

博士論文

論文題目：磁性基板による Co(II) フタロシアニン螺旋超分子のキラル分割について

氏名 相澤 洋紀

総合研究大学院大学 物理科学研究科

構造分子科学専攻 分子科学研究所

山本研究室

目次

1. 緒言

1.1. キラル化学の歴史

1.1.1. キラル低分子

1.1.2. キラル高分子・超分子

1.2. キラル物性研究の現状と課題

1.2.1. 円偏光発光

1.2.2. 円偏光センサー

1.2.3. キラル誘起スピン選択則 (CISS 効果)

1.3. キラル分割法・エナンチオ選択合成法の現状と課題

1.3.1. キラルカラムクロマトグラフィー

1.3.2. ジアステレオマー塩法

1.3.3. 不斉 (キラル) 触媒

1.3.4. 不斉 (キラル) 転写法

1.3.5. 流体のマクロな回転によるキラル超分子の エナンチオ選択合成

1.3.6. 円偏光や光渦によるエナンチオ選択合成

1.3.7. 磁気キラル二色性を利用したキラル分割現象

1.3.8. 螺旋転位や格子欠陥による螺旋超分子 におけるキラル分割の課題

1.3.9. CISS 効果によるキラル分割現象

1.4. 本研究の目的

2. 物理的気相成長 (PVD) 法によるアキラルフタロシアニン螺旋超分子の合成

2.1. PVD 法によるアキラルモノマーの螺旋超分子合成

2.2. PVD 法の実験条件

2.3. TEM-トモグラフィー法による構造観察

2.4. 考察

3. PVD 法で成長する螺旋超分子の CISS 効果によるキラル分割

3.1. キラル分割の実験条件

3.2. 結果

3.3. 考察

4. C-AFM による螺旋超分子の磁場下電流測定

4.1. C-AFM による磁場下電流測定に関して

4.2. 実験条件

4.3. 測定結果

4.4. 考察

5. まとめ

1. 緒言

1.1. キラル化学

1.1.1. キラル低分子

キラル化学の歴史は非常に長く、19世紀まで遡る。1848年フランス、Lois Pasteur は合成によって得られたラセミ体の酒石酸 NaNH_4 塩を水中でゆっくり結晶化すると、1対の鏡像関係にある半面像がある結晶が生成することを発見した。それぞれの旋光性を調べると、一方が右旋光性、もう一方が左旋光性を示すことが判明した。これが俗に言う、光学分割（自然分晶）である[1]。

1874年 van't Hoff と J. A. Le Bel らがそれぞれ独立に、炭素に結合した4つの原子は正四面体の頂点に位置し、4つの異なる原子や置換基が結合していると仮定すると、結合の配置によって人間の右手左手のように互いに重ね合わせることができない鏡像関係な異性体が生じるとする、炭素の四面体説や不斉炭素原子を提唱した[2][3]。E. Fisher は有機合成技術を駆使して様々な糖類の合成に成功し、炭素骨格を垂直線上に並べて横に出ている結合が手前になるように不斉炭素の立体配置を紙面上で表現する Fisher 投影式を考案し、糖の立体化学を体系化した[4]。また、Chirality という術語を初めて使用したのは、絶対温度などの提唱者で有名な W. Thomson(ケルビン卿)である[5]。1951年、J. M. Bijvoet らは X 線の重原子における異常散乱によって、酒石酸 $\text{Na} \cdot \text{Rb}$ 塩の構造決定に成功した[6]。これによって、キラル分子の絶対構造を決定することができるようになった。錯体化学では、1907年に A. Werner らがアキラルな配位子でできたキラル Co(II) 金属錯体(図1)の光学分割に初めて成功し、アキラルな配位子の金属錯体においても配位構造によってキラリティーがあることが判明した[7]。

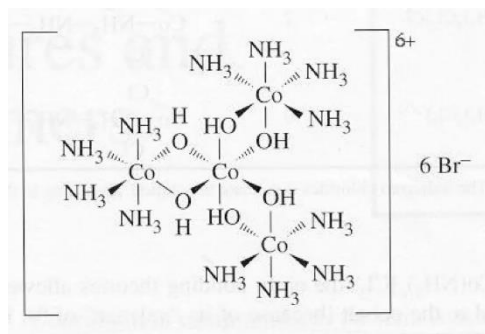


図1：A.Wernerが発見した、アキラル配位子で構成されたキラル Co(II) 錯体

1.1.2. キラル高分子・超分子

1950 年代になると高分子・超分子でもキラル物質が発見された。1951 年、L. Pauling による蛋白質の α -ヘリックス構造、1953 年、J. Watson と F. Crick による DNA 二重螺旋構造が提唱され[8]、1955 年には G. Natta らによってイソタクチックポリプロピレンの螺旋構造が発見される[9]。DNA や α -ヘリックスはモノマーがキラル分子であるため、分子間相互作用や立体障害によりその超分子構造が螺旋あるいはヘリックス構造を有することは自然である。しかし、ポリプロピレンの螺旋構造などは、構成分子がアキラルであっても生じる超構造であり、分子のキラリティとは別に超分子のキラリティという概念が必要であることが明らかとなってきた。1980 年代には超分子化学という分野が誕生し、J. -M. Lehn らによってアキラルな分子ヘリケートと金属が自己組織化することで DNA に類似した 2 重螺旋構造が発現する螺旋超分子が合成された[10]。1988 年には J.-P. Sauvage らは、アキラルなリング状の分子カテナンを 2 つを鎖のように連結させるインターロック分子を、銅イオンを用いた錯体形成を利用することで高収率に合成し、そのキラル超構造を明らかにすること成功した(図 2)。この研究によってトポロジーに基づく絡み合いによってキラリティが発現するトポロジカルキラリティという概念が発展し、現在も盛んに合成研究が行われている[11]。また現在キラル分子は、合成だけでなく物性研究でも非常に注目を集めており、後述する円偏光センサー、円偏光発光、キラル誘起スピン選択則(CISS 効果)など光・磁気・電気どの物性分野でも無機物有機物問わず低分子から高分子、超分子までを対象に盛んにその機能性に関する研究が行われている。

