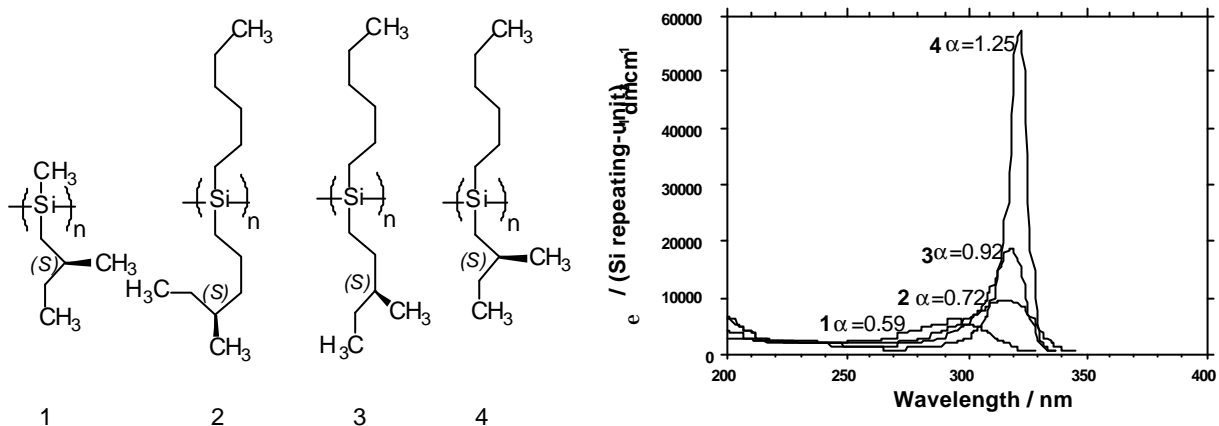


Figure 1. UV absorption spectra of four optically active poly(dialkylsilane)s in THF at 30 (α = the viscosity index, $\alpha=0.59$; 1, $\alpha=0.75$; 2, $\alpha=0.92$; 3, $\alpha=1.25$; 4).

なお、分子特性とメゾ構造解明グループでは、らせんジアルキルポリシランのらせん構造をらせんみみずモデルを用いて定量的に明らかにした。

二種類の置換基, R_1 と R_2 のみの制御で鎖の形態が非常に大きく変化する。例えば R_1 が n-hexyl 基の場合, R_2 の分岐部が (4), (3), (2)位と主鎖から遠くなるにつれ, 鎖の形態はロッド状からコイル状に変化する。また R_2 が β -分岐基の場合, R_1 が n-hexyl 基(4)ではロッド状になるが, methyl 基(1)では一転して縮小コイル状に変化する。側鎖基にバルキーな光学活性基を含むポリシランは α が約 6000 と小さく, 縮小コイル状の形態をとる。

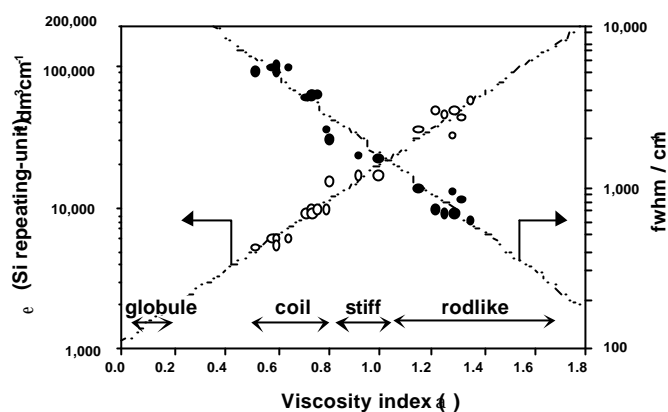


Figure 2. UV peak intensity (ϵ) and full-width at half maximum (FWHM) of various polysilanes as a function of the viscosity index (η_{sp}/c) in THF at 30 °C.

アルキル基、フェニル基など異なる置換基を持つ合計 21 種類のポリシランの主鎖吸収ピーク強度 (ϵ)、半値幅 (fwhm) の対数値と η_{sp}/c 値 (THF, 30 °C) を図 2 に示す。図より、光学活性、キラル側鎖基の有無に関係なく、 ϵ の対数値と fwhm の対数値は η_{sp}/c 値と良い直線関係にあり、ポリシラン鎖が伸長しているほど主鎖吸収は強くなる。 η_{sp}/c 1.3 のロッド状ポリシランは 40-50,000 と非常に強い吸収を与え、 η_{sp}/c 0.6-0.7 のコイル状ポリシランは 10,000 と弱い。大きな η_{sp}/c 値を有するポリシランでは主鎖骨格の結合角・結合距離・二面体角の不均一性が少ないためシグマ共役長が長く、それが主鎖吸収ピーク強度の増大と半値幅の減少として分光的にとらえることができる。この相関関係を用いると、 η_{sp}/c 値または fwhm 値から稀薄溶液中のポリシラン鎖の形態やシグマ共役長をより定量的に議論することができる。

2-2. 温度誘起によるらせん反転ジアルキルポリシラン

2-2-1. ホモポリマー系

二つの 1-分岐アルキル鎖を持つ光学活性ポリシラン (5) や 2-分岐アルキル鎖と 1-分岐アルキル鎖を持つ光学活性ポリシラン (6) は棒状構造をとる。5 は劇的ならせん協同現象の一つ、らせん-らせん転移を示すが、一方 6 はそれを全く示さない。分岐鎖の位置を選択により、その動的構造と円二色特性が大きく変化した。

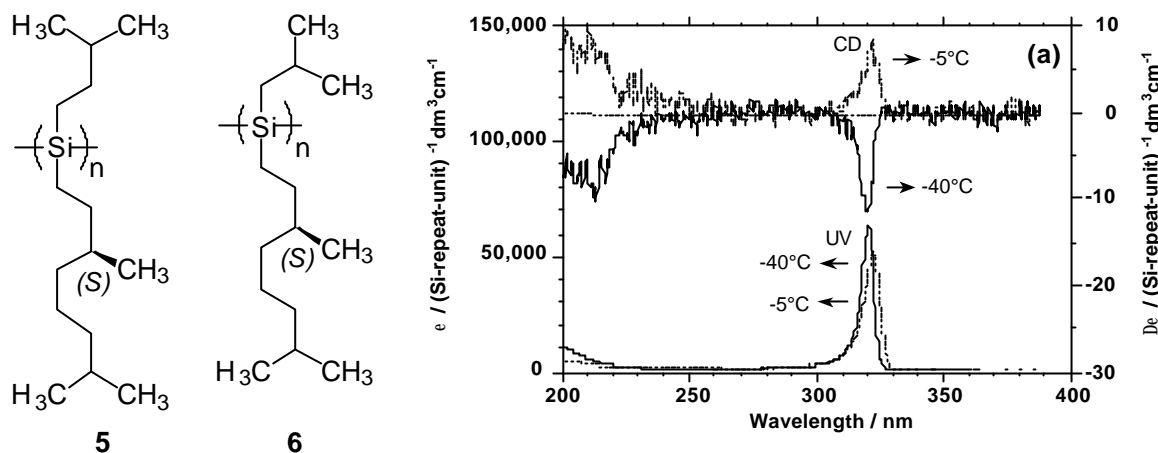


Figure 3. Helix-helix transition polysilane (5) consisting of (S)-3,7-dimethyloctyl and -branched achiral substituents and non helix-helix transition polysilane (6) consisting of (S)-3,7-dimethyloctyl and -branched achiral substituents. UV absorption and CD spectra in isooctane of 5 at -5 and -40

図3に5の溶液温度が -5 と -40 の時のUVおよびCDスペクトルを示す。 -5 と -40 ではCDスペクトルが完全に逆転する。さらにCDスペクトルの温度変化から、 -20 でらせんらせん転移が起こり、転移温度以上では正のコットン効果を、それ以下では負のコットン効果を与える。この現象は昇温・降温過程に対して可逆で、転移幅は約 20 である。らせんらせん転移特性を5の分子量依存性を調べ、その結果を図4aに示す。高分子量5に対して低分子量5 (M_w 10,000, 重合度約50)では、転移温度は殆ど変化がないが、転移温度幅が広がる傾向にある。恐らく分子運動性が激しい末端基の影響が主鎖におよんでいるためと考える。らせんらせん転移を示さない6の g_{abs} 値を光学純度100%の右らせんだと仮定して、その温度依存性を二次曲線で近似した(図4a中の実線)ここで、後述する力場計算より、右らせんは正のCD信号を与えるとした。この曲線を基準にして、 -80 と 80 の範囲にある6の g_{abs} 値を計算することにより、5の左右らせん分率の温度依存性を見積もった(図4b)。その結果、5のらせんらせん転移は、 -80 では右巻き15%左巻き85%(右らせんの光学純度約70%)の状態、 $+20$ では右巻き20%左巻き80%(左らせんの光学純度60%)の状態間を遷移し、右巻き100%から左巻き100%の状態へ転移するのではないことを示した。5のらせん構造は、二重安定性(bistability)を有し、左右らせん状態が重ね合わさった状態に考えることができる。

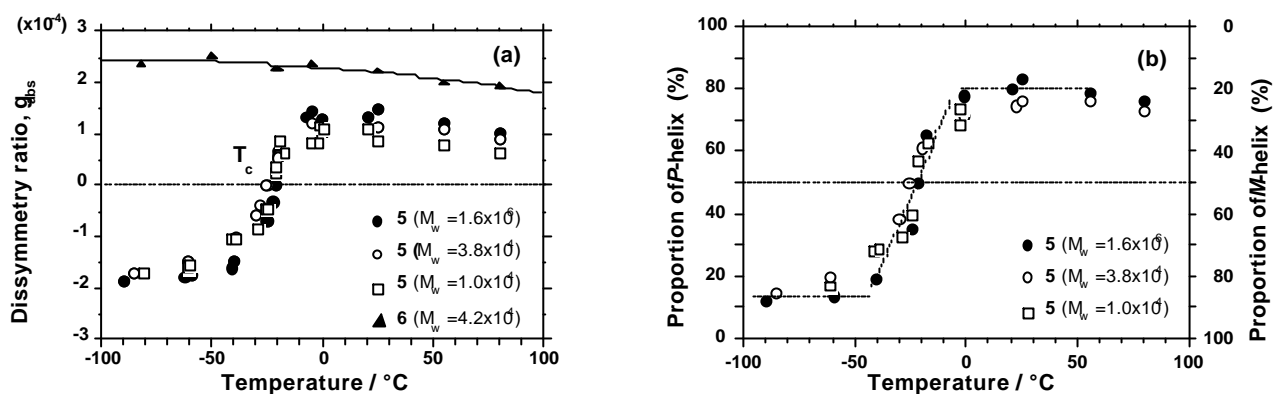


Figure 4. Variable temperature dependency of (a) Kuhn's dissymmetry ratio and (b) P- and M-screw sense of polysilanes 5 (three different M_w) compared to those of 6 in isooctane.

5 と 6 のエネルギーと簡単な主鎖二面体角依存性を示す。5 と 6 の 31 量体のアイソタクチック，シンジオタクチック両構造に対するポテンシャルエネルギーの主鎖二面体角依存性を図 5 に示す。

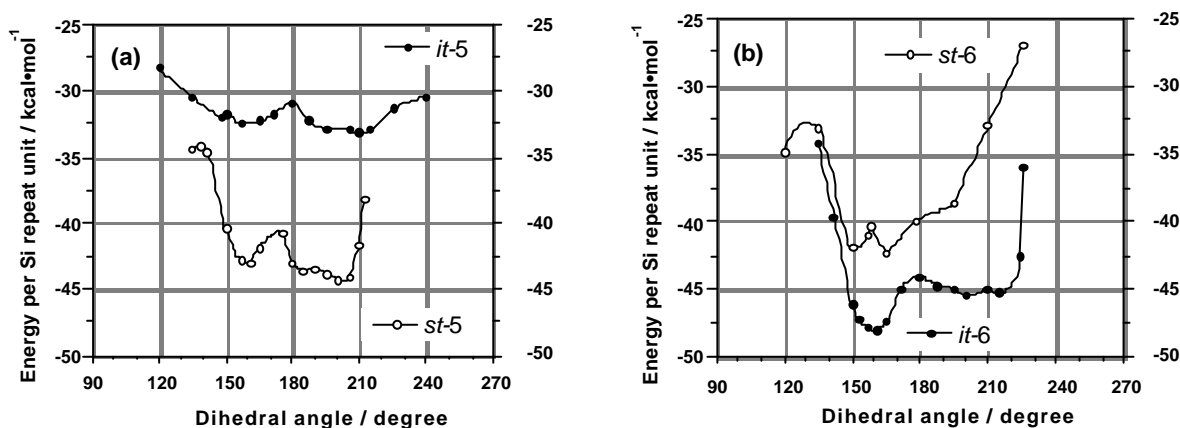
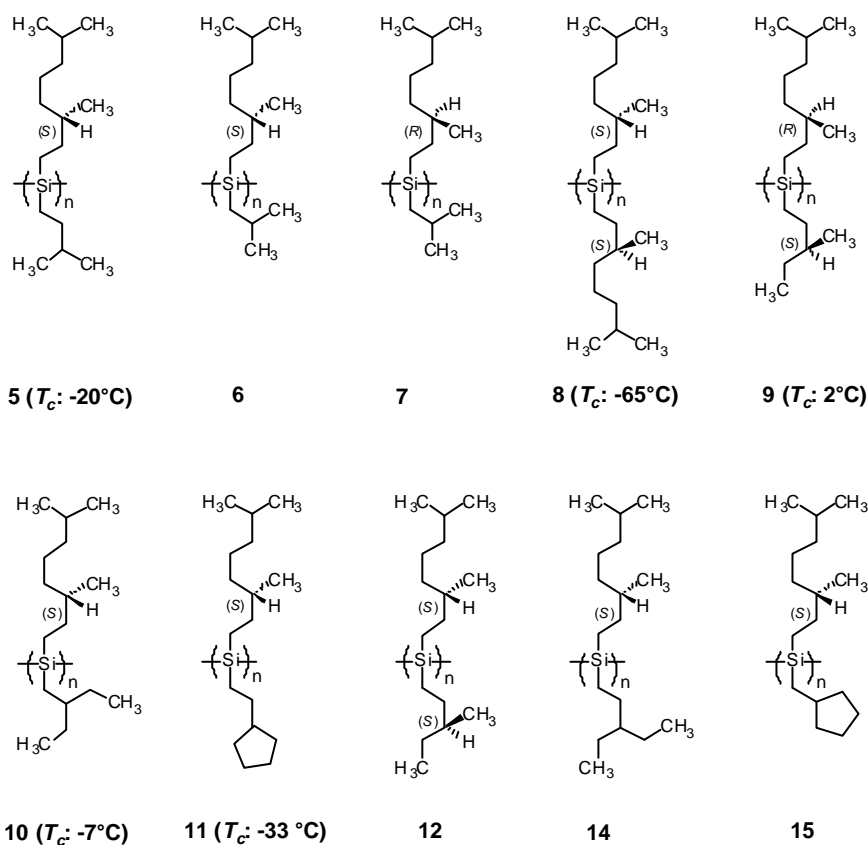


Figure 5. Molecular mechanics calculation of 5 and 6. The Si-Si-Si-Si torsion angle dependency of the potential energy of isotactic and syndiotactic 5 in the top and isotactic and syndiotactic 6 in the bottom.

らせん反転 5 は，主鎖タクティシティに関係なく，二面体角約 155°と 205°近辺に二つのエネルギーの極小値が存在し，また二面体角 205°構造（左巻き）がより安定である。しかしその際，左右らせん構造のエネルギー差は，シリコン繰り返し単位あたり，0.7Kcal と

極めて小さい。一方，らせん非反転のアイソタクチック 6 は，二面体角約 150°と 210°近辺に二つのエネルギーの極小値が存在するが，両らせんのエネルギー差はシリコン繰り返し単位あたり，2.3kcal と大きく，二面体角 150°の構造（右巻き）がかなり安定である。シンジオタクチック 6 は，もはや二重安定構造にはなく，右巻き構造のみがする。このように 5 と 6 のポテンシャル曲線には際だった違いが見られ，らせん反転現象の発現の有無と関係している。後述するようにこの様子は、阪大・立命館大グループによりさらに精緻に議論されている。

これまでに種々の光学活性ジアルキルポリシランを検討し、これまでに 5 種類のらせん反転を起こす光学活性ジアルキルポリシランホモポリマーを見いだしている。化学式とリストを下に示す。



2-2-2 . コポリマー系

5 のらせん反転温度は-20 と室温に比べかなり低いですが，らせん反転を示さない 6 あるいはそのエナンチオマー 7 の構造を 5 の主鎖中にコモノマーとして導入することにより（チャート 2），らせん反転温度特性の分子設計に成功した。

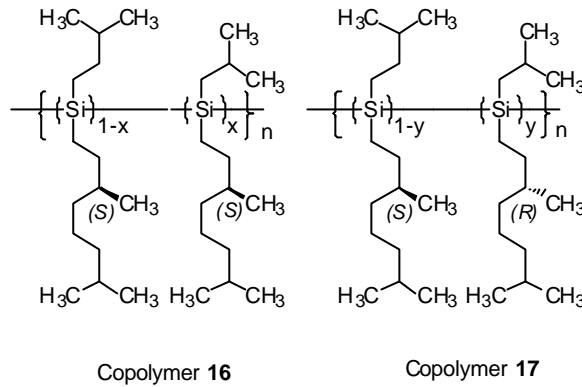


Chart 2. Helix-helix transitioned copolymers 16 and 17.

コポリマー化と組成制御、側鎖キラリティー制御により、らせん反転温度を +80 から -70 (イソクタン中) の広範囲の制御が可能となった (図6)。このようなコットンCD信号の反転は温度変化にすばやく応答しかつ可逆である。最近、後述するように、薄膜状態で光学活性の反転・メモリー・固定化などの状態制御に成功し、光学活性を利用したスイッチやメモリーとして応用の可能性が開けてくる。

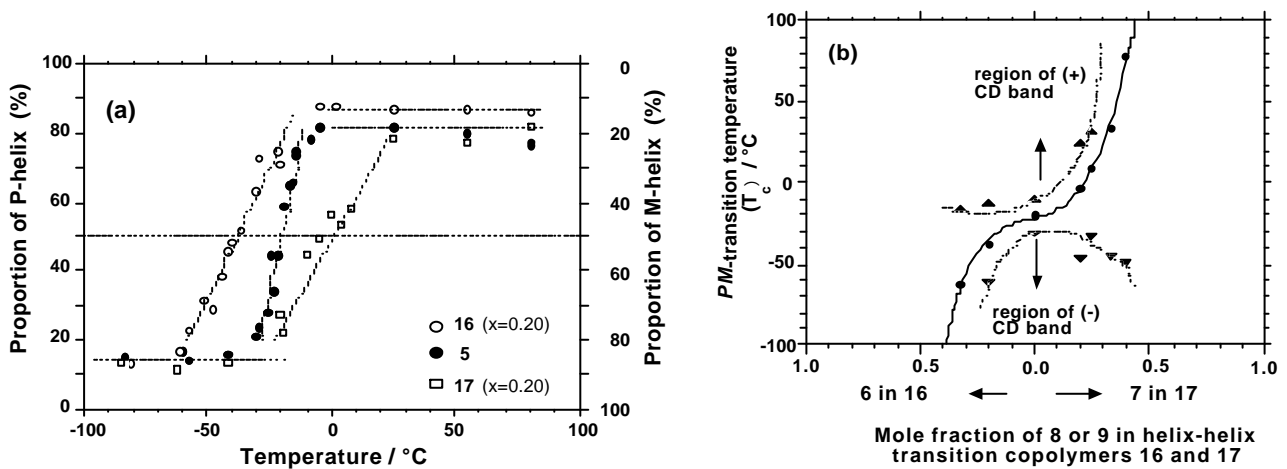


Figure 6. (a) Temperature dependence of the PM-populations of 5, 16, and 17 in isooctane by reference to the regression curve of g_{abs} values in 8. (b) The values of T_c and T_c as functions of x in copolymer 16 and of y in copolymer 17 in isooctane.

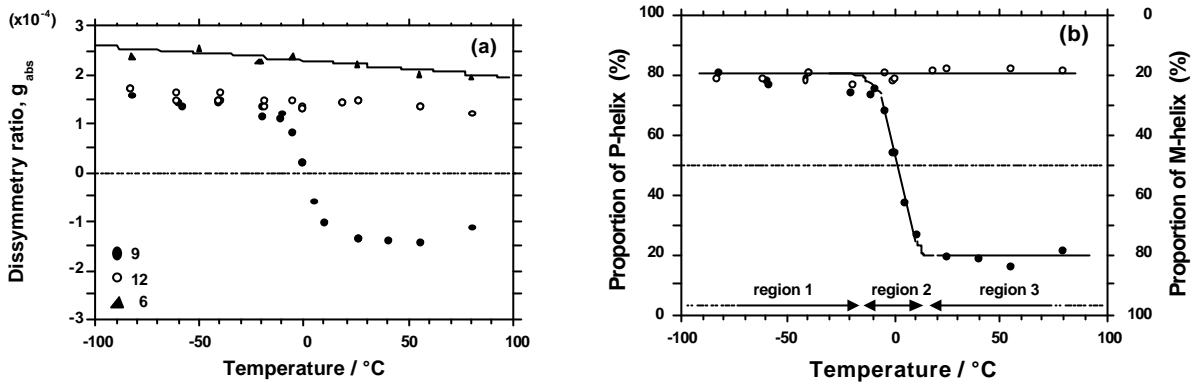


Figure 7. (a) Variable temperature g_{abs} values of 9 ($M_w=5.8 \times 10^6$, $M_n=3.4 \times 10^6$, filled circles), 12 ($M_w=4.7 \times 10^6$, $M_n=2.1 \times 10^6$, open circles), and 6 (filled triangles) in isooctane in the range of -80 and $+80$ °C. (b) Population of P- and M-motifs in 9 in isooctane as a function of temperature, evaluated using the g_{abs} values of 9 by reference to the regression curve of the g_{abs} values for 6.

ホモポリマーの中で最も高いらせん反転温度を与えるポリシラン 9 とその誘導体で -80 -80 内ではらせん非反転 12 のクーン非対称性因子ならびに、それらの左右らせんの割合の温度依存性を図 7 に示す。らせん反転 9 のクーン非対称性因子の絶対値はらせん非反転 6 のそれに比べ常に小さい。測定温度範囲では常に、らせん量子混合状態にあるものと考えられる、さらにらせん反転温度より低い場合、高い場合、そのらせん割合は一定である。この様子は他のらせん反転 8, 10, 11 にも同様に認められる。

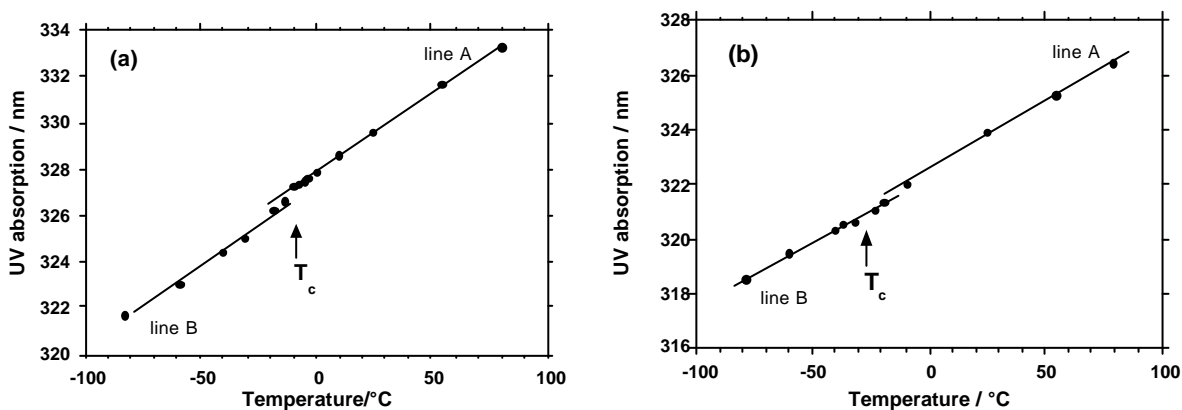


Figure 8. Temperature dependent λ_{max} values of 10 and 11 in isooctane.

さらに、らせん反転 10、11 の主鎖吸収波長の温度依存性を見ると、それぞれらせん反転

温度付近で、吸収極大波長の不連続的な転移が認められる。すなわち、らせん反転温度付近では主鎖構造に何らかの動的・静的な構造変化が起こっていることが示唆される。

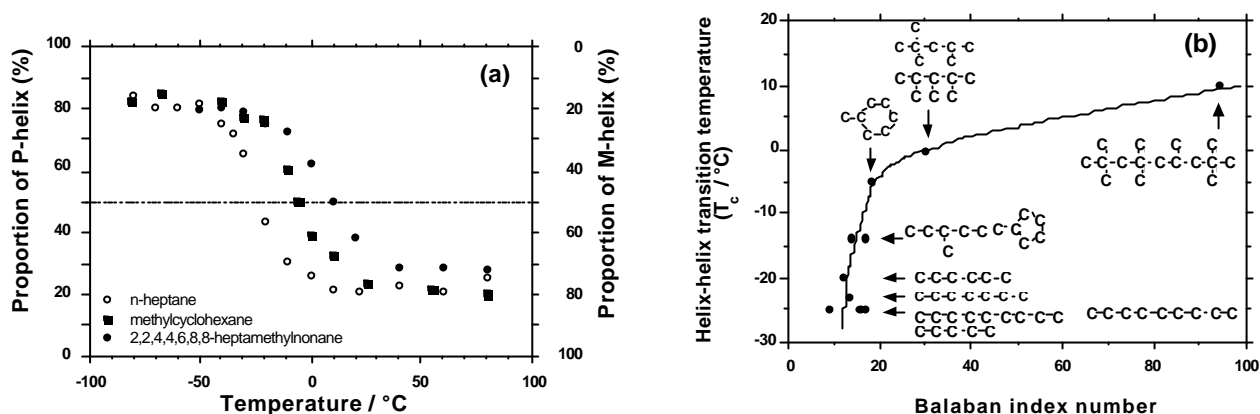


Figure 9. (a) Variable temperature P-M proportion of 9 ($M_w = 7.4 \times 10^4$, $M_n = 2.5 \times 10^4$) in 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane (filled circles), methylcyclohexane (filled squares), and n-heptane (open circles) in the range of -80 and $+80$ °C. (b) Change in the T_c value of 9 ($M_w = 7.4 \times 10^4$, $M_n = 2.5 \times 10^4$) as a function of degree of branching in a range of hydrocarbon solvent molecules in which the degree of branching is evaluated by the Balaban index number.

さらに、らせん反転 9 は溶媒分子の微小な分岐構造の違いを認識して、らせん反転温度が大きく変化し、らせん反転挙動には、溶媒と環境の違いが鋭敏に反映されている(図 9)。

このようなコットン CD 信号の反転は温度変化にすばやく応答し、かつ可逆である。また置換基の適切な選択と共重合化の手法により、らせん反転温度の自由な設計が可能になった。これまでらせん反転高分子系は極めて希であり、その分子設計が困難であった。このような共役系高分子らせん反転に伴うコットン効果の反転を利用すれば、将来、光学活性を利用したスイッチやメモリーへの応用が可能となる。

2-2. アルコキシフェニルポリシラン

21 世紀を支える重要技術としてナノテクノロジーが注目を集めている。ナノテクノロジーを大別するならば、トップダウン(微細加工によるナノサイズ化)法とボトムアップ(原子からマイクロスケールへ)法がある。ポリシランの主鎖系と側鎖系の緊密なコラボレーションにより、凝集体の新奇物性の発現や新機能が期待できる。とりわけ、外部刺

激に敏感に応答する光情報材料をねらいとして、光学活性・光学不活性なポリ(アルキルアルコキシフェニルシラン)類の合成と分子分散、凝集体における Chiroptical 特性について報告する。これらのポリシランは側鎖にフェニル基やエーテル酸素を有するため、周囲の環境に敏感に反応して主鎖コンホメーションが変化する。実際に分子分散状態において、側鎖基の最適化により吸収・CD 吸収特性、主鎖形態を制御できた。また凝集体では、化学刺激(溶媒極性・添加順序、外部キラル刺激)や熱的刺激による誘起 CD スwitching・メモリー特性を示した。

2-1. 貧溶媒・良溶媒の選択と制御による光学活性発生とスイッチ・メモリー機能

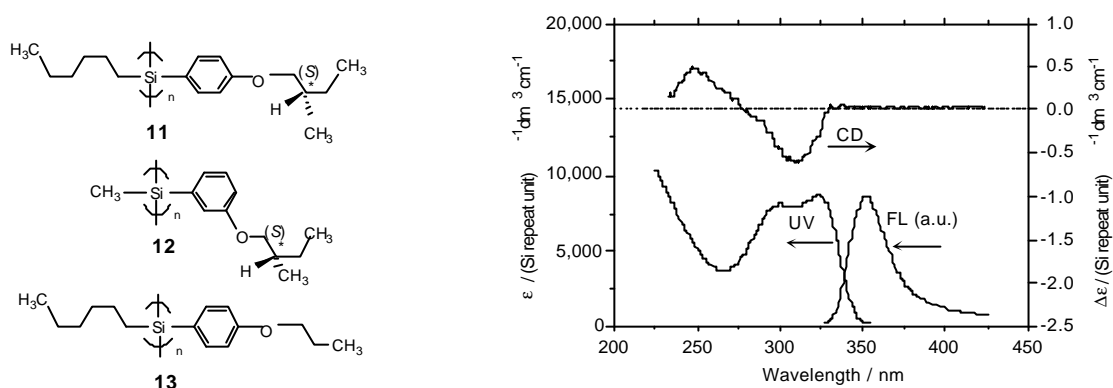


図1.(左) アルキルアリルポリシラン類の構造式。(右) ポリシラン12の紫外・CD・蛍光スペクトル特性 (THF 中)。

m 位, p 位に (S) 2-メチルブトキシ基を有するアルキルアリルポリシランと p 位に n プロポキシ基を有するアルキルアリルポリシラン (11-13) を合成した (図1左)。結果は、メチル基と m キラル基を持つ 12 のみが、THF 溶液中明瞭に CD スペクトルが観測される (図1右)。一方 n ヘキシル基と p (S) 2-メチルブトキシ基を持つ 11 はその主鎖吸収強度と半値幅からかなり剛直性の高い構造を取っているにもかかわらず、キラル基が主鎖から遠隔位置にあるため、THF 溶液中 CD スペクトルを示さない。しかし 11 の THF 溶液に貧溶媒であるメタノールを室温で添加すると、分裂型の CD スペクトルを与え、メタノールの量がある一定量を超えると、その CD スペクトルが反転する (図15a)。また、THF 溶液とメタノールの添加順序を変えるのみで CD スペクトルが鏡像的に反転する (図15b)。

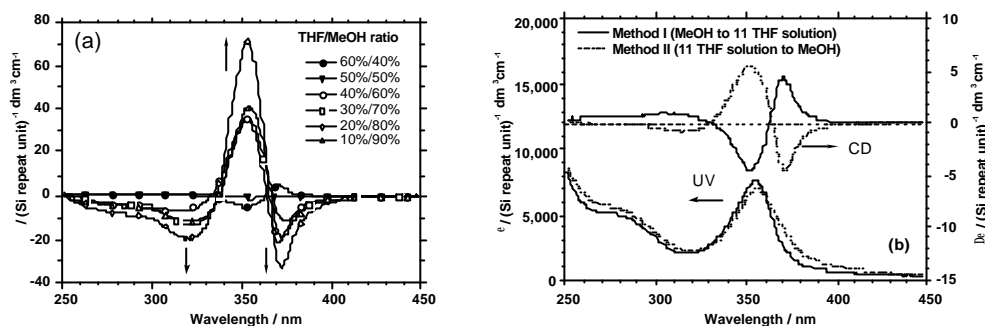


図 2. (a) ポリシラン 11 凝集体の CD スペクトル (THF・メタノール組成依存性)、(b) メタノール添加順序の違いによるポリシラン 11 凝集体の紫外・CD スペクトルの変化。

THF / メタノールの比率を 60 / 40 (%Vol) に固定し、50 と 10 の間をヒートサイクルすると、凝集体の CD シグナルが 50 では消失し、10 では出現する。すなわち温度刺激による符号の反転を伴わない可逆的な光学活性スイッチ特性を示す (図 3b)。その特性は溶媒添加順序によらない。

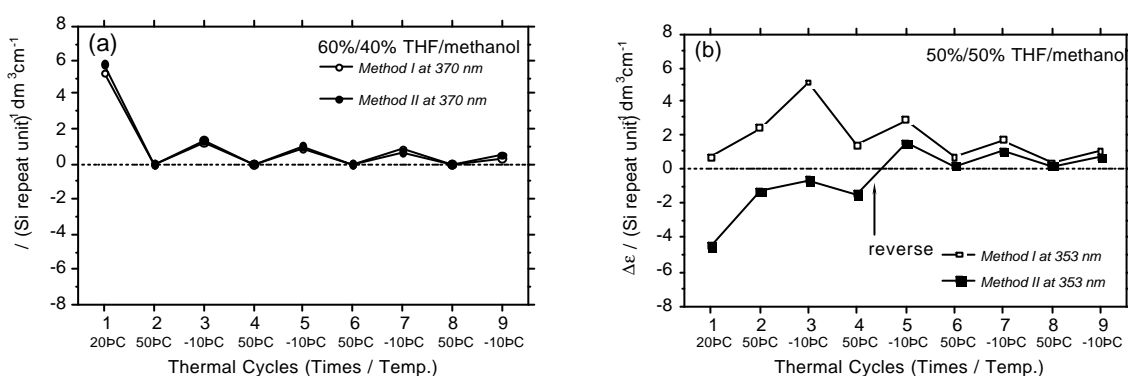


図 3. (a) ポリシラン 11 凝集体 (THF 60%, メタノール 40%) の CD スペクトル強度と符号のヒートサイクル。(b) ポリシラン 11 凝集体 (THF 50%, メタノール 50%) の CD スペクトル強度と符号のヒートサイクル特性。

一方その組成を THF / メタノールの比率を 50 / 50 (%Vol) と少し変えた場合、方法 I で作製した試料では、2-3 回のヒートサイクルで 353nm の弱い正の CD 信号から強い正の CD 信号へ変化し、しだいに変化が小さくなる (図 3b)。また方法 II で作製したキラル凝集体では、数回のヒートサイクル後、負 CD から正 CD に完全に反転し、それ以降のヒートサイクルではもはや元の負 CD 状態には回復しない。すなわち温度刺激による非可逆的な光学活性メモリ特性 (一回書き込み) が発現する。方法 II で作製した準安定キラル凝集体構造が、熱アニールにより、安定構造へ変化したと考えられる。

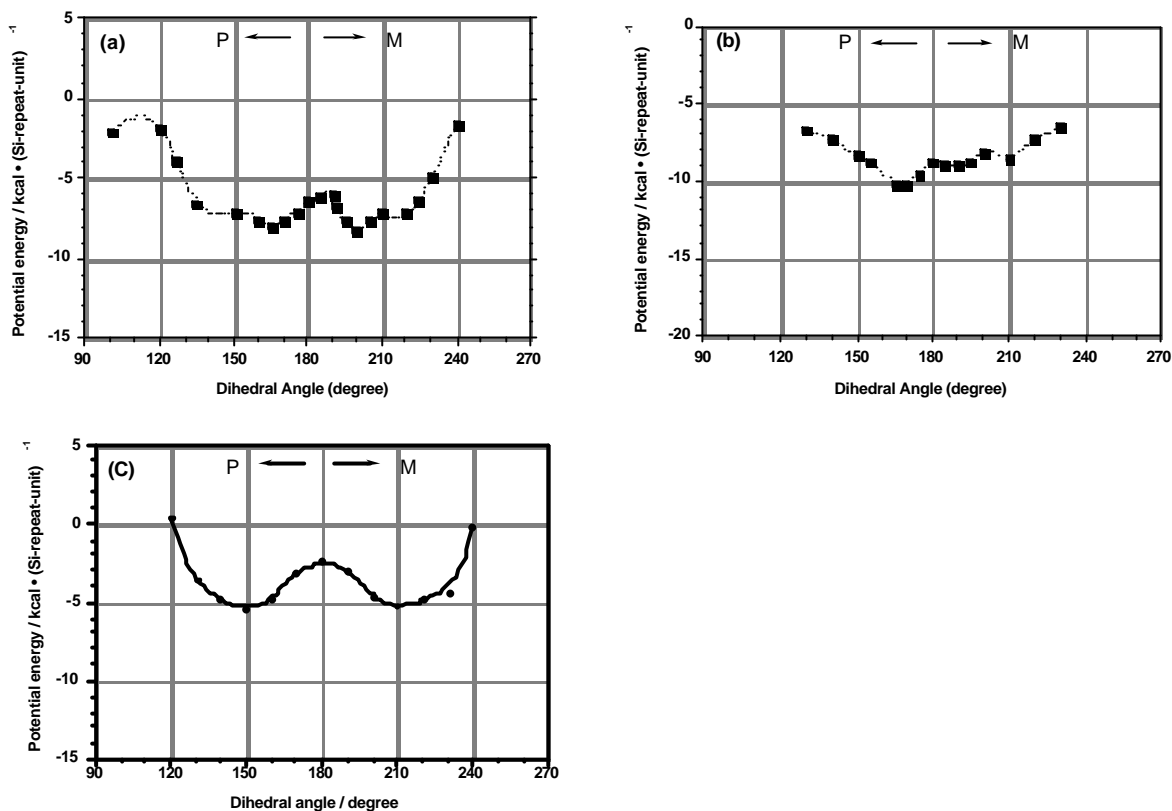


図4．3種のポリシラン (a) 11 (b) 12 (c) 13 に対するMM計算結果 (それぞれアイソタクティック 31 量体モデルオリゴマー) 。

11 と 12 のアイソタクティックモデル化合物の安定構造をMM計算で求めた。すでに述べたように，11 はP M間のエネルギー差がほとんどない二重 (あるいは多重) 井戸構造を持ち，12 は実質的に単一井戸構造である (図4 a , b) 。このようなポテンシャルエネルギー構造の違いが 11 の動的な光学活性特性を決定づけている。外部刺激に応答するらせんアルキルアルコキシフェニルポリシランは，(1)複数の安定点を有する多重井戸構造を有し，(2)井戸間のエネルギー差が小さく，(3)エネルギー障壁が小さいことが重要である。

2-2 . 分子キラリティセンシング機能

ポリシラン微粒子によるセンシング機能の原理を概説する。ポリシランは主鎖中には不斉要素はなく，置換基もすべてアキラルである。しかしながら系中には左巻らせんと右巻らせんが等量存在するため，全体としては光学不活性である。光学不活性ポリシランとキラルアルコール分子を稀薄溶液中共存させ、沈殿溶媒の添加によりボトムアップ的に微粒

子化（直径 2000 3000 nm程度）すると、分子キラリティセンシング機能が付与される。この様子を図 5 に示した。

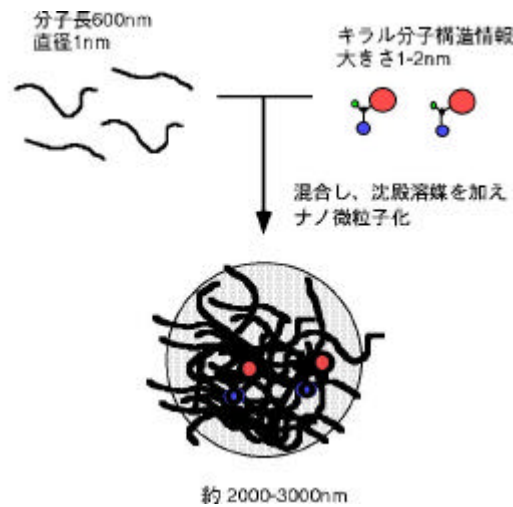


図 5. ボトムアップ法によるポリマーナノテクノロジー：
分子キラリティセンシング増幅機能を示すポリシラン微粒子の作製

すなわち、キラル分子の構造情報をポリシラン微粒子中に転写 (copy) ・増幅 (amplification) することにより、ポリシラン微粒子が光学活性となる。この手法は、「キラル分子によるソフトインプリンティング法」と見なすことができる。その結果、微粒子の円偏光信号強度と符号から、キラル分子の構造情報の読出し (read out) が可能となる。さらにキラル分子のエナンチオマー純度も円二色信号強度と符号から簡便に定量することができる。キラル分子インフォマティクス構築に向けて、ポリシランとキラル分子の間に働く極めて微弱な相互作用を数十桁増幅できる新原理の超高感度かつ高精度な分子識別検出法である。

これらの知見にもとづいた応用例として、低分子・高分子間に働く弱いキラル相互作用の転写・増幅するポリシラン凝集系を構築することが可能である。すなわち、二重井戸構造を持つPMらせんのエネルギー差がゼロである剛直性の高い光学不活性ポリシラン13 (図 6c) をキラル低分子の存在下凝集体を形成させることにより、低分子のキラリティと構造情報をポリシランに転写・増幅し、そのCDスペクトル (符号と強度) からポリシランのらせん構造変化として読み取ることができる。

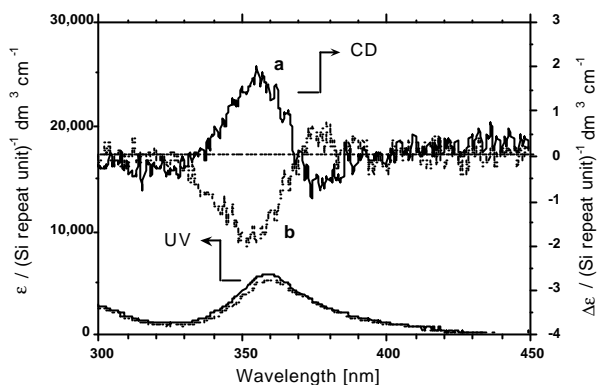


図 6. ポリシラン 13 のトルエン-溶液/光学活性 2-ブタノール/メタノール混合溶媒中で作製した凝集体の UV CD スペクトル .

