

2024年2月22日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構

## 磁場に対する円偏光活性をもつらせん導電性高分子の合成に成功

免疫抑制剤シクロスポリン A をらせん誘起物質として用い、極めて高い光学活性をもつらせん磁気活性導電性高分子を合成しました。この導電性高分子は、磁場に対して同方向または反対方向で円偏光の吸収の差異を示しました。

近年、半導体分野においては、磁場を担うスピン（電子の自転）を制御することで電子機器の制御を行うなど、通信を担う技術としてスピントロニクスへの期待が高まっています。しかしながら、研究の多くは無機磁性体を対象としており、導電性高分子を基盤とした有機エレクトロニクス分野においては、スピントロニクスの研究はほとんどなされていません。本研究グループは1990年代後半よりトポロジ的な磁性の研究を進め、半導体分野のスピントロニクスに資する物質として、新規有機磁性体をいくつか報告してきました。

本研究では、これまでの有機磁性体（らせん導電性高分子）の開発の知見に基づき、らせん磁気活性導電性高分子の開発に成功しました。これにあたって、医療分野で移植手術や免疫不全に対する重要な薬剤であるシクロスポリン A を用いることを着想しました。シクロスポリン A は天然の菌類より抽出され、大きならせん誘起力をもつために、これを用いて合成した導電性高分子は極めて高いらせん構造を有すると考えられます。得られた導電性高分子について、シンクロトロン放射光により微細構造を調べたところ、シクロスポリン A と同様のらせん構造を有していることが分かりました。また、マイクロ波領域で電子スピン活性を示し、磁場方向に対する異方性が認められました。このような性質は有機高分子では初めてであり、ポリマースピントロニクスの第一歩となるものです。

### 研究代表者

筑波大学 数理物質系

後藤 博正 准教授

駒場 京花 （理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 応用理工学学位プログラム）

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

熊井 玲児 教授

## 研究の背景

近年、半導体分野においては、磁場を担うスピン（電子の自転）を制御することで電子機器の制御を行うなど、通信を担う技術としてスピントロニクスへの期待が高まっています。とりわけ 1990 年代に、分子内のトポロジ的分子配列を用いた高分子有機磁性体の研究が盛んに行われました。しかしながら、これらの磁性高分子は、スピンの強磁性的な配列を形成するものの、低温でのみしかこれを観測することができず、十分な強磁性を得ることは困難でした。

本研究グループは、これまでに、らせん型のスピン配列をもつ物質の構造を転写した各種導電性高分子の合成を行ってきました。この分子設計においては、らせんを誘起する物質の選択が肝要です。そこで今回、免疫抑制剤として知られ、らせん構造をもつシクロスポリン A を用いて、導電性高分子の合成を試みました。シクロスポリン A はアミノ酸から構成される一方で、有機溶媒にも溶かすことができます。この溶液を用い、らせん型の分子構造を転写した有機導電性高分子を合成することに成功しました。

## 研究内容と成果

まず、少量のシクロスポリン A を、4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB、液晶ディスプレイ等に利用される主要液晶物質) に溶解し、シクロスポリン A の構造に基づくらせん構造をもつコレステリック液晶<sup>注1)</sup>を作成しました。

このコレステリック液晶を反応溶媒とし、モノマーに 2,7-di(2-furyl)fluorene を用いて、導電性高分子フィルムを電気化学的に合成しました。通常の有機溶媒を用いた合成法では、光学的に不活性で、分子鎖がランダムな方向に伸びた構造の導電性高分子となりますが、本手法においては、巻き方向が一方向に偏ったらせん構造が形成され、光を特定の方向に回転させる光学活性を有する導電性高分子が得られます(図2)。つまり、シクロスポリン A の光学活性(らせん構造)が液晶によって増幅され、この形状が導電性高分子フィルムに転写されます。さらに、シクロスポリン A は、非常に高いらせん誘起力をもつことも分かりました。

また、この導電性高分子について、高エネルギー加速器研究機構(KEK)フォトンファクトリーのシンクロトロン放射光を用いた X 線回折により微細構造を調べたところ、反応溶媒に用いたらせん液晶と同じ構造であることが分かりました(図1)。このことから、この導電性高分子は、液晶ではないものの、液晶の分子配列を形成していることが明らかとなりました。さらに、磁性体としての性質を調べるため、円偏光電子スピン共鳴<sup>注2)</sup>の測定を行いました。ここで、一方向に磁場を印加しながら円偏光マイクロ波の照射方向を変えて照射したところ、マイクロ波の吸収に異方性を確認しました(図3)。導電性高分子でこのような磁場に対するマイクロ波の吸収の違いが得られたのは、初めての結果です。さらに反射スペクトルを測定すると、タマムシのような角度依存型の構造色に由来するスペクトルが観測されました。

## 今後の展開

スピントロニクス分野における導電性高分子の報告はこれまでなく、本研究成果は、ポリマースピントロニクスの第一歩となるものです。今後さらに、導電性高分子および有機磁気活性高分子とキラリティを組み合わせ、半導体材料や金属材料とは異なる用途で応用可能なスピントロニックプラスチック材料を開発する予定です。