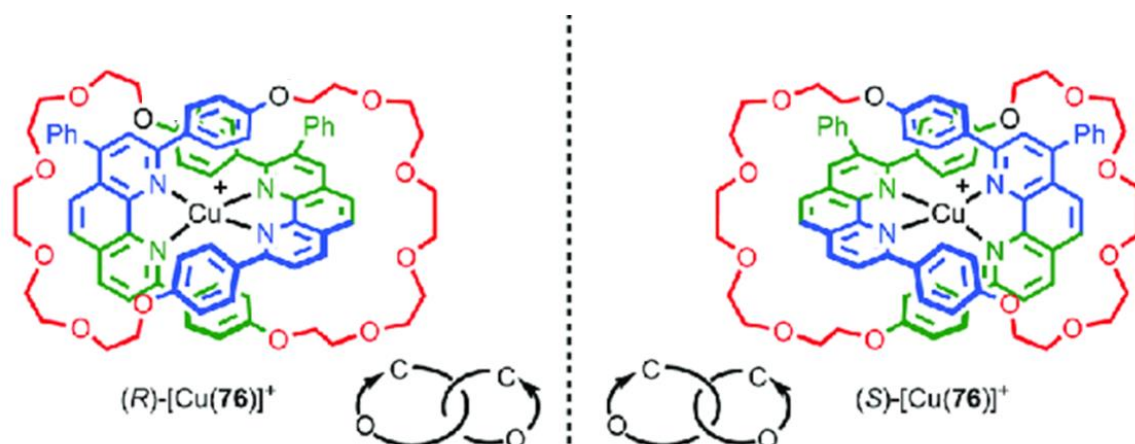


図 2: J.-P. Sauvage が発見した、2 つのアキラルなカテナン配位子の Cu(II)錯体によるトポロジカルキラリティ

1.2.キラル物性

1.2.1. 円偏光センサー

自然界には様々な方向に電場が振動する光が含まれており、偏光とは1方向に振動面がそろった光が直線偏光であり、これに加えて光の進行に伴い振動面が回転する偏光が円偏光である。円偏光には、回転方向によって右円偏光と左円偏光の2種類がある。円偏光を物体に照射し、反射光から円偏光成分の強度を検出できれば、複屈折の変化を利用してその物体の応力分布や強度を検出できる。光を検出するにはCCDカメラなどのフォトダイオードがよく用いられているが、通常のSi半導体は円偏光を検知することが出来ないため、円偏光の検出には円偏光板が必要となり、その結果、光量が減少し検出が難しいという問題点がある。エナンチオマーは右円偏光と左円偏光で吸収係数に差があるため、キラル構造を有する半導体を用いれば円偏光を電流として検出できる可能性がある。これが、円偏光センサーの研究である。2013年、Alasdairらによって、螺旋状の π 共役系分子、6-ヘリセンを用いた有機電界効果トランジスタ（OFET）が作製された。ヘリセンは螺旋状の π 共役分子であるため、右巻きヘリセンは右円偏光を、左巻きヘリセンは左円偏光を強く吸収し、ゲート電圧0～10 Vにおいて円偏光に依存した1桁の電流増加に成功した（図3）[12]。

2020年に石井あゆみらは、キラル低分子（1-phenylethylamine）とペロブ

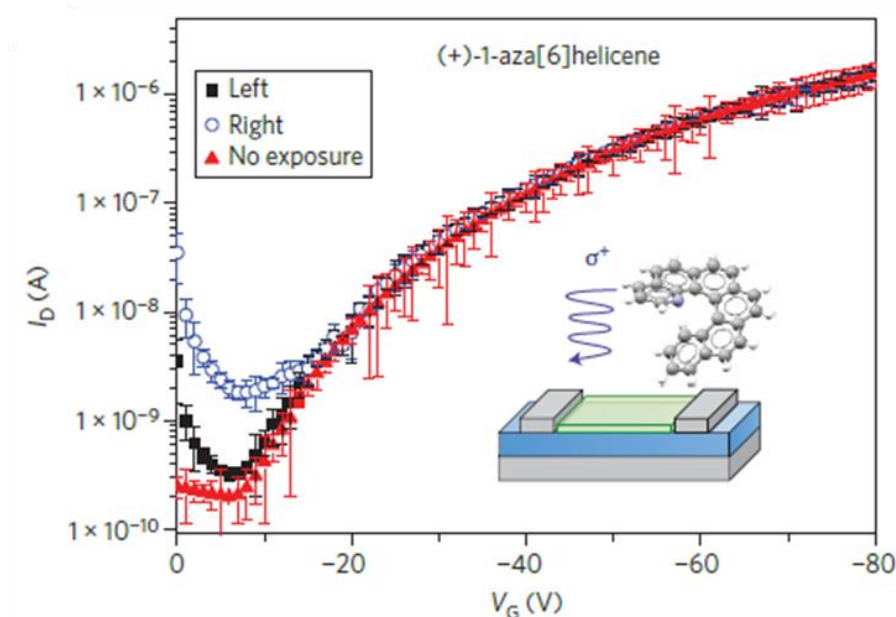


図3：(+)-6-ヘリセンの円偏光照射下の電流測定

スカイトを複合させた円偏光センサーの開発に成功し、円偏光照射で2桁の電流変化を実現した。右円偏光と左円偏光の電流増加比は25以上と非常に高い感度を示し、世界最高記録を達成した。通常キラル分子だけでは円偏光度 g 値（式1）が小さいためこれが円偏光センサーの課題であったが、この無機有機ハイブリッドペロプスカイトでは1-phenylethylamine(g 値 $<10^{-4}$)を混合させると、条件によってペロプスカイトにも螺旋構造が誘起され、 g 値 0.04 と大幅に向上したのも要因の1つとされる（図4、図5）[13]。