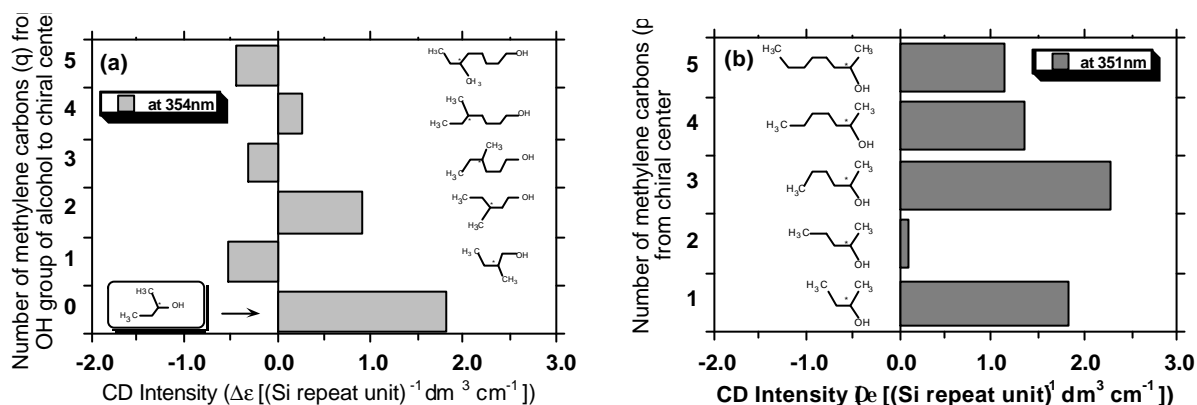


図 7. ポリシラン 13 のトルエン溶液 / 種々の光学活性キラルアルキルアルコール / メタノール混合溶媒で作製した凝集体の CD 強度・符号とキラルアルコールとの関係 . (a) 一級アルキルアルコール (b) 二級アルキルアルコール .

ポリシラン 13 のトルエン溶液 / 光学活性 2-ブタノール / メタノール混合溶媒から生成した凝集体の UV CD スペクトルを図 6 に示す。ポリシラン 13 凝集体は 350nm 付近に特徴的な CD ピークを示し、その符号は、用いた 2-ブタノールのキラリティによって反転する。低分子のキラル情報がポリシラン 13 の凝集体構造中に転写され、R 体からは正の、S 体からは負のほぼ鏡像関係のコットン効果を与える。ポリシラン 13 の極性エーテル酸素と 2-ブタノールとの微弱な水素結合により、キラルアルコールのキラリティを認識していることを示す。

図 7 に、ポリシラン 13 のトルエン溶液 / 光学活性キラルアルコール / メタノール混合溶媒で作製した凝集体の CD 強度・符号とキラルアルコールとの関係を示す。図 7a より、一級アルコールの不斉炭素と水酸基の距離によって、CD 強度と符号が振動する。図 7b よ

り，二級アルコールの不斉炭素から先のアルキレン鎖長によってCD強度が大きく減少する。このようにキラルアルコールのキラリティーと構造情報を正確に認識することができる。

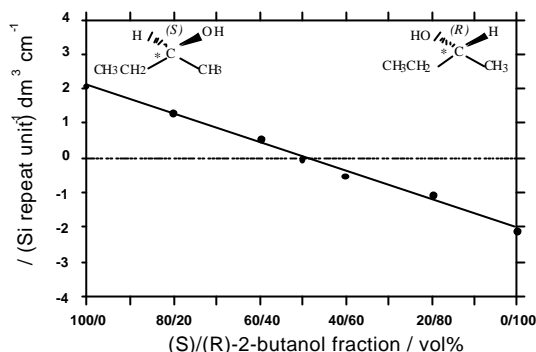


図8. ポリシラン13のトルエン-溶液 / 光学活性2-ブタノール / メタノール混合溶媒で作製した凝集体のCD強度・符号と2-ブタノールの光学純度の関係。

図8に，ポリシラン13のトルエン溶液 / 光学活性2-ブタノール / メタノール混合溶媒で作製した凝集体のCD強度・符号と2-ブタノールの光学純度の関係を示す。CD強度・符号は光学純度と良い直線比例関係にあり，凝集体の核形成はランダムに起こっていることが示唆される。この関係を利用すれば，クロマトグラフィーやNMRと同様に，ポリシラン凝集体のCD強度・符号からキラルアルコールの光学純度を求めることが可能である。

アルキルアルコキシフェニルポリシランの分子分散状態において，側鎖基の選択により効果的に，光学特性，主鎖コンホメーション構造をより幅広く制御することができた。また凝集体において，化学刺激(溶媒極性・添加順序，外部キラル刺激)や熱的刺激による誘起CD特性スイッチング・メモリー効果を示した。特定波長のCD特性を制御できることを利用し，外部刺激に応答する機能性発光材料，円偏光フィルターや温度応答性キラル分離カラム材料，分子キラリティー認識材料やコンビナートキラリティーセンサーとしての可能性が考えられる。今後は非共有結合を中心に据えて，環境変化に柔軟に応答し，機能を発揮するソフトマテリアルの分子設計が重要となる。アルキルアルコキシフェニルポリシランは，極性エーテル部が鍵となり様々な外部刺激に対して敏感に応答し，動的構造変化とCDスペクトルの変化を示す。自己組織能をさらに兼ね備えることができれば，魅力ある次世代の光機能高分子・超分子・ソフトマテリアルとなりうるであろう。

3. 二種類のパイ共役高分子混合による光学活性反転制御

凝集体状態における光学活性スイッチ・メモリ機能発現とその基本特性を把握するため、アキラル側鎖ポリチオフェン(1)とキラル側鎖ポリチオフェン(2)凝集体の分散溶液CDスペクトル特性を調べた。1、2ともにクロロホルム中(良溶媒)ではCDシグナルを全く示さなかった。しかしその単独あるいは混合溶液にn-オクタノール(貧溶媒)を室温にて添加し凝集体を形成させると、分裂型CDスペクトルを与えた。しかしながらその分裂パターンは1/2の混合比のみで決定され、2単独凝集体と1/2=60/40混合凝集体では全く逆のCDスペクトルを示した(図1左)。1/2=20/80組成でCDスペクトルが消失した。1/2混合薄膜系にこの知見は適用でき、将来、記録媒体への応用が期待できる。

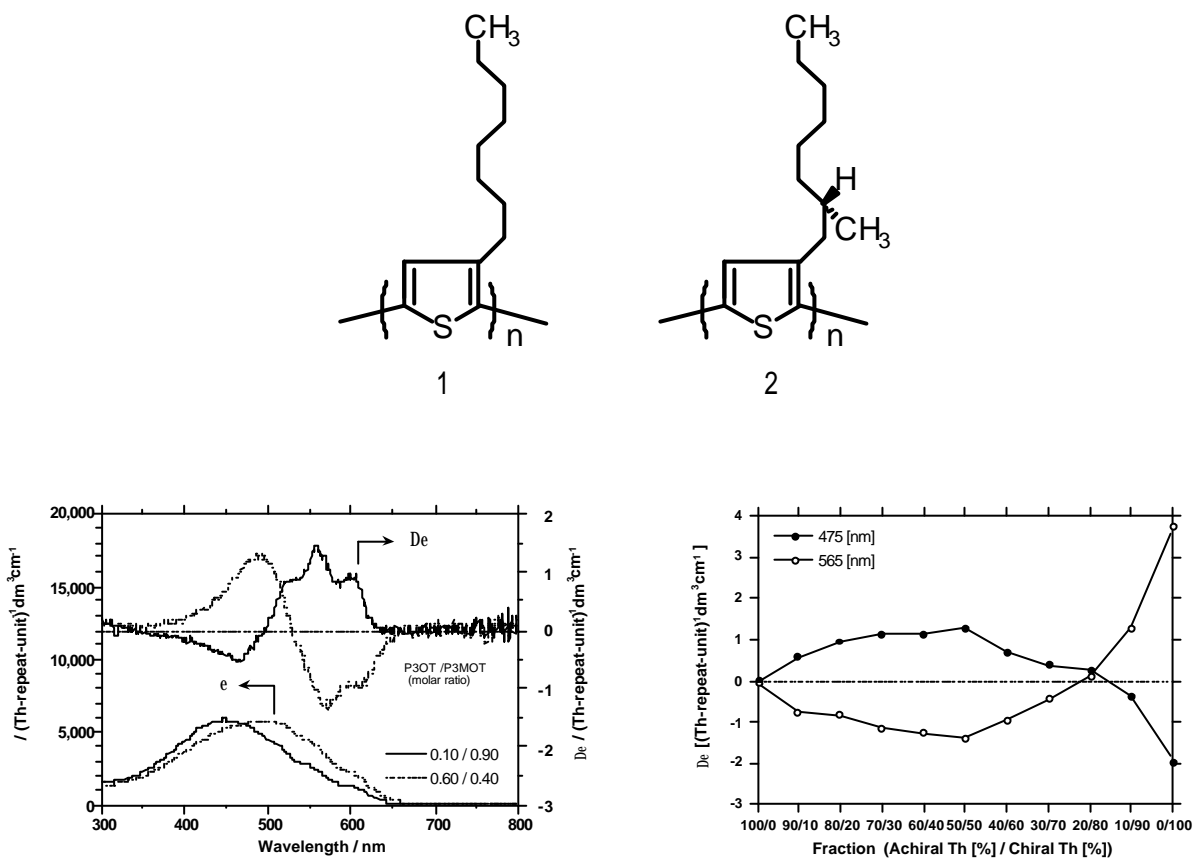


図1.(左)ポリチオフェン1/2=10/90,60/40共凝集体の紫外可視・CDスペクトル特性と(右)CDスペクトル強度とポリチオフェン1/2共凝集体の組成の関係。

加熱急冷による光学活性反転増幅制御 - 光書込み・光読出し記録薄膜材料の可能性

実用的な見地から高密度記録が期待される近紫外吸収を有する光学活性記録薄膜材料の可能性とその基本特性を把握するため、キラル側鎖ポリフルオレン(3)を創製し、そのスピコート膜のCD吸収と円偏光発光(CPL)特性を調べた。その結果、スピコート

したままの as deposit 薄膜は、極めて弱いCDならびにCPLしか示さないものの、一度200℃に加熱し0℃に1秒以内に急冷した膜では、CDスペクトル分裂パターン of 反転とともにその強度が二桁近く増大した。また420nmにモノメリックおよび520nmにエキシマー由来するPLと極めて大きなCPPLが観測された。加熱冷却前後でCDならびにCPPLの信号強度変化は最大2°に達し、通常の光磁気記録方式(光カー効果)の変化分0.15°に比べ、約一桁大きな特性が得られた。ポリフルオレンは光や熱、化学的試薬に対して極めて安定な高分子である。この結果から、次世代の紫GaNレーザー(波長380–410nm)を用いたヒートモードによる書き込み、そしてCD・CPL・PL強度をフォトンモードで読み出す高速かつ長寿命のWrite-Once-Read-Many-Times(WORM)オール光記録材料として適用可能である。

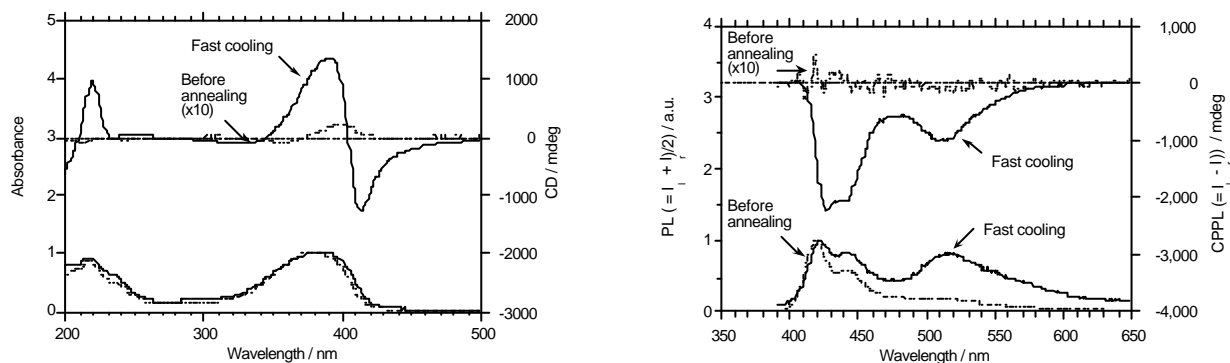
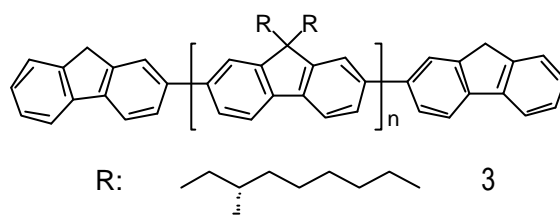


図2. ポリフルオレン3 スピンコート薄膜の(左)紫外可視・CDスペクトル特性と(右)蛍光・円偏光発光(CPPL)スペクトル特性(点線: as deposit スピンコート膜、実線:200℃に加熱後、0℃に1秒以内に急冷した膜)。

4. 弱いSi•••F-C間相互作用によるフッ化アルキルポリシランの剛直らせん化

トリフルオロプロピル基を有するポリシラン(1, PS-1, PS-3, PS-5)を合成した。対応するトリフルオロプロピル基を持たないポリシランとの比較実験より、主鎖Siと側鎖基のF-Cとの弱い相互作用により主鎖が剛直化し、らせん構造の発生を見いだした。

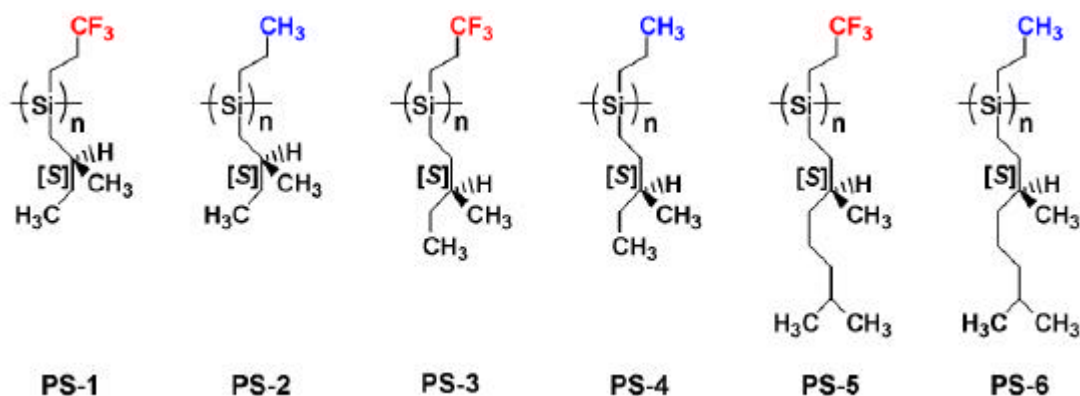
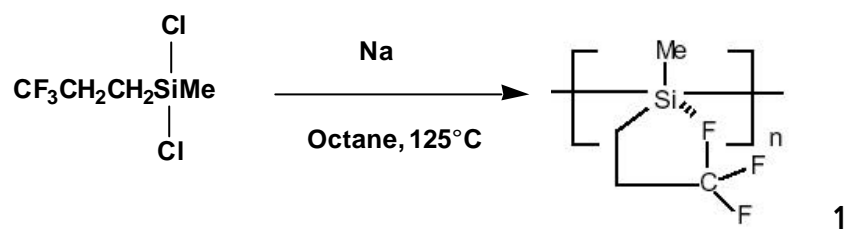


Figure 1はトリフルオロプロピル基を持つPS3と持たないPS4のUV, CDスペクトルを比較したものである。PS3は強いCD信号を、PS4は極めて弱いCD信号を与えることから、一方向らせん発生力にトリフルオロプロピル基の関与が明確である。Figure 2は、高分子量を与えるトリフルオロプロピル基を持つPS5と持たないPS6のUV, CDスペクトルを比較したものである。温度の低下とともに、PS5の主鎖吸収は急峻化し、CD信号がさらに増幅するのに対して、PS6の主鎖吸収は少しだけ強くなるものの、CD信号は殆ど増幅されない。

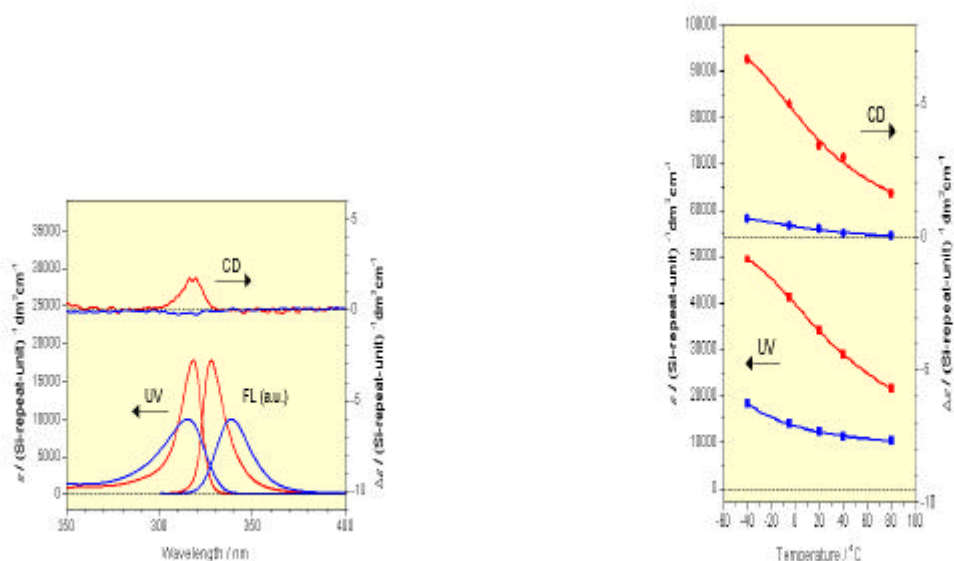


Figure 1(left). UV, CD, and FL spectra of PS-3 (red) and PS-4 (blue) in THF at 20 °C;

PS-3 : $M_w = 17\,000$, PS-4 : $M_w = 79\,000$.

Figure 2(right). CD(at ϵ_{ext}) and UV(at ϵ_{max}) molar absorptivities of PS-5 and PS-6 in isooctane as a function of temperature; PS-5 (red) : $M_w = 330\,000$, PS-6 (blue) : $M_w = 1\,700\,000$.

キラル側鎖基を持たないポリシラン 1 の UV スペクトルの溶媒依存性を Figure 3 に示す。トルエン中では主鎖 Si...F-C 間相互作用を誘起増幅するため剛直棒状構造となり、急峻な主鎖 UV スペクトルを与える。DMF 中では、主鎖 Si...F-C 間相互作用を阻害するためランダムコイル構造となり幅広い主鎖 UV スペクトルを与える。C-F 伸縮振動の様子から、下図のように Si...F-C 相互作用により分子内で擬 5 員環構造の形成を推測している。

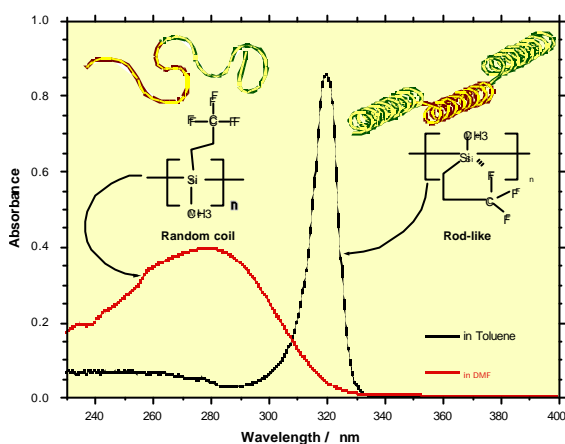


Figure 3. ポリシラン1のSi...F-C相互作用模式図とその紫外吸収スペクトル

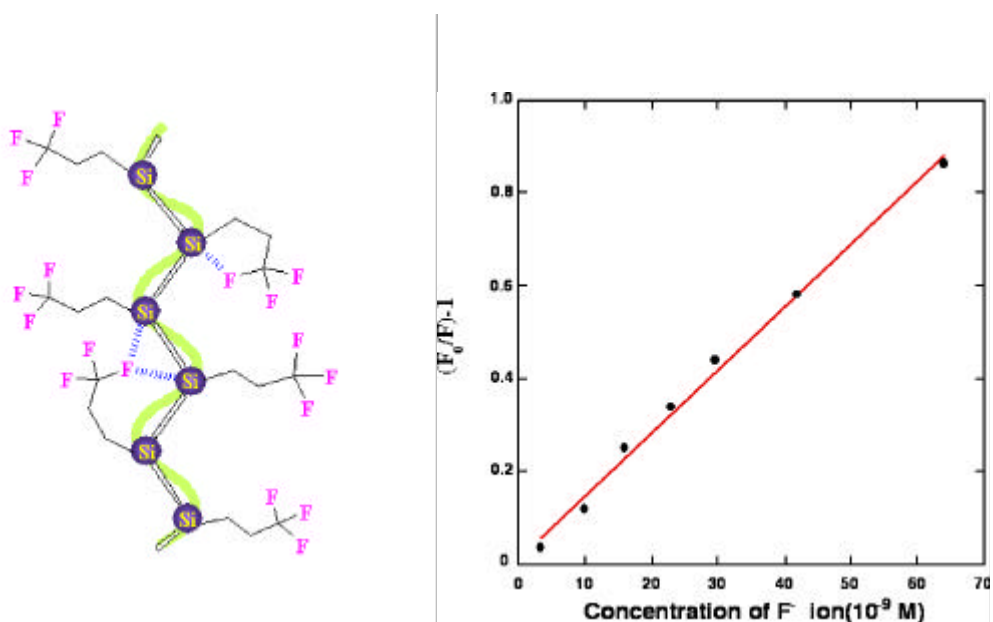
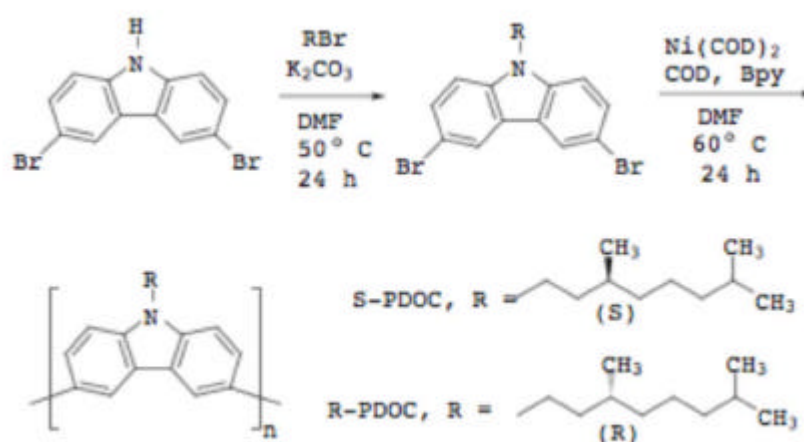


Figure 4. ポリシラン1とFイオンとの相互作用 : Stern-Volmerプロット (THF、25)

応用の見地から、剛直フッ化アルキルポリシラン 1 は、極めて高感度のフッ素イオン検出能を有し、ごく微量でポリシラン 1 からの蛍光が消光された。Stern-Volmer定数は 10^7M^{-1} に達した (Figure 4)。同様にニトロ基を含む有機分子に対してもごく微量でポリシラン蛍光が消光され、Stern-Volmer定数は 10^4M^{-1} に達した。高感度のフッ素イオンや TNT 火薬などのニトロ化合物 (爆薬) に対するセンサーとしての応用できる可能性がある。

b. 担当: C. E. マッケンナサブグループ (南カリフォルニア大学)

1. ポリカルバゾールの分子キラリティーならびに光学活性反転増幅法
高分子量光学活性ポリカルバゾールの合成に成功した。



Scheme 1. Synthetic route of polycarbazoles bearing chiral substituents.

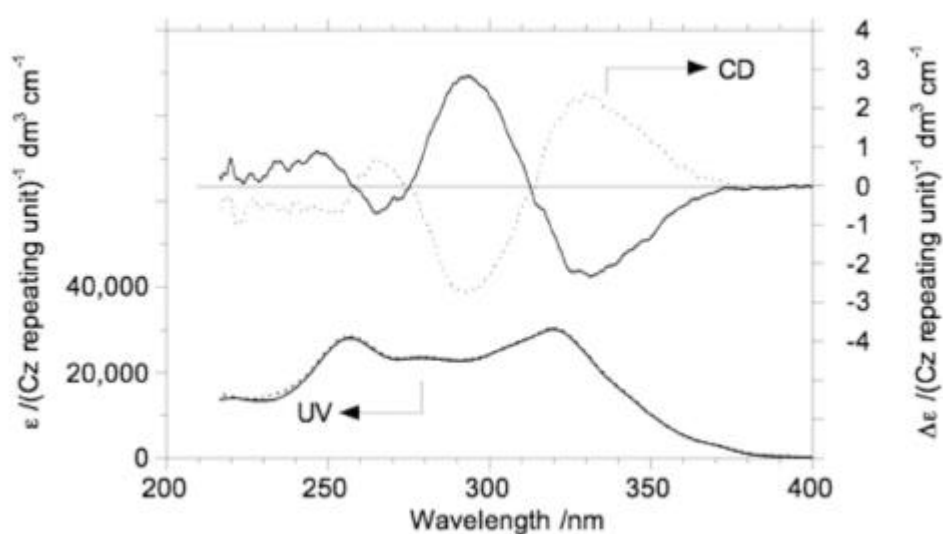


Figure 1. UV-vis and CD spectra of polycarbazoles bearing (S) or (R)-chiral substituents in THF at 20°C.

光学活性ポリカルバゾールの良溶媒である THF 中における UV-Vis ならびに CD スペクトルを Figure 1 に示す。側鎖のキラリティーを逆にすると、CD スペクトルは反転する。一方、良溶媒である THF と貧溶媒である 1-オクタノールの体積比率を変え、1-オクタノール分率が高くなると、ポリカルバゾールの CD スペクトルは反転増幅する(Figure 2)。

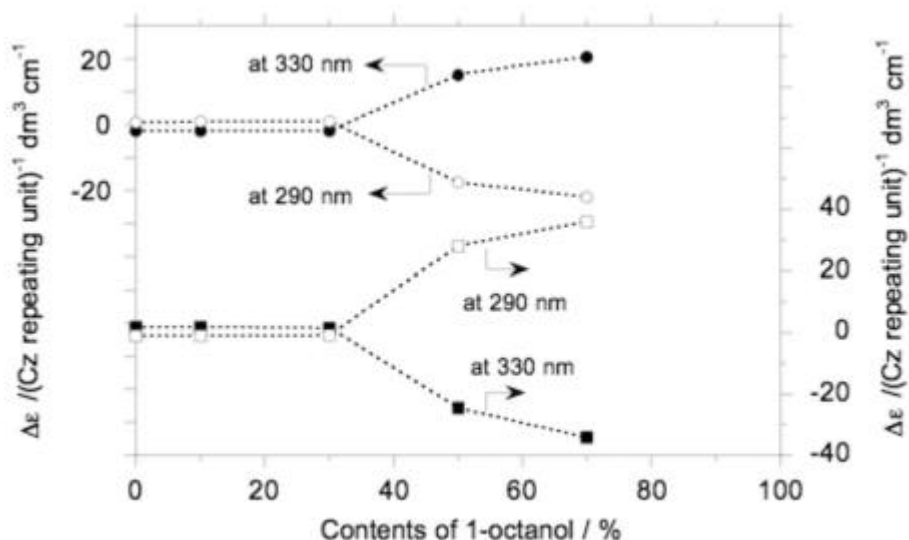


Figure 2. Changes in UV-vis and CD spectra of polycarbazoles bearing (S) or (R)-chiral substituents in a mixture of THF/1-octanol at 20°C.

良溶媒/貧溶媒の比率によって容易に CD スペクトル反転ができるのは、ポリカルバゾールが左右らせん状態を局所安定構造を有し、かつ左右のエネルギー状態の差は非常に小さく、かつ反転障壁も 3kcal/mol 程度と小さいことに起因する(Figure 3)。

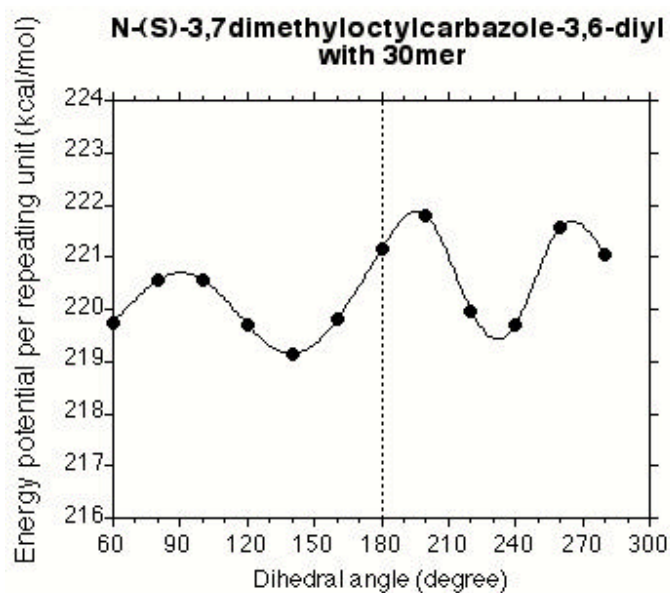


Figure 3. Calculated dihedral angle dependence of energy potential for (S)-3,7-dimethyloctyloligocarbazole.

2. ポリチオフェンの光学活性制御

(S)-2-methylbutyl 基を 3 位に有するポリチオフェン（良溶媒中では光学不活性）と金属イオンの共凝集体形成により、光学活性かつ導電性ポリチオフェンの合成に成功し、らせん構造や円二色スペクトル特性のスペクトル制御にも成功した。今後電気伝導性や紫外・可視発光など、電子材料、光材料として有望である。

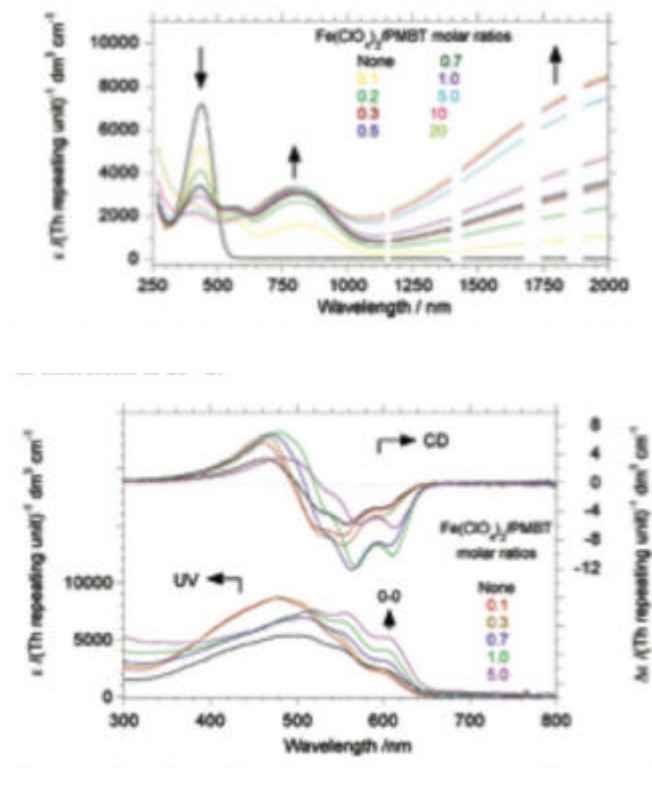


Figure 4. Changes in UV-vis and CD spectra of poly(3-(S)-2-methylbutylthiophene (HT contents 90%) in a mixture of THF/1-octanol at 20°C.

c. 担当：JRコウサブグループ(国際基督教大学)

1. らせん反転ジフェニルポリシラン

1-1. キラルアルキル置換数によるらせん巻き性変換

m-, *p*-位に (S)-2-メチルブチル基または *p*-位に *n*-ブチル基を有する4種類のジアリルポリシランを合成し、その円二色(CD)スペクトル特性を比較した。その結果、主鎖Siあたり1個のキラル基を持つ1,3は、正のCD信号を与えるらせん巻き性になるのに対し、2個を持つ2,4は逆に負CD信号を与えるらせん巻き性をとる。すなわち側鎖のキラリティーを変換することなく、キラル置換基の数のみでらせん巻き性を制御することに成功した。

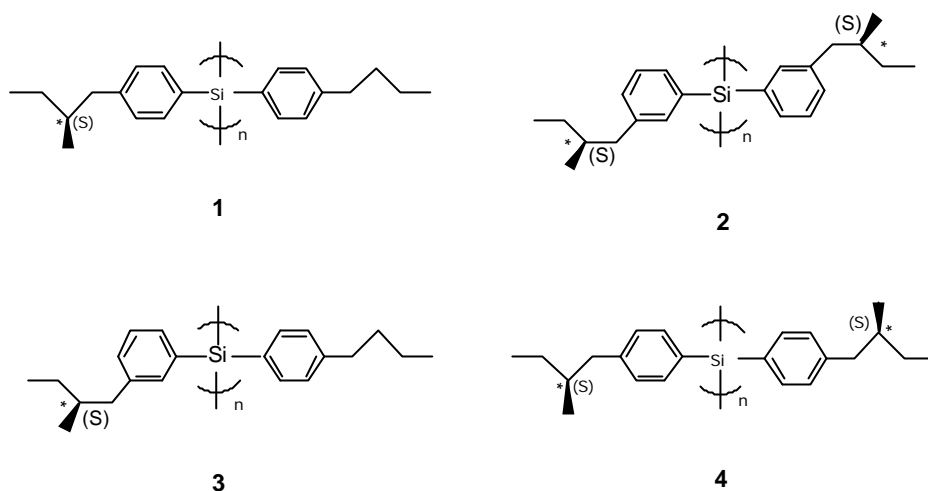


Chart 1. The four enantiopure chiral-substituted diarylpolysilanes.

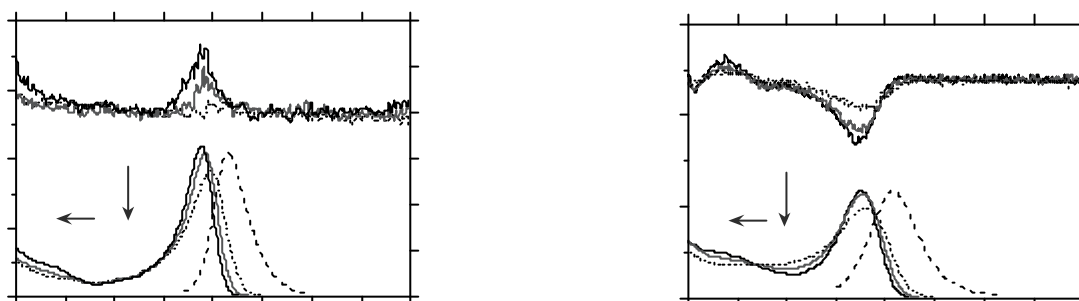


Figure 1. UV and CD spectra of 1 and 2, showing opposite screw sense in toluene with three different temperature.

