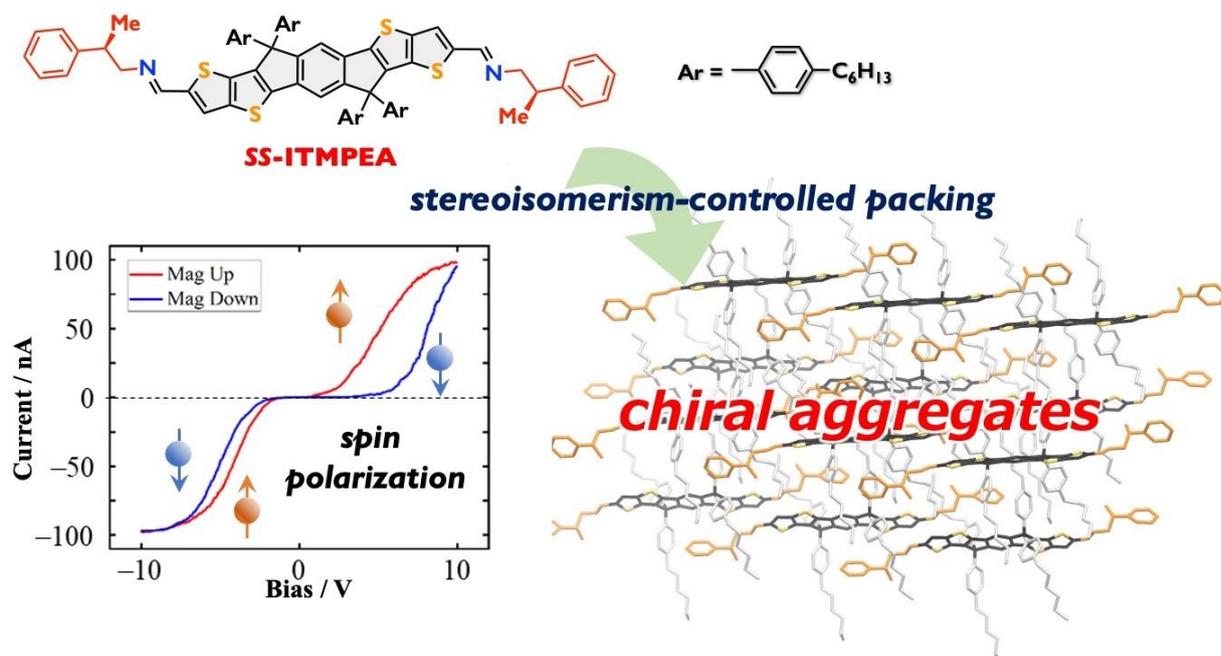


最小のキラル置換基で集合体特性を変調

—アンチバラッハ型の p 型半導体材料の構築—

概要

近年、空間反転対称性が破れた分子集合体の物性が注目を集めています。分子のキラリティ（掌性）は、構造が右手と左手のように鏡写しの関係にあることで薬効などに違いを生むことがよく知られていますが、電子や正孔などのキャリアの移動においても微細な差を生じることが明らかとなり、この現象はキラリティ誘起スピン選択性として注目されています。しかし、伝導性材料において対称性が破れることは、キャリア輸送に適した分子積層構造の形成を妨げ、結果として伝導度の低下を招きます。このことはバラッハ則として知られ、1895年にはすでに知られていた常識でした。対称性を破りつつも高い状態密度をもつ集合体、すなわちアンチバラッハ型の集合体形成はそのような常識を覆すものとして期待されていましたが、特に正孔輸送材料においてはそのような集合体の設計例が知られていませんでした。京都大学大学院工学研究科 Meenal Kataria 博士研究員（研究当時）、信岡 正樹 博士課程学生（研究当時）、筒井 祐介 同助教、田中 隆行 同准教授、Rajendra Prasad Paitandi 同博士研究員、武政 雄大 同特定助教（研究当時）、崔 旭鎮 同特定助教、関 修平 同教授らは、ラダー型の p 型半導体特性を示す分子骨格であるインダセノジチエノチオフェンに着目し、側鎖としてメチル基 1 つだけでキラル環境が担保された最小のキラルアルキルユニットを置換することでアンチバラッハ型の集合体が形成されることを見出し、新たな電子・光学材料としての可能性を示しました。本研究成果は、2025 年 12 月 3 日にドイツの国際学術誌「Aggregate」にオンライン掲載されました。