$$g = \frac{2(Abs_L + Abs_R)}{Abs_L + Abs_R} \dots \dots \dots (1)$$

Abs_L ：左円偏光の吸光度、 Abs_R ：右円偏光の吸光度

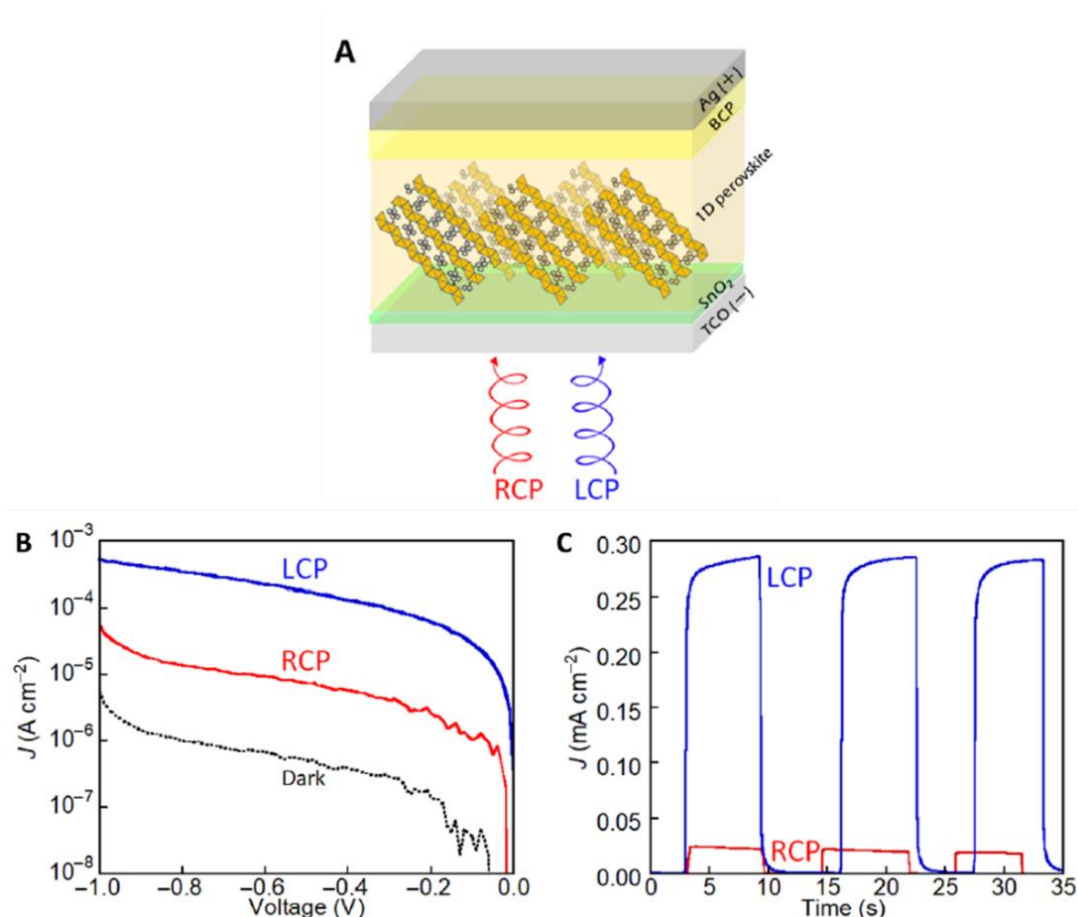


図4：NEA ペロプスカイト螺旋複合体の円偏光検出素子(A)と円偏光電流測定 (B) (C)