1-2. キラルアルキル置換分率制御による温度誘起CDスペクトルスイッチ

光学不活性ポリ{ビス(p-n-ブチルフェニル)シラン}と 2 を 8:2 と最適化したランダムコポリマーにおいて、右らせん 左らせん転移によるCDスペクトルの反転特性が -10 で発現した (図2)。

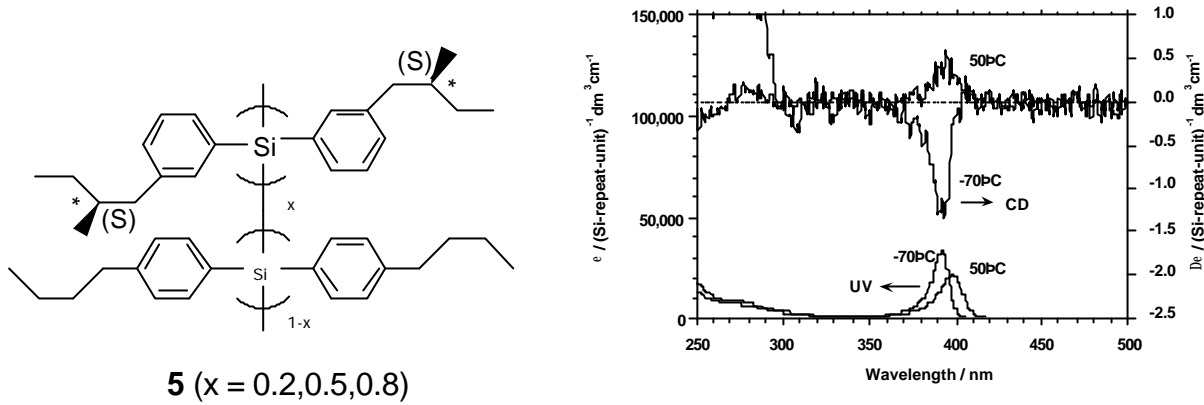


Figure 2. ポリシラン 5 ($x=0.2$) の紫外・CD スペクトル特性 (-70 ならびに 20 、イソオクタン中)

1-3. 光励起による CD スペクトルスイッチ

光学活性ジアルキルポリシランにおいて、光励起でらせん反転する系を見いだした。基底状態で正のコットン CD 信号 (右らせん) を与え、光励起状態では負のコットン CPL 信号 (左らせん) を与えた。二重井戸ポテンシャル面を有するシグマ共役性の強いジアルキルポリシランは光を吸収することにより、主鎖全体の結合長が伸びて逆の巻き性に転移するとともに、その状態からの円偏光発光が観測されたものである。(図 3)

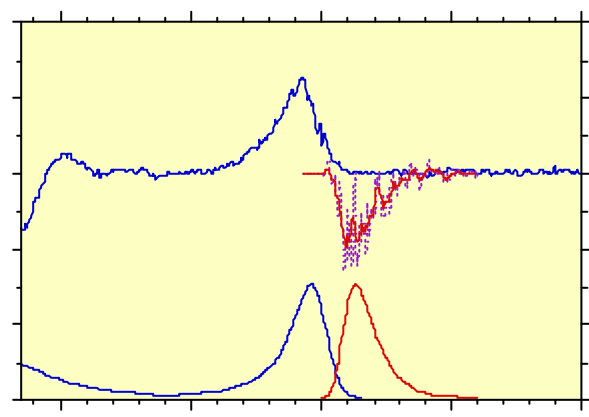


Figure 3. CPL spectrum of a copolymer indicating preservation of helical order in excited state

1-4. 良溶媒—貧溶媒の選択による光学活性スイッチ・メモリ

貧溶媒 (メタノール) を用いて光学活性ジアルキルポリシラン 1 凝集体の形成において、良溶媒がトルエンであるか THF であるかによって、凝集体の CD スペクトルが反転し、固

定化された。二重井戸ポテンシャル面を有するジアリルポリシランに特徴的であると同時に、良溶媒—貧溶媒の組み合わせのみでCDスペクトルの反転系を構築できた。(図4)

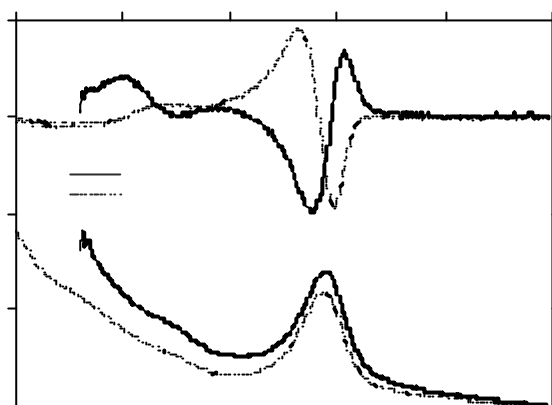
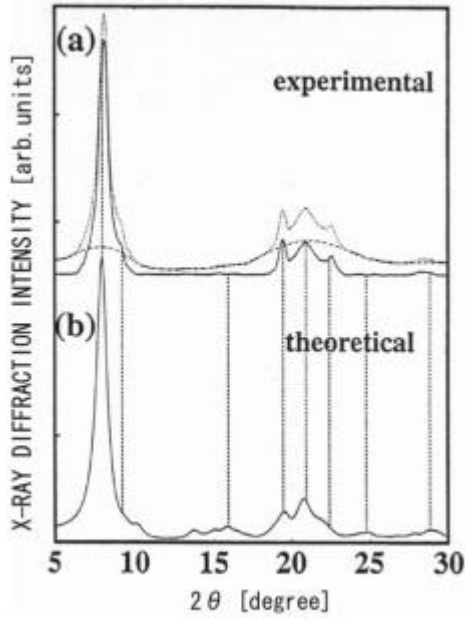


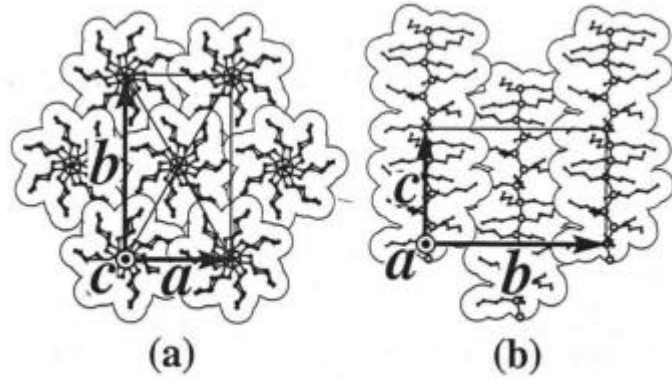
Figure 4. CD and UV spectra of aggregates of **1**.

c. 担当：古川サブグループ（九州工業大学）

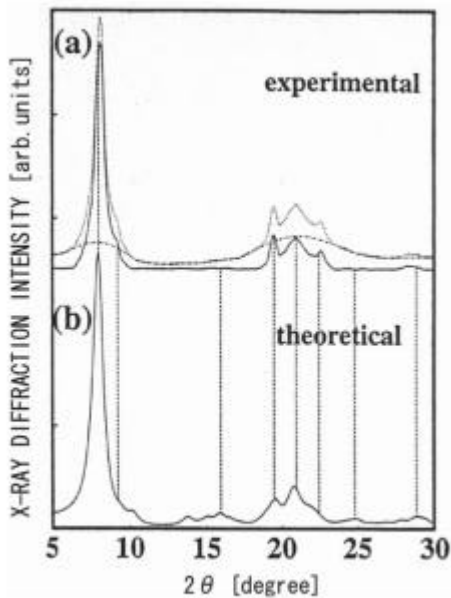
本研究のテーマは「らせん協調高分子凝集構造の解析」である。高分子材料のうち、有機ポリシランはシリコン原子により主鎖が構成されており、側鎖として有機基が結合している。このような材料は、典型的な有機・無機ハイブリッド材料であり、新規物性が期待されている。しかしながら、有機ポリシランの結晶構造については、殆ど研究されていなかった。本研究の内容は、種々の有機ポリシランの結晶構造を解明することである。また、有機ポリシラン薄膜の配向性の制御についても研究を行った。



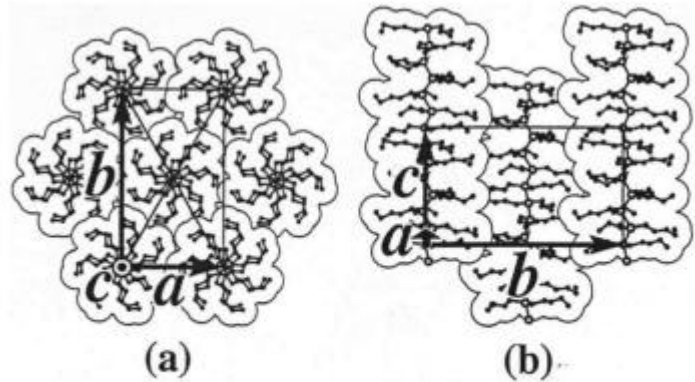
ポリジブチルシランのX線回折パターン



ポリジブチルシランの分子構造とパッキング



ポリジブチルシランのX線回折パターン



ポリジペンチルシランの分子構造とパッキング

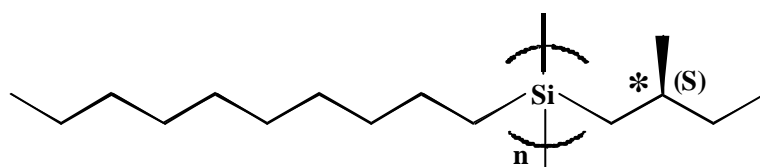
実験的 X 線回折パターンと理論的 X 線回折パターンを比較した結果、種々のアルキル基を側鎖に持つ有機ポリシランのうち、ポリジブチルシラン及びポリジペンチルシランの主鎖のコンホメーションが7/3ヘリックス(主鎖方向にシリコン原子7個分進むと3回転するヘリックス)であることが明らかとなった。また、それらの結晶学的単位胞の中には2本の高分子が配置され、らせん回転方向は、右回転のものと左回転のものが1本ずつあることが分かった。また、ポリジメチルシラン薄膜を作製するための真空蒸着装置の蒸着源温

度及び基板温度を自動制御することにより、安定して薄膜を得ることが出来た。従来、蒸着速度及び基板温度によりポリジメチルシラン主鎖の配向性を制御していたが、今回、蒸着時の真空度によっても配向性が大きく変化し、配向性を主に決めているのは、基板側の要因ではなく、蒸着源側の要因であった。

今後の展開として、キラル分子の配向を制御し、新物性の発現の確認、ならびにキラリティーを用いた高密度なメモリ素子の開発などが挙げられる。この場合、真空蒸着が可能か否かが課題であるが、蒸発源を低温にしたマイルドな真空蒸着により、高分子の1次構造を保った薄膜作製が可能になると思われる。また、成長時に電圧を印加した配向制御も可能かも知れない。

d. 担当：渡辺サブグループ

われわれが液晶素材として利用したのは、光学活性メチルブチル鎖とデシル鎖の二種の側鎖を有するポリシラン1である。二種のアルキル鎖の導入は、骨格のSi-回りの最低エネルギー状態を、トランス位置から左右に $\pm 30^\circ$ ずれた位置に変え、また光学活性基の導入はその二つのうちのいずれか一方を安定にさせる。このようにして、らせん形態が生まれる。実際、最安定エネルギーを持つ高分子のらせん形態は、7 ユニットで3回転し、1ユニットの軸方位への進みが1.96のヘリックスであり、これはまったく実測されたものと一致している。興味深いのは、その持続長が数千もあり、ポリペプチドの剛直性とあまり大差がないことである。おそらく個々のユニットの右ねじれと左ねじれのエネルギー差は小さくとも、高分子全体にわたったエネルギー差は大きくなるために安定化したのであろうと説明されてきている。棒状高分子として、まことにおもしろい素材である。



ポリシラン1

さらにこの高分子は含まれている元素が単純でSi、C、Hのみであり、無極性高分子である。ポリペプチドと比較するとその無極性ぶりが一目瞭然である。そして、そのメリットの一つとして、溶液中で強い分子会合がなく、沈殿分別法という単純な分別手法で簡単に分子量分別ができる。以降にも述べるが、我々はこの手法で、分子量10,000から50,000で、分子量分布(Mw/Mn)が1.02 - 1.30のポリシランを思いのままに調製してきている。

加えてもう一つのメリットは、液晶場では非常に弱いファンデアワールス力しか働かないため、分子間力として斥力相互作用（排除体積効果）が支配的になるということである。したがって、排除体積効果を基礎にして逐次相転移を取り扱ってきた Frenkel 理論との対比で、非常に好都合なモデルとなる。

そして最後の特徴として、上記ポリシランは長鎖アルキル側鎖を持っており、サーモトロピック液晶を形成する。棒状高分子の液晶の逐次相転移を明らかにするには、格別の試料である。

室温では、このポリシラン 1、白い蠟状の物質である。温度を上げると、分子量に依存した温度域で流動性のある、また複屈折性を維持した液体に変わる。たとえば、分子量 10,000 程度の試料では、その温度は 60 ~ 70 ぐらいである。そして相挙動は分子量分布に依存するが、一般的にはこの流動相はコレステリック液晶である。らせんピッチの温度依存性は高く、また分子量に強く依存する傾向が見られる（図 1）。

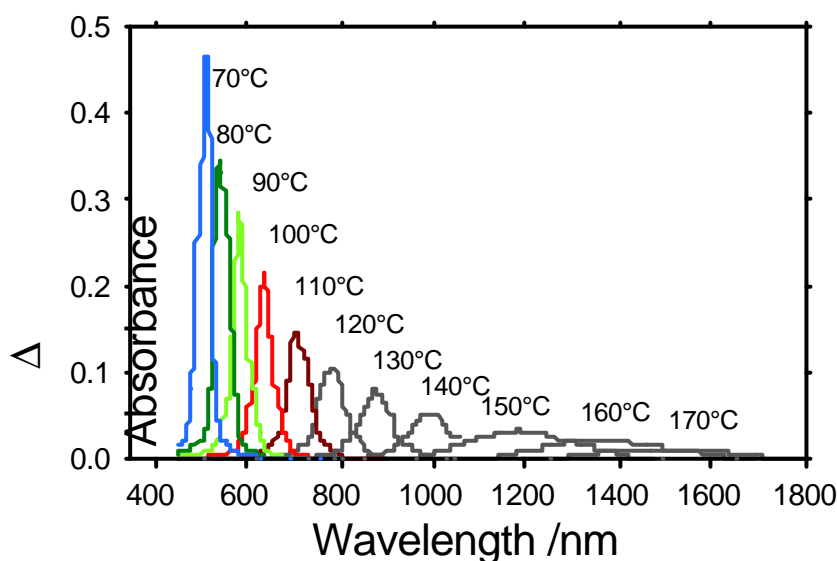


図 1 . ポリシラン 1 のサーモトロピックコレステリック液晶の円二色反射スペクトルの温度依存性 (Mw=11100, DPw=46, Mw/Mn=1.19)。

理論によれば、間違いなくスメクチック相があるはずである。そして、スメクチック相を生み出すには分子量分布を狭くする必要がある。こんな予想を实践すべく、上述したようにすぐに行動に移せるのがポリシランの良いところである。分子量分布を狭くすると、確かにコレステリック液晶は消え、あるいは高温域へシフトし、別の明確な液晶相が現れ

る。スメクチック液晶である。ファン組織、またそれをズリ配向させたときに現れる配向フォーカルコニック組織は低分子と同様に美しく、紛れもなくスメクティック相である（図2）。

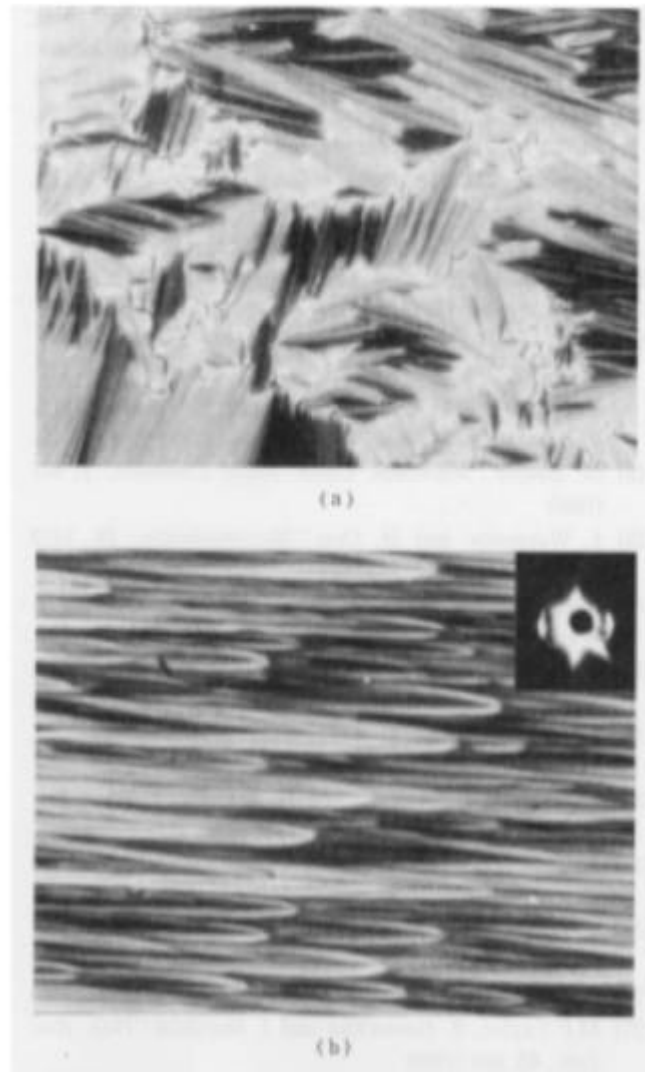


図2 . ポリシラン1 のスメクティック液晶の偏光顕微鏡写真 (a) はファン組織、(b)は上下方向にズリ配向処理した試料にみられる配向フォーカルコニック組織である。(b)の図中に、配向試料で観測された小角X線写真を示す。

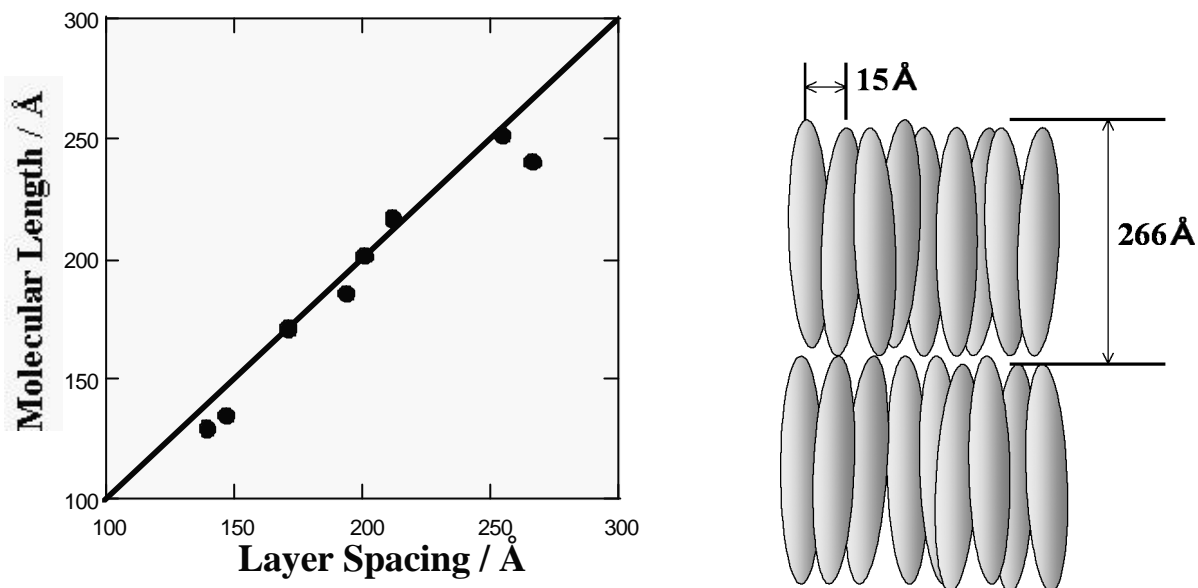


図3. ポリシラン1の分子量より決定された分子長と小角X線反射より求めた層周期長の比、そのモデル(両者は一致し、スメクティックA相の形成を示す)。

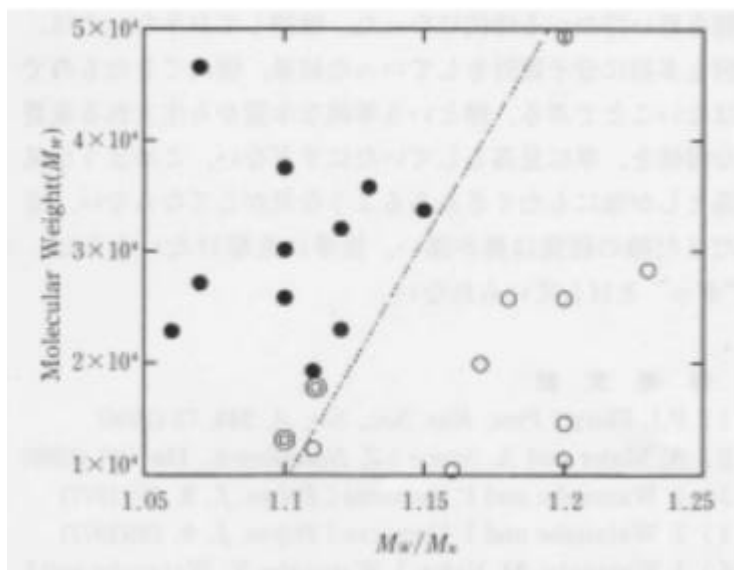


図4. ポリシラン1の分子量(M_w)と分子量分布(M_w/M_n)に依存した液晶相系列

ずり配向方向に対してフォーカルコニック組織が垂直に並ぶのも層構造を強く示唆する。願っていたものがそこに見えた。確信は信頼を生み、それまであきらめていた小角X線による層反射の観測作業を徹底させた。辛抱強い観測、おそらく非常識と思えるほど

長い照射時間(12-24時間)が明確な層反射を浮かび上がらせた。もはや疑う余地もない。図3からわかるように、層周期は分子長と一致する。スメクチックA液晶である。確かに言われてみれば、段階的な構造発展があるとすれば、分子の末端がきちんと並ぶというのは予想されることであるが、これほどまでみごとにとらえることができたのは驚きである。

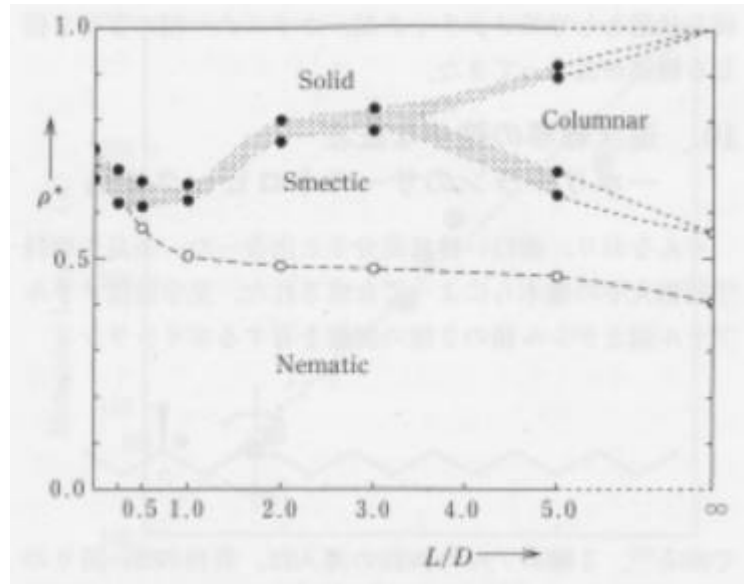


図5．完全配向した棒状分子に対する、等圧モンテカルロ法によるシミュレーションして得られた相図。

もちろん、層構造の安定性は分子量分布と密接に相関する。図4は、平均分子量、分子量分布の2次元マップ上で、流動液晶相がコレステリック相、スメクチック相の何れであるかを示したものである。ある臨界値(1.1-1.2)より狭い分子量分布を持つ試料が、スメクチック相を形成することがよく理解できる。また、その臨界値は分子量が大きくなるほど高くなることもわかる。さらにこの臨界値近傍の値を持つ試料では、温度変化により、一つの試料でスメクチック、コレステリック相の逐次転移が起こることも認められてきている。最低温相のカラムナー相を含めれば、Frenkelのシミュレーション(図5)の示すがままであり、棒が排除体積効果のみで逐次転移を示すということを実験的に明確に示した最初の例ということになる。

応用の見地から、ポリシラン1の分子量と分子量分布の精密制御により、70以上でコレステリック液晶相が発現し、温度制御のみで円偏光選択反射(透過)波長を500nmから1500nmまで連続的に迅速な制御が可能となり、主鎖吸収帯よりも長波長域での機能発現の

ため、材料としての長期使用が可能にあり、低粘性のため温度ヒステリシスも殆どなく、温度応答特性も 1—2 秒以内と従来の光学活性高分子に比べ 3-4 桁高速であった(図 6)。ヒートモードの高速可逆応答性の波長可変(青, 緑, 赤, 黒 4 色)カラーフィルタ・円偏光ノッチフィルター・熱線(近赤外線)カットフィルターとしての可能性を示した。

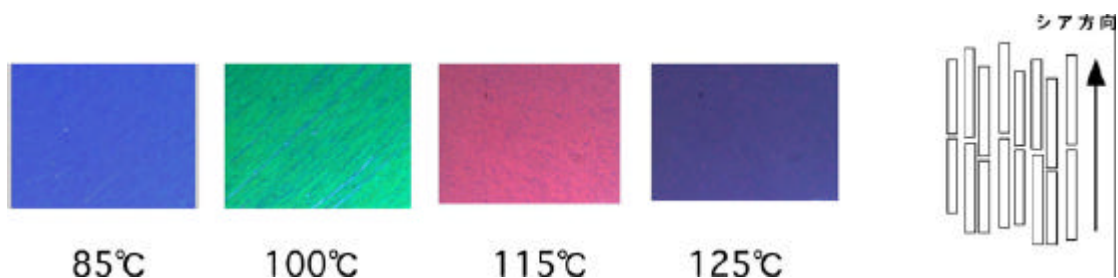


図 6 . ポリシラン 1 によるサーモトロピックコレステリック液晶(シア配向後, シュリーレンテクスチャー)の偏光顕微鏡写真 ($M_w=12000$, $M_w/M_n=1.18$, 左から 85, 100, 115, 125) . (分子主鎖軸はシア方向に平行、右のモデル図参照)

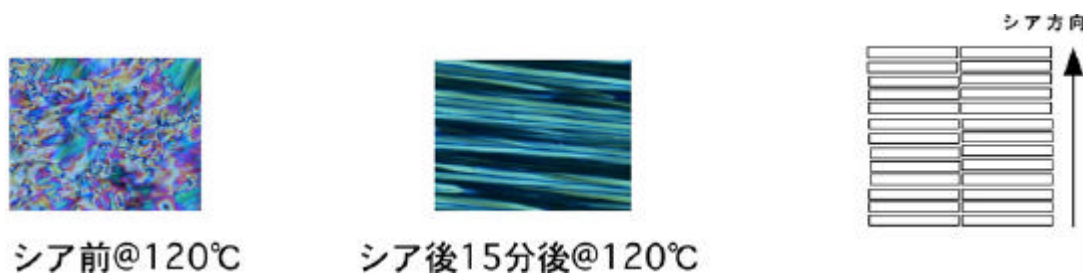


図 7 . ポリシラン 1 によるスメクチック A 液晶相(フォーカルコニック)の偏光顕微鏡写真 ($M_w=20500$, $M_w/M_n=1.14$, シア配向後 15 分後@120) . (主鎖軸はシア方向に直交、右のモデル図を参照)

さらに分子量と分子量分布を 1.14 以下に精密制御した発現したスメクチック A 液晶相(図 15)は分子主鎖軸がシア方向に直交するため、電界発光機能や分子認識機能を有する剛直ポリシラン高分子を非接触で任意の方向に配向した薄膜作製の要素技術として重要である。

e. 担当：USIシステムサブグループ

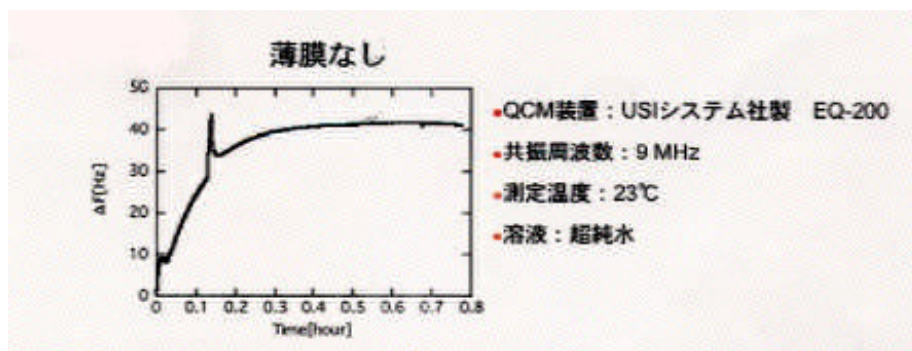
- 1 . 高速高感度オフセット差動型 QCM(水晶発振式化学天秤)装置の開発

差動型マルチチャンネルQCM装置を利用した高速・高感度の検出装置を実現するため、本プロジェクトで得られた「らせん協調ハイパ - 高分子」群を用いて創成された高分子複合材料で、複数の振動子センサ - 部を作製し、簡便に極微量分析・同定・検査が可能になることを目標とした。そのため、マイクロプロセッサ - & プログラムロジックおよびソフトウェアを有する「8チャンネル同時計測QCM装置」を開発した。

2. 実現への道筋

2-1. 問題点の洗い出し

安定な水晶振動子の選定から始め、種々の問題点を技術的にクリアした。金蒸着基板、水晶表面の磨きの選別を行った。これにより水晶振動子のバラツキおよびドリフトの少ない安定した水晶振動子を得た。水中に振動子を投入後、約30分で1~2Hz/時で安定化し高い再現性が得られた。



2-2. デ - タの高速化

当初4CH毎にマルチプレクサ - による切換方式によるデ - タ取込方式を設計したが、1秒以内で8CH同時取込ができなかった。そこでマルチプレクサ - 方式から8CH同時計測方式に設計変更し、8CH同時に1秒以内でデ - タを取り込むことができた。

2-3. 装置の小型化と高感度オフセット

周波数カウンタ - + CPU + PLD + メモリ - + 表示を一体化した装置構成により高速高感度差動型QCM装置を試作した。特徴として、容易にプログラミングができ、直ちにCPU演算ができるため用途別の測定装置の作製が容易にできることである。

2-4. シ - ル剤の選定

あらゆる溶媒に使えるようにシリコン、クリスタルラバ - 、バイトン、バ - フロ - 、カルレッツシ - ル剤を準備した。

2-5. 測定セル

ガラス製、ダイフロン製によるフロ - 型セルを現在試作中である。

期待される新産業の分野として、「8チャンネル同時計測QCM装置」を用いると、環境汚染物質の発生状況や暴露状況の実態調査に、ppm-pptレベルでの計測器として

- ・有機大気汚染物質“VOCs、アセトアルデヒド類、重金属”等のガス検出への応用
- ・医薬・農薬の開発利用
- ・クロマトの高感度検出器
- ・生体反応の検出（薬物・毒物の検出、抗原抗体反応）
- ・連続濃度監視用（環境モニタリング、工場排水、土壌汚染）
- ・漏洩事故等の検知・警報装置

に利用できるものと期待している。

社会的な効果

ダイオキシン類を初めとする環境ホルモン等による環境汚染が深刻な社会問題になっている。環境モニタリングすることにより、排出抑制対策に大いに貢献できる。従来法では、試料濃度に応じて希釈あるいは濃縮等の前処理が必要だった。現場での測定ができず、試料も大量に持ち帰る必要があった。計測にはガスクロマトグラフ装置や質量分析計のように大型で高価な装置と前処理も含めて熟練の作業者と高額の分析費用、かつ長い測定時間が必要だった。小型で簡便でしかも安価な極微量の化学物質のマルチチャンネル検出装置として、世界中に波及する効果がでると思われる。

3.2 分子特性とメゾ構造解明グループ

（担当：寺本サブグループ（立命館大学）+佐藤サブグループ（大阪大学））

(1)研究内容

ポリシランの主鎖はケイ素 ケイ素の単結合からなっており、ビニル系高分子の主鎖とよく似た幾何学構造をもっている。実際に、ポリ（ジヘキシルシラン：PDHS）やポリ（ジオクチルシラン）は溶液中でビニル系高分子のような屈曲性高分子として存在していると報告されている。ところが、藤木は多数のポリシランを合成し、固有粘度 $[\eta]$ の分子量M指数 a からポリシランは、側鎖によりほとんど棒状の剛直なものからやわらかいものもあることを見出した。またキラルな側鎖をもつポリシランは光学活性で、その程度は側鎖の種類、溶媒、温度に著しくよることを示した。これは、主鎖は基本的にはらせん構造をとるが対称な左右らせんが同一分子中に混在し、その割合が条件により変るためと解釈された。

しかし一般に $[\eta]$ 対 M の関係は単一の指数関係では表わせず、粘度指数は剛直性の定量的な目安とは言い難い。半屈曲性高分子の形状はみみず鎖モデルでよく記述できるので、その持続長 q が剛直性の定量的な目安としてより適当である。 q は固有粘度や慣性半径の分子量依存性から決定できる。他方光学活性は円二色性 (Kuhn 比 g_{abs}) で定量化できる。Kuhn 比 g_{abs} の分子量依存性を理論的に解析することで光学活性の分子機構が解明され、その予測も期待できる。そこで本研究では、以下に示す 5 種のポリシランについて、粘度、円二色性測定を行い、結果を理論的に解析した。用いたすべての試料は GPC で分画されたものでほぼ単分散である。

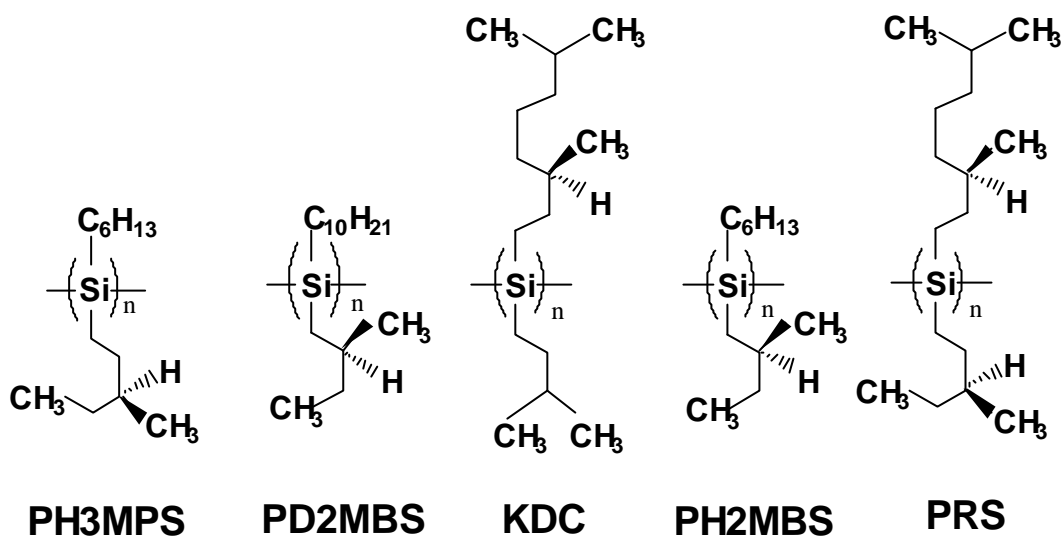


図 1 . 種々のポリシラン誘導体の化学構造

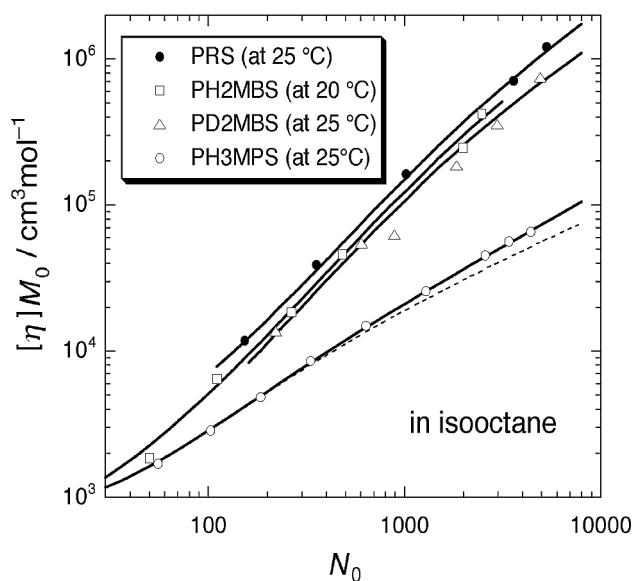


図 2 . 種々のポリシラン誘導体の固有粘度 $[\eta]$ の重合度依存性

図2はPRS, PH2MBS, PD2MBS, PH3MPSのイソオクタン(25%)の[η]の重量平均重合度N₀依存性を示す。PRS, PH2MBS, PD2MBSの固有粘度は値が大きく、N₀依存性も著しい。これに反しPH3MPSは固有粘度が小さく依存性もゆるい。実線はみみず鎖モデル理論で解析した理論値で、実験データとよく一致する。持続長はそれぞれ、103 nm、85 nm、70 nm、6.1 nmである。またKDCの持続長は80 nmであった。PH3MPSを除くすべてのポリシランは剛直で棒状に近い形態をとる。これに対しPH3MPSは屈曲性に富み、しかも持続長は低温になると増大する。

図3にはPH3MPSとPRSのイソオクタン溶液での吸収曲線()、円二色性曲線()を示す。PH3MPSでは両曲線ともに著しい重合度依存性が見られる。一方PRSでは著しい温度依存性が見られる。この重合度依存性・温度依存性はどちらのポリマーにも見られるもので、分子鎖形態の転移を表す。いずれの図でも吸収曲線と円二色性曲線は相似形で、() / () = g_{abs}(Kuhn比)が正味の光学活性の尺度となる。左右らせん(M-らせん、P-らせん)構造が対称であれば、それぞれはg_{abs}に対して正負逆の寄与をする。すなわちM-らせんの分率をf_Mとすると、g_{abs}はf_M - (1 - f_M) = 2f_M - 1に比例する。g_{abs}/g_m = 2f_M - 1である(g_mは完全M-らせんのg_{abs})。図4にはg_{abs}の温度依存性を示す。PH3MPSでは温度上昇につれ単調に減少し零に近くのものに対し、PRSではある温度T_c(転移温度)でその符号が反転する。しかしいずれのポリマーでも転移曲線の形は分子量低下につれゆるやかになる。逆に重合度が十分大きくなると転移は鋭くなり、あたかも二状態転移のように見える。しかしこの著しい分子量依存性はこれが典型的な一次元協同現象であることを示す。

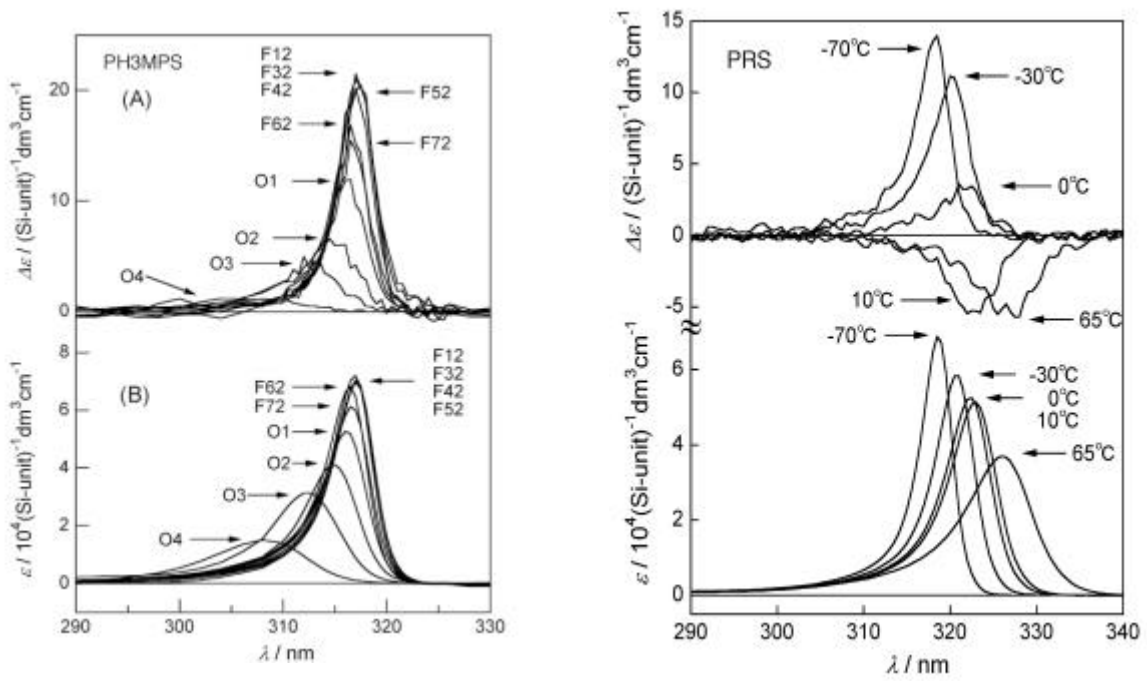


図3. イソオクタン溶液の吸収曲線 ()と円二色性曲線 (). (左) PH3MPS : $N_0 = 4,400$ (F12), 2,570 (F32), 1,290 (F42), 635 (F52), 333 (F62), 185 (F72), 103 (O1), 55.4 (O2), 34.5 (O3), 15.5 (O4) (右) PRS.