1. 背景

光学活性¹な化合物は、鏡写しの関係にあるもう一方の構造（エナンチオマー²）と多くの物理的性質は同じですが、他の光学活性化合物との相互作用は異なります。そのため、例えば主にL-アミノ酸から成る人体との相互作用に違いが生じ、薬の効果や作用が変化することがあります。分子の集合体においても、一方のエナンチオマーのみで構成される場合と、エナンチオマーのペアで構成される場合（ラセミ体）とではその集合形式が異なり、集合体物性が変化します。通常、ラセミ体の集合体の方が物質密度が高くなることが知られており、これはバラッハ則として1895年には報告されていた常識でした。物質中をキャリア³が移動する際もその状態密度が大きいほど有利であるため、ラセミ体の方が伝導性の点でも有利であると考えられます。一方で、対称性が破れたエナンチオマーから成る集合体では、キラリティ誘起スピン選択性⁴の発現が期待されます。これは、キラルな構造体に電流が流れる際に、電子のスピン⁵が一方に僅かに偏る現象であり、この現象を利用して光学活性化合物をスピフィルターとして利用する研究が近年活発に進められています。しかしながら、前述のバラッハ則のために、光学活性を持ちながら高い伝導性を有する材料、すなわちアンチバラッハ型の材料の設計は難しく、その実現に向けた設計指針の確立が求められていました。

2. 研究手法・成果

研究者らは、p型半導体⁶特性を示す母骨格としてインダセノジチエノチオフェン（IT）に着目し、その末端アルデヒド基に対してシッフ塩基形成をおこなうことで集合体形成を変調することを着想しました。このとき、シッフ塩基を形成するためのアミン試薬として、 β -メチルフェニルエチルアミン(MPEA)のラセミ体（R体とS体の1:1混合物）、純粋なR体またはS体、そしてメチル基のないフェニルエチルアミンを置換した化合物をそれぞれ合成しました（これらを、RS-ITMPEA、RR-ITMPEA、SS-ITMPEA、achiral-ITMPEAと呼びます。ただしRS-ITMPEAはRR-ITMPEAとSS-ITMPEAが25%ずつ含まれます）（図1a）。また、RR-ITMPEAとSS-ITMPEAを1:1で混合したサンプルを作成し、それをracemi-ITMPEAとしました（これはRS-ITMPEAと異なり、RR-ITMPEAとSS-ITMPEAが50%ずつ含まれます）。これらのサンプルについて単結晶X線結晶構造解析や光学測定、光伝導度測定、スピン偏極電流測定などをおこない、集合体特性を系統的に調査しました。

単結晶X線結晶構造解析の結果から、固体中ではITMPEAの母骨格が3.1-3.3Å程度の距離で積層したパッキング構造が示されました（図1b）。パッキング様式に大きな違いはないものの、分子の二次元積層平面に挟まれた空間にアルキル基部分が入り込んでいることがわかり、側鎖のキラリティが集合体形成に大きく影響を与えうる構造であることが確認できました。また、RS-ITMPEAよりもホモキラルなRR-(SS-)ITMPEAの結晶の方が密度が大きいこともわかり、アンチバラッハ型の要件を満たしている結晶であることがわかりました。