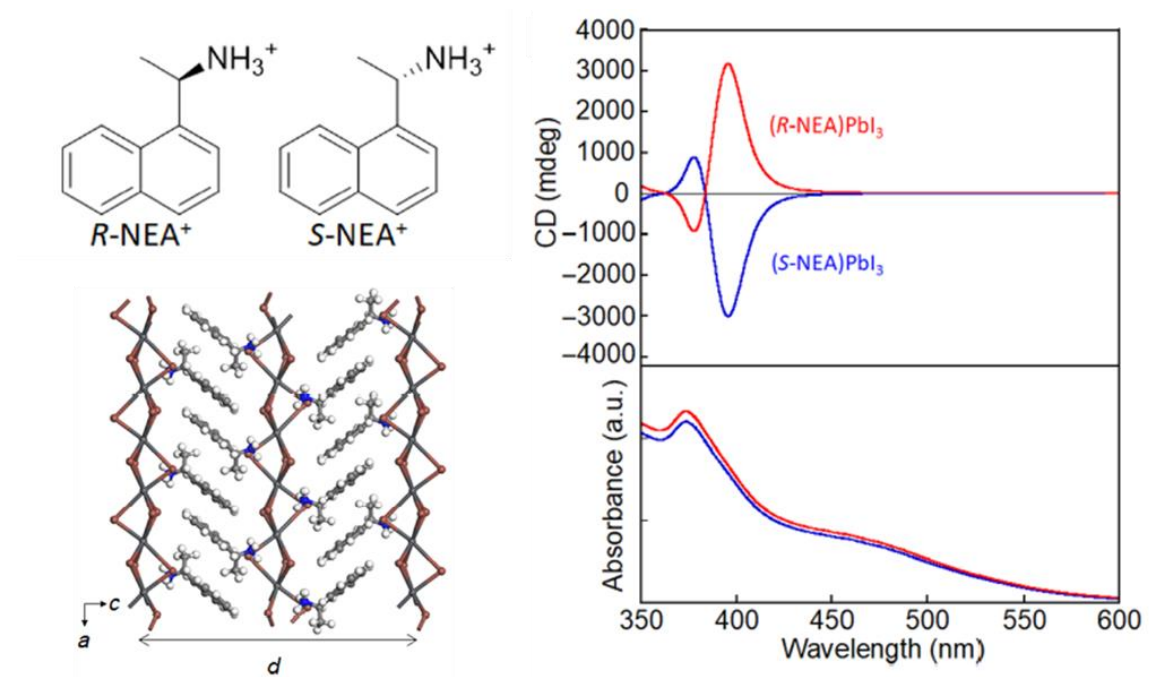


図 5 : NEA ペロプスカイト螺旋複合体の構造と CD スペクトル

1.2.2. 円偏光発光

円偏光は3Dディスプレイや偏光歪み検査など様々な応用が盛んに行われている。しかし現在、円偏光を作り出すには1/4波長板を用いる必要があり、その結果光量が減少するという問題点がある。1.3.でも述べた通り近年、円偏光の需要が高まっていることから、キラル物質を発光させることで円偏光板を必要としない直接的な円偏光発光の研究が盛んに行われている。1967年にC. A. EMEISらはtrans- β -hydrindanoneによる円偏光発光に成功し、当時としては円偏光度の最高記録を達成した。しかし、円偏光度 g 値(式 2)が0.035とかなり低い、発光波長が紫外光である、加えて固体状態での円偏光発光に成功していないという問題点があった[14]。

2017年、磯部らは重元素を一切含まない有機分子の円偏光発光における g 値の最高記録を更新した。研究グループは剛直で筒状である π 共役系分子の合成に成功し、トルエン溶液中で g 値0.152という大幅な記録更新に成功した(図6)[15]。2020年にはQuan LiらによってS体のモノマーで構成された螺旋超分子による固体状態の円偏光発光も観測されており、溶媒を変えることで螺旋の向きが反転し発光する円偏光の向きも反転させることに成功している(図7)[16]。2011年に山下らは、攪拌子の回転で超分子キラリティーを誘起することで、アキラルなRhodamine Bからの円偏光発光を観測している。この例は、ホスト分子(イオンオリゴマー)・ゲスト分子(Rhodamine B)とともにキラル分子を用いず、分子が集積することで生じる超構造のキラリティーを用いた物性現象である。(図8)[17]。しかしこのような攪拌子の回転によるキラル分割は物質開拓があまり進んでおらず、それ故にアキラルなモノマーで構成された螺旋超分子固体の円偏光発光は現在のところ報告が無い。また螺旋超分子は構造が複雑な上に、三重項-三重項消滅(TTA)や熱活性遅延蛍光(TADF)、フェルスター共鳴エネルギー移動(FRET)、エキシマー発光、濃度消光など様々な光化学的効果が複雑に絡み合うため、具体的な発光波長やりん光か蛍光になるかなどの予測が難しく、発光特性のメカニズムの解明が困難であるなどの課題が残されている。加えて、一般的に(i)キラル分子はエナンチオ選択合成が難しい(ii)キラル分割が難しい(iii)固体化すると g 値が下がる、などの課題も未解決である。