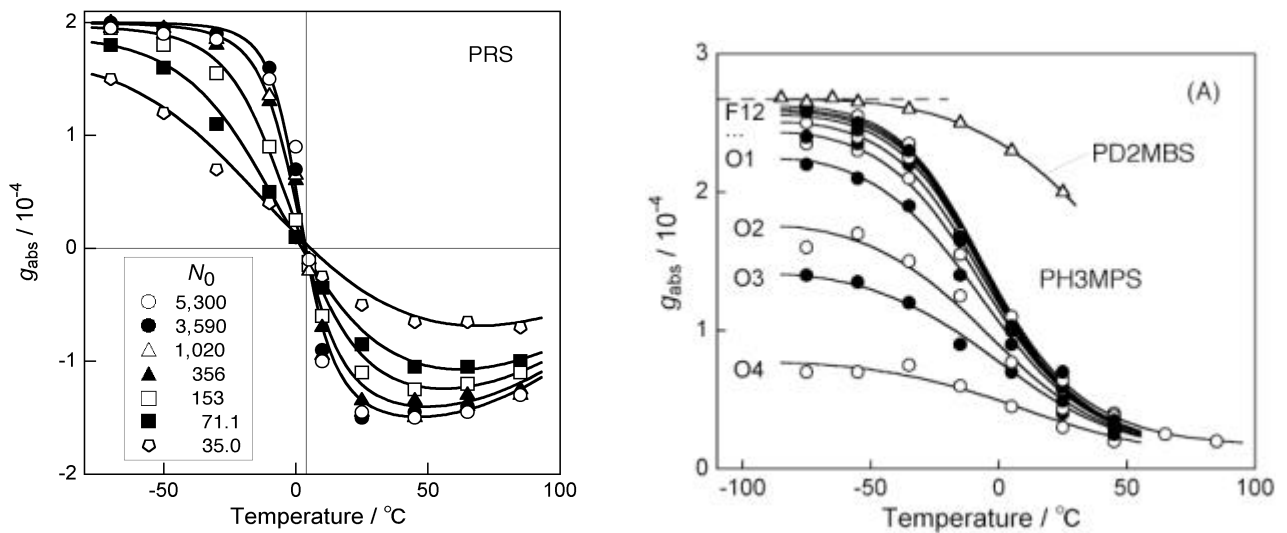


図4 . PH3MPS と PRS の g_{abs} の温度依存性 (左) PH3MPS (右) PRS.

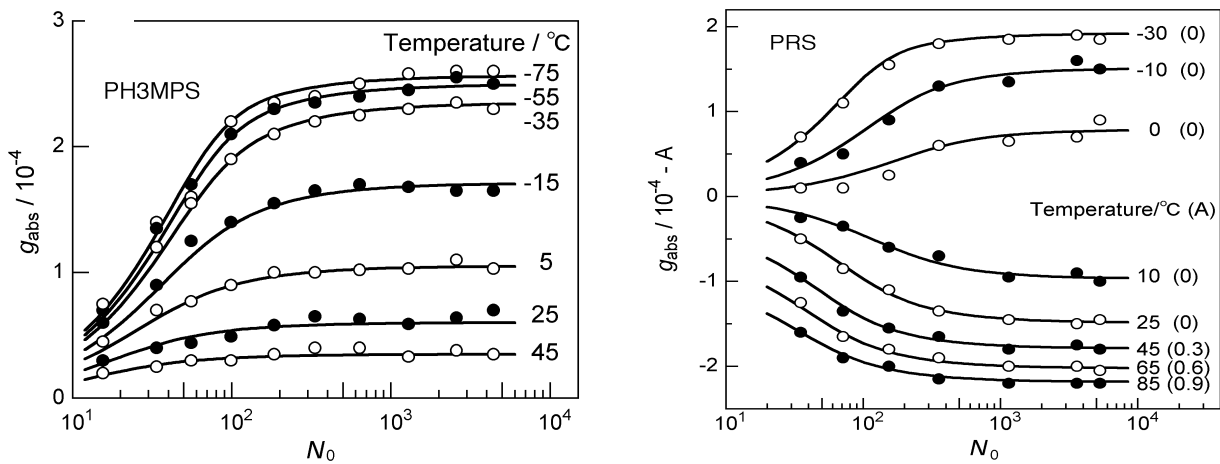


図5 . g_{abs} の重合度依存性の理論解析 (左) PH3MPS (右) PRS

ポリシラン主鎖は共役性があるが、側鎖同士の衝突のため平面トランス構造はとれず左右いずれかのらせんとなる。しかし同一のらせん構造が分子鎖全体に及ぶのではなく、左右らせんが共存しらせん反転部分を介して交互に連なる構造、らせん反転モデルで記述される。このモデルによると、 f_M は u_M/u_P と v をパラメーターとした N の関数である。ただし、 u_M 、 u_P 、 v は M-らせん、P-らせん、らせん反転部の統計重率で、それぞれのギブス自由エネルギーを用いて $u_M/u_P = \exp(-2 G_h/RT)$ 、 $v = \exp(-G_r/RT)$ と表される。さらに一般化すると、分子端が一定のコンホメーションに制約されると、 f_M も変化する。その制約を a 、 b で表し、 $a = b = 1$ 、 $a = b = 0$ はそれぞれ制約の無い場合、ある場合を表す。ポリペプチドのヘリックス コイル転移、シゾフィランの秩序 無秩序転移では、両末端はランダムコイル、無秩序状態で、 $a = b = 0$ である。ポリシラン、ポリイソシアネートでは制約が無く $a = b = 1$ である。したがって実験と理論の $g_{\text{abs}}(f_M)$ の分子量依存性を比較して理論の妥当性を調べ、妥当なら転移パラメーター $u_M/u_P = \exp(-2 G_h/RT)$ 、 $v = \exp(-G_r/RT)$ の溶媒条件依存性が求められる。これで光学活性を分子レベルで議論できることになる。

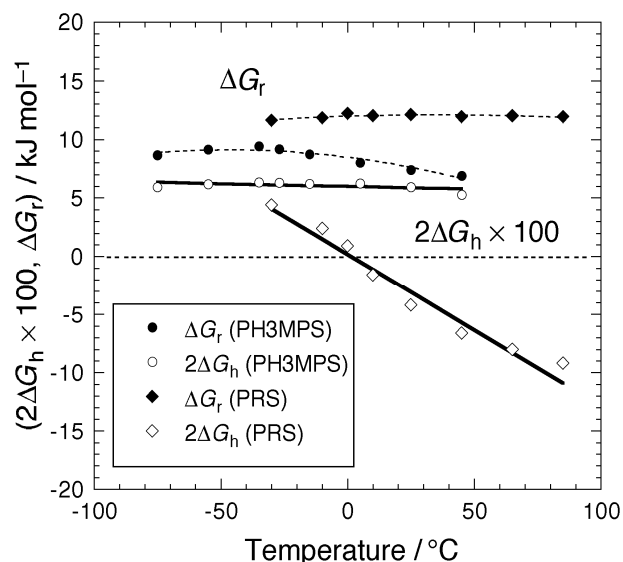


図6 . 転移パラメーター G_h と G_r

図5には実験データ(記号)と理論値(実線)を比較した。ただし $a = b = 1$ とした。どの温度でも二つのパラメーターに適切な値を選べると理論は実験データをよく記述できる。これはいずれのポリマーでも両端に制約が無いらせん反転鎖であり、理論も正しいことを示す。図6には得られたパラメーターの値を示す。PH3MPSの $2G_h$ の値はかなり大きくて殆ど温度変化が無いのに対して、PRSの値は温度上昇につれて転移温度 T_c で正から負へと符号を変え変化する。この符号変化は図4に示したヘリックスの巻きの反転に対応している。一方 G_r の値はPRSの方がPH3MPSよりかなり大きい。これはPRSではヘリックス反転がより起こりにくいことを意味し、従って平均のヘリックス連鎖長はほぼ200で10倍以上長い。

(2) 研究成果及び今後期待される効果

ポリシラン誘導体の剛直性は、図7に示すように第2近接の主鎖原子に結合している側鎖間の立体反発に起因していると考えられる。全ての主鎖原子に2つの側鎖が結合したポリシラン誘導体は、連続した側鎖間の相互作用が協同的に起こって、主鎖の内部回転を著しく束縛している。たとえば、最も剛直性の高いPRSについて分子力学計算を行うと、図8に丸印で示すような2重井戸型の内部回転ポテンシャルが得られ、内部回転が束縛されていることを実証している。トランス状態から約 $\pm 20^\circ$ ずれた回転状態が側鎖間の立体反発が最も回避され、エネルギー極小状態となっている。

主鎖結合の内部回転角が一定値をとると、高分子鎖は完全らせんの形態をとり、持続

長は無窮大となる。実際のらせん状高分子が有限の持続長を持つのは、各結合回りの内部回転角が熱的にゆらいているのと、鎖の途中でらせん反転が起こり（すなわち内部回転角の符号が反転するため）その反転部で鎖の折れ曲がりが起こるためである。これら2種類のらせんの不完全さによる鎖の屈曲性の寄与を定式化し、実験の持続長と比較した。その結果、PH3MPSとPRSとでは、どちらの不完全さも前者の方が大きく、その結果持続長の大幅な減少をもたらしたことが判明した。

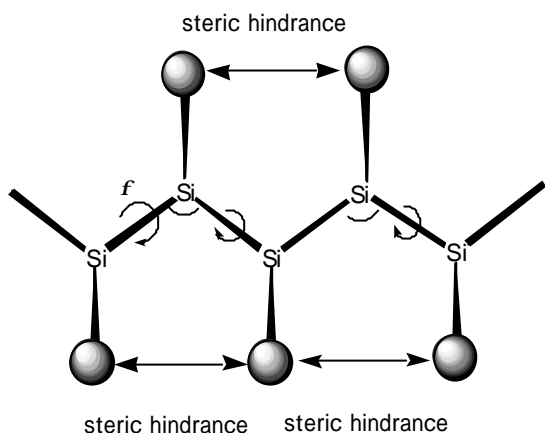


図7．ポリシランの側鎖間の立体反発

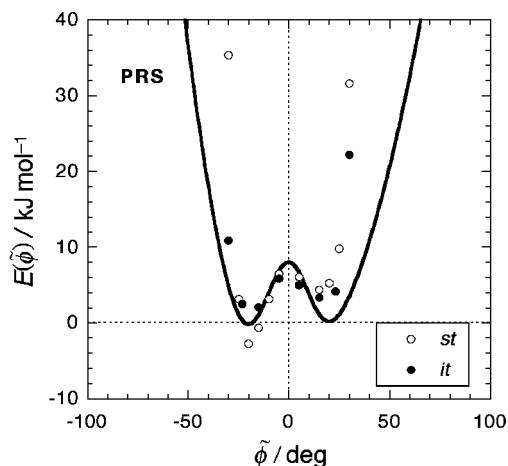


図8．PRSの内部回転ポテンシャル

我々はポリシラン主鎖の剛直性が、側鎖の化学構造の僅かな違いによって激変することを見出した。表1には、回転半径および固有粘度の分子量依存性から決めたポリシラン鎖の持続長（剛直性を表すパラメータ）の結果を示す。同表の下段に示す剛直性の異なる典型的な高分子がとる持続長の範囲と比較すると、ポリシラン誘導体では側鎖の化学構造をわずかに変えるだけで、いかに大幅に剛直性が変化しているかがみてとれる。高分子鎖の剛直性は、その高分子の液晶性や粘弾性と密接に関係する基本的に重要な分子物性である。たとえば、PD2MBSはリオトロピック・サーモトロピック両液晶性を有するが、その起源は同高分子鎖の剛直性に由来している。

図8のポテンシャルから、ポリシラン鎖は7/3らせんに近い構造をとると考えられる。アキラルなポリシランでは右左巻らせんが等量生成し光学活性はない。しかし光学活性な側鎖間のキラルな相互作用により、右左らせん状態の安定性は異なり、存在量も異なる。これが大きな光学活性をもたらす。興味のある現象は、KDSとPRSにおいて円二色性の符号が温度によって反転することである（図4参照）。この反転現象も図8に示した内部回転ポテンシャルを使って説明できた。

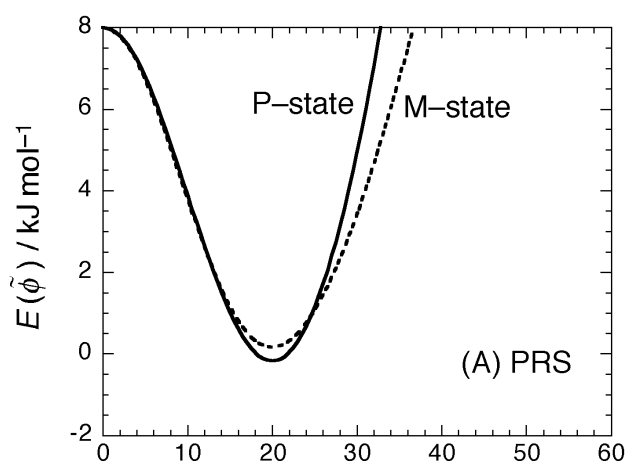


図9 . PRS の内部回転ポテンシャル

図9には左右らせん状態のエネルギー差を見やすくするために、図8の曲線を回転角ゼロのところで折り曲げた図を示す。正の g_{abs} を与える P-らせん状態の方がエネルギー極小は低いが、M-らせん状態の方が谷が緩やかでゆらぎやすく、エントロピーが高い状態である。したがって、低温ではエネルギー的に有利な P-らせん状態をとるが、高温ではエントロピーのより有利な M-らせん状態に転移する。エネルギーとエントロピーがちょうど釣り合った温度で、重合度に関係なく旋光性は消失する。

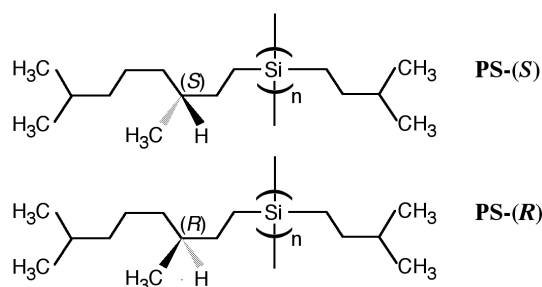
最近、温度により旋光性・円二色性が反転するらせん高分子がいくつか見い出されてきている。本研究で得られた結果は、この興味ある反転現象を理解する基礎を与えている。

3.3 超薄膜化と極微構造・物性・機能相関説明グループ

(担当：國武グループ(熊本大学))

(1-1) 研究内容

光学活性を合目的的に制御することは、円偏光の極性(符号)あるいは強度を利用したスイッチおよびデータストレージのアプリケーション開発にとって極めて重要である。現在、溶液中の研究において、精密に設計された光学活性な有機分子(高分子化合物を含む)のスイッチあるいはメモリ特性が報告されている。高分子化合物に着目すると、少数のらせん高分子が高分子特有の協同現象のために優れた光学活性の増幅および符号反転現象を示す。



Scheme 1. Chemical structures of screw-sense switchable polysilanes, PS-(S) and PS-(R) at -20°C in isooctane used in this work.

しかしながら、光学活性のスイッチ・メモリ特性を示す高分子材料からなる、より多目的な固体フィルムはほとんど実現されていない。円偏光を利用したスイッチングには二つのモードがある。一つは左右の符号が反転する円偏光符号反転型(inversion)スイッチであり、もう一つは強度の大きな変化を利用した on-off 型のスイッチである。メモリ特性に関して一回書き込み多数読み出しモード(write-once read-many-times, WORM)と書き換え可能モード(re-writ-able, RW)がある。例えば、ポリアスパラギン酸エステルの固体フィルムは、温度変化によって inversion 型のスイッチ特性を示す。またポリケトンフィルムにおいて、ガラス転移温度(T_g)を挟んで円偏光の強度が大きく変化する on-off 型のスイッチが実現されている。ポリチオフェンフィルムにおいては、inversion 型スイッチ特性を熔融状態からの冷却速度の制御によって実現できることが報告されている。しかしながら、現在までにスイッチとメモリの両方の特性を簡便に制御できる系は見い出されていない。今回我々は、らせんポリシランの固体フィルムにおいて、分子量の制御および冷却速度の調節によって inversion スイッチ、WORM および RW モードの実現に成功した。使用したポリシラン PS-(S)および PS-(R) は(Scheme 1)、イソオクタン中、 20°C でらせん反転を起こす。

(2-1) 研究成果及び今後期待される効果

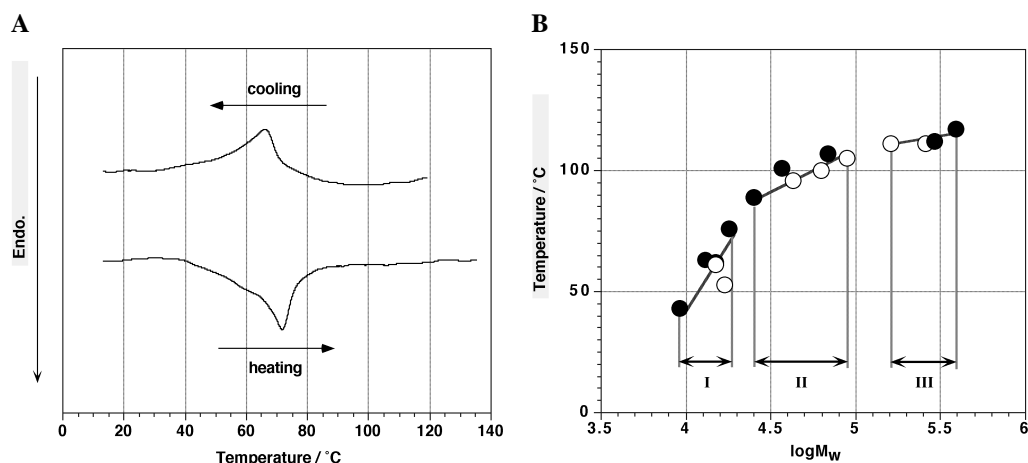


Figure 1. (A) Typical DSC thermograms of PS-(S). The heating and cooling rate: 20 °C/min., M_w : 1.5×10^4 , M_w/M_n : 1.25. (B) The change of transition temperature (T_c^{DSC}) estimated from DSC thermograms as a logarithmic function of molecular weight.

Figure 1A は PS-(S) の固体サンプルの典型的な DSC サーマグラムを示す。らせん反転に基づく吸熱ピークが約 70 °C に観察された。この転移は加熱および冷却サイクルの間で可逆であった。転移エンタルピー (H) はシリコン繰り返し単位につき約 0.05 kcal/mol であった。この値は溶液中および固体状態の両方においてらせん反転を起こすと知られているポリペプチド (約 0.5 kcal/mol) の値よりはるかに小さい。このことは、フィルム中における分子内、分子間の相互作用の違いによるものと考えられる。すなわち、ポリペプチドの場合には、らせん反転を起こすためには、分子内および分子間の水素結合の切断が必要である。しかしながらポリシランでは分子間には弱い van der Waals の相互作用のみしか働いていない。我々はこのポリシランのらせん反転が溶液中で側鎖置換基の秩序-無秩序転移によって引き起こされると報告している。つまり、側鎖置換基の秩序-無秩序転移に基づくエントロピーの利得が、エンタルピー変化に容易に打ち勝つことで固体状態でさえもらせん反転を可能としている。さらに、様々な分子量のサンプルについて DSC 測定を行った結果、Figure 1B に示したように、固体状態におけるらせん反転は分子量に強く依存することが明らかとなった。分子量が増加すると同時に、次第に転移温度 (T_c^{DSC}) の増加は側鎖のキラリティーに無関係に一定した値に近づいていく。

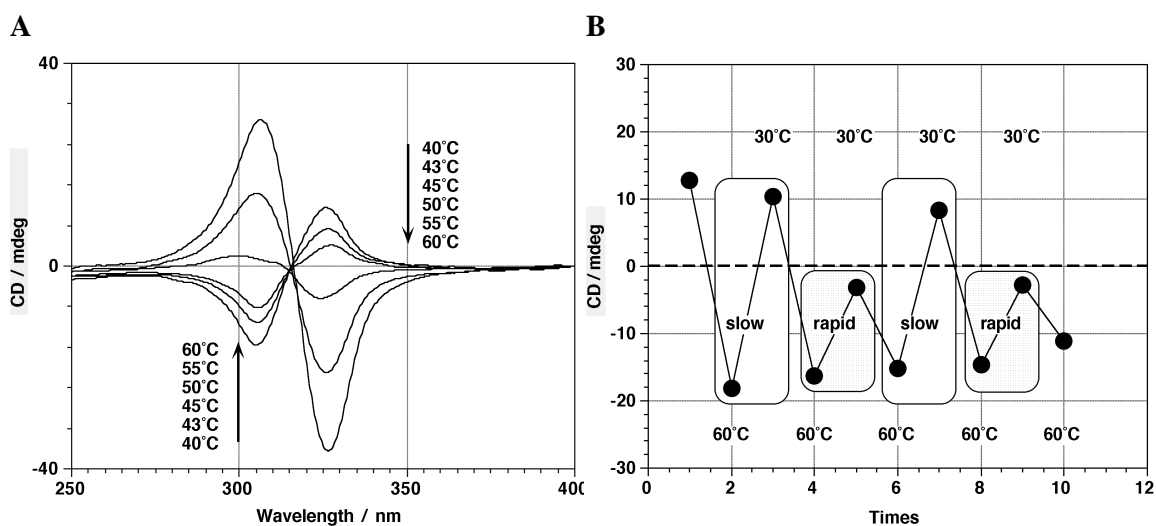


Figure 2. (A) The CD spectrum of PS-(S) in the cast film. M_w : 1.3×10^4 , M_w/M_n : 1.16. (B) Thermal cycle responses of extrema of CD intensities for the cast film. The thermal cycles were conducted between heating to 60 °C and slow and rapid cooling to 30 °C. The heating rate: 20 °C/min, the slow cooling rate: 2 °C/min, M_w : 1.3×10^4 , M_w/M_n :

クォーツ基板へのPS-(S)またはPS-(R)のキャストフィルムは isooctane 溶液から調製した。Figure 2AはPS-(S)の低分子量成分の (M_w : 1.3×10^4 、 M_w/M_n : 1.16、Figure 1Bの領域Iに相当する)キャストフィルムの温度変化に対するCDスペクトルを示す。励起子カップリングに基づく典型的な分裂型のCDシグナルが確認された。期待されるように、フィルムは加熱・冷却のサイクルにおいて、ほぼ鏡像のCDスペクトル間で可逆に変化する。ここで Kuhn の非対称性因子($g_{solid} = OD/OD$)の温度依存性から推定された反転温度、 T_c^{CD} はおよそ 47 °Cであった。ここで、 OD_{ext} は極値($_{ext}$)におけるCD強度であり、 OD_{max} におけるUVでの吸光度を示している。CDから算出された転移温度 T_c^{CD} はDSCから得られた転移温度 T_c^{DSC} とほぼ一致していた。また、CDスペクトルの $_{ext}$ およびUVスペクトルの $_{max}$ のそれぞれの値が転移の前後において不連続に変化する。これらの結果は、フィルム中で形成された分子間の幾何学的な大きなねじれ(但しコレステリック液晶のように均一ではない)が可逆的に右旋性と左旋性にスイッチすることを示している。そしてこの分子間のスイッチは、ポリマー鎖のらせん反転によるものであると考えられる。ここで強調すべき点は、Figure 1Bの領域IのPSの転移温度が分子量制御だけによって極めて簡便に調節可能であるということである。さらに、inversion型のスイッチに加えて冷却速度の制御によっても、光学活性状態を制御することができる。Figure 2BはPS-(S)の $_{ext}$ におけるCD強度の加熱・冷却サイクルの応答特性を示している。サイクルは、60 °C(T_c^{CD} を越えた温度)

と 30 C (T_c^{CD} よりも低い温度)の間で加熱および徐冷するか、またはクエンチすることによって行った。加熱・徐冷過程では、CD シグナル交互に変化し、inversion 型のスイッチ特性を示す。一方、加熱・クエンチ過程では CD シグナルの強度は変化するものの、 T_c^{CD} よりも低い温度においても T_c^{CD} を越えた温度と同じ CD シグナルの符号を維持していることから、メモリ特性が示唆された。しかもこのメモリ効果は、再び T_c^{CD} を越えた温度まで加熱し、再度冷却することでスイッチにもメモリにも任意に設定することができる。すなわち、メモリ特性は書き換え可能な RW のモードである。そしてこれらの結果は、冷却速度を変化させるだけで inversion 型スイッチ、RW モードのメモリの両方を実現できうることを明確に示している。そして、これらのスイッチあるいはメモリの動作温度は、分子量によって簡単に調節できる。

さらに、別のメモリ状態もまた冷却速度の制御だけでなく、分子量の制御によって達成された。Figure 1B の領域 II のキャストフィルムに関して、転移は加熱過程でのみ観察され、冷却しても CD シグナルの極性は変化しない。この CD シグナルの不可逆転移は WORM モードとして消去不能なメモリ特性を示している。この加熱プロセスによる不可逆的な転移挙動は準安定な相状態から加熱することで、より安定な状態への相転移であるものと推察される。ここでも注目すべきは WORM モードの転移温度は分子量制御によって調節可能であるということである。より高分子量成分の領域 III では、CD シグナルの転移は観察されなかった。これらの結果は、フィルム中において持続長よりもはるかに長いポリマー鎖によって形成される絡み合い構造が転移を妨げている可能性が高い。

inversion 型のスイッチ、メモリ特性として WORM および RW のモードのすべてを実現可能とする材料は今までに存在しなかった。今回我々はポリシランを用いることで、固体状態における動的な光学活性の制御に成功した。そして転移温度が分子量制御だけによって広い範囲 (40-100 C) で設計可能であることが分った。実用的な観点からは将来的に円偏光を読み出し / 書き込みに用いるデバイス開発において重要な知見を与えるものと考えられる。固体状態、そして比較的低温で動作するということを考慮し、単一分子レベルでの分子操作が可能となれば、記録密度の極めて大きなストレージデバイスが本研究で用いたポリシランで実現可能となる。またサイエンスの観点から、光学活性特性に大きな分子量依存性が認められたことは、他のらせん高分子においても見い出すことができる普遍的な現象であると考えられる。

(1-2) 研究内容 (SPM 表面)

我々は溶液からの吸着に基づく自己組織化（吸着自己組織化）法を用いて様々な低分子化合物の配列制御と高解像度 STM 観察を実現してきた。そしてこの方法論がポリビニルアルコールやポリエチレングリコールなどの水溶性高分子にも適応されることを明らかにし、高分子の結晶化・脱結晶化の動的過程や分子鎖一本のレベルでの微細領域の観察に成功した。さらに、フラレン等の難溶性分子についても、気液界面を経由することで高度に配向したエピタキシャル膜が作製できることを高解像度 STM 観察から明らかにしてきた。そこで、我々は、これらの技術を駆使して、機能性高分子材料として注目されているキラール（らせん）高分子の微視的構造の直接観察を検討した。

“らせん”構造は高分子がとりうる最も重要で興味深い構造である。近年、核酸、たんぱく質、多糖等の生体高分子に匹敵する精密に構造制御されたらせん高分子が合成され、それとともに構造と物性・機能の相関についても詳細な研究が行われている。また、溶媒の種類や温度変化によるらせん高分子の会合挙動・形態は、高次構造の形成という観点から関心が持たれている。しかしながら従来、高分子の分子構造は光散乱、中性子散乱などの散乱法、粘度測定、あるいはスペクトル測定などの様々な方法から分子構造を間接的にある平均物理量を通して評価するものであり、分子レベルでの個々の構造に関しては未だ不明な部分が多い。一方、近年の STM や AFM といった走査型プローブ顕微鏡観察技術の進歩に伴って生体、合成高分子を問わず、単一分子鎖あるいは微視領域における会合形態などの構造の直接観察に焦点が集まってきている。ところが平均情報によらない単一分子鎖あるいは微視領域における会合形態の直接観察が重要であるという認識は高まってきているものの、高分子化合物においては試料作製段階で制約されることが多いために、それらの構造を壊すことなく簡便により確実に観察する方法論は確立されていない。本研究ではらせん高分子として主鎖がケイ素のみから構成されるポリシランの単一分子鎖および微視領域における会合形態のプローブ顕微鏡による直接観察を行った。

(2) 研究成果及び今後期待される効果

2-1. らせんポリシランの単一分子鎖の直接観察

キャスト、基板への固定化、気水界面からの移し取りなど、種々の方法を検討することで、様々なポリシランの単一分子鎖の直接観察に成功した。例えば、Figure 1 に気水界面から移し取ったポリシラン ($M_w: 8.0 \times 10^6$) の AFM 像を示す。このポリマーは親水的な側鎖置換基を有するために、水面上で凝集することなく孤立分子鎖で分散することが表面圧-面積測定、ブリュースターアングル顕微鏡観察および水面上での反射スペクトルから明ら

かとなった。観察された分子鎖の断面プロファイルから、高さおよび幅が揃っていることから、会合していない単一の分子鎖を観察しているものと考えられる。また、観察された分子鎖の形態に関して、グラファイト表面上に比較的真っ直ぐに伸びて移し取られていることが確認できた。一般に、側鎖にキラルな置換基が導入されたらせんポリシランは、持続長の大きい剛直棒状の形態をとっていることが光散乱、粘度測定などの実験から明らかにされている。このポリマーは希薄溶液中でのスペクトル測定において、剛直ロッド状の形態をとっていることが既に報告されており、AFM 観察から得られた単一分子鎖のイメージはこの結果を支持するものとなった。また、他のらせんポリシラン PS-(R) について、希薄溶液から基板表面にキャストし、溶媒を素早く揮発させることで、単一分子鎖の AFM イメージングに成功した。その結果、比較的高さおよび幅が揃った、溶液中での測定結果を支持するような真っ直ぐに伸びた剛直棒状の形態をとっていることが確認できた (Figure 2)。

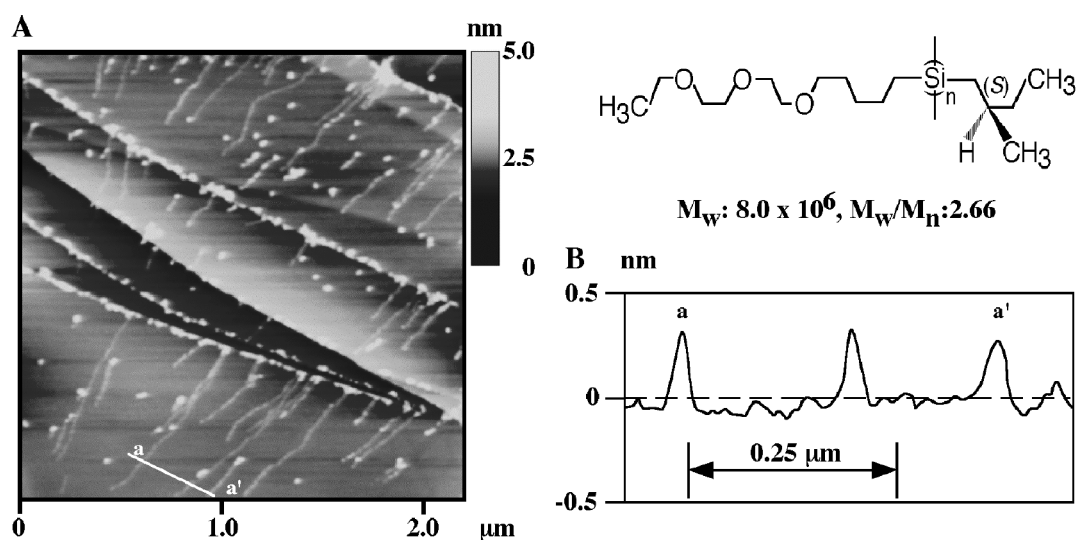


Figure 1. Typical AFM image (A) and cross section profile (B) of polysilane 1 on HOPG prepared by transfer technique from air-water interface at $1.2 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecular unit}^{-1}$.

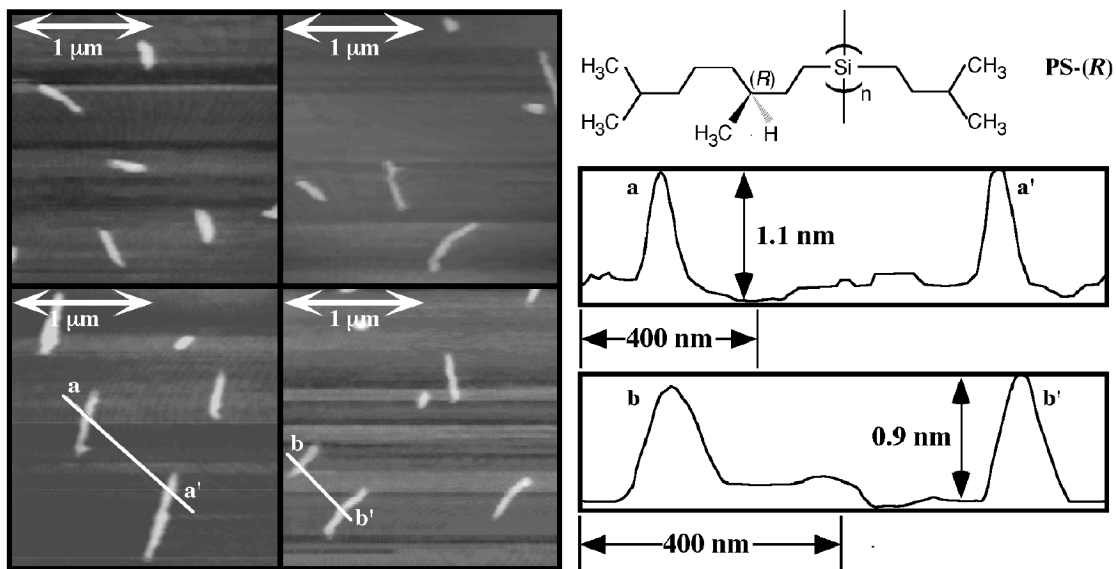


Figure 2. Typical AFM image (left side) and cross section profile (right side) of PS-(R) on mica.

