

キラルな二面性 π 共役ポリマーの優れた CISS 特性



研究ノート

石 割 文 崇*

Remarkable CISS Property of Chiral Bifacial π -Conjugated Polymers

Key Words : Chirality-Induced Spin Selectivity, Bifacial Structure, π -Conjugated Polymer

はじめに

最近、不斉 (Chirality) に関する研究分野が活性化されている。それは、不斉誘起スピン選択性 (Chirality-Induced Spin Selectivity : CISS) という現象が、物理、化学、生物という広範な分野で大きな興味を持たれているからである¹⁾。CISSとは、キラル物質中で、ピンの向きが電流方向に対して平行もしくは反平行のスピン偏極電流が、ホモキラル物質中で異なる伝導度を示す現象である (図1)。電子の自転的性質として知られる「スピン」は、それ自体ではキラルではない。しかし、スピンの向きが揃った電子が一方向性を伴って移動する「スピン偏極電流」となった際には、円偏光のようなキラルな物理量とみなすことができる。左右の円偏光が、ホモキラル物質中で異なる性質を示す (旋光性や円二色性吸収) ように、スピン偏極電流もホモキラル物質中で異なる性質 (伝導性) を、原理的には示し得る。しかし、実際には半平行なスピン偏極電流の伝導度の間で、どの程度の伝導度の差、すなわち、スピン偏極率 (= (上向きスピン偏極電流値 - 下向きスピン偏極電流値) ÷ (上向きスピン偏極電流値 + 下向きスピン偏極電流値)) を示すかに関しては理論予想も困難だった。2010年、R. Naamanらにより、

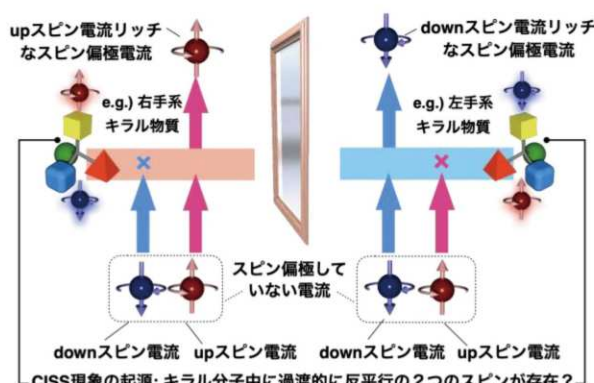


図1. CISS現象とキラル物質中に過渡的に存在すると考えられる反平行スピン対の模式図。

DNAを化学吸着させたAu基板で最大で60%ものスピン偏極率が観測され²⁾、その注目度は大きく高まった。2023年、分子研の山本浩史らの研究グループのキラル有機超伝導体を用いた実験により、キラル物質には反平行の二つのスピンが過渡的に存在し得ることが実証され³⁾、このキラル分子中の過渡的なスピンの存在によりCISS効果が発現するという解釈が可能になった。さらに、磁化された磁性体の近くでは、キラル分子にこの過渡的なスピンが生じ、N極やS極に選択的に吸着することで、キラル分子やキラルカラムを用いることなく、磁石を使ってラセミ体の光学分割が可能であるとする報告もある⁴⁾。さらに、スピン偏極電流はキラルな電流 (試薬) とみなすことができるため、スピン偏極電流を用いて不斉化学反応が可能であるとする報告もある⁵⁾。これらの例が実用化可能な例が見出されれば製薬業界にも影響を及ぼすかもしれない。また、生成物や反応基質がキラルでなくとも、酸素発生⁶⁾や酸素還元反応⁷⁾など基底三重項である酸素が関与する電気化学反応はスピン偏極電流を用いることで効率化されることも報告されており、酸素水素製造や、燃料電池などのクリ



* Fumitaka ISHIWARI

1985年6月生まれ
東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻 博士後期課程 (2011年9月)
現在、東京都立大学大学院 都市環境科学研究科 環境応用化学域 准教授
大阪大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 招聘准教授 博士 (工学)
専門/高分子化学、材料科学、キラルサイエンス
TEL : 042-677-2833
E-mail : ishiwari@tmu.ac.jp

ーンエネルギー技術に应用可能であることから興味深い。これらの CISS 関連研究の分類をおおまかではあるが図 2 にまとめてみた。CISS 現象に関しては、すでに幾つかの総説¹⁾が発表されており、近年の日本物理学会でもシンポジウムが組まれているものの、なぜこのように大きなスピン偏極率が観測されるのかなどに関しては統一的な理論的理解には至っていない段階にあるため、最新の文献を調査することが望ましい。