$$g = \frac{2(I_L + I_R)}{I_L + I_R} \dots \dots (2)$$

I_L : 左円偏光の発光強度、 I_R : 右円偏光の発光強度

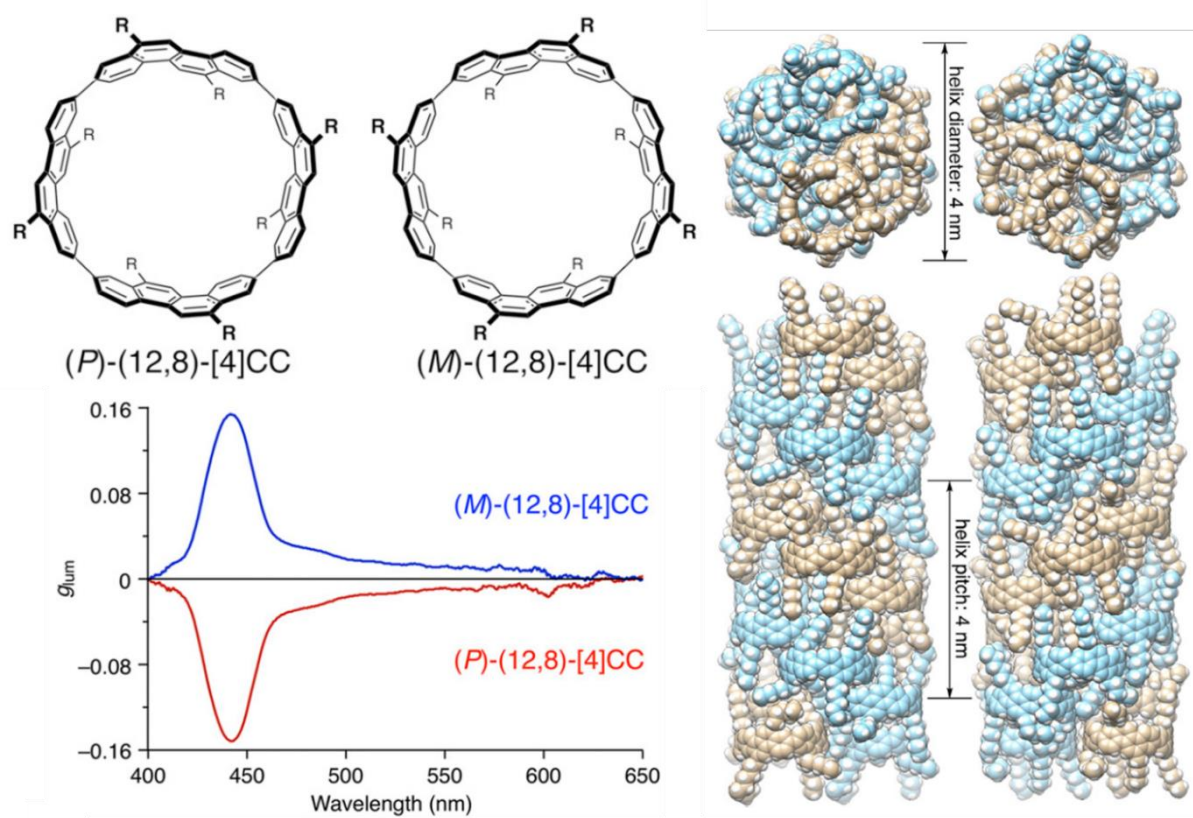


図 6：g 値の最高記録を達成した有機分子の構造と CPL スペクトル

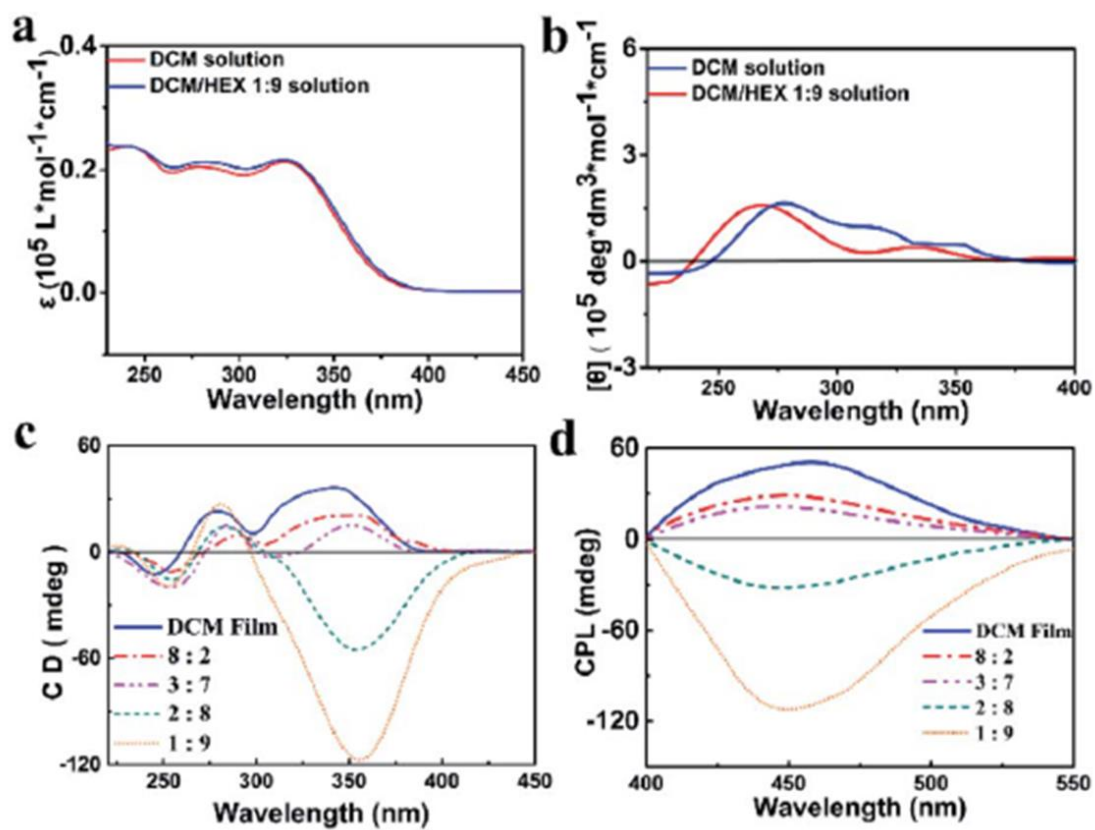
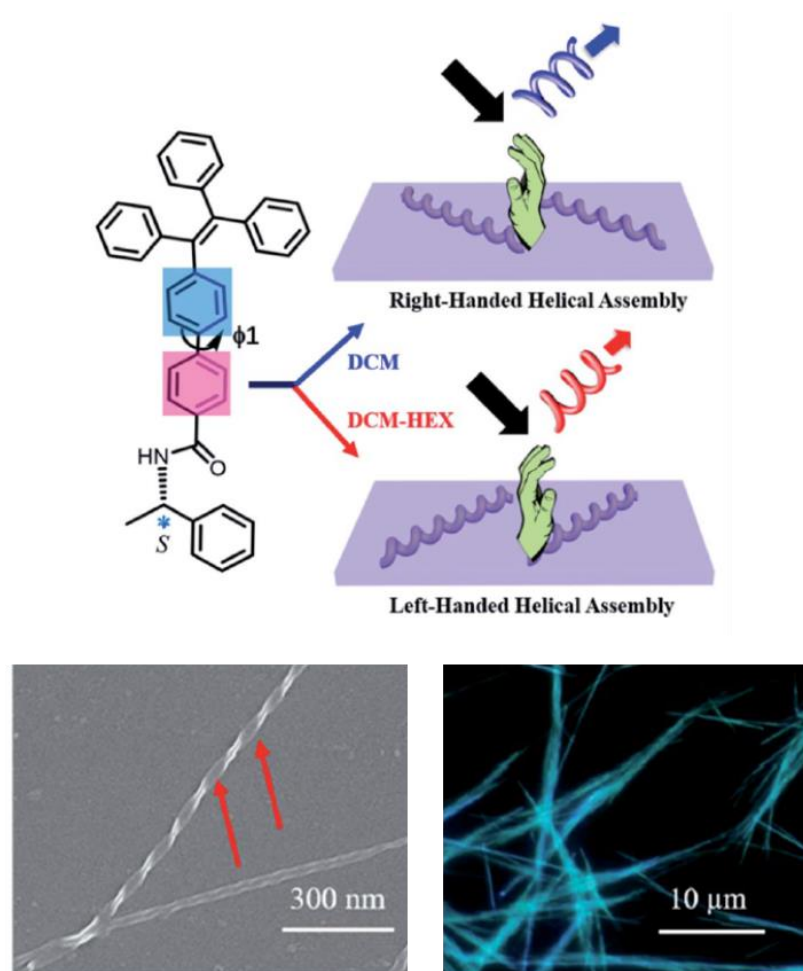