2-2. らせんポリシランの会合構造の直接観察

単一分子鎖での観察においては、比較的真っすぐに伸びた棒状の構造が確認されたらせんポリシランであっても、会合形態観察においては、分子量が大きくなるに連れてより分子鎖が絡みやすくなり、ネットワーク状の構造が形成される傾向が強くなる。Figure 3 に PS-(R) 分子量の変化による会合（絡み合い）構造の変化を示した。持続長よりもはるかに小さな分子長のポリシラン ($M_w: 1.5 \times 10^3$) では内部構造は確認できないものの、高さが均一な板状のドメインが多く観察された。これよりも大きな持続長程度の長さを有するポリシランの場合 ($M_w: 1.6 \times 10^4$)、分子鎖が絡み合っている構造が確認できた。さらに分子量が大きいポリシランでは ($M_w: 2.6 \times 10^4$)、より密に絡み合った、高さの揃ったネットワーク状構造が確認された。これらの結果は、分子量が大きくなるに連れて、特に、持続長よりも小さな場合、同程度、より大きな場合と比較することで、分子間での絡み合いによる会合構造形成に顕著な違いが現れることを示している。

さらに、興味深いことに比較的濃度の高い領域で、Figure 4 に示したように(S)体の高分子量 ($M_w: 3.9 \times 10^4$) のポリシラン鎖が規則的に一方向右巻きの超らせん構造を再現性よく形成することが明らかとなった。また、分子量の低い領域 (Figure 3 参照)、あるいは分子量がほぼ同程度であり、主鎖が(R)体と(S)体から成る 50:50 のランダムコポリマーの系においては、規則的な超らせん構造は形成されなかった (Figure 5)。これらの結果は、ポリシラン主鎖の持続長および主鎖のらせん構造（ホモキラリティー）が超らせん構造の

ような会合体形成における重要な因子であることを示しており、らせん高分子における普遍的な現象をポリシランを例にして見出したと考えている。

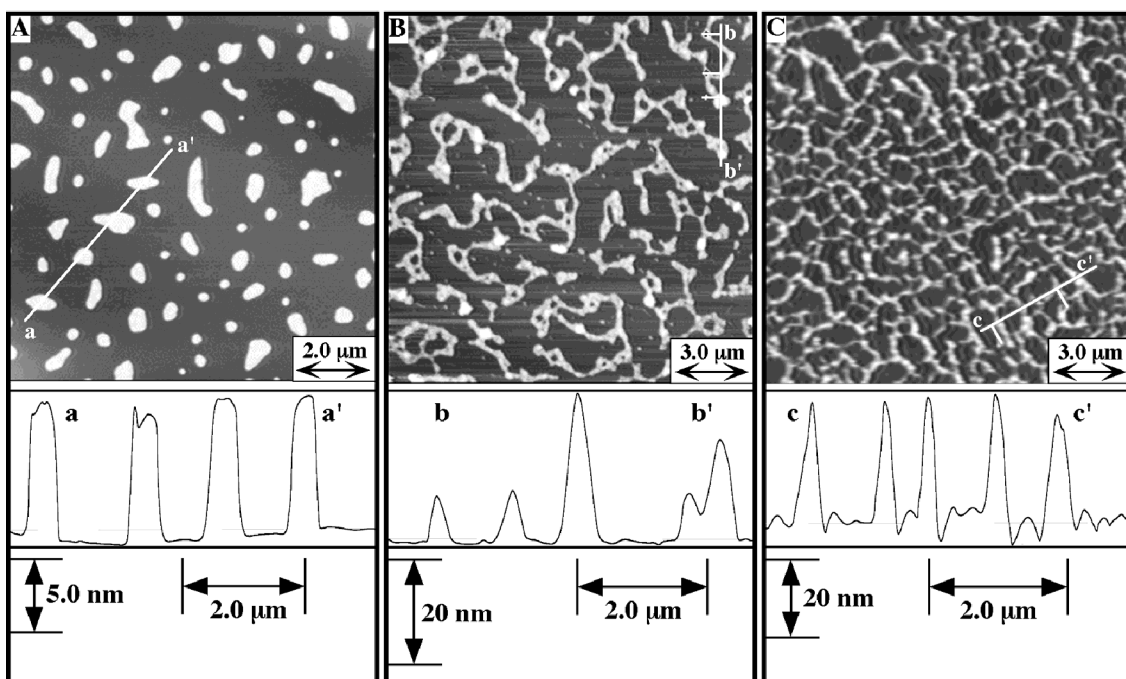


Figure 3. Typical AFM images of associated form of PS-(R) on mica. (A) $M_w:1.5 \times 10^4$, (B) $M_w:1.6 \times 10^5$, (C) $M_w:2.6 \times 10^5$.

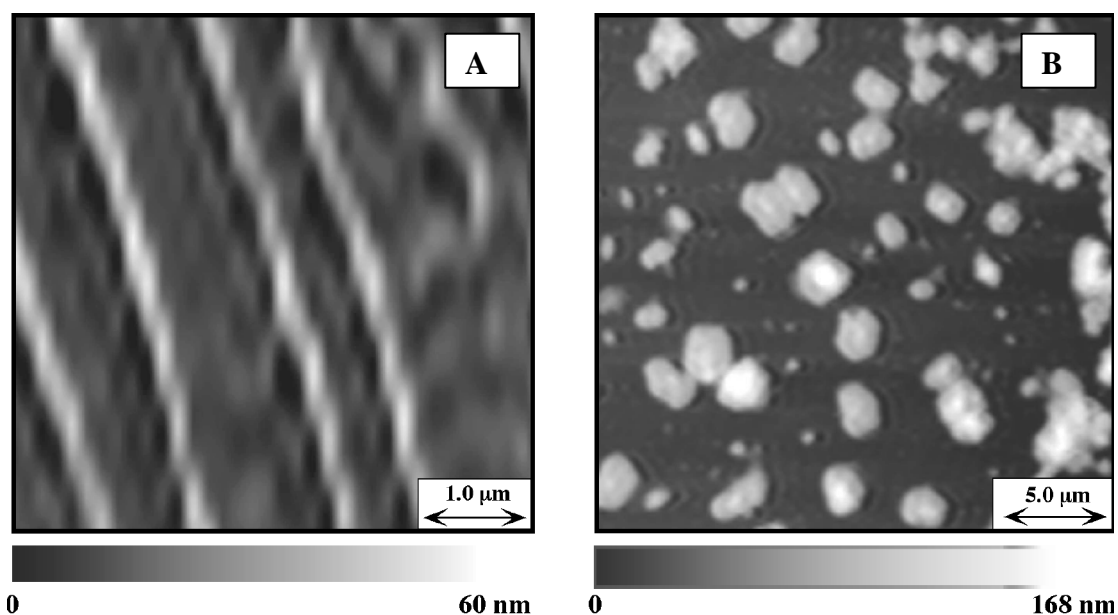


Figure 4. AFM images of associated form of polysilanes for high molecular fractions. (A) PS-(S), $M_w:3.9 \times 10^4$, (B) PS-(RS), $M_w:3.2 \times 10^4$.

3.4 分子・結晶構造と物性・機能相関説明グループ

(担当：松本グループ(群馬大学))

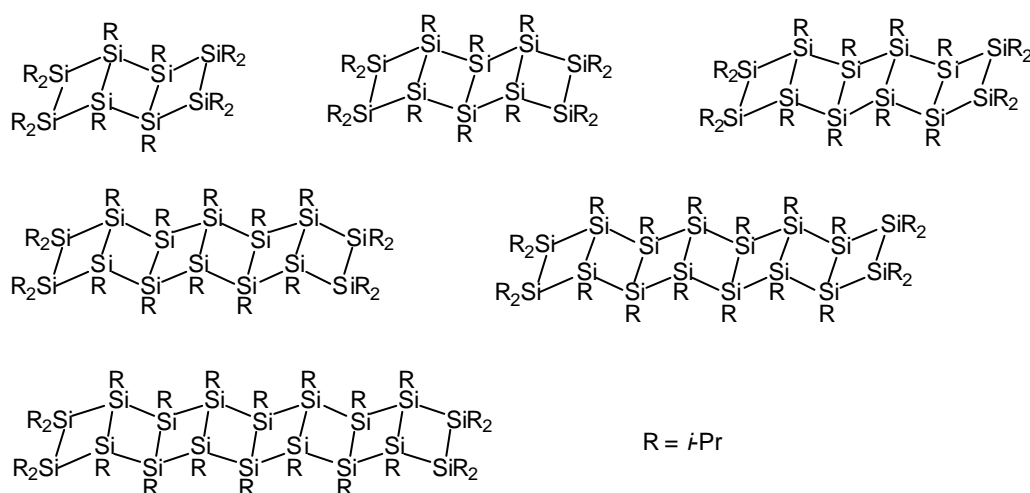
(1) 研究内容

本研究では、ケイ素のホモ接合系としての有機ポリシラン及びヘテロ接合系であるポリシロキサンについて、らせん構造と発現する新規物性の調査を行い、らせん構造と物性の相関関係を解明することを目的とした。特に、剛直ならせん構造を有する有機ケイ素分子系として、本研究者の独自の多環系分子である、ラダーポリシラン(はしご状ポリシラン)とラダーポリシロキサン類のオリゴマーについて、その合成、構造決定及び物性を検討した。その結果、ラダーポリシランについては骨格らせん不斉の制御が、不斉結晶化及び不斉置換基の導入の2つのアプローチから達成できることを見出した。また、ラダーポリシロキサンについては、構造が完全に規制された固定鎖長の5環式及び7環式系化合物を得ることができた。

(2) 研究成果及び今後期待される効果

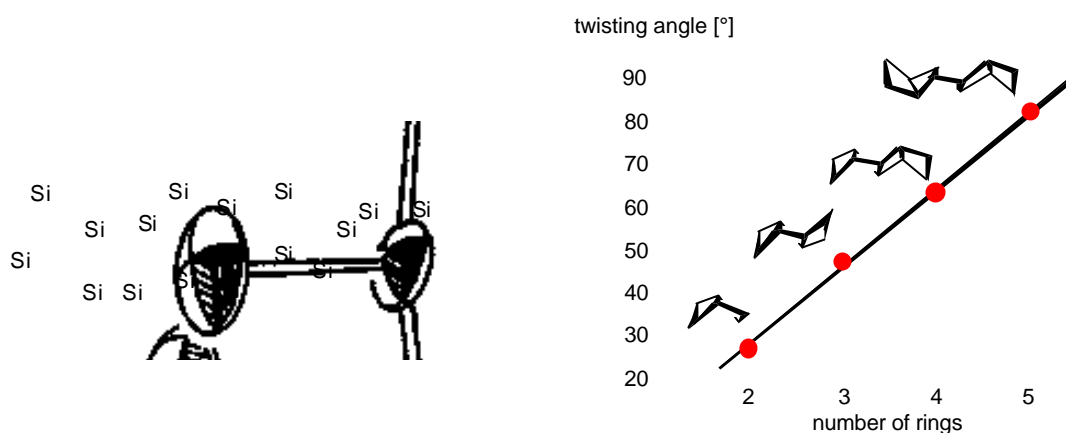
1. ラダーポリシランの不斉結晶化

ラダーポリシランは、我々が創製した独自のポリシラン分子系である。我々は、これら縮合多四員環系ポリシランの分子構造、結晶構造、電子的性質および反応性を精査している。我々は、本年度までに二環式から八環式のラダーポリシランを合成とX線結晶構造を完了することができた。

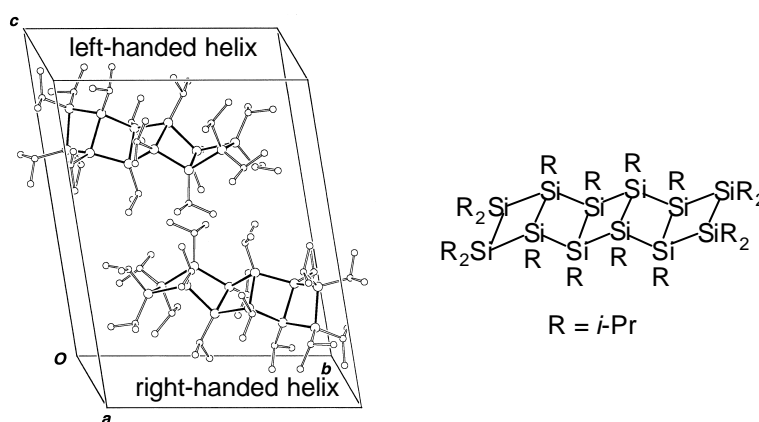


ラダーポリシランでは、ケイ素鎖の架橋とケイ素上の置換基(ここでは、イソプロピル基)の立体反発に起因して、2つのポリシラン鎖が同方向に捻れた「捻れ構造」をとっている。すなわち、ラダーポリシラン類は、はしご状骨格がねじれたいわば二重らせん様

構造を持つ。ところで、ラダーポリシランのケイ素骨格のねじれを、両末端の2つのケイ素-ケイ素結合のなす二面角として定義すると、環数とねじれ角はよい比例関係にある。



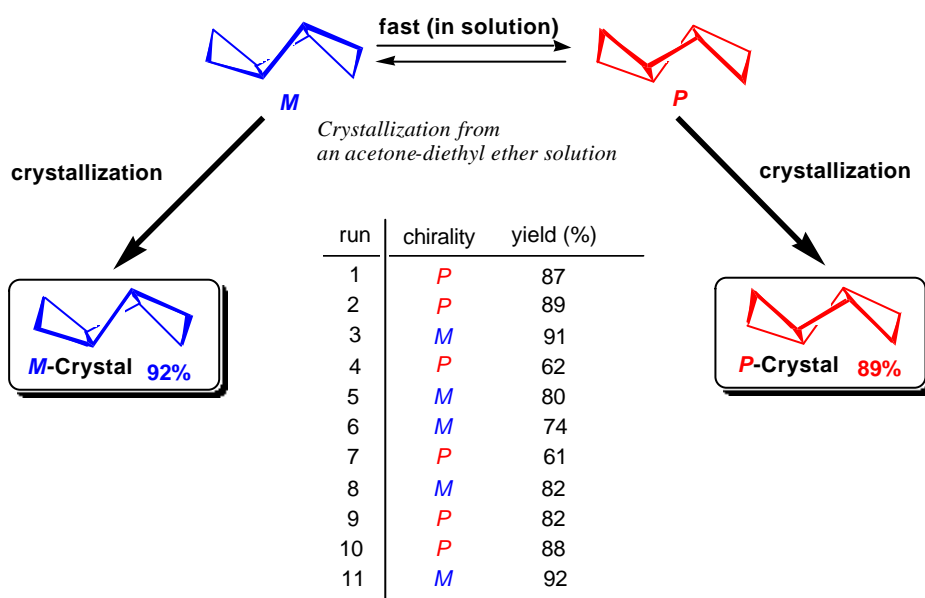
したがって、ラダーポリシランでは、このらせん様の分子構造のため、右ねじれ (P) と左ねじれ (M) と、鏡像関係にある配座異性体が存在する。下図は、X線結晶構造解析で得た、五環式分子の結晶構造を示す。



温度可変 ²⁹Si-NMR の測定結果から、(1) 溶液中においてもラダーポリシラン類はねじれた構造を取っている、(2) 両鏡像体間で比較的速く相互変換する、(3) 変換の速度は環数が増えるとともに減少することから、変換のエネルギー障壁は環数が増えると大きくなると推定される、などの知見を得た。なお、温度可変 ²⁹Si-NMR 測定から、三環系分子であるドデカイソプロピルトリシクロ[4.2.0.0^{2,5}]オクタシランにおいて、内部変換のエネルギー障壁は約 13 kcal/mol であると見積られる。他の環数の分子に関して、内部変換のエネルギー障壁は大きさを定量的に見積もることは今後の課題である。

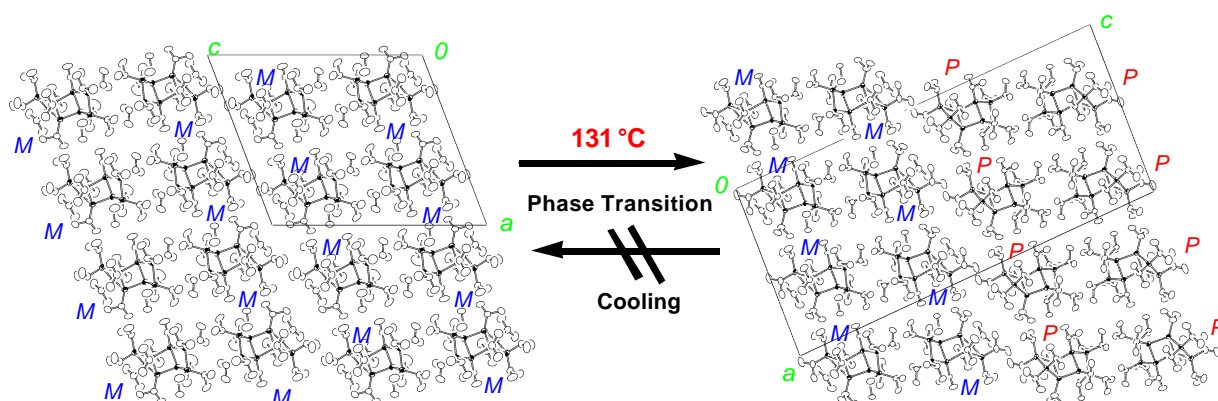
以上の知見に基づき、ラダーポリシランの自然分晶（不斉結晶化）を試みた。その結果、三環式ラダーポリシランにおいて、不斉結晶化が生起し、光学活性なポリシラン分子が、結晶として析出することを見出した。アセトンから結晶化させた得た結晶について、異常分散法による絶対構造決定を含めた結晶構造解析を行った。その結果、結晶の空間群は光学活性な C₂ を取っており、単位格子中には右ねじれの分子のみが含まれていた。これは有機ケイ素化合物において、不斉結晶化が見いだされた初めての例である。いくつかの結晶の絶対構造を決定したところ、ねじれが右（P）の結晶と、左（M）の結晶が同一容器内に晶出していることがわかった。

次に、結晶化条件を選び、優先晶出法による不斉転換を試みた。アセトン/ジエチルエーテル混合溶媒に三環式ラダーポリシランを溶解し、2週間以上かけて徐々に蒸発させ、ただ一つの単結晶を育成する実験を11回行った。その結果、Pの不斉結晶は6回、Mの不斉結晶は5回得られた。収率はそれぞれ最高91および89%であった。このことから、両不斉結晶は偶発的に生成すると考えられる。下図に、結果を示す。



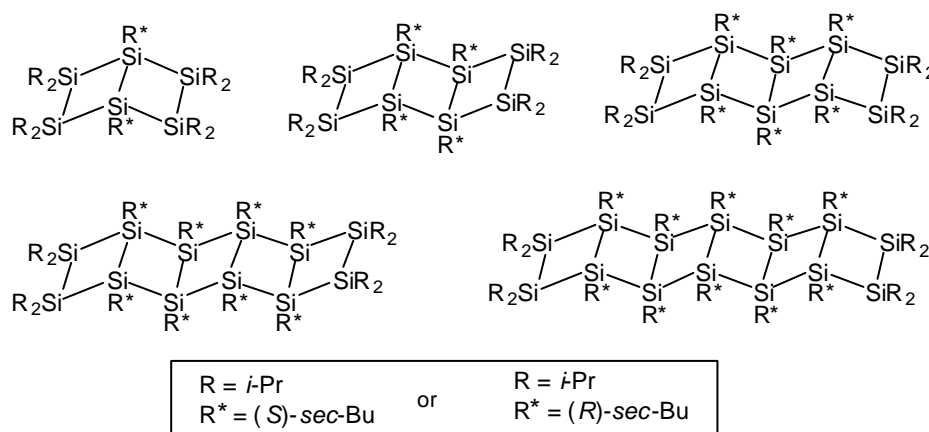
また、三環式ラダーポリシランの結晶化は植種が可能である。すなわち、PもしくはMの種結晶から同一の絶対構造の不斉結晶を90%以上の収率で誘導することができ、最適化条件下では最大長3センチ程度の無色透明な結晶を得ることができた。三環式ラダーポリシランラダーポリシランのPおよびMの不斉結晶のCDスペクトルを流動パラフィン懸濁中で測定すると、それぞれ正および負のコットン効果を示すスペクトルが得られ、互いに鏡像関係にあった。また、これらの吸収は紫外スペクトルにおける最低エネルギー遷移

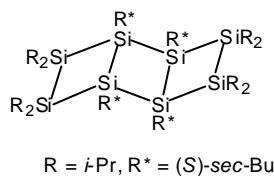
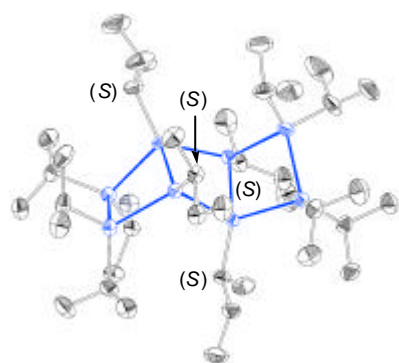
に対応していた。このことから、三環式ラダーポリシランのケイ素骨格は結晶中において完全に凍結しており、不斉の発色団として挙動することがわかった。なお、得られた不斉結晶は 131 において相転移を起こし、光学的に不活性な結晶相（空間群 $C2/c$ ）へ不可逆的に変化した（下図）。この相転移では、1分子あたりの占める体積が転移前と転移後ではほとんど変化しなかった。



2. キラル中心を有するアルキル基の導入によるラダーポリシランの不斉制御

不斉結晶化で得られたラダーポリシランは、結晶中のみ光学活性を示し、溶液中においては活性を完全に失う。これは、前述したように、溶液中において右らせんと左らせんの分子の間で、相互変換が生じラセミ化するためである。そこで、光学活性な置換基を導入による、ラダーポリシランのらせん方向の制御を試みた。末端をイソプロピル基で、橋頭位をキラル中心を持つアルキル基で置換したラダーオリゴシランとして、二環式から六環式までのラダーポリシランを得た。これらはいずれも紫外領域に強い吸収を持ち、四環式から六環式のものには可視領域に最長波長吸収極大を有する。





Right-handed Structure
 orthorhombic, $P2_12_12_1$
 $R1 (R_w) = 0.042 (0.112)$
 Flack's $x_f = 0.01(9)$

現在までに、三環式ラダーポリシランのみについてX線結晶構造が得られたが、このものは右らせんのケイ素骨格を有しており、光学活性な空間群をとって結晶化していた。また、円二色スペクトルにおいて、二環式、六環式では正の、三環式、四環式では負のコットン効果を示す吸収が出現した。円二色スペクトルにおけるモル楕円率は環数の増加に従って著しく増大し、六環式では最長波長吸収の楕円率が -110000 と極めて大きな値を取っていた。これらの結果から、光学活性なアルキル基をケイ素骨格上に導入することにより二次元ポリシランのらせん構造を制御できることがわかった。

3. ラダーポリシロキサン

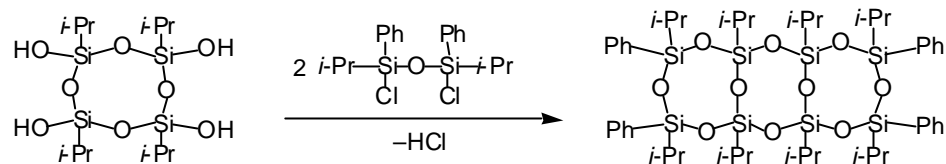
シロキサン骨格を基盤とする二重らせん構造の構築を目指して、ラダー型シロキサンの創製した。ラダー型ポリシロキサンについては、古くから知られている。すなわち、1960年に、Brownらはフェニルトリクロロシランを加水分解して得られる化合物をKOHで処理して生成したポリシロキサンの構造として、ラダー型を提唱した。それ以降、シロキサンの工業的な応用が広がるにつれて、種々の方法で合成されたシロキサンポリマーについて、ラダー構造を提案する発表が相次いだ。しかし、実際に構造決定されているラダー型シロキサンとしては、3環式までのものである。すでに、市販もされるようになったラダー型ポリマーが、真のラダー構造を有しているかどうかを判断するすべがなかった。

我々は、これまでの合成法を見直し、段階的にラダー骨格を構築する方法を考案し、真のラダーポリシランを合成した。

3-1. 3環式ラダーシロキサン

まず、先の環状シラノールから3環式のラダーシロキサンの合成を行った。これまでにラダーシロキサンに限らず環状シルセスキオキサンもすべて単一のクロロシランあるいはアルコキシシランの加水分解・脱水縮合により合成されている。ところが、この方法で

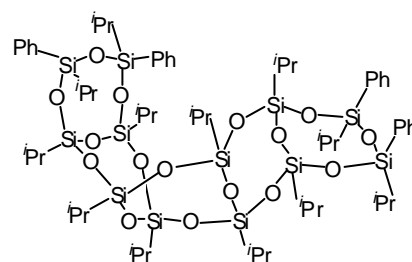
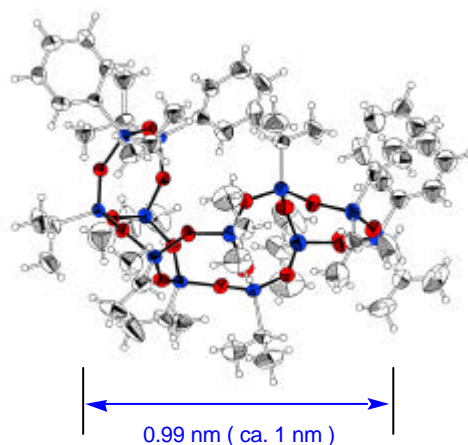
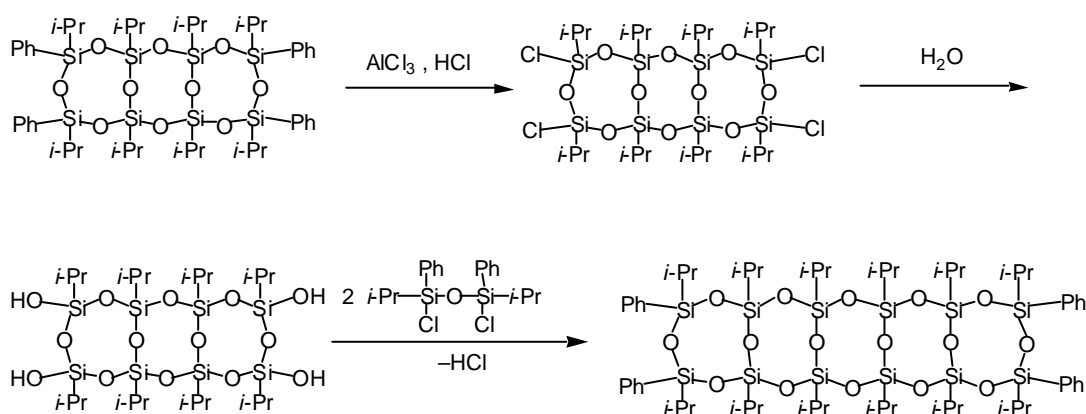
はかご状、はしご状、ランダム型など様々な構造のシルセスキオキサンが生成し、制御は実際上不可能である。われわれはシラノールが安定に得られることを利用し、クロロシロキサンとピリジン中反応することで、きわめてよい収率で選択的に3環式のラダーシロキサンのみを合成することができた。



3-2. 5環式ラダーシロキサンの合成

これまでに官能基を持つ多環式のラダーシロキサンは知られていなかったが、我々はすでに、置換基がイソプロピル基であればシロキサン骨格上のフェニル基は、塩素に置き換えることができることを見出していた。この方法を3環式のテトラフェニルラダーシロキサンに当てはめ、さらに条件検討によりほぼ定量的にテトラクロロ体を得ることができた。

テトラクロロラダーシロキサンは適度にかさ高いイソプロピル基を有しているため、蒸留や長期保存なども問題なく行える上に、官能基変換もまた容易である。この特性を利用すると、このものをラダーシラノールに定量的に誘導可能である。



ケイ素官能性誘導体であるラダーシラノールからは、これまでのステップを繰り返すことにより、骨格の環数を増やすことができる。ラダーシラノールの立体異性体混合物をジクロロジシロキサンで反応させ、初めての5環式のラダーシロキサンを合成することができた。なお、X線結晶構造解析が可能であった立体異性体は、最初の出発物である環状シラノールの立体配置 (all-trans) を反映してsyn型になっており、分子長は1.1 nmであった。また、シロキサン骨格が捻れていることは、二重らせん構造を有するキラルなラダーシロキサンの分子設計に対して有用な指針を与えるものである。

3.5 らせん超分子構造制御グループ

(担当：三治グループ(東京工業大学))

(1) 研究内容

ポリシランや炭素系主鎖骨格を巧みに組み合わせたらせん性超分子を創成し、超分子構造、特にらせん構造の精密制御に主眼をおいて研究を進めた。得られた知見は、ナノメートルサイズの光学材料(吸収や発光材料)やキラルセンサーなどへの応用が期待できる。

安定ならせん構造をとる光学活性なポリ(トリフェニルメチルメタクリル酸)(PTrMA)とポリシランとのブロック共重合体において、PTrMAのらせん構造が同一ブロック連鎖中のアキラルポリシランへらせん構造を誘起する現象を見出した。またシクロデキストリン(CyD)とオリゴシランの包接錯体において、CyD内部のキラル(光学活性)環境でオリゴシラン鎖が一方向のらせん構造を優先してとることを明らかにした。

(2) 研究成果及び今後期待される効果

ポリシランブロック共重合体におけるらせん誘起プログラム

これまで合成されてきた代表的な炭素系らせん高分子としては、ポリメタクリル酸トリフェニルメチル(PTrMA)、ポリクロラールやポリイソシアニドが知られ、これらはいずれも側鎖に嵩高い置換基をもち、溶液中でも安定ならせん構造をとる。また、側鎖あるいは末端にキラルな置換基を有するポリシランも、一方向巻きのらせんコンホメーションを形成する。そこで、光学活性有機高分子鎖とポリシラン鎖とのブロック共重合体において、ポリシラン鎖へのらせん誘起の可能性があると考えた。

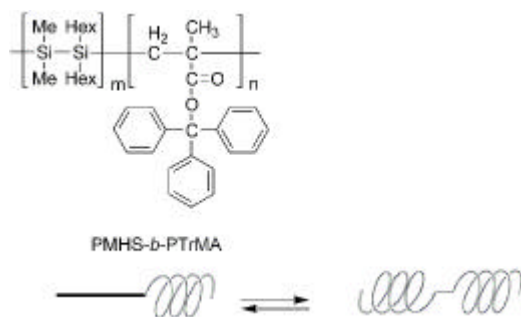


図 1 . PMHS-b-PTrMA におけるらせん誘起の模式図

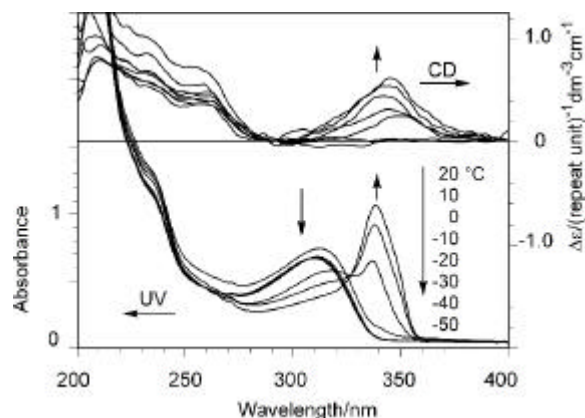


図 2 . PMHS-b-PTrMA の温度可変吸収およびCDスペクトル (THF) .

マスクしたジシレンのアニオン重合法を用いて、ポリシランと溶液中で安定な一方向らせん構造のポリ(トリフェニルメチルメタクリレート)(PTrMA)のブロック共重合体(PMHS-b-PTrMA)を合成した。

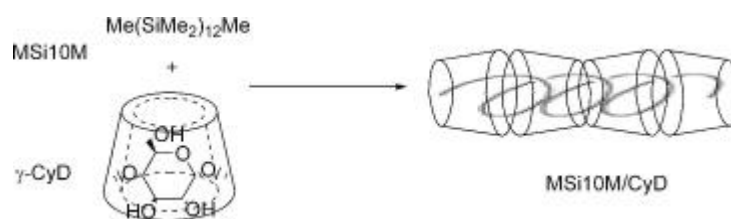
側鎖に長鎖のアルキル基を有するポリシランは、高温では主鎖がランダム - コイル型のコンホメーションをとるのに対し、低温になるとトランソノイド型 (Si-Si-Si-Si 二面角 160 - 170°) に転移することが知られ、このコンホメーション変化が吸収スペクトルの変化 (サーモクロミズム) として観測される。PMHS-b-PTrMA の温度可変 UV スペクトルにおいても、このサーモクロミズム現象は観測された (図 1)。また温度可変 CD スペクトル測定より、室温ではブロック共重合体の PTrMA のみが一方向巻きのらせん構造をとり、低温では PTrMA らせんがポリシラン鎖にらせん誘起を起こし、ポリシラン鎖に基づく正のコットン効果が現れた。このらせん誘起は温度変化に対し可逆的であり、また固体状態でも観測された。これらの現象は、“らせん構造がらせんを誘起する”ものとして理解される (図 1)。

さらに自己集合過程でのらせん高次構造の構築も可能と考えられ、新たなナノキラル

物質として期待できる。

オリゴシランとシクロデキストリンとの包接錯体の形成とその物性

シクロデキストリン(CyD)は様々な化合物や高分子と錯体を形成することが知られている。CyD 分子の外部は親水性であるが、その分子内部は環状構造に由来して疎水的およびキラルな環境を提供する。ごく最近、シクロデキストリンとの包接錯体化によって、オリゴシランのらせん誘起が起きることを見出した。



Scheme 1.