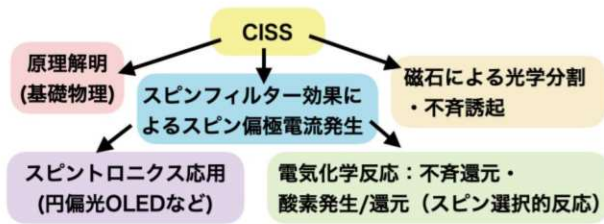


図 2. CISS 関連研究の分類。

この CISS 現象は、高い電導性を有さない DNA やタンパク質など生体分子をはじめとし、キラルな有機分子を含むペロブスカイトや層間化合物、キラルな結晶構造を持つ導電性の高いキラルな無機物質でも CISS 効果が観測される (図 3)¹⁾。このように、あらゆるキラル物質で CISS が観測されることが、広範な分野で大きな興味を持たれている一因となっている。この CISS 効果により、キラル物質はスピンフィルターとして機能し、スピン偏極電流を発生させることが可能になる。このように発生したスピン偏極電流は、前述のように電気化学反応以外にも、円偏光 OLED などのスピントロニクスデバイスに用いることができる (図 2)。

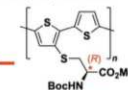
DNA R. Naaman, et al., <i>Science</i> 2011, 331, 894.	有機低分子 Y. Sang, W. Wang, J. Fransson, R. Naaman, H.-B. Yang, et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2023, 145, 26791.	超分子ポリマー E. W. Meijer, R. Naaman, et al., <i>Adv. Mater.</i> 2020, 32, 1904965.	ペロブスカイト H. Lu et al., <i>Sci. Adv.</i> 2019, 5, eay0571.
タンパク質 P. S. Weiss, et al., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2019, 141, 3863.	π共役系ポリマー C. Fontanesi, R. Naaman et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2015, 27, 1924.		層間化合物 M. Suda, et al., <i>Adv. Mater.</i> 2023, 35, 2306061.
生物	有機・高分子・超分子	キラル無機物質 Y. Togawa, et al., <i>Phys. Rev. Lett.</i> 2020, 124, 166602.	ハイブリッド・無機

図 3. CISS を示す様々なキラル物質。

二面性キラルπ共役系ポリマーの開発

キラルなπ共役系ポリマーは、スピンコートなどの簡単な方法で良質な薄膜を形成できるため、スピンフィルター材料として有用と考えられるが、これ

までに、キラルな側鎖を有するπ共役系ポリマーのスピンコート膜では高いスピン偏極率は観測されてこなかった⁸⁾。これを踏まえ、我々は、側鎖ではなく、電導パスとなるπ共役系自体がキラリティーを有するポリマーを合成することにした。具体的には、既報の高移動度のπ共役系ポリマー poly-IDT-BT⁹⁾のデザインを参考に、図 4a に示すような、高い電荷輸送特性を示すインダセノジチオフェン (IDT) 骨格中の sp³ 炭素原子が不斉中心となる「二面性キラル IDT 骨格」を含むキラルなπ共役系ポリマー poly-(S,S/R,R)-IDT-BT を合成した¹⁰⁾。

得られた poly-(S,S/R,R)-IDT-BT は、長波長側の吸収領域に円二色性吸収を示し、主鎖全体が光学活性であることが示唆された (図 4b,c)。スピンコート薄膜においても溶液中と同様の円二色性吸収 (CD) スペクトルが確認され、薄膜状態アモルファス状態になっていると考えられる。さて、CISS 特性の評価方法はいくつかあるが、その中でも筆者のような化学系の研究者でも実施可能な最も簡便と考えられるものが、下記に示すスピン偏極導電性 AFM (mc-AFM) 測定と呼ばれる手法である。CISS 効果は、上向きまたは下向きに磁化させた状態の強磁性体を片側の電極として用いて、物質の電導度測定を行うことで上向きまたは下向きスピン偏極電流の I-V 曲線を測定し、そこからスピン偏極率を計算することによって評価する。数〜数十 nm の薄膜の I-V 曲線の評価には導電性 AFM を用いた I-V 曲線測定が適している。磁気力顕微鏡 (MFM) 測定のための強磁性の CoCr 製カンチレバーが市販されているため、それを上向きまたは下向きに磁化した状態で利用することで、スピン偏極電流の I-V 曲線測定に利用できる。この mc-AFM を用いた CISS 効果の評価に用いるため、poly-(S,S/R,R)-IDT-BT を HOPG 基板上にスピンコートし、膜厚 24 nm 程度、表面の根平均二乗荒さが 0.6 nm ほどの非常に平坦な膜を得た。次に強磁性の CoCr カンチレバーを磁化させた状態でのスピン偏極電導度測定を行った (図 4d,e)。CoCr カンチレバーの上の磁石の N 極を下向きにした際には上向きスピン偏極電流 (I_{up}) に対する電導度が、S 極を下向きにした際には下向きスピン偏極電流 (I_{down}) に対する電導度が測定できる (図 4d,e,inset)。基板の上の離れた場所を約 5 箇所約 10 回ほど測定し、これらを平均した値をス