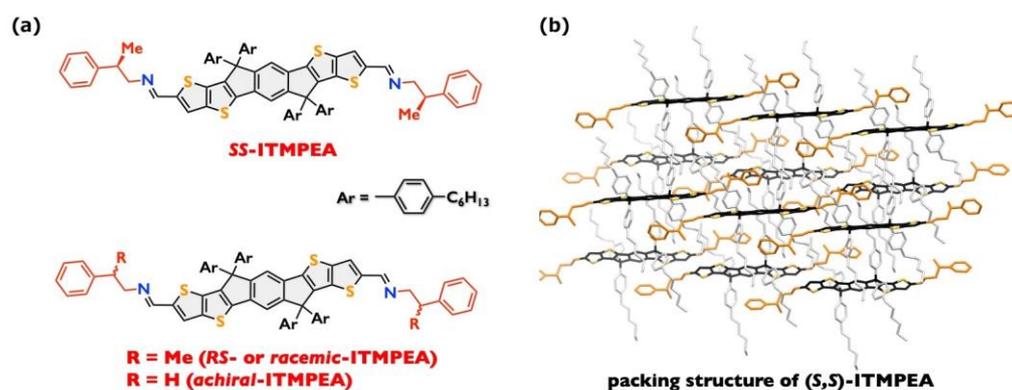


図 1. (a) 本研究で用いた分子群. (b) 単結晶X線構造解析により示された SS-ITMPEA のパッキング構造.

種々の光学測定（紫外可視吸収、蛍光スペクトル）の結果、これらのサンプルは溶液中およびフィルム状態においてそれほど大きな差異は見られませんでした。示差走査熱量測定 (DSC) ⁷ において、RR-(SS-)ITMPEA が他のサンプルに比べて約 10°C 高い融解温度を示し、より高密度な集合体を形成していることが示唆されました。マイクロ波を用いた光過渡電流測定においても、キラルな RR-(SS-)ITMPEA は他のサンプルのおよそ 2 倍の伝導度を示しました。伝導度の絶対値は大きくないため ($5.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、結晶サイズの違いによる影響も考慮すべきですが、正孔輸送においてもアンチバラッハ型の集合体が有利であることを示した稀有な例であると考えられます。最後に、コンダクティブ原子間力顕微鏡 (AFM) ⁸ を用いたスピン偏極電流の測定をおこないました。RR-ITMPEA および SS-ITMPEA の薄膜をスピコートにより金蒸着基板上に作製し、外部磁場により磁化した AFM チップを用いて電流値を繰り返し計測したところ、図 2 に示すように、それぞれのエナンチオマーが一方向に増幅された電流応答を示しました。得られたデータからスピン偏極率を算出したところ、0-3V の電圧印加領域において 90% に迫る高いスピン偏極率を与えました。以上の結果は、分子としてはメチル基 1 つの違いで定義されるエナンチオマーでも、集合体形成によってキラル環境が増幅されることで十分に大きなスピン偏極効果を発現し得ることを示唆しています。