参考図

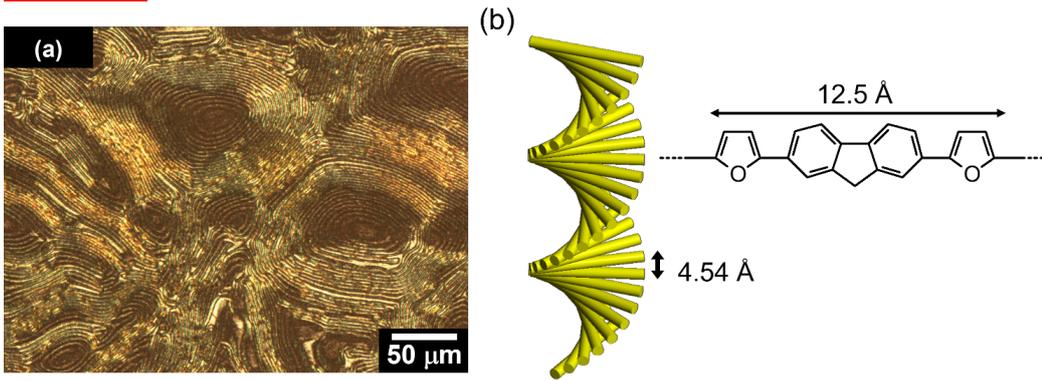


図1 本研究で得られた有機導電性高分子の分子構造の評価結果

(a) 導電性高分子の偏光顕微鏡観察により確認された、らせん構造をもつコレステリック液晶に特有な指紋状模様。

(b) シンクロトロン放射光 XRD の結果から推定される分子構造。

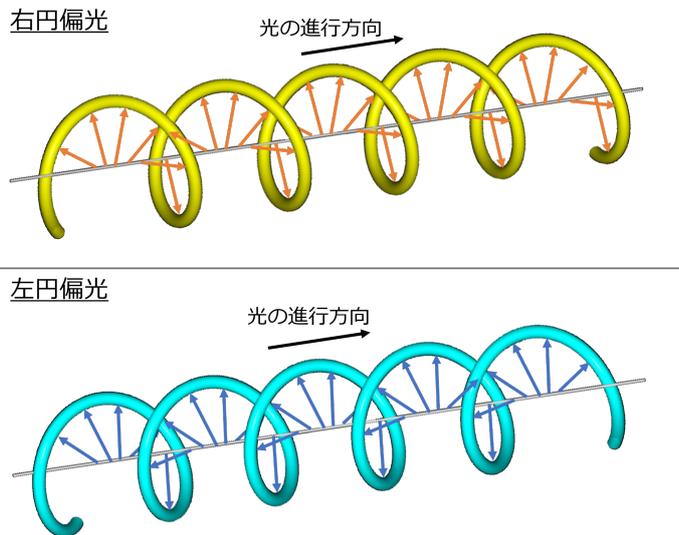


図2 円偏光のイメージ。光の振動方向がらせんを描く。

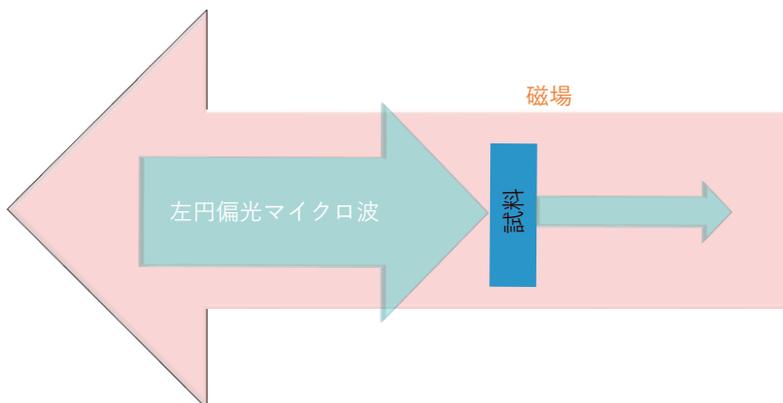


図3 磁場下での導電性高分子に対する円偏光マイクロ波透過のイメージ。磁場と反対方向から円偏光マイクロ波を照射した場合、左円偏光のみが吸収され透過率が下がる。

## 用語解説

### 注1) コレステリック液晶

光学活性でキラリティ（らせんのように右手と左手のように互いに重ね合わせることでできない性質）をもつ液晶（液状かつ結晶構造をもつ物質）。らせん構造をもつために、そのらせんの周期に対応した光反射（選択反射）を示す。

### 注2) 円偏光電子スピン共鳴

キラリティをもつ磁性体を評価する手法。電子は通常、上下の2つのスピンの対になって存在しているが、不對電子という1つのスピンのみの電子も存在する。この不對電子のキラリティを磁気分光学的に分析する。

## 研究資金

本研究は、科研費の研究プロジェクト（研究代表者：後藤博正）の一環として実施された他、科学技術イノベーション創出に向けた大学フェロシップ事業の分野指定型（量子）（研究代表者：駒場京花）の支援も受けて行われました。

## 掲載論文

【題名】 Optically Electroactive Polymer Synthesized in a Liquid Crystal with Cyclosporin A - Circularly Polarized Electron Spin Resonance

（シクロスポリン A を用いた液晶中での光学・電気活性高分子の合成-円偏光電子スピン共鳴）

【著者名】 Kyoka Komaba, Shojiro Kimura, Reiji Kumai, Hiromasa Goto

【掲載誌】 The Journal of Physical Chemistry

【掲載日】 2024年2月20日

【DOI】 10.1021/acs.jpcc.3c07375

## 問い合わせ先

【研究に関すること】

後藤 博正（ごとう ひろまさ）

筑波大学数理物質系物質工学域 准教授

URL: [http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotoh\\_lab/](http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotoh_lab/)

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)

高エネルギー加速器研究機構広報室

TEL: 029-879-6047

E-mail: [press@kek.jp](mailto:press@kek.jp)