CyD としてはその空孔サイズの大きさから γ -CyD (8.5 Å) とし、またオリゴシランとしてペルメチルドデカシラン (Me(SiMe₂)₁₂Me, MSi10M) とした。

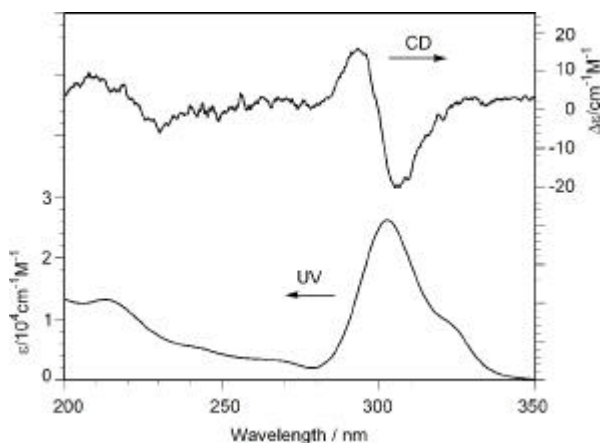


図3 . MSi10M/CyD の吸収およびCDスペクトル(水)

これらを水中で数日間、攪拌することで包接化合物 (MSi10M /CyD) を調製した(スキーム1)。構造は各種 NMR および粉末 X 線構造解析により同定した。なお ¹H NMR より MSi10M と γ -CyD の包接比は 1 : 4 であり、 γ -CyD 一分子につきオリゴシラン鎖のケイ素 3 個が内部に取り込まれた擬口タキサン型の構造をとっていることを確認した。またこの包接錯体は水に可溶であった。この錯体 (MSi10M/CyD) の水中での吸収および円二色性偏光 (CD)

スペクトルを測定した(図3)。吸収スペクトルにおいて包接化合物は 303 nm に吸収極大を示し、これは MSi10M が 3-メチルペンタン中、低温で示す極大波長と一致することから、包接錯体中でオリゴシラン MSi10M はトランソイド型のコンホメーションをとっていることが確認できる。CD スペクトルでは 300 nm 付近に分裂型のコットン効果が観測された。したがって CyD 分子の内部キラル(光学活性)環境でオリゴシランのコンホメーションが規制され、一方向のらせん構造を優先的にとり光学活性になるものと考えられる。これはシグマおよびパイ共役系分子を含め包接錯体化によるらせん誘起の初めての例となった。

光学不活性(非らせん)オリゴシランが、安全で安価で食品添加物として利用されているシクロデキストリン(環状オリゴ糖)と混合するのみで、らせんが一方向に誘起された光学活性オリゴシラン複合体を形成することを見いだした。複合体は水に可溶であるため環境にやさしく、光・電子機能を有するオリゴシラン薄膜を、水溶媒から所望の厚みに容易に形成可能となる技術として期待できる。

4 . 研究実施体制

研究代表者
藤木 道也

材料創製とマクロ物性・機能相関解明グループ
 奈良先端科学技術大学院大学 藤木道也 研究室
 東京工業大学 渡辺順次 研究室
 九州工業大学 古川昌司 研究室
 国際基督教大学 J.R.Koe 研究室
 ユーエスアイシステム 原勝平 技術開発部
 南カリフォルニア大学 C.E.McKenna 研究室

外部刺激応答性の光学活性高分子の創製、溶液・凝集体・液晶・薄膜の高次構造と光学活性特性制御を担当

分子特性とメソ構造解明グループ
 立命館大学 寺本明夫 研究室
 大阪大学 佐藤尚弘 研究室

希薄・濃厚溶液、凝集体、液晶状態のらせん高分子の構造、物性を担当

超薄膜化と極微構造・物性・機能相関解明グループ
 熊本大学 国武雅司 研究室

高分子の配向・配列制御、高品質超薄膜結晶作製を担当

分子・結晶構造と物性・機能相関解明グループ
 群馬大学 松本英之 研究室

らせん性ポリシラン・ポリシロキサンの創製と光学的特性制御を担当

らせん超分子構造制御グループ
 東京工業大学資源化学研究所 三治敬信 研究室

ポリシランや炭素系主鎖骨格を組み合わせたらせん超分子の創製と構造の精密制御を担当

(2)メンバー表

1. 研究グループ名：材料創製とマクロ物性・機能相関説明グループ（リーダー：藤木道也）

氏名	所属	役職	担当する検討項目	参加時期
藤木 道也	奈良先端大 (元 NTT・物性科学基礎研究所)	教授	らせん高分子材料の創製と構造・物性・機能相関	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
川添 直輝	奈良先端大	教務職員	不斉生分解	平成 14 年 04 月 平成 14 年 09 月
内藤 昌信	奈良先端大	助手	不斉認識 S P R , Q C M	平成 14 年 07 月 平成 15 年 11 月
郭 起燮	奈良先端大	助手	光学活性ポリシラン、光学活性パイ系高分子創成	平成 14 年 10 月 平成 15 年 11 月
宮本 義孝	奈良先端大	D3	不斉生分解、液晶性ポリシラン合成の研究	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
金 善永	奈良先端大	D3	フッ化アルキルらせん合成の研究	平成 15 年 07 月 平成 15 年 11 月
大平 昭博	奈良先端大	JSPS 博士研究員	アルキルらせんポリシランの設計・合成と A F M による超構造観察・薄膜における光学活性増幅法	平成 15 年 04 月 平成 15 年 11 月
古田 大輔	奈良先端大	M2	不斉生分解、液晶性ポリシラン合成の研究	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
永野 文子	奈良先端大	研究補助員	研究チーム事務	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
田中 亜紀	奈良先端大	M2	キラル触媒を用いたポリオレフィン、パイ系高分子創成	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
川崎 哲治	奈良先端大	M2	キラル触媒を用いたポリオレフィン、パイ系高分子創成	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
藤田 和哉	奈良先端大	M2	キラル触媒を用いたポリオレフィン、パイ系高分子創成	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
山田 純司	奈良先端大	M2	光学活性ポリシラン、光学活性パイ系高分子創成	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
萩原 隆裕	奈良先端大	M2	光学活性ポリシラン、光学活性パイ系高分子創成	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
堀田 直佑	奈良先端大	M2	光学活性ポリシラン、光学活性パイ系高分子創成	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
石川 正明	奈良先端大	M2	不斉認識	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
佐伯 奈保	奈良先端大	M2	不斉認識	平成 14 年 05 月 平成 15 年 11 月
大越 研人	奈良先端大 (元東京工業大学)	CREST 研究員	液晶性ポリシランの研究	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
Anubhav Saxena	奈良先端大	CREST 研究員	らせん高分子材料の創成と光物性測定解析	平成 14 年 10 月 平成 15 年 11 月
Guang Quin Guo	奈良先端大	CREST 研究員	らせん高分子材料の創成と光物性測定解析	平成 14 年 10 月 平成 15 年 11 月
Yong Gang Yang	奈良先端大	CREST 研究員	らせん高分子材料の創成と光物性測定解析	平成 14 年 10 月 平成 15 年 11 月

渡辺 順次	東京工業大学	教授	生体高分子・液晶高分子の構造・物性	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
川内 進	東京工業大学	助手	らせんポリシランの光励起電子構造の理論的解明	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
西川 丞	東京工業大学	D3	ポリシランのコンホメーション解析 CD スペクトル予測プログラムの開発	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
佐野 奈緒子	東京工業大学	M2	液晶性ポリシランの研究	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
須崎 吾郎	東京工業大学	M1	液晶性ポリシランの研究	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
坂尻 浩一	東京工業大学	D1	らせん高分子の創製と溶液・固体の光電物性と機能の相関解明	平成 10 年 04 月 平成 13 年 03 月
吉岡 健介	東京工業大学	M2	"	平成 10 年 04 月 平成 12 年 03 月
武藤 國明	東京工業大学	M1	"	平成 10 年 04 月 平成 12 年 03 月
亀江 宏幸	東京工業大学	B4	"	平成 10 年 04 月 平成 13 年 03 月
森 和英	高千穂商科大学	研究協力者 (非常勤講師)	らせんポリシラン類の紫外・可視吸収スペクトル予測プログラムの開発及び計算	平成 12 年 04 月 平成 15 年 03 月
田村 裕介	日本 S G I (株)	研究協力者 (技師)	ポリシランのコンホメーション解析 ならびにソフト開発支援	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
古川 昌司	九州工業大学	助教授 教授	らせん協調高分子凝集構造の解析	平成 10 年 12 月 平成 15 年 11 月
小川 辰夫	九州工業大学	M2	有機ポリシランの分子構造とパッキングに関する研究	平成 10 年 12 月 平成 12 年 03 月
齋藤 洋	九州工業大学	M2	コンピュータグラフィックスを用いたシリコン主鎖高分子の構造解析	平成 10 年 12 月 平成 12 年 03 月
古賀 勝	九州工業大学	M2	制御された立体配座を持つオリゴシランの分子構造に関する研究	平成 10 年 12 月 平成 12 年 03 月
田中 勇士	九州工業大学	B4	大きな側鎖を持つ有機ポリシランの分子構造に関する研究	平成 10 年 12 月 平成 11 年 03 月
南野 隆二	九州工業大学	M2	有機ポリシランの光物性に関する研究	平成 11 年 04 月 平成 14 年 03 月
橋本 洋介	九州工業大学	M2	有機二重膜の光学的及び電気的特性に関する研究	平成 11 年 04 月 平成 14 年 03 月
井手 智則	九州工業大学	B4	フェニル基を側鎖に持つ有機ポリシランの分子構造に関する研究	平成 12 年 04 月 平成 13 年 03 月
吉澤 瑞樹	九州工業大学	M2	有機ポリシランの構造解析に用いるコンピュータ・プログラムに関する研究	平成 13 年 4 月 平成 15 年 11 月
孫 勇	九州工業大学	助手	ポリジメチルシラン真空蒸着膜の物性に関する研究	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
大多 英隆	九州工業大学	M1	有機ポリシランの構造解析と配向制御に関する研究	平成 14 年 04 月 平成 15 年 11 月
安田 敬	九州工業大学	助手	ポリジメチルシラン真空蒸着膜の物性に関する研究	平成 15 年 04 月 平成 15 年 11 月

高本 智基	九州工業大学	B4	ポリジメチルシラン真空蒸着膜の配向制御に関する研究	平成 15 年 4 月 平成 15 年 11 月
石井 浩司	九州工業大学	B4	有機ポリシランの構造解析に関する研究	平成 15 年 04 月 平成 15 年 11 月
ジュリアン・ロバート・コウ	国際基督教大学 (元 NTT・物性科学基礎研究所/研究員)	助教授	ポリシラン高次構造制御	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
本永 雅郎	国際基督教大学	CREST 技術員	らせん高分子材料の光物性測定と解析	平成 11 年 05 月 平成 15 年 11 月
嶋村 有紀子	国際基督教大学(元 NTT・物性科学基礎研究所)	CREST 研究補助員	研究チーム事務	平成 11 年 01 月 平成 14 年 05 月
Wenqing Peng	国際基督教大学	JSPS ポスドク	ポリシラン高次構造制御	平成 14 年 04 月 平成 15 年 11 月
藤林晴子	国際基督教大学	M2	ポリシラン高次構造制御	平成 14 年 04 月 平成 15 年 11 月
Yanai Shun	国際基督教大学	B4	ポリシラン高次構造制御	平成 14 年 04 月 平成 15 年 11 月
Charles E. McKenna	南カリフォルニア大学	教授	分子識別ポリカルバゾールの研究	平成 14 年 07 月 平成 15 年 11 月
Z. B. Zhang	南カリフォルニア大学	助手	分子識別ポリカルバゾールの研究	平成 14 年 07 月 平成 15 年 03 月
J. J. Pang	南カリフォルニア大学	M2	分子識別ポリカルバゾールの研究	平成 14 年 07 月 平成 15 年 09 月
原 勝平	USI システム	技術開発部 部長	高速高感度オフセット差動型 QCM 装置の装置構成・評価	平成 14 年 07 月 平成 15 年 11 月
坂本 政悟	USI システム	技術開発部 課長	高速高感度オフセット差動型 QCM 装置の設計および開発	平成 14 年 08 月 平成 15 年 11 月
岩崎 守	USI システム	技術開発部 社員	差動型 QCM 装置のテストおよびソフトの開発	平成 14 年 12 月 平成 15 年 11 月
森田 雅夫	NTT・物性科学基礎研究所	主幹研究員	らせん高分子の創製と溶液・固体の光電物性と機能の相関解明	平成 10 年 04 月 平成 11 年 03 月
中島 寛	NTT・物性科学基礎研究所	社員	"	平成 10 年 04 月 平成 14 年 04 月
瀧川 浩美	NTT・AT	主任	"	平成 10 年 04 月 平成 13 年 03 月
唐 鴻志	NTT 科学技術振興事業団	NTT ポスドク CREST 研究員	らせん高分子材料の創製と分子認識機能発現	平成 12 年 05 月 平成 14 年 04 月
張 中標	NTT 科学技術振興事業団	CREST 研究員	らせん高分子の創製と溶液・固体の光電物性と機能の相関解明	平成 12 年 05 月 平成 13 年 07 月
太田 道広	九州工業大学	D3	オリゴマー分子構造構造解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
山崎 裕一	九州工業大学	M2	オリゴマー分子構造構造解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
徳田 悟	九州工業大学	B4	有機ポリシラン構造構造解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
ジャウワット・ピン	九州工業大学	B4	有機ポリシラン構造構造解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月

藤原 聡	国際基督教大学	B4	ポリシラン凝集構造制御	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
勝田 洋子	九州工業大学	研究補助員	研究チーム事務	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
久保田 絵 美	九州工業大学	B4	オリゴマー分子構造構造解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
酒谷 智之	九州工業大学	B4	オリゴマー分子構造構造解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
高橋 玲知	九州工業大学	B4	オリゴマー分子構造構造解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月

2. 研究グループ名：分子特性とメゾ構造解明グループ（リーダー：寺本明夫）

氏名	所属	役職	担当する検討項目	参加時期
寺本 明夫	立命館大学理工学部	客員教授	分子特性解明，ペプチド創製	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
中村 尚武	立命館大学理工学部	教授	S O R 光- X 線構造解析液晶構造とス イッチング	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
岩元 良美	立命館大学理工学部	研究補助員	溶液光物性の研究	平成 11 年 04 月 平成 13 年 06 月
吉場 一真	立命館大学理工学部	D3	溶液光物性の研究	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
石野 哲郎	立命館大学理工学部	M1, M2	溶液光物性の研究	平成 12 年 04 月 平成 14 年 03 月
松嶋 茂	立命館大学理工学部	M1	溶液光物性の研究	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
浜亮太	立命館大学理工学部	B4	溶液光物性の研究	平成 14 年 04 月 平成 15 年 3 月
佐藤 尚弘	大阪大学大学院理学 研究科	教授	メゾ構造解明	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
寺尾 憲	大阪大学	CREST 研究 員	分子物性の研究	平成 11 年 04 月 平成 13 年 06 月
陳 偉粮	大阪大学	D3	ゲルおよび液晶状態の研究	平成 10 年 10 月 平成 11 年 05 月
寺川 育世	大阪大学	M2	溶液光物性の研究	平成 10 年 10 月 平成 11 年 03 月
夏目 朋子	大阪大学	M2	ゲルおよび液晶状態の研究	平成 12 年 04 月 平成 13 年 03 月
蘆田 裕一	大阪大学	M1, M2	ゲルおよび液晶状態の研究	平成 12 年 04 月 平成 14 年 03 月
呉 礼斌	大阪大学	D1	ポリフルオレン誘導体研究	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
中江 圭介	大阪大学	M2	液晶・会合体解析	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
中村 洋	大阪大学	助手	液晶解析	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
松田 靖弘	大阪大学	M2	らせん構造の安定性評価、会合体解析	平成 14 年 04 月 平成 15 年 11 月
林 義人	東海大学	D3	溶液光物性の研究	平成 11 年 04 月 平成 12 年 03 月

森野 一英	名古屋大学	D1	高分子メモリ状態の研究	平成 12 年 04 月 平成 14 年 03 月
-------	-------	----	-------------	------------------------------

3. 研究グループ名：超薄膜作製とミクロ構造・物性・機能相関解明グループ
(リーダー：国武 雅司)

氏名	所属	役職	担当する検討項目	参加時期
国武 雅司	熊本大学工学部	助教授	研究一般	平成 10 年 10 月 平成 15 年 11 月
坂田 眞砂代	熊本大学工学部	助手	研究一般	平成 11 年 04 月 平成 15 年 11 月
富永 昌人	熊大医療技術短期大学部	助手	ポリチオフェンの分光電気化学	平成 10 年 04 月 平成 13 年 03 月
上村 忍	熊本大学工学部	博士学生	フラーレンの配向制御と STM 観察	平成 10 年 04 月 平成 13 年 03 月
大平 昭博	熊本大学工学部	博士学生	ポリシラン薄膜の SPM 観察	平成 10 年 04 月 平成 15 年 11 月
石崎 高広	熊本大学工学部	卒業生	ポリシランの二次元配列制御	平成 10 年 04 月 平成 12 年 03 月
兒玉 大輔	熊本大学工学部	卒業生	交互反応法によるらせんポリマー超薄膜の構築	平成 10 年 04 月 平成 12 年 03 月
酒井 武光	熊本大学工学部	卒業生	二次元光学不斉表面の構築	平成 10 年 04 月 平成 11 年 03 月
田下 英治	熊本大学工学部	卒業生	ポリシランの気液界面挙動	平成 10 年 04 月 平成 11 年 03 月
石川 雄大	熊本大学工学部	卒業生	ポリアミノ酸の吸着配向制御	平成 11 年 04 月 平成 14 年 03 月
吉武 慎也	熊本大学工学部	卒業生	キラル中間相マイクロエマルジョン反応場の構築	平成 12 年 04 月 平成 15 年 03 月
稲田 洋平	熊本大学工学部	M2	ポリチオフェンの分光電気化学	平成 12 年 04 月 平成 15 年 03 月
江渡 進	熊本大学工学部	M2	シゾフィランの AFM 観察	平成 14 年 04 月 平成 14 年 11 月
千葉 さゆり	熊本大学工学部	M1	らせんポリマーを利用した分子網目構造	平成 12 年 04 月 平成 14 年 03 月
坂井清志	熊本大学工学部	D2	ポリペプチド	平成 14 年 10 月 平成 14 年 03 月
稲田 洋平	熊本大学工学部	M2	ポリチオフェン	平成 12 年 04 月 平成 14 年 03 月
高山 理	熊本大学工学部	M2	キラル中間相マイクロエマルジョン反応場の構築	平成 14 年 04 月 平成 14 年 03 月
安部 賢	熊本大学工学部	M1	らせんポリマーを利用した分子網目構造	平成 14 年 04 月 平成 14 年 03 月
江渡 進	熊本大学工学部	M1	シゾフィラン	平成 14 年 04 月 平成 14 年 03 月
斎藤 友紀	熊本大学工学部	M1	ポリシラン	平成 14 年 07 月 平成 15 年 03 月
今瀬 達也	熊本大学工学部 SVBL	VBL ポスドク	長鎖アルキルポリペプチドの AFM 観察	平成 13 年 10 月 平成 14 年 05 月

4. 研究グループ名：分子・結晶構造と物性・機能相関解明グループ（リーダー：松本 英之）

氏名	所属	役職	担当する検討項目	参加時期
松本 英之	群馬大学工学部	教授	らせん構造ポリシラン及びポリシロキサンの創製と構造・物性・機能	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
久新 莊一郎	群馬大学工学部	助教授	らせん構造ポリシランの創製と構造・物性・機能	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
海野 雅史	群馬大学工学部	助教授	らせん構造を有するポリシランの創製と構造・物性・機能	平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
田中 陵二	群馬大学工学部	CREST 研究員	らせん構造を有するポリシロキサンの創製と構造・物性・機能	平成 13 年 04 月 平成 15 年 09 月
目黒 聡	群馬大学工学部	D3	ポリシランの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 09 月
根岸 敬介	群馬大学工学部	D2	ポリシロキサンの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 09 月
田中俊之	群馬大学工学部	学生	ポリシロキサンの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 09 月
高橋雅貴	群馬大学工学部	学生	ポリシロキサンの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 09 月
川口恭章	群馬大学工学部	学生	ポリシランの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 14 年 03 月
石井 大祐	群馬大学工学部	D2	ポリシロキサンの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 14 年 03 月
小和瀬 進	群馬大学工学部	M2	ポリシロキサンの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
武政 典克	群馬大学工学部	M2	ポリシロキサンの合成と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
田中 俊彦	群馬大学工学部	M2	ポリシロキサン創製と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
堀濱 康一	群馬大学工学部	M2	ポリシラン創製と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
松本 朋恵	群馬大学工学部	M1	ポリシロキサン創製と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
川合 宏子	群馬大学工学部	M1	ポリシラン創製と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
岸本由紀子	群馬大学工学部	M1	ポリシロキサン創製と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
山下 尚人	群馬大学工学部	M1	ポリシロキサン創製と性質	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月

5. 研究グループ名：らせん超分子構造制御グループ（リーダー：三治敬信）

氏名	所属	役職	担当する検討項目	参加時期
三治 敬信	東京工業大学資源化学研究所（元東京理科大学）	助手		平成 13 年 04 月 平成 15 年 11 月
宋 永尚	東京工業大学資源化学研究所	JSPS ポスドク	立体規則性ポリシラン	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月

小内 諭	東京理科大学理工学部	M2	立体規則性ポリシラン	平成 13 年 04 月 平成 14 年 03 月
高瀬 勝行	東京理科大学理工学部	M2	立体規則性ポリシラン	平成 13 年 04 月 平成 14 年 03 月
藤山 英之	東京理科大学理工学部	M2	立体規則性ポリシラン	平成 13 年 04 月 平成 14 年 03 月
小川 裕也	東京理科大学理工学部	M2	立体規則性ポリシラン	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
吉原 明彦	東京理科大学理工学部	M2	立体規則性ポリシラン	平成 13 年 04 月 平成 15 年 03 月
和田 聡	東京理科大学理工学部	M2	立体規則性ポリシラン	平成 13 年 04 月 平成 14 年 08 月
飯沼 良介	東京工業大学資源化学研究所	M2	立体規則性ポリシラン	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
飯野 陽一	東京工業大学資源化学研究所	M2	立体規則性ポリシラン	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
貝塚 朋芳	東京工業大学資源化学研究所	M2	超分子構造ポリシラン	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
桑原 美帆	東京工業大学資源化学研究所	M2	超分子構造ポリシラン	平成 14 年 04 月 平成 15 年 03 月
三次 博之	東京工業大学資源化学研究所	M2	立体構造ポリシラン	平成 14 年 04 月 平成 15 年 11 月

5 . 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成10年 10月27日	研究チーム打ち合わせ(1回)	東京・上野	8	PJ発足にあたっての諸注意点、チームの役割分担、研究成果の取扱いについて
平成11年 10月09日	研究チーム打ち合わせ(2回)	厚木	8	周知連絡事項、らせん反転ポリシランに関する合成、物性、構造解析予備結果の報告
平成12年 05月31日	研究チーム打ち合わせ(3回)	名古屋	8	周知連絡事項、らせんポリシランに関する合成、物性、構造解析結果の報告、今後の研究方針決定,熊本大学地域共同研究センター見学,中間評価会に向けての取り組み
平成12年 11月04日	研究チーム打ち合わせ(4回)	熊本	10	周知連絡事項、らせんポリシランに関する合成、物性、構造解析結果の報告、今後の研究方針決定
平成13年 05月26日	研究チーム打ち合わせ(5回)	大阪	14	周知連絡事項、らせんポリシランに関する合成、物性、構造解析結果の報告、今後の研究方針決定
平成14年 11月20日	研究チーム打ち合わせ(6回)	東京・台場	12	周知連絡事項、らせんポリシランに関する合成、物性、構造解析結果の報告、最終評価会に向けての取組み

(2) 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Sergey S Bukalov (ロシア、ロシア科学アカデミー、物理化学研究所長)	ポリシランのラマン散乱に関する最新研究の紹介	NTT物性基礎科学研究所	平成11年10月3日—10月6日

6. 主な研究成果物、発表等

(1) 論文発表 (国内 32件、海外 134件)

1. 藤木道也

"剛直棒状有機ポリシランの合成と特異な光物性",
信学技報 OME 98-11, pp 51-56 (1998).

2. 藤木道也

"ヘリックス-コイル転移を示すポリシランの合成と特性",
信学技報 ED98-234、OME 98-133, pp. 15-20 (1998).

3. S. Furukawa,

"Structure and orientation control of organopolysilanes and their applications for electronic devices",
Thin Solid Films, 331, pp.222-228 (1998).

4. S.Furukawa and F. Shoji,

"Effects of plasma irradiation on polysilane thin film",
Nuclear Instrument and Method in Physics Reserach B, 135, pp.270-274 (1998).

5. Julian R. Koe and Michiya Fujiki

"Polysilanes: A New Twist", The Second Sanken International Symposium,
Proceeding, IL-7 proceeding, pp.77-82 (Osaka Univ., Osaka, 1999. Jan.).

6. Seiji Toyoda and Michiya Fujiki

Experimental Evidence for the Helical Conformation of Poly(methylphenylsilylene) in Solution
Chem. Lett., 699-700 (1999).

10. Hiroshi Nakashima, Michiya Fujiki, and Julian R. Koe

Helical Poly(alkyl-alkoxyphenylsilane)s Bearing Enantiopure Chiral Groups
Macromolecules, Vol. 32, pp 7707-7709 (1999).

11. Julian R. Koe, Michiya Fujiki, and Hiroshi Nakashima

First Optically Active Diarylpolysilanes: Facile Helical Screw Sense Control with Only

(S)-Enantiopure Side chains

J. Am. Chem. Soc. Vol. 121, pp 9734-9735 (1999).

12. 國武 雅司, 大平 昭博, 上村 忍, 坂田 眞砂代, 平山 忠一
吸着を利用した有機分子の二次元自己組織化
高分子論文集, Vol. 56(10), pp. 609-616 (1999).
13. S. Furukawa and T. Nomura,
Fabrication of oriented silicon-based polymer thin film and its application to
surface
acoustic wave sensor,
Ferroelectrics, 224, pp.679-686 (1999).
14. S. Uemura, A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C.
Hirayama
In situ STM visualization of fullerene epitaxial adlayers on Au(111) surfaces
prepared by
the transfer of Langmuir Films
Chem. Lett., pp. 279-280 (1999): ; Correction, pp. 536 (1999).
15. A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C. Hirayama
Self-organization of β -cyclodextrin on Au(111) surfaces induced by potential
controlled adsorption
J. Electroanal. Chem., Vol.472/2, pp. 163-167 (1999).
16. M. Fujiki, H. Nakashima, J. R. Koe and H. Takigawa,
UV-visible, circular dichroism, and fluorescence spectra of polythiophenes with
(S)-2-methyloctyl side chains,
Polymer Preprints (A. C. S., Div. Polym. Chem.) 1999, 40(1), 523-524.
17. Seiji Toyoda, Michiya Fujiki, Chien-Hua Yuan, and Robert West
Ionochromism and Increase in Fluorescence Quantum Yield of an Ether-
Substituted Polysilylene upon Adding Lithium Ions in Solution
Macromolecules, Vol. 33, pp.1503-1504 (2000).
18. Michiya Fujiki
Helix magic Thermo-driven chiroptical switching and screw-sense inversion of
flexible
rod helical polysilylenes
J. Am. Chem. Soc. Vol. 122, pp 3336-3343 (2000).
19. Julian R. Koe, Michiya Fujiki, Masao Motonaga, and Hiroshi Nakashima
Temperature-dependent Helix-helix Transition of Optically Active
poly(diarylsilylene)
Chem. Commun. Vol. 2000, pp 389-390 (2000).

20. 中島寛、藤木道也、本永雅郎、ジュリアン R. コウ、
ポリ(アルキル-アルコキシフェニルシラン)分子分散、凝集体における円二色誘起、
スイッチ、メモリ特性
信学技報 (Technical Rep. of IEICE) OME2000-12, pp. 67-72 (2000).
21. 藤木道也、
光学活性ジアルキルポリシランの創製と構造・物性・機能の相関
有機合成化学協会誌, Vol.58(12), pp. 1178-1188 (2000).
22. 藤木道也、中島 寛
情報技術(I T)を支える超多重スイッチ・超高密度記録デバイス材料の実現に
向けて
電気通信, Vo1. 63, no. 642, pp 14-19 (2000)
23. M. Fujiki and J. R. Koe
Optically Active Silicon-containing Polymers, in "Silicon-Containing Polymers:
The Science and Technology of Their Synthesis and Applications"
(R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, Eds.)
Kluwer (Dordrecht, NL) 2000, Chapt 24, pp. 643-666.
24. S.Furukawa,
Molecular structure and packing of organopolysilane,
J.Organomet. Chem., 611, pp.36-39 (2000).
25. T. Kanai, H. Ishibashi, Y. Hayashi, T. Ogawa, S.Furukawa, R.West, T.Dohmaru and
K.Oka,
A new cooling-rate dependent thermochromism of poly(dioctylsilane),
Chem. Lett., pp.650-651 (2000).
26. M. Kunitake, A. Ohira, M. Sakata and C. Hirayama
Visualization of 2D-supramolecular structures prepared by adsorption-induced
self-organization
Abstracts of XI international symposium on supramolecular chemistry, pp 549-552
(2000).
27. T. Sakai, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake,
Adsorption-induced self-organization of calixarenes
Abstracts of XI international symposium on supramolecular chemistry, pp 553-555
(2000).
28. Y. Ishikawa, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama, M. Kunitake
Supramolecular structures of trimesic acid on Au(111) surfaces
Abstracts of XI international symposium on supramolecular chemistry, pp 556-557
(2000).
29. 國武 雅司

吸着自己組織化 -吸着を利用した有機分子の二次元配列制御-
油化学, Vol. 49(10), pp. 1225-1232 (2000).

30. 國武 雅司, 田下 英治, 大平 昭博, 上村 忍, 坂田 眞砂代, 平山 忠一
ウエットプロセスを用いて作製された高配向吸着分子膜
電位による吸着の熱力学的・速度論的制御
表面, Vol.38(10), pp. 474-481 (2000).
31. H. Nakashima, M. Fujiki, M. Motonaga and J. R. Koe,
Inst. Electron. Inform. Comm. Eng. Tech. Rep. 2000, 4, 67.
32. J. R. Koe, M. Fujiki, H. Nakashima and M. Motonaga,
Helical Diarylpolysilanes: Effects of Higher Order Structure on Optical
Activity,
Polym. Prepr. 2000, 41(1), 906-907.
33. J. R. Koe, Michiya Fujiki, Masao Motonaga and Hiroshi Nakashima,
Temperature-dependent Helix-helix Transition of Optically Active
Diarylpolysilane,
Chem. Commun. 2000, 389-390.
34. A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C. Hirayama
Formation of the "tube" structure of β -cyclodextrin on Au(111) surfaces induced
by
potential controlled adsorption
Colloid and Surfaces, A:Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 169, pp. 27-33 (2000).
35. Julian R. Koe, Masao Motonaga, Michiya Fujiki, and Robert West
Synthesis and spectroscopic Characterization of Heteroatom Polysilanes:
Poly(dialkoxysilylene)s and Evidence for Silicon - Oxygen n Mixing Interaction
Macromolecules, Vol. 34, pp. 706-712 (2001).
36. Julian R. Koe, Michiya Fujiki, Masao Motonaga, and Hiroshi Nakashima
Cooperative Helical Order in Optically Active Poly(diarylsilylene)s
Macromolecules, Vol. 34, pp. 1082-1089 (2001).
37. Seiji Toyoda and Michiya Fujiki
Cooperative preferential helical ordering in poly(alkylarylsilylene) copolymers
Macromolecules, Vol. 34, pp.640-644 (2001).
38. Seiji Toyoda and Michiya Fujiki
Origin of Broad Visible Photoluminescence from Poly(alkylarylsilylene)
Derivatives
Macromolecules, Vol. 34, pp. 2630-2634 (2001).
39. Hiroshi Nakashima, Michiya Fujiki, Julian R. Koe, and Masao Motonaga

Solvent and Temperature Effects on the Chiral Aggregation of Poly(alkylarylsilane)s Bearing Remote Chiral Groups
J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, pp. 1963-1969 (2001).

40. Hongzhi Tang, Michiya Fujiki, Masao Motonaga, and Keiichi Torimitsu
Circular Dichroism and Circular Polarized Photoluminescence of Helical Polyfluorenes
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Polym. Sci. Div.) , Vol. 42 (1), 440-441 (2001).
41. Ken Terao, Yoshimi Terao, Akio Teramoto, Naotake Nakamura, Ikuyo Terakawa, Takahiro Sato,
and Michiya Fujiki
Stiffness of Polysilylenes Depending Remarkably on a Subtle Difference in Chiral Side Chain Structure; Poly{n-hexyl-((S)-2-methylbutyl)silylene} and Poly[n-hexyl-((S)-3-methylpentyl)silylene]
Macromolecules, Vol. 34, pp. 2682-2685 (2001).
42. 古川昌司、古賀勝、南野隆二、藤木道也
"対称及び非対称側鎖を持つ有機ポリシランの分子構造とパッキング",
信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 1-6 (2001).
43. 寺尾憲、寺尾良美、寺本明夫、中村尚武、寺川育世、夏目朋子、佐藤尚弘、藤木道也,
"光学活性ポリシランの溶液中でのらせん構造",
信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 7-12 (2001).
44. 豊田誠治、藤木道也
"ポリシランの主鎖欠陥構造と紫外・可視発光相関",
信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 19-24 (2001).
45. 藤木道也、亀江宏幸、渡辺順次
"ポリシランコレステリック液晶による波長可変円偏光フィルター特性",
信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 25-30 (2001).
46. Hiroshi Nakashima, Julian R. Koe, Kei-ichi Torimitsu, and Michiya Fujiki
Transfer and Amplification of Chiral Molecular Information to Polysilylene Aggregates
J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, pp 4847-4848 (2001).
47. Michiya Fujiki
Experimental Tests of Parity Violation at Helical Polysilylene Level
Macromol. Rapid. Commun. Vol. 22, 669-674 (2001).
48. Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Hiroshi Nakashima, Masao Motonaga, Ken Terao, and Akio Teramoto
Computing Handedness: Quantized and Superposed Switch and Dynamic Memory of Helical Polysilylene

- J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, pp 6253-6261 (2001).
49. Junji Watanabe, Hiroyuki Kamee, and Michiya Fujiki
"First Observation of Thermotropic Cholesteric Liquid Crystal in Helical Polysilane"
Polymer J., Vol. 33, pp 495-497 (2001).
50. Ken Terao, Yoshimi Terao, Akio Teramoto, Naotake Nakamura, Michiya Fujiki, and Takahiro Sato
Temperature and Solvent Dependence of Stiffness of Poly{n-hexyl-[(S)-3-methylpentylsilylene]}
Macromolecules, Vol. 34, pp 4519-4525 (2001).
51. Zhong-Biao Zhang and Michiya Fujiki,
Synthesis and Molecular Weight Dependent Optical Properties of Mono-alkoxy Substituted Polythiophenes
Polymer J., Vol. 33, pp 597-601 (2001).
52. Ken Terao, Yoshimi-Iwamoto Terao, Akio Teramoto, Naotake Nakamura Michiya Fujiki and Takahiro Sato
Conformational Transition in Poly{n-hexyl[(S)-3-methylpentylsilylene]} in Dilute Solution: Temperature and Molecular-weight Dependence Detected by Circular Dichroism
Macromolecules, Vol. 34, pp 6519-6525 (2001).
53. Hiroshi Nakashima and Michiya Fujiki
Precise Control of Optical Properties and Global Conformations by Marked Substituent Effects in Poly(alkyl(alkoxyphenyl)silane) Homo- and Copolymers
Macromolecules, Vol. 34, 7558-7564 (2001).
54. Tomoko Natsume, Lin Wu, Takahiro Sato, Ken Terao, Akio Teramoto, and Michiya Fujiki
Chain-Stiffness and Lyotropic Liquid-Crystallinity of Polysilylene Bearing (S)-2-Methylbutyl and n-Decyl Substituents
Macromolecules, Vol. 34, pp 7899-7904 (2001).
55. Akio Teramoto, Ken Terao, Yoshimi Terao, Naotake Nakamura, Takahiro Sato, and Michiya Fujiki
Interplay of the Main Chain, Chiral Side Chains, and Solvent in Polysilylenes: Poly((R)-3,7-dimethyloctyl-(S)-3-methylpentylsilylene)
J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, pp. 12303-12310 (2001).
56. Hongzhi Tang, Michiya Fujiki, Zhong-Biao Zhang, Keiichi Torimitsu, and Masao

Motonaga

Nearly Pure Blue Photoluminescent

Poly{2,7-[9-{3,5-bis[3,5-bis(benzyloxy)-benzyloxy]benzyl}-9-(3,6-dioxaoctyl)]
fluorene} in Film

Chem. Commun. 2426-2427 (2001).

57. Michiya Fujiki, Masao Motonaga, Hong-Zhi Tang, Keiichi Torimitsu, Zhong-Biao Zhang,

Julian R. Koe, Junji Watanabe, Ken Terao, Takahiro Sato, and Akio Teramoto
A New Screw-Sense Switchable Polysilylene with Quantized and Superposed

Helicities

Chem. Lett. 1218-1219 (2001).

58. Michiya Fujiki,

Optically Active Polysilylenes: The State of the Art Chiroptical Polymers
Macromol. Rapid Commun. Vol. 22, pp 539-563 (2001).

59. J. R. Koe, M. Fujiki, H. Nakashima, and M. Motonaga,

in "Helical Diarylpolysilanes: Effects of Higher Order Structure on Optical
Activity",

I. Khan ed. "ACS Advance in Chemistry Series: Synthetic Macromolecules with Higher
Structural Order

US (2001, November, Oxford).

60. 藤木道也, ジュリアンR.コウ, 中島寛,

光学活性ポリシランとスイッチ・メモリー特性,

櫻井英樹編, 有機ケイ素材料科学の新展開、第9章(シーエムシー, 2001.9) .

61. 藤木道也、中島寛、ジュリアンコウ、本永雅郎

スイッチする光学活性ポリシラン

JASCO レポート、Vol. 43(1), pp 22 26 (2001)

62. 藤木道也、

スイッチするポリシラン

高分子、Vo1. 50, p 459 (2001)

63. T. Kanai, H. Ishibashi, Y. Hayashi, K.Oka T. Dohmaru T. Ogawa S. Furukawa and
R. West,

Anomalous thermochromism of poly(dioctylsilane),

J. Polym. Sci.: Part B: 39, pp.1085-1092 (2001).

64. Teramoto, A.

Cooperative Conformational Transitions in Linear Macromolecules Undergoing
Chiral Perturbations,

Prog. Polym. Sci. 2001, 26, 667-720.

65. Teramoto, A.; Sato, T.
Slow Dynamics of Non-Flexible Polymer Solutions: Phenomena, Interpretation and Prediction,
Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 2001, 43, 61-80.
66. Teramoto, A.; Yoshida, K.; Nakamura, N.; Nakamura, J.; Sato, T.,
Cholesteric Structure and Order-Disorder Transition in Aqueous Solutions of Schizophyllan, a Triple-Helical Polysaccharide,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001, 365, 373-380.
67. Terao, K.; Terao, Y.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Terakawa, I.; Sato, T.
Stiffness of Polysilylenes Depending Remarkably on a Subtle Difference in Chiral Side Chain Structure: Poly{n-hexyl-[(S)-2-methylbutyl]silylene} and Poly{n-hexyl-[(S)-3-methylpentyl]silylene},
Macromolecules, 2001, 34, 2682-2685.
68. S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, M. Kunitake and C. Hirayama
Novel "wet process" technique based on electrochemical replacement for the preparation of fullerene epitaxial adlayers
Langmuir, 17, pp. 5-7 (2001).
69. T. Sakai, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake
Adsorption-Induced Self-Organization of Calix[4]arene on Au(111) surfaces
Chem. Lett., 782-783 (2001).
70. 國武 雅司, 大平 昭博, 上村 忍, 坂田 眞砂代, 平山 忠一
ウェットプロセスを利用したフラレン類のエピタキシャル薄膜の作成
信学技報 (Technical Report of IEICE.) ED2001-119, OME2001-68 (2001-09).
71. M. Fujiki, H. Nakashima, J. R. Koe and M. Motonaga,
Switching Optically Active Polysilane,
Jasco Report, 2001, 43(1), 22-27.
72. T. Natsume, T. Sato, M. Fujiki, H. Nakashima and J. R. Koe,
Phase Separation-induced Circular Dichroism of Polysilane having Optically Active Alkoxyphenyl Group,
Jasco Report 2001, 43(1), 40-43.
73. J. R. Koe, M. Fujiki, M. Motonaga and H. Nakashima,
Temperature-dependent Cooperative Helical Order in Optically Active Poly(diarylsilylene)s,
Macromolecules, 2001, 34, 1082-1089.
74. J. R. Koe, M. Motonaga, M. Fujiki and R. West,
Synthesis and Spectroscopic Characterization of Heteroatom Polysilylenes: Poly(dialkoxysilylene)s and Evidence for Silicon

-Oxygen n Mixing Interaction,
Macromolecules, 2001, 34, 706-712.

75. M. J. Winokur, J. R. Koe and R. West, W. Chunwachirasiri, I. Kanaglekar,
Structure and Chain Conformation in Poly(methyl-n-alkyl)silanes,
Macromolecules, 2001, 34, 6719-6726.
76. T. Sanji, K. Takase, and H. Sakurai,
Helical-Sense Programming through Polysilane-Poly(triphenylmethyl methacrylate)
Block Copolymers,
J. Am. Chem. Soc., 123, 12690-12691 (2001).
77. Michiya Fujiki, Masao Motonaga, Hiroshi Nakashima, Kei-ichi Torimitsu, Hongzhi
Tang, and
Zhong-Biao Zhang,
Chiroptical Properties of Poly(3,4-bis{(S)-2-methyloctyl}thiophene)
Macromolecules, Vol. 35, pp. 941-944 (2002).
78. Takahiro Sato, Ken Terao, Akio Teramoto, and Michiya Fujiki
Conformational Fluctuations of Helical Poly(dialkylsilylene)s in Solution
Macromolecules, Vol 35, pp. 2141-2148 (2002).
79. Zhong-Biao Zhang, Michiya Fujiki, Hong-Zhi Tang, Masao Motonaga, and Keiichi
Torimitsu,
The First High Molecular Weight Poly(N-alkyl-3,6-carbazole)s
Macromolecules, Vol. 35, pp 1988-1990 (2002).
80. K. Okoshi, H. Kamee, G. Suzaki, M. Tokita, M. Fujiki, and J. Watanabe,
Well-defined Phase Sequence Including Cholesteric, Smectic A, and Columnar
Phases, Observed in Thermotropic LC System of Simple Rigid-rod Helical
Polysilanes
Macromolecules, Vol. 35, pp 4556-4559 (2002).
81. Michiya Fujiki, Hong-Zhi Tang, Masao Motonaga, Keiichi Torimitsu, Julian R. Koe,
Junji
Watanabe, Takahiro Sato, and Akio Teramoto
Thermo-Driven Chiroptical Switching Polysilane Featuring 2-Cyclopentylethyl
Side Group
Silicon Chem. Vol. 1, 67-72 (2002).
82. Takahiro Sato, Ken Terao, Akio Teramoto, and Michiya Fujiki,
On the Composition-Driven Helical Screw-Sense Inversion of Chiral-Achiral Random
Copolymers
Macromolecules, Vol. 35, pp 5355-5357 (2002).
83. Hong-Zhi Tang, Michiya Fujiki, and Takahiro Sato,

Thermodriven Conformational Transition of Optically Active Poly[2,7-{9,9-bis[(S)-2-methyloctyl]}fluorene] in Solution
Macromolecules, Vol. 35, pp 6439-6445 (2002).