図 7：螺旋超分子の吸収発光スペクトルとジクロロメタン (DCM) /ヘキサン (HEX) 濃度依存性

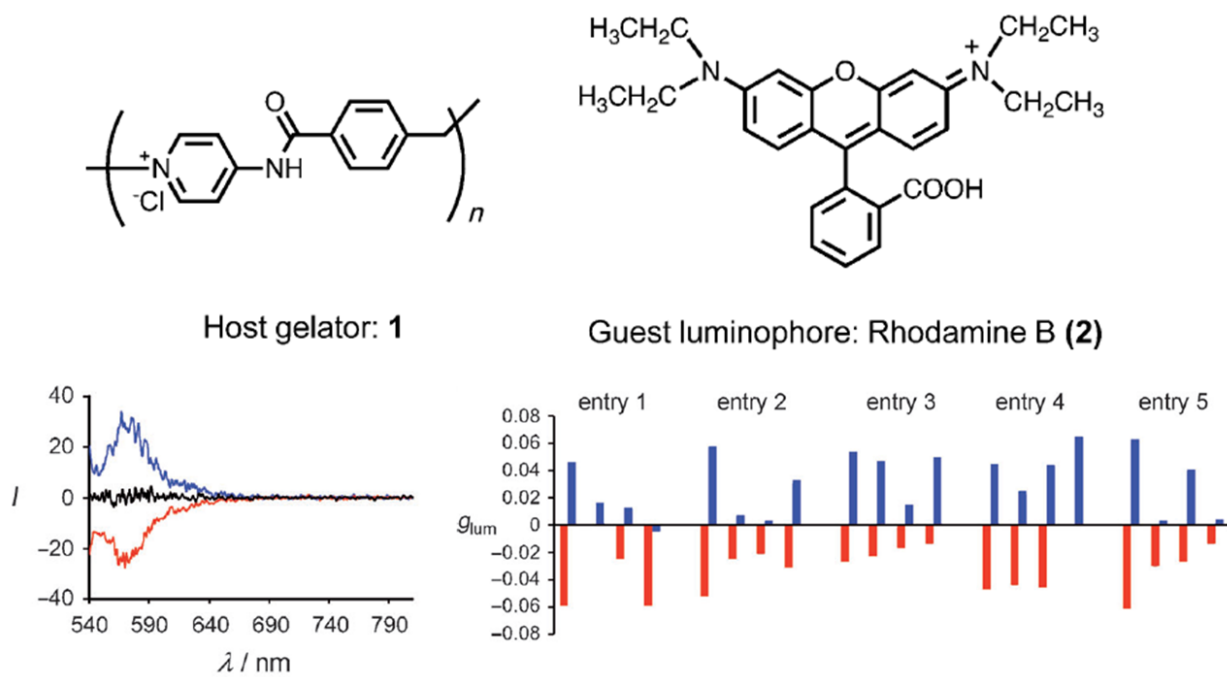


図 8：Rhodamine B 溶液の攪拌子回転による円偏光発光
(赤：時計回り、青：反時計回り)

1.2.3. キラル誘起スピン選択効果 (Chiral-Induced-Spin-Selectivity effect)

2011 年、ワイツマン研究所の Ron Naaman らによって、金基板上における DNA の自己組織化単分子膜に偏光を照射し、スピン分解光電子分光法で測定したところ、光電子のスピン偏極率が 60% と高い数値を示す現象が発見された。研究グループは、電子がキラル物質中を通過するとスピン偏極し、物質のキラルリティが符号反転するとスピン偏極電子の向きも合わせて符号反転するというこの現象を、キラル誘起スピン選択効果 (CISS 効果) と名付けた (図 9) [18][19][20]。CISS 効果の研究は現在盛んに行われており、DNA やアミノ酸のような生体分子だけではなく、螺旋状の導電性高分子でもスピン偏極することが磁気抵抗測定で報告されている。