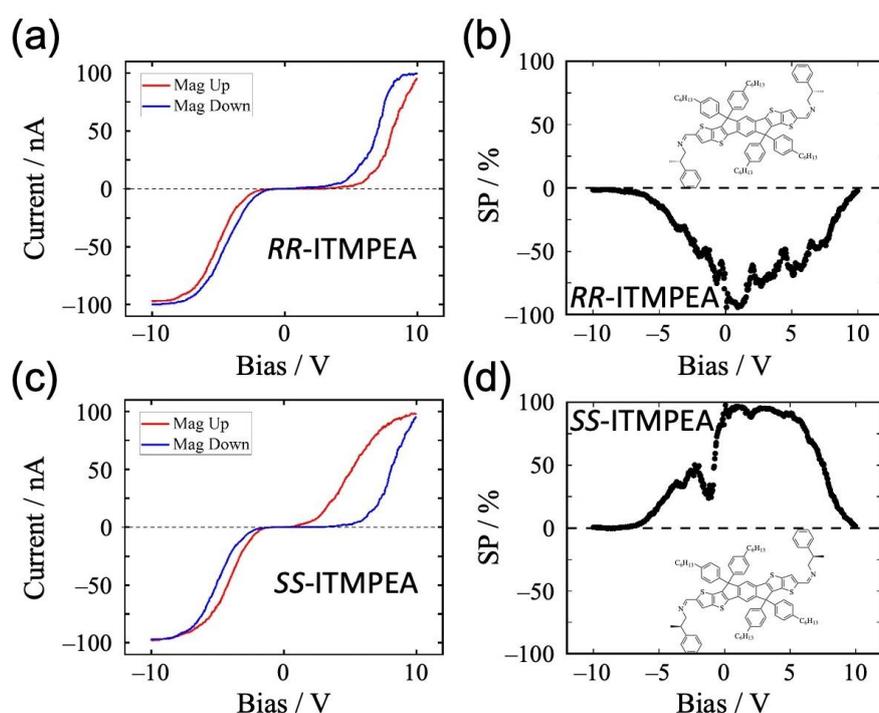


図 2. RR-ITMPEA および SS-ITMPEA のスピン偏極電流測定. (a,c) 繰り返し測定を平均化した電圧一電流特性 (赤線と青線は外部磁場の方向を示す). (b,d) 得られたデータから算出したスピン偏極率の印加電圧依存性.

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、p 型半導体特性を示すことが知られている IT に着目し、側鎖をキラルにしたものとそのラセミ体、アキラル体との比較を通じて、集合体物性の変化を考察しました。メチル基 1 つ分の違いでも分子積層距離やキャリア輸送現象に明確な差を生じさせることができ、スピン偏極電流の観測にも成功しました。本分子設計の鍵は、コア分子 (IT) の占有体積に対する側鎖のキラルアルキル基の体積比をぎりぎりまで下げることで、アンチバラッハ型の積層構造を実現した点にあると考えています。この成果は、有機分子を用いたキラル集合体の設計に新たな指針を示すものと考えられます。今後はさらに大きなスピン偏極電流を示す材料の創出に向けて研究を進める予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(S) 23H05462
- ・日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(A) 22H00314
- ・日本学術振興会 外国人特別研究員奨励費 P22045 and P23038
- ・科学技術振興機構 戦略的創造研究事業 CREST 「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」 JPMJCR2303
- ・科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「テラヘルツトリプルパルス分光法による電子フォノン結合評価技術の開発」 JPMJPR21Q5
- ・科学技術振興機構 創発的研究支援事業 FOREST 「4 回対称ナノグラフェンを用いた二次元有機構造体の創出」 JPMJFR232D
- ・科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 ACT-X 「Non-bonding π conjugation : 空間的共役の解明」 JPMJAX24DC
- ・文部科学省 学術変革領域研究(A) 「高密度共役の科学」 20H05862

<用語解説>

1. 光学活性：鏡写しにしても重ならない分子（キラル分子）が光の向きを左右どちらかにねじる性質
2. エナンチオマー：光学異性体。左右の形が重ならない鏡写しの関係にある分子。
3. キャリア：物質中で電気を運ぶ担い手で、電子や正孔などを指す。
4. キラリティ誘起スピン選択性：Chirality-Induced-Spin-Selectivity(CISS)と呼ばれる、キラル分子を通過するキャリア輸送において、電子のスピンが特定方向に偏る現象。
5. スピン：電子などの粒子がもつ固有の角運動量で、上向き・下向きの 2 方向の性質を持つ量子力学的な性質。
6. p 型半導体：比較的電子豊富な化合物において、正孔（電子の抜けた穴）が主要な電荷キャリアとなって電流を運ぶ半導体のこと。IT などのチオフェンを含む π 共役化合物は典型的な p 型半導体である。
7. 示差走査熱量測定：Differential Scanning Calorimetry (DSC)。固体試料を加熱・冷却し、融解・相転移・ガラス転移などで吸収・放出される熱量を測定する手法。
8. コンダクティブ原子間力顕微鏡：Conductive Atomic Force Microscopy。探針（ここではコバルトとクロムの合金で、磁性を有する）を試料表面に接触させ、局所的な電流を測定しながら表面形状を観察する顕微鏡。表面の電気伝導性と微細構造を同時に解析できる。

<論文タイトルと著者>

タイトル: "Stereoisomerism-controlled Packing in Ladder-type Indacenodithieno[3,2-*b*]thiophene Crystals
(ラダー型インダセノジチエノ[3,2-*b*]チオフェン結晶における立体異性制御型パッキング)

著者: Kataria Meenal, Masaki Nobuoka, Yusuke Tsutsui, Takayuki Tanaka, Rajendra Prasad Paitandi,
Yuta Takemasa, Wookjin Choi, Shu Seki

掲載誌: Aggregate DOI: 10.1002/agt2.70230