ピン偏極率 (SP) の計算に用いる。

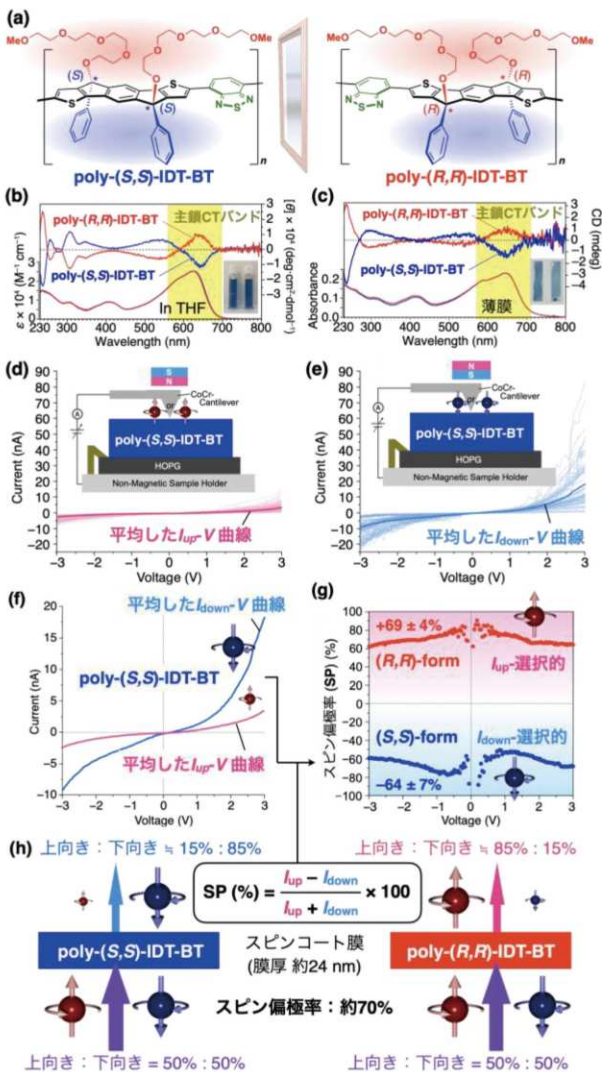


図 4. (a) poly-(R,R/S,S)-IDT-BT の構造と (b) THF 中及び (c) 薄膜状態での CD スペクトル. poly-(S,S)-IDT-BT の (d) I_{up} -V、(e) I_{down} -V 曲線と測定セットアップおよび (f) その平均値. (g,h) poly-(R,R/S,S)-IDT-BT のスピンの偏極率 (SP).

poly-(S,S)-IDT-BT は I_{down} (図 4f) で、poly-(R,R)-IDT-BT は I_{up} で高い電流値を示した (図 4g)。ポリマーのキラリティーの反転に基づきスピン偏極電流の極性の大小関係が反転しており、CISS 効果が確認できたといえる。その SP を計算すると、±3V の範囲において平均で約 70% 程度の高い値となった (図 4g,h)¹⁰⁾。これは、既存のキラ

ル π 共役系ポリマー⁸⁾ の中でも最高値である。この要因としては、現状は、本ポリマーの良好な成膜性に加え、導電性を担う IDT 骨格に不斉中心が直結しているためではないかと考えている。

おわりに

本稿では CISS 研究の概要と、筆者らの開発したキラル二面性ポリマーの CISS 特性に関して述べた。今回のポリマーでは、幸運にも優れた SP が観測されたが、CISS の構造物性相関については、依然として体系的な理解が進んでいない。また、分子配向と CISS 効果との関係についても未解明な点が多い。最近、我々は基板上に水平に吸着可能なキラルな二面性分子三脚を開発した¹¹⁾。今後はこの系の CISS 特性を測定し、分子配向の影響についても検討していく予定である。さらに、系統的に構造を変化させた種々のキラルポリマーや分子三脚を合成・評価することで、高い CISS 効果発現に必要な構造要素の解明と、CISS 効果の発現メカニズムの理解に繋げていきたい。

参考文献

- 1) B. P. Bloom, *et al.*, *Chem. Rev.*, **2024**, *124*, 1950.
- 2) B. Göhler, *et al.*, *Science*, **2011**, *331*, 894.
- 3) R. Nakajima, *et al.*, *Nature*, **2023**, *613*, 479.
- 4) K. Banerjee-Ghosh, *et al.*, *Science*, **2018**, *360*, 1331.
- 5) B. P. Bloom *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, 21570.
- 6) 日本語解説記事として、須田理行, *日本結晶学会誌*, **2024**, *66*, 180.
- 7) Y. Sang *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2022**, *119*, e2202650119.
- 8) P. C. Mondal *et al.*, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 1924.
- 9) H. Sirringhaus, *et al.*, *Nature*, **2014**, *515*, 384.
- 10) S. Li, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2024**, *60*, 10870.
- 11) F. Ishiwari, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2025**, *31*, e202404750.