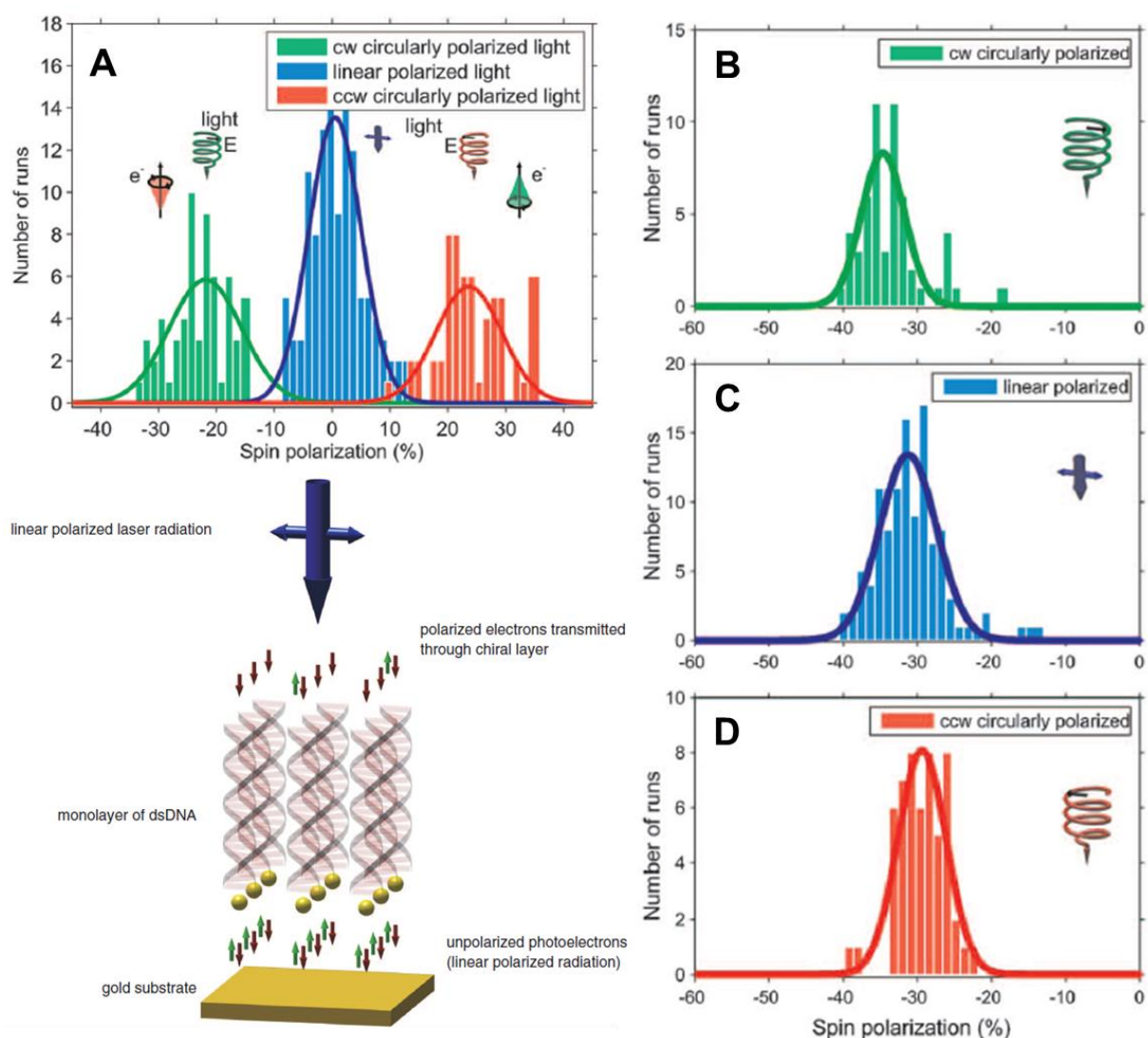


図 9 : (A) Au 基板のみの円偏光、直線偏光照射後のスピン偏極率
(B) Au 基板上の右巻き DNA に右回り円偏光照射後のスピン偏極率
(C) 直線偏光照射後のスピン偏極率
(D) 左回り円偏光照射後のスピン偏極率

2020 年には、Yang Yon らは、ポリアニリン (PANI) に 10-camphorsulfonic acid (CSA) を添加し導電性の螺旋超分子を合成し、CISS 効果の検出に成功した。彼らは、螺旋超分子に接続する片方の電極を磁性体の Ni に、もう片方を非磁性体の Au にした磁気抵抗デバイスを作製して、螺旋軸方向に磁気抵抗測定した。その結果、左巻きの螺旋は金電極から Ni 電極方向に磁場を印加すると電流が増加し、右巻きの螺旋は Ni 電極から金電極方向に磁場をかけると電流が増加した。これは、螺旋構造のキラリティ反転によってスピン偏極電子の向きが符号反転し、電流が流れやすくなる Ni 電極のスピン方向が反転したためだと考えられる。また、この螺旋高分子のスピン偏極率は約 50% である(図 10)[21]。キラル分子は軽元素で構成されるため、強磁性体のような自発的スピン分極は持ちえない。従って CISS 効果のスピン偏極率は一般的にスピン軌道相互作用が強い程高くなると考えられるが、最初に紹介したスピン分解光電子分光法によって DNA のスピン偏極率が約 60% という驚異的な値が観測された関連先行研究を筆頭に、従来のスピン軌道相互作用だけでは説明できない高スピン偏極現象が軽元素のキラル物質において常温で多数報告されており、その起源に関して世界中で実験理論ともに精力的に研究されている。