84. Hong-Zhi Tang, Michiya Fujiki, and Masao Motonaga,
Alkyl side chain effects of optically active polyfluorenes on their chiroptical absorption and emission properties
Polymer, Vol. 43, pp 6213-6220 (2002).
85. 藤木道也、
光学活性スイッチ・メモリー機能と分子キラリティ識別機能を有するポリシラン
微粒子ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術(小泉光恵、奥山喜久夫、目義雄
編)、
シーエムシー、第5章, pp.210-218 (2002).
86. 藤木 道也
光学機能ポリシランコレステリック液晶
ケイ素化学協会誌, Vol. 16, pp.4-7 (2002).
87. Hayashi, Y.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S.; Yoshiba, K.; Teramoto, A.;
Nakamura, N.; Miyazaki, Y.; Sorai, M. Wang, Q.
Ordering in Aqueous Polysaccharide Solutions: I Dielectric Relaxation in Aqueous
Solutions of a Triple-Helical Polysaccharide Schizophyllan,
Biopolymers 2002, 63, 21-31.
88. Yoshiba, K.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Miyazaki, Y.; Sorai, M. Wang, Q.;
Hayashi, Y.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S.
Ordering in Aqueous Polysaccharide Solutions: II Optical Rotation and Heat
Capacity of Aqueous Solutions of a Triple-Helical Polysaccharide Schizophyllan,
Biopolymers 2002, 63, 370-381.
89. 寺本明夫
高分子史の見どころ：線状高分子のモデル化と理論化_旧レニングラード学派・
リフソン・永井が開いた突破口
高分子 2002、51,149-151.
90. Ryoji Tanaka, Soichiro Kyushin, Masafumi Unno, and Hideyuki Matsumoto,
Chiral crystallization of anti-dodecaisopropyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octasilane,
Enantiomer, 7, 157-159 (2002).
91. Masafumi Unno, Akiko Suto, and Hideyuki Matsumoto,
Pentacyclic Laddersiloxane,
J. Am. Chem. Soc., 124, 1574-1575 (2002).
92. 大越研人、
博士学位論文(東京工業大学) 2002

93. K. Okoshi, G. Suzuki, H. Kamee, M. Tokita, J. Magoshi and J. Watanabe:
Jpn. J. Appl. Phys., 41, L720-L722 (2002)
94. Koichi Sakajiri, Shinji Ando, Satoshi Saeki, Susumu Kawauchi and Junji Watanabe
Computation Analyses of Side Chain Conformations in Polyaspartates Solids
Exhibiting Reversible Helical Sense Inversion
J. Mol. Struct., 610,197-205(2002)
95. Jirakorn Thisayukta, Hiroko Niwano, Hideo Takezoe and Junji Watanabe
Enhancement of Twisting Power of Chiral Nematic Phase by an Introduction of
Achiral Banana-Shaped Molecules
J. Am. Chem. Soc., 124, 3354-3358(2002).
96. F. Araoka, J. Thisayukta, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe
Polar Structure in a Ferroelectric Bent-Core Mesogen as Studied by
Second-Harmonic Generation
Phys. Rev. E, 66, 217051-0217055 (2002)
97. B. Mettout, P. Toledano, H. Takezoe and J. Watanabe
Theory of Polar Biaxial Nematic Phases
Phys. Rev. E 66 (2002) 031701-1-031701-5
98. Kai Hu, Nobuhiro Sekine, Masato Sone, Masatoshi Tokita and Junji Watanabe
Rigid-Rod Polyesters with Flexible Side Chains. 9. Phase Behavior Including
Nematic, Layered and Hexagonal Columnar Phases in Poly(p-Biphenylene
Terephthalate) with Alkoxy Side Chains
Polym. J., 291-297, 34(2002)
99. K. Okoshi, G. Suzuki, H. Kamee, M. Tokita, J. Magoshi and J. Watanabe
Smectic liquid crystal observed in thermotropic system of rigid-rod
poly(n-octadecyl L-glutamate)
Jpn. J. Appl. Phys., 41, L720-L722 (2002)
100. 渡辺 順次、
液晶が演出する昆虫の美 自然界のらせん構造
現代化学、45-50, 378 (2002)
101. 渡辺順次、
液晶紳士随想百選ディスプレイ (2002)
102. M. Hu, S. Kawauchi, M. Satoh, J. Komiyama, J. Watanabe, S. Kobatake and M. Irie
Two-photon photochromism of two simple chromene derivatives.
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 150, 131-141(2002)
103. 渡辺順次

バナナ型液晶分子 形が誘起する強誘電性とキラリテイ、
未来材料, 2, 21-30 (2002)

104. M. Kunitake, S. Uemura, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata and K. Komatsu
Structural Analysis of C60 Trimers by Direct Observation with STM
Angew. Chem., Int. Ed., 41(6), 969-972 (2002).
105. S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama and M. Kunitake
In-Situ STM Observation of Coronene Epitaxial Adlayers on Au(111) Surfaces
Prepared by the Transfer of Langmuir Films
Thin Solid Films, 409, 206-210 (2002).
106. S. Yoshitake, A. Ohira, M. Tominaga, T. Nishimi, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake
Electrochemistry in Middle Phase Microemulsions
Chem. Lett., 3, 360-361 (2002).
107. Y. Ishikawa, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake
Two-Dimensional Molecular Network Structure of Trimesic Acid Prepared by
Adsorption-Induced Self-Organization.
Chem. Commun., 22, 2652- 2653 (2002).
108. A. Ohira, S. Edo, T. Imase, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake
The real space imaging of meso- and nanoscopic structures of helical polymers
by AFM and STM observation
Polymers and Organic Chemistry, poster abstract p29-30 (2002).
109. D. Kato, M. Sakata, C. Hirayama, F. Mizutani and M. Kunitake
Two dimensional cross-linked polysiloxane LB films for elimination of
electroactive interferences in amperometric glucose sensor
Polymers and Organic Chemistry, poster abstract p18-19 (2002).
110. 國武 雅司, 大平 昭博
吸着自己組織化による二次元分子パターン形成
高分子, 51(4), 240-244 (2002).
111. S. Seki, Y. Matsui, Y. Yoshida, S. Tagawa, J. R. Koe, M. Fujiki, and K. Torimitsu,
Dynamics of Charge Carriers on Poly[bis(p-alkylphenyl)silane]s by Electron Beam
Pulse Radiolysis,
J. Phys Chem.. B. 2002, 106, 6849-6852.
112. J. R. Koe and M. Fujiki,
Heteroatom Polysilylenes,
Silicon Chemistry, 2002, 2, 77-87.

113. J. R. Koe, M. Fujiki, H. Nakashima and M. Motonaga
Synthetic Macromolecules with Higher Order Structure,
Helical Diarylpolysilanes: Effects of Higher Order Structure on Optical Activity,
I. M. Khan, Ed., ACS Symposium Series 812, Washington DC: 2002, pp. 67-86.
114. M. Fujiki, H. Nakashima, S. Toyoda and J. R. Koe,
"Chirality in the Polysilanes",
"Materials Chirality", Volume 24 of Topics in Stereochemistry,
M. M. Green, R. J. M. Nolte and E. W. Meijer, Eds.,
John Wiley and Sons, Inc., New York: 2003, pp. 209-280.
115. Kyoko Nozaki, Keita Takahashi, Koji Nakano, Tamejiro Hiyama, Hong-Zhi Tang,
Michiya Fujiki, Shigehiro Yamaguchi, and Kohei Tamao
The Pd-Catalyzed Double N-arylation: A New Synthetical Strategy toward
Multi-substituted Carbazoles,
Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 42, pp 2051-2053 (2003).
116. Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Ken Terao, Takahiro Sato, Akio Teramoto, Junji
Watanabe
Optically Active Polysilanes. Ten Years of Progress and New Polymer Twist for
Nanoscience and Nanotechnology
Polym. J. Vol. 35, pp 297-344 (2003).
117. Zhong-Biao Zhang, Michiya Fujiki, Masao Motonaga, and Charles E. McKenna
Control of Chiral Ordering in Aggregated Poly{3-(S)-[2-methylbutyl]thiophene} by
a Doping-dedoping Process
J. Am. Chem. Soc. Vol. 125, 7878-7881 (2003).
118. Kento Okoshi, Naoko Sano, Takamitsu Okumura, Akihiro Tagaya, Jun Magoshi,
Yasuhiro Koike, Michiya Fujiki, and Junji Watanabe
The Christiansen effect of brightly colored colloidal dispersion with an
amphiphilic polymer
J. Colloid Interface Sci., Vol. 263, 473-477 (2003).
119. Zhong-Biao Zhang, Masao Motonaga, Michiya Fujiki, and Charles E. McKenna
The First Optically Active Polycarbazoles
Macromolecules Vol. 36, 6956-6958 (2003).
120. Michiya Fujiki,
Switching Handedness in Optically Active Polysilanes
J. Organomet. Chem., Vol. 685, 15-34 (2003).
121. M. Motonaga, H. Nakashima, S. Katz, D. Berry, T. Imase, S. Kawauchi, J. Watanabe,
M. Fujiki
and J. R. Koe,
The First Optically Active Polygermanes: Preferential Screw Sense Helicity of

Enantiopure Chiral-substituents

J. Organomet. Chem. 2003, 685, 44-50

122. 藤木道也

キラル分子インフォマティクス：分子センシング増幅機能を有するポリシラン微粒子
工業材料 Vol.51 (6), pp40-43 (2003).

123. S. Furukawa and H. Ohta,

Structure and orientation of vacuum-evaporated poly(di-methyl silane) films ,
Thin Solid Films, Vol. 438 & 439, pp.48-55 (2003).

124. S. Furukawa and H.Ohta,

Structure and orientation control of organopolysilane thin film
prepared by vacuum evaporation technique,
Transaction of the Materials Research Society of Japan, Vol. 28, pp.47-50 (2003).

125. Yoshiba, K.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Sato, T.

Chiral Interactions in Polymer Liquid Crystals Reflecting Polymer Conformations:
Triple-Helical Polysaccharide Schizophyllan and Poly(α -benzyl L- glutamate),
Macromolecules, 2003, 36, 2108-2113.

126. Yoshiba, K.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Kikuchi, K.; Miyazaki, Y.; Sorai,

Water Structure Detected by Heat Capacity Measurements on H₂O solutions of a
Triple-Helical Polysaccharide Schizophyllan,
Biomacromolecules, 2003, 4, 1348-1356.

127. Sato, T.; Terao, K.; Teramoto, A. Fujiki, M.

Molecular Properties of Helical Polysilylenes in Solution,
Polymer. 2003, 44, 5477-5495.

128. Ashida, Y.; Sato, T.; Morino, K.; Maeda, K.; Okamoto, Y.; Yashima, E.,

Helical Structural Change in Poly((4-carboxyphenyl)acetylene) by Acid-Base
Complexation with an Optically Active Amine,,
Macromolecules, Vol. 36, pp. 3345-3350 (2003).

129. T. Sanji, A. Yoshiwara, H. Sakurai, and M. Tanaka,

Induction of Optical Activity in Oligosilanes with in the Internal Cavity of
Cyclodextrin,
Chem. Commun., 2003, 1506-1507.

130. T. Sanji, Y. Ogawa, Y. Nakatsuka, M. Tanaka, and H. Sakurai,

Metal Nanoparticles Derived from Polysilane Shell Cross-linked Micelle
Templates,
Chem. Lett., 32, 989-981 (2003).

131. M. Unno, T. Tanaka, and H. Matsumoto,

- Tip-substituted Cage and Cyclic Silanols,
J. Organomet. Chem., 175-182 (2003).
132. M. Unno, Y. Imai, and H. Matsumoto,
Hexakis(2,4,6-triisopropylphenylsilsesquioxane),
Silicon Chem., 686, 156-161 (2003).
133. M. Unno, T. Matsumoto, K. Mochizuki, K. Higuchi, M. Goto, and H. Matsumoto,
Structure and Oxidation of Octakis(tert-butyl dimethylsilyl)octasilacubane,
J. Organomet. Chem., 156, 156-161 (2003).
134. S. Kyushin, N. Takemasa, H. Matsumoto, H. Horiuchi, and H. Hiratsuka,
2,3,6,7,10,11-Hexakis(dimethylsilyl)triphenylene,
Chem. Lett., 1048-1049 (2003).
135. Soichiro Kyushin and Hideyuki Matsumoto,
Ladder Polysilanes,
Adv. Organomet. Chem., 49, 133-166 (2003).
136. 渡辺 順次、
構造色 生物に学ぶナノ光学材料、
繊維と工業, 59, 34 (2003)
137. 渡辺 順次、
コレステリック液晶が創る美しい昆虫の翅の色、
繊維と工業, 59, 40-42 (2003)
138. T. Imase, A. Ohira, K. Okoshi, N. Sano, S. Kawauchi, J. Watanabe, and M. Kunitake
AFM study of two-dimensional epitaxial arrays of poly(L-glutamates) with long
n-alkyl side chains on Graphite
Macromolecules, 36, 1865-1869(2003)
139. M. Fujiki, J.R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe
Optically active polysilanes. Ten years of progress and new polymer twist for
nanoscience and
nanotechnology
Polym. J., 35, 297(2003)
140. D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, D.R. Link, R.-F.
Shao, W.G. Jang, J.E. MacLennan, E. Krblova, O. Mondain, C. Boyer, W. Weissflog,
G. Pelzl, L.-C. Chien, D.M. Walba, J. Zasadzinski, J. Watanabe, H. Takezoe, and
N.A. Clark
Polarization Splay Defect Phases
Science, 301, 1204-1211(2003).
141. M. Matsui, Y. Yamane, H. Kimura, S. Kuroki, I. Ando, K. Fu, and J. Watanabe

- Structure and Dynamics of rodlike polyester with long n-alkyl side chains over a wide range of temperatures by solid state ^{13}C NMR
J. Mol. Struct., 650, 175-180 (2003)
142. Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi, and A. Iida,
 Local layer structures in circular domains of an achiral bent-core mesogen observed by X-ray microbeam diffraction
Phys. Rev. E 68, 011706(2003)
143. 渡辺順次、
 美しい姿を見せてきた棒状高分子の逐次液晶相転移、
液晶, 7, 22-32 (2003).
144. Kazuya Kumazawa, Michi Nakata, Fumito Araoka, Yoichi Takanishi, Ken Ishikawa, Junji Watanabe, and Hideo Takezoe,
 Important role played by interlayer steric interaction for the emergence of ferroelectric phase in bent-core mesogens
J. Mater. Chem., 14, 157-164(2003)
145. A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake
 2D-Supramolecular Arrangements of Dibenzo-18-Crown-6-Ether and the Inclusion Complex with Potassium Ion by Potential Controlled Adsorption
Organic & Biomolecular Chemistry, 1, 251 - 253 (2003).
146. A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, M. Kunitake
 Comparison of Nanotube Structures Constructed from α -, β - and γ -Cyclodextrins by Potential-Controlled Adsorption
J. Am. Chem. Soc., 125, 5057-5065 (2003).
147. N. Yamada, T. Komatsu, H. Yoshinaga, S. Edo and M. Kunitake
 Self-Supporting Elastic Film without Covalent Linkages due to Hierarchic Integration of β -Sheet Assemblage
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 42, 5496-5499 (2003).
148. R. F. Oulton, N. Takada, J. Koe, P. N. Stavrinou and D. D. C. Bradley,
 Strong Coupling in Organic Semiconductor Microcavities,
Semicond. Sci. Tech. 2003, Vol. 18, S419-S427.
149. S. Sakurai, K. Kuroyanagi, K. Morino, M. Kunitake, and E. Yashima
 The real space imaging of meso- and nanoscopic structures of helical poly(phenylacetylene) by AFM observation
Macromolecules, Vol. 36, 9670-9674 (2003).

150. Yoshida, K.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Shikata, T.
Water Structures Detected by Dielectric Relaxation in Aqueous Solutions of a Triple-Helical Polysaccharide, Schizophyllan, Biomacromolecules. Vol. 4, 1348-1356 (2003).
151. S. Kyushin, M. Takahashi, and H. Matsumoto,
Bicyclic and Tricyclic Ladder Compounds Consisting of Two Oligosiloxane Chains Bridged by Si Rungs,
Chem. Lett., 24-25 (2004).
152. Anubhav Saxena, Michiya Fujiki, Kento Okoshi, Masanobu Naito, Guangqing Guo, Takahiro Hagihara, and Masaaki Ishikawa,
Spectroscopic Evidence of Si-H End Groups in Dialkylpolysilanes Synthesized via Wurtz Coupling
Macromolecules, Vol. 37, 367-370 (2004).
153. Ken Terao, Yasutaka Mori, Toshiaki Dobashi, Takahiro Sato, Akio Teramoto, Michiya Fujiki
Solvent and Temperature Effects on the Chiral Aggregation of Optically Active Poly(dialkylsilane)s Confined in Microcapsules
Langmuir, Vol. 20, 306-308 (2004).
154. Guangqing Guo, Masanobu Naito, Michiya Fujiki, Anubhav Saxena, Kento Okoshi, Yonggang Yang, Masaaki Ishikawa, and Takahiro Hagihara
Room-Temperature One-Step Immobilization of Rod-like Helical Polymer onto Hydrophilic Substrates
Chem. Commun., 276-277 (2004).
155. S. Kyushin, H. Kawai, and H. Matsumoto,
(trans-1,2,2,3,4,4-Hexa-tert-butyl-1,3-cycloetrasilanediyl)dipotassium:
Supramolecular Structure of the Silylpotassium-Benzene Complex,
Organometallics, Vol. 23, 311-313 (2004)
156. 構造色 コレステリック液晶が創る美しい昆虫色
機能材料, 24, 41-48 (2004)
157. M. Tominaga, A. Ohira, Y. Yamaguchi, M. Kunitake
AFM and QCM studies on ferritin immobilized onto a self-assembled monolayer-modified gold electrode
J. Electroanal. Chem. Electrochemical., in press (2004).
158. S.-Y. Kim, A. Saxena, G. Kwak, M. Fujiki and Y. Kawakami
Cooperative C-F...Si Interaction in Optically Active Helical Polysilanes
Chem. Commun. (in press) (2004).
159. T. Sanji, A. Yoshiwara, T. Kibe, and H. Sakurai,

Self-Assembly of Oligosilanes: Synthesis and Structure of 3,5-dihydroxyphenyl Substituted Oligosilane,
Silicon Chemistry, in press.

160. M. Unno, H. Masuda, and H. Matsumoto,
Photo-initiated Bromination of octakis(1,1,2-trimethylpropyl)octasilacubane
with Tetrabromomethane,
Silicon Chem., in press (2004).
161. 海野雅史, 松本英之,
オクタシキュバンの化学
有機合成化学協会誌、印刷中
162. 國武 雅司
自己組織化を利用した表面での分子配列制御
表面化学 in press (2004).
163. 佐野 正人, 國武 雅司
フラレンおよびカーボンナノチューブのプロープ顕微鏡テクノロジー
超分子科学 (2004 刊行予定)
164. Yoshiba, K.; Hama, R.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Maeda, K.; Okamoto, Y.
Helix Reversal of Poly{3-[(S)-2-methylbutoxy]phenyl isocyanate} in Dilute
Solution,
Macromolecules. 2004. (準備中)
165. Matsushima, S; Ishino, T; Yoshiba, K; Hama, R. Teramoto, A; Nakamura, N; Sato, T; Terao,
K; Fujiki, M.
Stiffness and Helix Reversal of Poly{[(S)-3,7-dimethyloctyl]-3-methylbutyl
silylene} in Dilute Solution,
Macromolecules. 2004. (準備中)
166. Matsushima, S.; Yoshiba, K.; Teramoto, A.; Nakamura, N.; Sato, T.; Terao, K.;
Fujiki, M. Stiffness and Liquid Crystallinity of
Poly{decyl-[2-methylpentyl]silylene}, Macromolecules. 2004. (準備中)

(2)口頭発表(内容が重複しているものは除く。国際学会発表を優先。)

招待、口頭講演 (海外 59 件、国内 114 件)

1. S.Furukawa,
Fabrication of thin film of organopolysilane and its application to electron beam
lithography", International Conference on Imaging Science & Hardcopy '98, TuAA4,
Chongqing, 1998. Proc. International Conference on Imaging Science &

- Hardcopy'98,
pp.18-21 (1998).
2. S.Furukawa and T.Nomura,
"Estimation of physical constants of silicon-based polymer thin films using surface acoustic waves and their application to liquid sensor",
IEEE Ultrasonics Symposium,
PFF-3, Sendai, 5-8 October, 1998. Proc. IEEE Ultrasonics Symposium, 1,
pp.1231-(1998).
 3. Julian R. Koe and Michiya Fujiki
"Polysilanes: A New Twist"
2nd SANKEN Int. Symp Chemical & Physics, (1999, Jan, Osaka, Japan).
 4. Michiya Fujiki
"Thermo-driven, Chiroptical Switching Helical Polysilanes"
12th Int. Symp. Organosilicon Chemistry (12th ISOS) (1999, May, Sendai).
 5. Michiya Fujiki
"Creation, Visualization, Manipulation of Helical Organopolysilane"
1st Int'l Workshop Silicon Chemistry Polymers, ISPO99
(1999, May, Tatsunokuchi, Ishikawa, Japan).
 6. Michiya Fujiki, Hiroshi Nakashima, and Julian R. Koe
"Thermo-driven, Chiroptical Switching of Optically Active Polythiophene"
1st Int'l Conf. Science and Technology of Advanced Polymers (ICAP99)
(1999, Jul, Yamagata, Japan).
 7. Michiya Fujiki, Hiroshi Nakashima, and Julian R. Koe
"Thermo-driven, Chiroptical Switching Polythiophene."
9th The Congress on the Fine Chemistry and Functional Polymers
(9THFCFP, 1999, Nov, Hainan, China).
 8. S.Furukawa,
"On the relation between molecular structure and unit cell dimension of organopolysilanes", The 12 International Symposium on Organosilicon Chemistry,
Sendai, 23-28 May, 1999. Abstract of The 12 International Symposium on Organosilicon Chemistry. (1999).
 9. S.Furukawa, K.Oka, T.Dohmaru, M.Fujiki, and R.West,
Characteristic features of molecular structure of organopolysilanes, Post
-Symposium
in Kyoto of The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Kyoto,
29-31 May, 1999. Abstract of Post -Symposium in Kyoto (1999).

10. 寺川育世、佐藤尚弘、寺本明夫、藤木道也
Chain Stiffness of Alkyl-Substituted Polysilanes
6th Pacific Polymer Conference (1999, Dec. 11 中国広州)
11. 寺本明夫、
Cholesteric Structure and Order-Disorder Transition in Aqueous Solutions of Schizophyllan, a Triple-Helical Polysaccharide
18th International Liquid Crystal Conference (ILCC2000) (2000, Jul. 28 仙台市)
12. 清水俊行、佐藤尚弘、
Rate-Determining Process in the Phase Transition in Lyotropic Liquid-Crystalline Polymer Systems?
18th International Liquid Crystal Conference (ILCC2000) (2000, Jul. 28 仙台市)
13. 夏目朋子、呉礼斌、佐藤尚弘 (大阪大)、中島寛、藤木道也、Julian R. Koe、
Induction of Circular Dichroism of a Poly(alkyl-alkoxyphenyl silane) in Phase-separated Solutions
8th International Conference on Circular Dichroism (2001, Sep. 28 仙台市)
14. 佐藤尚弘、寺尾憲、寺本明夫、Julian R. Koe、中島 寛、藤木道也、森野一英、前田勝弘、八島栄次、岡本佳男、
Composition-Driven Helix Sense Inversion of Chiral-Achiral Random Copolymers
8th International Conference on Circular Dichroism (2001, Sep. 28 仙台市)
15. 寺本明夫、吉場一真、
Layered Water Structures Surrounding the Triple Helix of Schizophyllan of Varying Order and Rigidity
多糖工学国際会議 2003 (2003, Jun. 8 堺市)
16. 寺本明夫
History of Polymer Science:
Macromolecular Giants Gordon Research Conferences (Polymer East)
(2000, May. 12, New London, Connecticut, USA)
17. Julian R. Koe, Michiya Fujiki, Hiroshi Nakashima, and Masao Motonaga
Helical Diarylpolysilanes: Effects of Higher Order Structure on Optical Activity”
9th ACS National Meeting (2000, Mar, San Francisco, California, US).
18. Michiya Fujiki (discussion leader), Julian R. Koe, and Hiroshi Nakashima
"Switchable optical activity in polysilane"
The Gordon Research Conference (2000, Jun, Polymer East, Connecticut, US).
19. Zhong-Biao Zhang, Michiya Fujiki, Yoshiaki Kashimura, Kazuaki, Furukawa, Hiroshi Nakashima, and Julian R. Koe

“Novel Conducting Polythiophenes by Ion-induced Charge Transfer”
Pacifichem 2000, (2000, Dec, Honolulu).

20. Michiya Fujiki , Hiroyuki Kamee, Junji Watanabe
“First thermotropic cholesteric liquid crystalline helical polysilane”
Pacifichem 2000, (2000, Dec, Honolulu).
21. 寺本明夫
Correlation between Global Conformation and Chiro-optical Properties in Poly(silylene)s Gordon Research Conferences (Polymer East)
(2000, Jun. 12 New London, Connecticut, USA)
22. 佐藤尚弘、伊賀健一、呉礼斌、寺本明夫、M. M. Green
On the Chiral Solvation on a Helical Polymer in Mixed Solvents Gordon Research Conference on Polymer (East) 2000.
Jun. 13 New London, Connecticut, USA)
23. Hiroshi Nakashima, Michiya Fujiki, Kei-ichi Torimitsu, and Masao Motonaga
“Switchable Induced Circular Dichroism of Chiral Aggregates of Poly(alkylalkoxyphenylsilane) Bearing Remote Chiral Groups”
Internet Int’l Symp. Silicon-Containing Polymers and Applications (ISPA)
(2001, Feb., Ebina, Kanagawa, Japan).
24. Michiya Fujiki
“A Question of Parity Conservation at the Helical Polysilylene Level”
2nd Int’l Workshop Silicon Chemistry Polymers, ISPO2001
(2001, June, Canterbury, Kent, UK).
25. Michiya Fujiki , Julian R. Koe, Masao Motonaga, Hiroshi Nakashima, Takahiro Sato, Keiichi Terao, and Akio Teramoto
“Switchable Ambidextrous Helical Organopolysilylene”
8th Int’l Conf. Circular Dichroism, CD2001 (2001, Sep, Sendai, Japan).
26. Hongzhi Tang, Michiya Fujiki , Masao Motonaga, Keiichi Torimitsu, Zhong-Biao Zhang
“Ground and Excited State Chiroptical Properties of Poly[2,7-{9,9-bis((S)-2-methyloctyl)}fluorene] in Isotropic Solution”
1st Int’l Symp. Asymmetric Photochemistry (Photochirogenesis 2001) (2001, Sep, Osaka, Japan).
27. Michiya Fujiki
“Switchable Hyper Helical Polymers toward Molecular Processors”
1st AIST Int’l Symp. on Nanotechnology (2001, Nov. Tokyo, Japan).
28. Y.Hashimoto, and S.Furukawa,
"Optical and electronic properties of polymer thin films", Kyushu/Pusan Joint

Symposium on High Polymers and Fibers, P-25, Nagasaki, 1-3 November, 2001. Proc. Kyushu/Pusan Joint Symposium on High Polymers and Fibers, pp.73-74 (2001).

29. Michiya Fujiki
“Switchable Hyper Helical Polymers toward Molecular Processors”
2nd K-JIST/NAIST Joint symposium (2002, Nov. 7-8, Ikoma, Nara, Japan).
30. Michiya Fujiki
“Optically Active Polysilanes. New Twist for Polymer Nanomaterial Science and Technology”,
IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology (IUPAC-PC2002) (2002, Dec. 2-5, Kyoto, Japan).
31. J. Watanabe, H. Niwano, J. Thisayukta, M. Nakata and H. Takezoe
Interrelationship in the chirality between the B2 and B4 phases of banana-shaped molecules, Banana Liquid Crystals _ Chirality and Polarity
University of Colorado at Boulder, USA (2002, Aug. 21-25)
32. Kento Okoshi, Hiroyuki Kamee, Goro Suzuki, Masatoshi Tokita, Michiya Fujiki and Junji Watanabe
Well-defined phase sequence including cholesteric, smectic A and columnar phases, observed in thermotropic LC system of simple rigid-rod helical polysilane
International Symposium on Polymer Physics (2002, Jul. 2-6 Qingdao, China),
33. S.Furukawa and H.Ohta,
"Structure and orientation of vacuum-evaporated poly(di-methyl silane) films",
The 5th International Conference on Nano-Molecular Electronics, PI-8, Kobe, 2002, Dec. 10-12), Proc. The 5 International Conference on Nano-Molecular Electronics, pp.39-40 (2002).
34. Michiya Fujiki
“Switching Hands in Optically Active Polysilanes”,
50th Anniversary Symposium on Organopolysilane”
(2003, May 28, Madison USA).
35. Michiya Fujiki
“Optically Active Polysilanes. Ten Years of Progress and New Polytwist for Nanoscience and Nanotechnology”, ISPO 03
(2003, Jun. 23-25, Troy, N. Y., USA).
36. Michiya Fujiki
“Sigma-Conjugating Optically Active Polysilanes”,
IUMRS-ICAM 2003
(2003, Nov., Yokohama, Japan).

37. Michiya Fujiki
 “Optically Active Helical Polysilanes”,
 IUMRS-ICAM 2003 (2003, Nov., Yokohama, Japan).
38. Junji Watanabe,
 Frustration from chiral and polar structures in banana molecules-several
 distinct liquid crystalline structures with nano-scaled order, Euroconference
 on Dendrimer Soft Self-Assembly Systems
 “Denson” (2003, Sep. 7-11 York, UK,)
39. 久新莊一郎, 富田大介, 田中陵二, 松本英之.
 Synthesis, X-Ray Structure, and Properties of Tris(triisopropylsilyl)-
 Silyl Radical
 第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)
 (2002, Aug. 26 Guanajuato, Mexico)
40. 海野雅史, 須藤彰子, 松本朋恵, 松本英之.
 How to Make Laddersiloxanes
 第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)
 (2002, Aug. 26 Guanajuato, Mexico)
41. 根岸敬介, 海野雅史, 松本英之.
 Synthesis and Properties of Extended Disilapericyclines
 第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)
 (2002, Aug. 26 Guanajuato, Mexico)
42. 小川裕也・三治敬信・櫻井英樹、
 Metal Nanoparticles Derived from Polysilane Shell Cross-Linked Micelle Templates、
 第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII) (2002, Aug. 26 Guanajuato, Mexico)
43. 吉原明彦・三治敬信・櫻井英樹、
 Self-Assembly of Oligosilanes via Hydrogen-Bonds、
 第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)
 (2002, Aug. 26 Guanajuato, Mexico)
44. 田中陵二, 松本英之.
 Helicity-Controlled Ladder Polysilanes
 第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)
 (2002, Aug. 26 Guanajuato, Mexico)
45. 久新莊一郎, 北原吏里, 田中陵二, 竹田正範, 松本岳之, 松本英之.
 Hexadecasil [28] (1,2,4,5) Cyclophane
 第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)
 (2002, Aug. 26 Guanajuato, Mexico)
46. 久新莊一郎, 富田大介, 田中陵二, 松本英之.

Synthesis, X-Ray Structure, and Properties of Tris(triisopropylsilyl)-Silyl Radical

第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII) (2002, Aug. 26Guanajuato, Mexico)

47. 海野雅史, 須藤彰子, 松本朋恵, 松本英之 .

How to Make Laddersiloxanes

第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII) (2002, Aug. 26Guanajuato, Mexico)

48. 根岸敬介, 海野雅史, 松本英之

Synthesis and Properties of Extended Disilapericyclines

第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)

(2002, Aug. 26Guanajuato, Mexico)

49. 田中陵二, 松本英之 .

Helicity-Controlled Ladder Polysilanes .

第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)

(2002, Aug. 26Guanajuato, Mexico)

50. 久新莊一郎, 北原吏里, 田中陵二, 竹田正範, 松本岳之, 松本英之 .

Hexadecasila [28] (1,2,4,5) Cyclophane

第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)

(2002, Aug. 26Guanajuato, Mexico)

51. 三治敬信、

Novel Strategies for Helical-Sense Programming in Polysilanes、

第 13 回有機ケイ素国際会議 (ISOS-XIII)

(2002, Aug. 26Guanajuato, Mexico)

52. 寺本明夫、吉場一真、中村尚武、佐藤尚弘

Theoretical Analysis of Polymer Cholesteric Solutions on a Molecular Basis

19th International Liquid Crystal Conference

Edinburgh (2002, Jul. 5 UK)

53. 松本英之, 海野雅史 ,

Our Approach to Polycyclic Siloxanes with Well-defined Structures. Syntheses and Structures of Ladder Siloxanes, (招待講演)

第 20 回有機ケイ素化学ワークショップ

(2003, Feb. 2003 韓国, 大邱)

54. 三治敬信、

Nano Architecture Derived from Polysilane Block Copolymers、

US-Japan Joint Seminar, Nano 2003 Nanotechnology Hybrids、

静岡県三島市、2003, May. 12

55. M. Kunitake,

Adsorption-induced self-organization of polymers

International Chemistry Congress of Pacific Basin Societies, MACQ-7-361, ハワイ

56. Kento Okoshi, Hiroyuki Kamee, Goro Suzaki, Masatoshi Tokita, Michiya Fujiki and Junji Watanabe
Well-defined phase sequence including cholesteric, smectic A and columnar phases, observed in thermotropic LC system of simple rigid-rod helical polysilane cicily (Itary)
Italy and Japan Joint Symposium on Liquid Crystals , Erice in Italy
57. M. Naito, N. Saeki, G. G. Qing and M. Fujiki
Immobilization and Orientational Regulation of Polysilane onto Substrates
International Symposium "New Horizons in Molecular Sciences and Systems: An Integrated approach"(Okinawa, Nago, 2003-10-17)
58. S.-Y. Kim, G. Kwak, A Saxena, M. Fujiki and Y. Kawakami
Cooperative Si F-C Weak Interaction in Helical Polysilane
The 15th International Symposium on Chiral (ISCD-15) (Shizuoka, 2003-10-21~22)
59. Y. Yang, M. Fujiki and M. Naito
Chiral molecular informatics: Hydrocarbon's chirality sensing polysilylene aggregates via dynamically oscillating helicity
The 15th International Symposium on Chiraity (Shizuoka, 2003-10-21)
60. 藤木道也、
光学活性な有機ポリシランの創製とらせん協同現象
モレキュラーキラリティ 1999 (仙台) 1999 05, PL B2.
60. 藤木道也、
光学活性ポリシランの創製と分子構造・物性相関
東京工業大学資源研セミナー (大岡山) 1999 06
61. 吉場一真、寺本明夫、中村尚武、林義人、新屋敷直木、八木原晋、宮崎裕司、徂徠道夫、
三重らせん多糖シゾフィラン水溶液の秩序_無秩序転移 2.熱容量
第 45 回高分子研究発表会(神戸) 神戸市、1999-07-07
62. 藤木道也、
鏡の国の高分子：シリコンで創る極微なラセンの世界
埼玉大学、公開講演会 (埼玉、与野) 1999 9.
63. 藤木道也、
光学活性ポリシランと光学活性ポリチオフエン
第 77 日本化学会 (札幌) 1999 09.
64. 古川昌司、齋藤 洋、神宮大督、田中勇士、

「有機ポリシランの分子構造と単位胞 - 電子デバイス作製のための指針 -」,
電子情報通信学会電子デバイス研究会 ED 98-232、講演予稿集 pp.1 7、
1999-02-06、大阪

65. 荒又幹夫、福島基夫、森 滋、古川昌司、
「ポリシランの構造制御 (第2報) ポリジヘキシルシランの物性と膜の構造」,
電子情報通信学会電子デバイス 研究会 ED 98-237、講演予稿集
pp.35 39、1999-02-06 大阪
66. 古川昌司、齋藤洋、神宮大督、田中勇士、
「有機ポリシランの分子構造と単位胞の大きさに関する考察」,
第46回応用物理学関係連合講演会、(1999-03-28 31 東京理科大学)
67. 嶋津史彦、橋本洋介、古川昌司、
「生体分子薄膜の作製と有機ポリシランとの多層膜を用いた電子デバイスの提案」,
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、1999-04-28 東京
68. 小川辰夫、古川昌司、岡 邦雄、堂丸隆祥、荒又幹夫、Robert West、
「有機ポリシランの分子構造の温度依存性」,
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、1999-04-28 大阪
69. 古川昌司、
「有機ポリシランの分子構造に関する考察」,
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、1999-04-28 大阪
70. 古川昌司、
有機薄膜の配向制御とそのセンサーへの応用、
電気学会感性バイオセンサ研究会、1999-08-07 飯塚
71. 古賀 勝、古川昌司、年光昭夫、寺田匡慶、玉尾皓平、
「ゴーストランズ交互ポリシランの分子構造と光物性」,
電子情報通信学会電子デバイス研究会、講演予稿集 pp.47 50、1999-09-21、東京
72. 齋藤 洋、古賀 勝、古川昌司、
「対話型分子表示システムを用いた有機ポリシランの構造解析」,
電子情報通信学会電子デバイス研究会、講演予稿集 pp.41 46、1999-09-21 東京
73. 小川辰夫、古川昌司、
「有機ポリシランの分子構造の温度依存性」,
平成11年度応用物理学会九州支部学術講演会、(1999-12-4~5)、
講演予稿集 p.139、講演番号 2Ca-3 (九州工業大学)。
74. 齋藤洋、古川昌司、
「三次元コンピュータグラフィックスを用いた有機ポリシランの可視化」,
平成11年度応用物理学会九州支部学術講演会、(1999-12-4~5)、
講演予稿集 p.138、講演番号 2Ca-2 (九州工業大学)。

75. 古賀勝、古川昌司、年光昭夫、寺田国慶、玉尾皓平、
「ゴーシュトランス交互ポリシランの分子構造」、
平成 11 年度応用物理学会九州支部学術講演会、(1999-12-4~5)、
講演予稿集 p.137、講演番号 2Ca-1 (九州工業大学)。
76. 國武雅司
北海道大学触媒化学研究センター研究討論会「分子を超えたかたちと機能」
北海道大学 学術交流会館 2000-01
77. 藤木道也
光学活性ポリシランの光特性 高分子学会、
高分子エレクトロニクス研究会 (東京) 2000-02.
78. 藤木道也、
光学活性ポリシランの創成・構造・物性・機能
日本学術振興会、情報科学用有機材料第 1 4 2 委員会 (東京) 2000-03.
79. 國武雅司
有機材料研究会 「最新の STM, AFM 研究 展開及び展望」
高分子学会 長崎大学 2000-03
80. 藤木道也、
光学活性ポリシランの創成-構造-物性-機能
大阪府立大学、化学特別セミナー (大阪) 2000-04.
81. 藤木道也、ジュリアン コウ、中島 寛
スイッチする光学活性ポリシランシンポジウムキラル高分子 (札幌) 2000-07-04.
82. 藤木道也、
光学活性ポリシランの創製とスイッチ・メモリー機能の発現
第 5 回ケイ素系高分子材料シンポジウム (東京) 2000-10-13.
83. 南野隆二、嶋津史彦、古川昌司、
「有機ポリシランを用いた太陽電池」、
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 OME2000-10、2000-04-28 東京
84. 兼崎真一、佐藤弘基、相原 聡、鎌田憲彦、照沼大陽、藤木道也、中島 寛、ジュリアン R. コウ、古川昌司、
「異種ポリシラン混合薄膜のエネルギー移動と発光特性 (2)」、
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、2000-04-28 東京
85. 古賀勝、古川昌司、
「有機ポリシランの分子構造とパッキング」、
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、2000-06-16 東京

86. 南野隆二、古川昌司、
「有機ポリシランを用いた色素増感型太陽電池」、
電子情報通信学会電子デバイス研究会 ED2000-159、電子情報通信学会有機エレクトロ
ニクス研究会と共催、講演予稿集 pp.17 22、2000-09-22 東京
87. 寺尾憲、寺尾良美、寺本明夫、中村尚武、藤木道也、佐藤尚弘、
光学活性ポリシランの溶液中でのらせん構造_ポリ(n-ヘキシル((S)-3-メチル
ペンチル)シラン)
第 49 回高分子討論会 新潟市、2000-10-07
88. 古賀勝、井出智則、古川昌司、藤木道也、
「有機ポリシランの分子構造」、
平成 12 年度応用物理学会九州支部学術講演会、(2000-12-2~3 熊本大学)
講演予稿集 p.128、講演番号 2Aa-13
89. 古川昌司、古賀勝、藤木道也、
「有機ポリシランの分子構造とパッキング(VII)」、
第 48 回応用物理学関係連合講演会、(2001-03-28~31 明治大学) .
90. 南野隆二、古川昌司、バラワニ・ナオウファル、
「Poly(di-methyl silane) 及び Almina Oxide-sol による完全固体・半固体構造の色
素
増感型太陽電池」、
電気関係学会九州支部 54 回連合大会、(2001-10-05~06 佐賀大学).
講演予稿集 p.394、講演番号 812
91. 橋本洋介、古川昌司、
「ポリシランを用いた有機光デバイスの研究」、
平成 13 年度応用物理学会九州支部学術講演会、(2001-12-01~02 佐賀大学)
半導体・電子デバイス、講演予稿集 p.31、講演番号 1Ba-3
92. 三治敬信、
ポリシランの高次構造制御、
第 6 回ケイ素化学協会シンポジウム、宮城県松島町、2001-11-16 (招待)
93. 藤木道也、
光学活性ポリシランの創製とスイッチ・メモリー機能の発現
九州大学大学院工学府 応用化学部門分子システム工学
第 7 回分子システムシンポジウム (福岡) 2001-01-09~10.
94. 夏目朋子、呉礼斌、佐藤尚弘、寺尾 憲、寺本明夫、藤木道也、
光学活性ポリシランの剛直性と液晶性
第 50 回高分子学会年次大会 大阪市、2001-05-24
95. 藤木道也、
らせんポリシラン

分子研研究会「21世紀の不斉分子科学」(岡崎)2001-03-06/07

96. 藤木道也、
光学活性ポリシランの創製と粗視・微視構造・光物性・機能相関
京都大学大学院理学研究科 物理学セミナー(京都)2001-05-11
97. 藤木道也、
ホモキラルな生命世界とらせんポリシランの接点
井上 ERATO プロジェクトセミナー(大阪)2001-05-23
98. 藤木道也、
分子キラリティ認識能と増幅機能を有する光学不活性らせんポリシラン
第80日本化学会秋季年会(千葉)2001 09.
99. 國武雅司、
「未来技術としてのウェットプロセスによる分子配列制御-二次元分子パターンの
自発的形成-」
情報通信学会 2001年ソサイエティ電子大会 2001-09-18
100. 佐藤尚弘、寺尾憲、寺本明夫、藤木道也、
高分子のらせん構造と持続長について
第50回高分子討論会 東京都、2001-09-14
101. 高瀬勝行・三治敬信・櫻井英樹(東京理科大学)
ポリシランブロック共重合体におけるポリシラン主鎖骨格のらせん誘起、
高分子学会 第50回高分子討論会、2001-09-13
102. 古川昌司、古賀勝、南野隆二、藤木道也、
「対称及び非対称側鎖を持つ有機ポリシランの分子構造とパッキング」、
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、講演予稿集
pp.1 6、2001-04-27 東京
103. 石井礼仁、佐藤弘基、頓所真司、鎌田憲彦、照沼大陽、古川昌司、
「有機色素を添加したポリシラン薄膜EL素子」、
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、
講演予稿集 pp.43 47、2001-04-27 東京
104. 古川昌司、藤木道也、「有機ポリシランの構造解析」、
電気学会誘電絶縁技術の有機分子素子工学への展開に関する調査専門委員会、
2001-06-26 東京
105. 南野隆二、古川昌司、バラワニナオウファル、「色素増感太陽電池の正孔移送材料とし
ての有機ポリシラン」、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 OME2001-73、
電子情報通信学会電子デバイス研究会と共催 ED2001-124、講演予稿集 pp.37 40、
2001-09-17 東京

106. N. Kamata, R. Ishii, Y. Yaoita, S. Tansyo, D. Terunuma, and S. Furukawa,
"Efficient intermolecular energy-transfer from polysilanes and its application
to visible electroluminescence",
電子情報通信学会ソサイエティ大会シンポジウム、機能性有機材料の化学、物理、
エレクトロニクス SC-6-8、講演予稿集 pp.159 160、2001-09-18-21 東京
107. 小川裕也・三治敬信・櫻井英樹（東京理科大学理工学部）
ポリシランシェル架橋型ミセルをテンプレートとする金属ナノ粒子の調製、
第6回ケイ素化学協会シンポジウム、宮城県松島町、2001-11-15
108. 高瀬勝行・三治敬信・櫻井英樹（東京理科大学理工学部）
ポリシランブロック共重合体におけるらせん誘起プログラム、
宮城県松島町、2001-11-15
109. 藤木道也、
分子キラリティ認識能と増幅機能を有するらせんポリシラン
第51回高分子学会（横浜）2002 05.
110. 藤木道也、
分子キラリティ認識能と増幅機能を有する光学不活性らせんポリシラン
モレキュラーキラリティシンポジウム 2002（熊本大）2002 06.
111. 海野雅史，須藤彰子，松本朋恵，松本英之、
五環式ラダーシロキサンの合成と性質
第49回有機金属化学討論会．2002-09-12 神戸大学
112. 佐藤尚弘、森野一英、前田勝浩、八島栄次、岡本佳男、
光学活性物質の添加による高分子鎖のらせん誘起
第51回高分子討論会 北九州市、2002-10-03
113. 高瀬勝行・三治敬信・櫻井英樹（東京理科大学理工学部）
ポリシランにおけるらせん誘起プログラム、
日本化学会 第81回春季年会、東京、2002-03-28
114. 目黒聡，海野雅史，久新莊一郎，松本英之．
ラダーポリシラン類の構造と反応性
第49回有機金属化学討論会．(2002-09-12 神戸大学)
115. 海野雅史，須藤彰子，松本朋恵，松本英之．
五環式ラダーシロキサンの合成と性質
第49回有機金属化学討論会．(2002-09-12 神戸大学)
116. 海野雅史，川口恭章，岸本由紀子，松本英之．
八員環系シラノールの合成と反応
第16回基礎有機化学連合討論会．(2002-10-03 東京大学駒場キャンパス)

117. 海野雅史, 須藤彰子, 松本朋恵, 松本英之.
多環式ラダーシロキサンの合成とねじれ
科学技術振興事業団戦略的創造研究推進事業
平成 14 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」
(2002-11-20 日本科学未来館)
118. 田中陵二, 久新莊一郎, 松本英之.
光学活性ならせん構造を有するラダーポリシランの合成と光学特性
科学技術振興事業団戦略的創造研究推進事業
平成 14 年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」(2002-11-20 日本科学未来館)
119. 田中陵二, 松本英之.
ラダーポリシランのらせんの不斉制御と光学特性
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
120. 堀濱康一, 田中陵二, 久新莊一郎, 松本英之.
大環状ポリシラ[2n](1,2,4,5)シクロファン類の包接能
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
121. 小和瀬進, 田中陵二, 海野雅史, 松本英之.
光学活性な置換基を有する環状オリゴシロキサンの合成
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
122. 岸本由紀子, 海野雅史, 松本英之.
テトラアリアルテトライソプロピルシクロテトラシロキサン
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
123. 川合宏子, 久新莊一郎, 松本英之.
シクロテトラシラン-1,3-ジイルジアニオンの単離と構造
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
124. 張 勝和, 海野雅史, 松本英之.
メチル基を有する環状シラノールの合成
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
125. 松本朋恵, 海野雅史, 松本英之
5 環式ラダーシロキサンの簡便な合成
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
126. 根岸敬介, 海野雅史, 松本英之.
シラペリサイクライン類の反応
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)
127. 武政典克, 久新莊一郎, 松本英之.
ヘキサキス(ジメチルシリル)トリフェニレンの性質
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム.(2002-11-25 大磯プリンスホテル)

128. 田中俊彦, 田中陵二, 海野雅史, 松本英之.
光学活性な 1-methylpropyl 基を有する環状シラノールの合成と構造
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム. (2002-11-25 大磯プリンスホテル)
129. 目黒 聡, 久新莊一郎, 松本英之.
ラダーポリシランの光反応
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム. (2002-11-25 大磯プリンスホテル)
130. 田中陵二, 松本英之,
ラダーポリシランのらせんの不斉制御と光学特性
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム. 2002-11-25 大磯プリンスホテル.
131. 岸本由紀子, 海野雅史, 松本英之,
テトラアリアルテトライソプロピルシクロテトラシロキサン
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム. 2002-11-25 大磯プリンスホテル.
132. 武政典克, 久新莊一郎, 松本英之,
ヘキサキス(ジメチルシリル)トリフェニレンの性質
第 7 回ケイ素化学協会シンポジウム. 2002-11-25 大磯プリンスホテル.
133. 大多英隆, 古川昌司,
「有機ポリシランの分子素子へ向けての研究」
誘電絶縁技術の有機分子素子工学への展開に関する調査専門委員会報告、
電気学会、技術報告書 910, pp.81 85 (2002).
134. 大多英隆, 古川昌司,
「ポリジメチルシラン薄膜の構造と物性」
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 OME2002-60、
電子情報通信学会電子デバイス研究会と共催 ED2002-203、
講演予稿集 pp.33 38、2002-09-20 東京
135. 大越研人・藤木道也
サーモトロピック液晶性らせんポリシラン吸着自己組織化による有機分子の配列制御
第 53 回高分子学会(山口) 2003 10.
136. 國武 雅司,
吸着自己組織化を利用した界面での分子配列精密制御
第 41 回日本接着学会年次大会 2-10 2003-06-27 (関西大学)
日本接着学会第 41 回 講演要旨集 p275-278 (2003)
137. 國武雅司・江渡進・大平昭博・上村忍,
吸着を利用した分子の二次元組織化・分子パターンの創成
第 64 回応用物理学会学術講演会 依頼講演 31p-ZN-3 2003-8-31 (福岡大学)
第 64 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 p38

138. 國武 雅司、
相互作用バランスによる界面での分子の組織化
Adsorption-induced self-organization of polymers
第 42 回工業物理化学講習会「ナノテク最前線 II」(九州大学) 2003-10-29
139. 張勝和, 海野雅史, 松本英之、
フェニル置換 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの合成と反応
日本化学会第 83 春季年会 . 2003-03-20 早稲田大学西早稲田キャンパス .
140. 小和瀬進, 田中陵二, 海野雅史, 松本英之、
光学活性なアルキル基を有する環状オリゴシロキサンの合成と光学特性
日本化学会第 83 春季年会 . 2003-03-20 早稲田大学西早稲田キャンパス .
141. 松本朋恵, 海野雅史, 松本英之、
五環式及びそれ以上の多環式ラダーシロキサンの合成
日本化学会第 83 春季年会 . 2003-03-21 早稲田大学西早稲田キャンパス .
142. 田中俊彦, 田中陵二, 海野雅史, 松本英之、
光学活性なアルキル置換基を有するケイ素官能性ジシロキサンの合成と反応
日本化学会第 83 春季年会、2003-03-20 早稲田大学 .
143. 田中陵二, 松本英之、
らせん不斉を制御したラダーポリシランの構造と光学特性
日本化学会第 83 春季年会、2003-03-20 東京, 早稲田大学 .
144. 松本朋恵, 海野雅史, 松本英之、
五環式及びそれ以上の多環式ラダーシロキサンの合成
日本化学会第 83 春季年会、2003-03-20 東京, 早稲田大学 .
145. 吉場一真、寺本明夫、中村尚武、前田勝浩、岡本佳男、
Poly[3-((S)-methylbutoxy)phenyl isocyanate]のらせん反転挙動と広がり
第 52 回高分子討論会 山口市、2003-09-25
146. Wu Libin、佐藤 尚弘、藤木 道也、Tang Hongzhi、
光学活性ポリフルオレン誘導体の分子形態とらせん性
第 52 回高分子学会年次大会 名古屋市、2003-05-29
147. 小川裕也・三治敬信・櫻井英樹、
ポリシランシェル架橋型ミセルをテンプレートとした金属ナノ粒子の調製、
日本化学会 第 81 回春季年会、東京、2002-03-28
148. 小川裕也・三治敬信・田中正人・櫻井英樹、
ポリシランシェル架橋型ミセルを鋳型とした金属ナノ粒子の調製とその触媒活性、
日本化学会 第 83 回春季年会、2003-03-20
149. 吉原明彦・三治敬信・田中正人・櫻井英樹、

オリゴシランとシクロデキストリンとの包接錯体形成とその物性、
日本化学会 第 83 回春季年会, 2003-03-20

150. 三治敬信、
ポリシランの高次構造制御、
第 52 回高分子学会討論会、山口、2003-09-14
151. 三治敬信、
ポリシランの高次構造制御と機能開発、
第 8 回ケイ素化学協会シンポジウム、京都市、2003-10-18 (招待)
152. 大多英隆、古川昌司、
「真空蒸着法によるポリジメチルシラン薄膜の作製と配向制御」、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、電子情報通信学会電子デバイス研究会及びシリコン材料・デバイス研究会と共催、講演予稿集 pp.13 18、2003-04-14-15 飯塚
153. 古川昌司、大多英隆、
「有機ポリシランの構造と配向制御」、平成 15 年度秋季応用物理学会全国大会シンポジウム 31p-ZN-2、講演予稿集 p.37、2003-08-30-09-02 福岡
154. 大多英隆、高本智基、安田敬、古川昌司、
「真空蒸着されたポリジメチルシラン薄膜の光物性の作製条件依存性」、電子情報通信学会電子デバイス研究会 ED2003-118、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会と共催、講演予稿集 pp.1 6、2003-09-02-03 飯塚
155. S.Furukawa and H.Ohta,
"Fabrication of poly(di-methyl silane)-evaporated film and its physical properties",
平成 15 年度秋季電子情報通信学会全国大会シンポジウム、ナノテクノロジーの有機エレクトロニクスへの応用展開 SC-7-2、2003-09-23-26 新潟
156. 古川昌司、小川辰夫、
「ポリジヘキシルシランの分子構造 (高温相)」、
第 47 回応用物理学関係連合講演会、(2000-03-28 31、青山学院大学)。
157. 荒又幹夫、濱田吉隆、福島基夫、古川昌司、
「固体 NMR によるポリシランの構造解析」、
日本分析化学会第 49 年会、2003。
158. 大多英隆、古川昌司、
「ポリジメチルシラン蒸着膜の構造制御に関する研究」、
平成 14 年度電気関係学会九州支部連合会大会論文集 p.516、(2002-09-26-27 長崎大学)
講演番号 1004
159. 大多英隆、孫勇、古川昌司、

- 「ポリジメチルシラン真空蒸着薄膜の光学特性」
平成 14 年度応用物理学会九州支部学術講演会、有機分子・バイオエレクトロニクス、
(2002-11-30~12-01 鹿児島大学)、講演予稿集 p.120、講演番号 1Ep-1
160. 大多英隆、古川昌司、藤木道也、
「真空蒸着法を用いて作製したポリジメチルシラン薄膜の配向制御」
第 50 回応用物理学関係連合講演会、(2003-03-27~30 神奈川大学)、
講演予稿集 p.1311、講演番号 28p-B-1
161. 高本智基、大多英隆、安田敬、古川昌司、
「真空蒸着されたポリジメチルシラン薄膜の配向性と蒸着条件との関係」第 64 回
応用物理学会学術講演会、(2003-08-30~09-02 福岡大学) 講演予稿集 p.1114、講演番号
30a-YL-18
162. 高本智基、大多英隆、安田敬、古川昌司、
「真空蒸着されたポリジメチルシラン薄膜の吸光特性の経時変化」
平成 15 年度応用物理学会九州支部学術講演会 (応用物理学会九州支部創立 50 周年記
念大会)、有機分子・バイオエレクトロニクス、(2003-12-06 ハウステンボス)、
講演予稿集 p.91、講演番号 1Dp-4
163. 張勝和、海野雅史、松本英之。
フェニル置換 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの合成と反応
日本化学会第 83 春季年会。(2003-03-20 早稲田大学西早稲田キャンパス)
164. 武政典克、布施十糸子、久新莊一郎、松本英之。
ジソプロピルシリル置換ベンゼンの合成、構造、性質
日本化学会第 83 春季年会。(2003-03-20 早稲田大学西早稲田キャンパス)
165. 小和瀬進、田中陵二、海野雅史、松本英之。
光学活性なアルキル基を有する環状オリゴシロキサンの合成と光学特性
日本化学会第 83 春季年会。(2003-03-20 早稲田大学西早稲田キャンパス)
166. 田中俊彦、田中陵二、海野雅史、松本英之。
光学活性なアルキル置換基を有するケイ素官能性ジシロキサンの合成と反応
日本化学会第 83 春季年会。(2003-03-20 早稲田大学西早稲田キャンパス)
167. 川合宏子、久新莊一郎、松本英之。
シクロテトラシラン 1,3-ジイルジアニオンの単離と構造
日本化学会第 83 春季年会。(2003-03-20 早稲田大学西早稲田キャンパス)
168. 根岸敬介、海野雅史、松本英之。
シラペリサイクリンの段階的還元
日本化学会第 83 春季年会。(2003-03-21 早稲田大学西早稲田キャンパス)
169. 目黒聡、久新莊一郎、松本英之。
ラダーポリシランの光反応

日本化学会第 8 3 春季年会 . (2003-03-21 早稲田大学西早稲田キャンパス)

170. 堀濱康一, 田中陵二, 久新莊一郎, 松本英之 .
ジシロキサン鎖で架橋された大環状 (1,2,4,5) シクロファンの包接能
日本化学会第 8 3 春季年会 . (2003-03-21 早稲田大学西早稲田キャンパス)
171. 田中陵二, 松本英之 .
らせん不斉を制御したラダーポリシランの構造と光学特性
日本化学会第 8 3 春季年会 . (2003-03-21 早稲田大学西早稲田キャンパス)
172. 松本朋恵, 海野雅史, 松本英之 .
五環式及びそれ以上の多環式ラダーシロキサンの合成
日本化学会第 8 3 春季年会 . (2003-03-21 早稲田大学西早稲田キャンパス)
173. 岸本由紀子, 川口恭章, 海野雅史, 松本英之 .
テトラアリアルテトライソプロピルシクロテトラシロキサン
日本化学会第 8 3 春季年会 . (2003-03-19 早稲田大学西早稲田キャンパス)

(3)特許出願 (国内 62件、海外 5件)

(3-1) 国内

1. 藤木 道也、中島 寛、ジュリアン・コウ、森田 雅夫、滝川 裕美
光学活性ポリチオフェン
平成 11.03.01、特願平 11 65693
2. 藤木 道也、中島 寛、本永 雅郎、ジュリアン・コウ
光学活性ポリシラン複合体
平成 11.07.26、特願 2000 225149 (CREST との共願)
3. 國武 雅司 児玉 大輔 坂田 眞砂代 平山 忠一
らせんポリマーを用いた薄膜とその製造方法
平成 11.08.10、特願 1999-225963 特開 2001-49006
4. 中島 寛、藤木 道也、ジュリアン・コウ、本永 雅郎
光学活性有機シリコン高分子ミクロ凝集体とその製造方法
平成 11.10.15、特願平 11 294519
5. 中島 寛、藤木 道也、ジュリアン・コウ、森田 雅夫
光学活性有機シリコン高分子
平成 11.11.19、特願平 11 330701
6. 渡辺 順次、藤木 道也
位が分岐構造である光 学活性アルキル基を持つ剛直棒状ヘリカル構造
光学活性ホモまたは共重合ポリシラン類からなるコレステリック液晶材料
平成 11.12.10、特願平 11 352030 (特開 2001-164251)

7. 國武 雅司 上村 忍 坂田 眞砂代 平山 忠一
難溶性分子の超薄膜作成法
平成 11.12.10、特願 1999-350965 特開 2001-163611
8. 藤木 道也、張 中標、中島 寛、ジュリアン・コウ、本永 雅郎
アルコキシポリチオフェンとアルコキシチオフェン
平成 12.03.14、特願 2000 71231
9. 藤木 道也、中島 寛、ジュリアン・コウ、張 中標、本永 雅郎
光学活性ポリチオフェン複合体とその製造方法
平成 12.04.07、特願 2000 107154
10. ジュリアン・コウ、藤木 道也、本永 雅郎、中島 寛
ジアルコキシポリシランとその製造方法
平成 12.05.08、特願 2000 135223、特開 2001-316475
11. 中島 寛、藤木 道也
新規な有機シリコン高分子，キラル低分子認識用有機シリコン高分子および
光学活性な有機シリコン高分子ミクロ凝集体と凝集体の製造方法
平成 12. 05.11、特願 2000 138394
12. 藤木 道也、唐 鴻志
新規なポリフルオレン、該ポリフルオレンの凝集体および該ポリフルオレンを
含む膜
平成 12.11.27、特願 2000 357153 (A121P69) 特開 2002-155131
13. 國武 雅司，加藤 大，坂田 眞砂代，平山 忠一
過酸化水素選択透過性膜
平成 13.07.18、特願 2001-217480 特開 2003-24757
14. 三治 敬信、櫻井 英樹
シェル架橋型ミセルを鋳型とする金属ナノ粒子の調製
平成 13.11.09， 特願 2001-344048
15. 松本 英之，久新 莊一郎，田中 陵二
高リン光性トリフェニレン誘導體
平成 14.02.27、特願 2002-51024
16. 松本 英之，田中 陵二，松本 英之
ペルルキルラダーポリシラン分子結晶を用いた光学材料及びその不斉結晶の製法
平成 14.03.27、特願 2002-88118
17. 田中 陵二，松本 英之
単結晶ポリシランから成る偏光子
平成 14.04.12、特願 2002-110095
18. 松本 英之，田中 陵二

光学活性環状シロキサン及びその調製
平成 14.05.07、特願 2002-131757 ,

19. 田中 陵二, 松本 英之
光学活性環状シロキサンの調製 .
平成 14.06、平 02-131757
20. 藤木 道也、渡辺 順次、大越 研人
剛直棒状高分子の示す、カラムナー液晶相、スメクチック液晶相、コレステリック液晶相を自在に制御する方法
平成 14.06.17、特願 2002-175277 (JST 整理番号 : A121P164)
21. 藤木 道也、国武 雅司、大平 昭博
光学活性ポリシランと光学活性反転膜製造方法
平成 14.9.3 出願、特願 2002-257938 (CREST との共願)
22. 藤木 道也、大平 昭博、國武 雅司,
光学活性ポリシランと光学活性反転膜製造方法
平成 14.09.03、出願番号 特願 2002-257938
23. 藤木 道也、Charles E. McKenna、Zhongbiao Zhang
光学活性ポリチオフェン凝集体とその製造方法
平成 14.12.26、特願 2002-377125 (JST 整理番号 : 185494)
24. 藤木 道也、原 勝平
Q C M装置及び試料測定方法
平成 14.12.26、特願 2002-376039 (JST 整理番号 : A121P177)
25. 藤木 道也、原 勝平
フローセル型Q C M装置及び試料測定方法
平成 15.01.15、特願 2003-33080 (JST 整理番号 : A121P190)
26. 藤木 道也、Anubhav Saxena、大越 研人
フッ化アルキルケイ素高分子化合物およびそれを用いたハロゲンイオン
検出素子材料
平成 15.1.23、特願 2003-015352 (JST 整理番号 : A121P189)
27. 藤木 道也, 内藤 昌信, 佐伯 奈保
D N Aらせん構造変化誘導方法, およびその利用方法
平成 15.2.13、特願 2003-35623 (JST 整理番号 : A121P196)
28. 藤木 道也、Charles E. McKenna、Zhongbiao Zhang
新規高分子化合物およびその製造方法と用途
平成 15.2.13、特願 2003-035274 (JST 整理番号 : U2002P130)
29. 大越 研人, 藤木 道也、萩原 隆裕

- ポリシラン及びそれを用いた高分子液晶材料
平成 15.2.14、特願 2003-037039 (JST 整理番号 : A121P194)
30. 國武 雅司、坂田 眞砂代、平山 忠一、千葉 沙由理、山口 淑久
交互吸着膜を利用したビリルビンセンサー
平成 15.02.20、
31. 三治 敬信、田中 正人、櫻井 英樹、吉原 明彦
ホスト分子であるシクロデキストリンにオリゴシランを制御されたらせん形態で
包接させて得られる光学活性状態を採る包接錯体および前記包接錯体の製造法
平成 15.02.27、特願 2003-49502
32. 藤木 道也、古田 大輔、内藤 昌信
セミ I P N 型複合体の製造方法およびセミ I P N 型複合体
平成 15.02.28、特願 2003-054412 (JST 整理番号 : A121P184)
33. 藤木 道也、古田 大輔、内藤 昌信、山盛 直樹、一瀬 佳史
防汚塗料
平成 15.02.28、特願 2003-054398 (JST 整理番号 : A121P217)
34. 藤木 道也、内藤 昌信、佐伯 奈保、Yong Gang Yang
ポリカルバゾール誘導体を用いた DNA らせん構造変化誘導方法、および
その利用方法
平成 15.4.11、特願 2003-108218 (JST 整理番号 : A121P231)
35. 松本 英之、海野 雅史、田中 陵二、
ハロゲン化アリール置換環状テトラシロキサンの製法
平成 15.04.16、出願番号 : 特願 2003-1116058
36. 大越 研人、藤木 道也
高分子液晶材料
平成 15.4.16、特願 2003-111870 (JST 整理番号 : A121P233)
37. 藤木 道也、Anubhav Saxena、大越 研人
ニトロ化合物検出素子材料及びニトロ化合物の検出方法
平成 15.4.17、特願 2003-113066 (JST 整理番号 : A121P220)
38. 藤木 道也、内藤 昌信、Anubhav Saxena、大越 研人、Guang Qing Guo
ポリシランの固定化方法
平成 15.4.22、特願 2003-117423 (JST 整理番号 : A121P219)
39. 藤木 道也、内藤 昌信、Yong Gang Yang、大越 研人、Guang Qing Guo、
佐伯 奈保
ポリシラン構造物及び円偏光強度の増幅方法
平成 15.4.24、特願 2003-120621 (JST 整理番号 : A121P223)

40. 藤木 道也, 内藤 昌信, Yong Gang Yang, 大越 研人, Guang Qing Guo, 佐伯 奈保
不斉分子識別材料及び不斉分子の識別方法
平成 15.4.24、特願 2003-120622 (JST 整理番号 : A121P224)
41. 藤木 道也, 内藤 昌信, 郭 起燮, 大越 研人, 堀田 直佑
ポリフルオレンの配向配列方法
平成 15.4.28、特願 2003-124155 (JST 整理番号 : A121P221)
41. 藤木 道也, 内藤 昌信, Anubhav Saxena, 大越 研人, Guang Qing Guo
ポリシランおよびその固定化方法
平成 15.4.28、特願 2003-124174(JST 整理番号 : A121P222)
42. 藤木 道也, 内藤 昌信, Anubhav Saxena, 大越 研人, Guang Qing Guo
ポリシランの配向配列方法
平成 15.4.28、特願 2003-124188 (JST 整理番号 : A121P225)
43. 藤木 道也, 内藤 昌信, 郭 起燮, 大越 研人, 堀田 直佑
ポリフルオレン及びその固定化方法
平成 15.4.28、特願 2003-124197 (JST 整理番号 : A121P226)
44. 大越 研人, 藤木 道也
高分子の配向制御方法
平成 15.5.14、特願 2003-136514 (JST 整理番号 : A121P236)
45. 三治 敬信、櫻井 英樹
シェル架橋型ミセルを鋳型とする金属ナノ粒子の調製
平成 15.05.15、出願番号 : PCT/JP02/07118
46. 大越 研人, 藤木 道也
液晶相の層間隔制御方法
平成 15.5.16、特願 2003-139499 (JST 整理番号 : A121P238)
47. 大越 研人, 藤木 道也
高分子液晶材料
平成 15.5.16、特願 2003-139504 (JST 整理番号 : A121P242)
48. ジュリアン R コウ, 本永 雅郎, 藤木 道也
ポリシラン円二色反転分散体と製造方法
平成 15.5.19、特願 2003-140521 (JST 整理番号 : A121P193)
49. ジュリアン R コウ, 本永 雅郎, 藤木 道也
ポリシラン光学活性反転薄膜とその製造方法
平成 15.5.19、特願 2003-140522 (JST 整理番号 : A121P195)
50. 郭 起燮, 藤木 道也

ポリエステル、架橋ポリエステル、ポリエステルフィルム、及びそれらの製造法
平成 15.6.3、特願 2003-158259 (JST 整理番号 : A121P239)

51. 内藤 昌信、藤木 道也、佐伯 奈保、Guang Qing Guo
ケイ素高分子の固定化方法
平成 15.7.11、特願 2003-195921 (JST 整理番号 : A121P245)
52. 藤木 道也
パリティ非保存性を有する光学活性物質
平成 15.07.18、特願 2003-199110
53. 藤木 道也
パリティ非保存性を有する光学活性物質
平成 15.7.22、特願 2003-199997
54. 内藤 昌信、古田 大輔、藤木 道也
防汚性樹脂およびその製造方法、並びに防汚塗料
平成 15.08.25、特願 2003-208725 (JST 整理番号 : A121P251)
55. 藤木 道也、金 善永、郭 起燮、アヌバウ サクシナ
光学活性フルオロアルキルポリシランおよびその製造方法並びに使用方法、
光学活性フルオロアルキルシラン化合物
平成 15.8.27、特願 2003-209148 (JST 整理番号 : A121P252)
56. 藤木 道也、郭 起燮
フッ素イオン検出用重合体及び重合体の製造方法
平成 15.8.29、特願 2003-307721
57. 藤木 道也、大平 昭博、大越 研人
固体薄膜の光学活性の制御方法
平成 15.9.29、特願 2003-338151 (JST 整理番号 : A121P256)
58. 藤木 道也、グアンチン・グオ、大越 研人、
光学活性信号の増幅方法
平成 15.11.28、特願 2003-400697 (JST 整理番号 : A121P266)
59. 松本 英之、海野 雅史、田中 陵二
官能性ラダーシロキサン
平成 15.11.28、特願 2003-400697 (JST 整理番号 : A121P266)
60. 三治 敬信、田中 正人、櫻井 英樹、吉原 明彦、加藤 薫子、
末端にパイ電子系置換基を有するオリゴシランとシクロデキストリンとの包接
醋体化によるキラル超分子ポリマーの合成
平成 16.1.13、(JST 整理番号 : A121P276)
61. 三治 敬信、田中 正人、石渡 寛之、貝塚 朋芳、櫻井 英樹、

シロールをコアとするデンドリマーの合成
平成 16.1.13、(JST 整理番号 : A121P276)

62. 松本 英之 : 海野 雅史, 田中 陵二
環状テトラシロキサンテトラオール of 立体選択的調製法
平成 15.05.15、特許出願中

(3-2) 海外

1. M. Fujiki, H. Nakashima, J. R. Koe, M. Morita, H. Takigawa
Optically active polythiophenes
平成 12.02.16、平成 12.11.13 (PCT/JP00/00851, A121-03US PCT)
2. Michiya Fujiki, Masashi Kunitake, Akihiro Ohira
Optically Active Polysilane, Optically Active Film, and Method of Controlling
Optical Characteristic of Solid Thin Film
平成 14.09.03、(JST 整理番号 : U2002P39US) US 10/299802
3. Michiya Fujiki, Charles E. McKenna, Zhongbiao Zhang
Novel polycarbazole and process for preparation thereof
平成 14.11.01、US 10/285473
4. Michiya Fujiki, Charles E. McKenna, Zhongbiao Zhang
Optically Active Polythiophene Aggregate and Its Application
平成 14.11.19、US 10/298680
5. Michiya Fujiki, Masashi Kunitake, Akihiro Ohira
Optically Active Polysilane, Optically active Film, and method of
Controlling
Optical Characteristics of Solid Thin Film
平成 14.11.20 (U2002P39EP(GB,DE), EP 02025946.1 (GB,DE))

(4) 新聞報道等

(4-1) 新聞報道

1. Science, Editor's Choice, Vol. 287, p. 2117 (2000)
Switching Hands 2000.03.24
2. 日経産業新聞 (第 11 面) 2000.10.19
ポリチオフェン LED の材料に、NTT 確認、実用化めざす
3. Chemical Innovation (ACS publications), Vol. 31(issue 8), (2001),
Heart Cut, Materials, External stimuli can switch the helicity of a
chiral polysilane aggregate
4. 日経先端技術, no.02, page 4, 2001.11.26
温度でポリシランの巻き方向を変化、次代の高密度メモリーの実現に道

5. 科学新聞, 2002.3.1, 1面
科学技術振興事業団 戦略基礎研究推進事業：注目される研究成果から

6. 平成14年7月20日 子供放送局にて放送

番組「研究室におじゃまします」

「1000億倍の世界をみる」X線結晶構造解析による分子構造の解析を説明した。以下、番組紹介を記す「松本先生は、分子構造の解析をベースに、分子の中でもケイ素を中心とした結合体、結晶体（ケイ素化合物）の分子設計、合成、構造及び性質を研究し、その成果を活用して新素材開発に取り組んでいます。今回は、電子顕微鏡を超えた最先端の「X線解析装置」「イメージングプレート」で分子を1000億倍に拡大した映像などをまじえ、合成製品の素材開発について紹介します。」

(4-2) 受賞

1. 久新莊一郎

第5回横山科学技術賞（横山科学技術賞委員会）

平成14年3月「特異な構造をもつ有機ケイ素化合物の合成、構造、性質の研究」

2. 海野 雅史

第7回横山科学技術賞（横山科学技術賞委員会）

平成16年2月「高度に規制されたシリコンの合成研究」

(5) その他特記事項

なし

7. 結び

申請者が民間企業に在職中、本研究課題を採択して頂き、心より感謝している。現在大学に奉職することとなったが、櫻井英樹研究総括、アドバイザーの諸先生方、領域事務所の方々、事業団関係者、学会関係者、良き共同研究者、そして良き友人たちに支えられ、今日の報告書を提出することができた。ここに深謝したい。

CREST 提案の端緒となったシグマ共役ポリシランのらせん反転スイッチ現象の発見から5年余りが経過した。その成果は Science 誌のトピックスに取り上げられ、論文の引用回数も数百回を越え、世界的に認知されるようになった。その概念は光学活性反転・非反転パイ共役高分子系にも適用できるようになった。基礎研究分野で日本の貢献を世界に示すことができたのと考えている。学術貢献のみならず、らせん反転高分子は世の中のユーザーに広く使って頂ける機能材料としての可能性を示すことができたと考えている。

プロジェクト運営にあたっては、効果的かつ集中的な情報発信を行っていくには、

・協力的チームワーク

- ・ヒューマンネットワーク
- ・研究自由度の確保

が重要と考えた。そのため、グループ間・グループ内の障壁をできるだけ下げ、情報・知識・材料が有効に相互作用しながら、研究がやりやすい環境づくりをめざした。

プロジェクトでは具体的に、物理場（熱、光）、化学場（液晶、溶媒分子、キラル有機分子）、ポリシラン修飾表面を外部入力として、(1)らせん反転・非反転ポリシランの基礎的理解と機構解明、(2)らせん反転・非反転ポリシランの分子設計指針と創成、(3)溶液、凝集体、液晶、薄膜、固体表面における光学活性の反転・増幅制御法の提示、(4)らせんポリシランの固体液晶構造解析、(5)走査プローブ顕微鏡による光学活性ポリシランのナノ構造観察とらせん反転・非反転の相関、(6)光学活性の発生、増幅、反転を起こす新規高分子・オリゴマーの設計と創成、(7)新規光学活性の反転・増幅効果を有するパイ共役高分子系の設計と創成、(8)分子認識機能らせん高分子の応用の出口として、多チャンネル高感度検出型化学天秤（QCM）の試作を目指した。当初の目的をほぼ達成できたものと信じている。

本プロジェクト研究を通じて、

- ・非線形的な構造変化、動的構造変化
- ・光学活性の反転・増幅・メモリ・高感度分子認識
- ・希薄溶液、凝集体、液晶、薄膜
- ・環境と人に優しいスイッチ/メモリ/センサー
- ・背後にあるサイエンスの解明

に大きな進展が見られ、その成果は

- ・新しい学問分野・新しい技術分野の創出
- ・パラダイムシフトを促す新しいキラル材料・デバイス・装置の提供

として結実したと考えている。

また本プロジェクトを通じて、次代を担う人材（教授（代表者を含め3人）、助教授（2人）、助手（1人））の輩出と、新規研究テーマの発掘にも繋がったと考える。またプロジェクトでは若い博士研究員たちの献身的な努力の賜物として、インパクトファクターの高い雑誌に多くの論文ならびに特許出願として貢献された。博士研究員たちは大きな自信と大きなキャリアアップとなって、それぞれ次のポジションを見つけられた。

このように、本プロジェクトを通じて、学術成果や社会貢献のみならず、次代を担う人材育成に関わることができたことを、教育研究に携わるものの一人としてうれしく思う。