また、Naaman らはキラル分子のスピンフィルター現象のみならず、光触媒

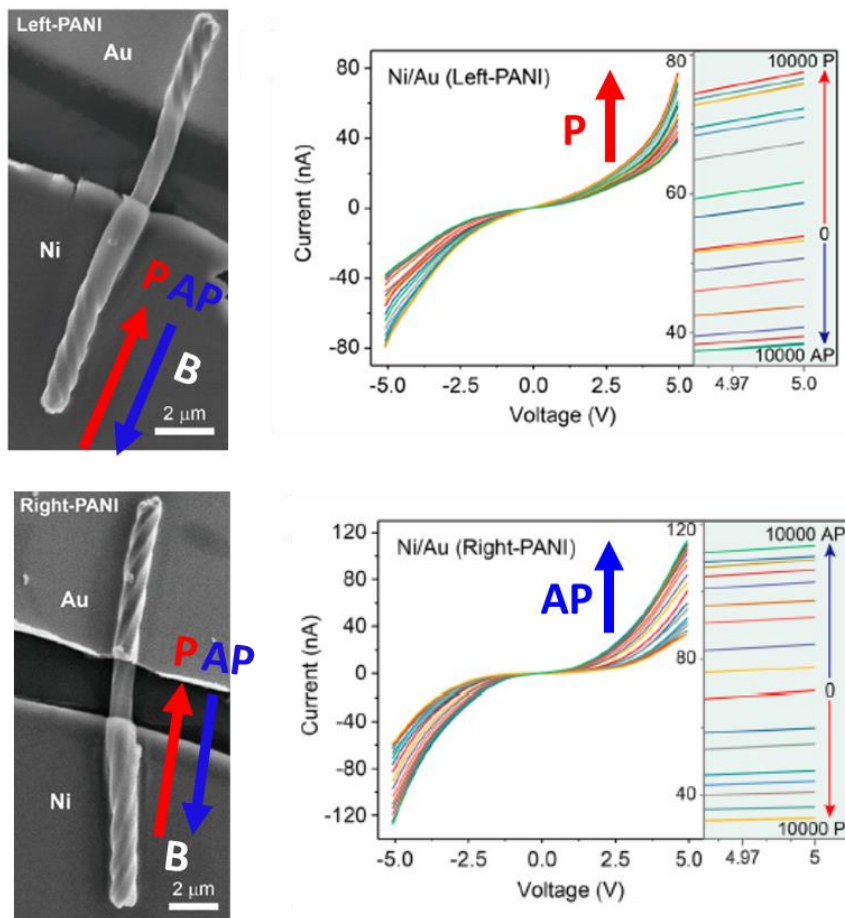


図 10：螺旋高分子 PANI の磁気抵抗測定

である酸化チタン上に亜鉛ポルフィリンの螺旋超分子をコーティングすることで、水の酸化反応で酸素を発生させる際に副生成物として生じる過酸化水素の発生を抑えることに成功した。水素は酸化すると水になるため、二酸化炭素の発生を抑制する新しい燃料として長年注目されてきたが、電気分解の際に副生成物の過酸化水素が発生する。この過酸化水素は爆発性を有しており、安全な処理を要する副生成物であるというだけでなく、酸化チタンと反応して、触媒劣化が起きることが関連先行研究で判明しているため、これを抑制する研究が重要であることが示唆されていた。研究グループは、螺旋超分子を酸化チタン上にコーティングしたことで、 $\text{OH}^\cdot$ が螺旋超分子に電子移動を起こす際、CISS効果により螺旋超分子が受け取る電子にスピン選択性が働き、その結果同じ向きスピンの持つヒドロキシラジカルしか残らないため spin-singlet 結合の形成に必要なヒドロキシラジカル同士の反応が起こりづらくなり、過酸化水素の発生を抑制できたと考察している(図 11)[22]。

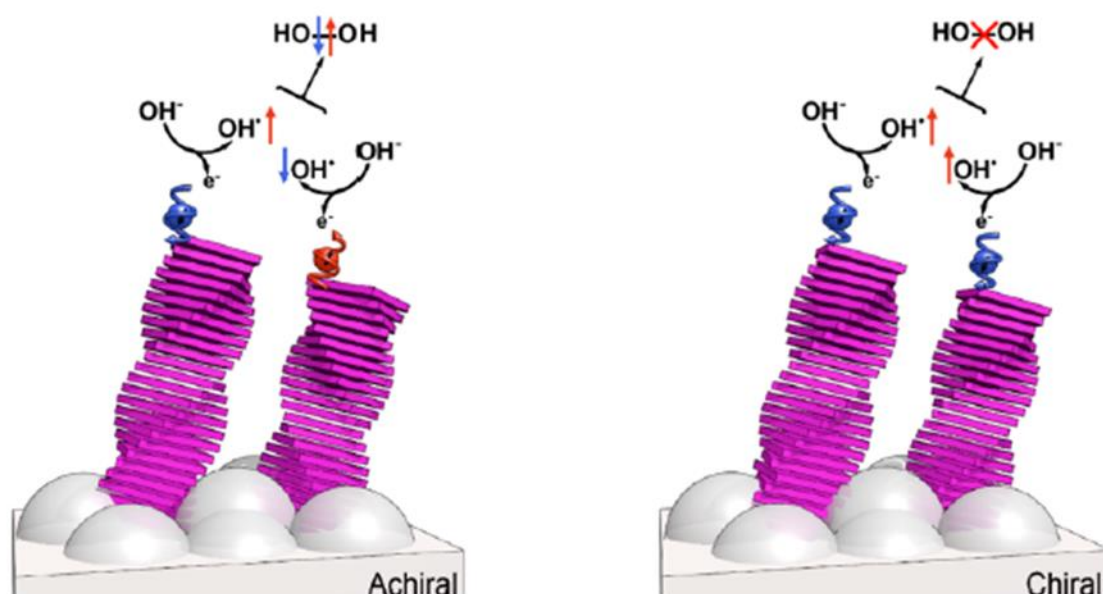


図 11：CISS 効果を利用した H_2O_2 発生抑制機構

このように現在は CISS 効果の研究が基礎から応用まで盛んに行われているが、現状アキラルの分子のみで構成された螺旋超分子における CISS 効果の研究例が非常に少なく、超分子キラリティのみに基づいた CISS 効果の強さや適用範囲が不明であるという課題がある。加えて、過酸化水素の発生抑制現象の研究に関しては、スピンフィルターの研究に比べて報告例が非常に少なく、物質開拓が全く進んでいない。

1.3.様々なキラル分割法・エナンチオ選択合成法の現状と課題

1.3.1. キラルカラムクロマトグラフィー

キラル物質は融点沸点などの性質は同じであるが、サリマイドなどを筆頭にキラリティーが変わると生体における化学反応が大きく変化する。そのため、創薬研究ではキラル分割技術の向上が必要不可欠である。また、1.3~1.5 でも述べたように、近年は光・磁気・電気などの物性研究においても、キラル分割は重要であると言える。低分子におけるキラル分割法は、速度論法や結晶化法など様々な手法が開発されているが、現在一番主流となっているのはキラルカラムクロマトグラフィー法である。これは、クロマトグラフィーで非常によく用いられるシリカゲルにセルロースなどの多糖類誘導体を混合させることで、キラル分割する手法である。ラセミ体をこの修飾シリカゲルに注入すると、光学活性のある固定相とジアステレオメリック相互作用を引き起こす。この時、固定相とキラル分子の不斉炭素同士が 3 点以上で相互作用するとエナンチオマーは認識が可能になる (図 12)。結果、エナンチオマーによって相互作用の強さが異なるため、溶出時間に相対的な差が生まれる。現在の低分子に対するキラル分割はこの手法が主流であり、創薬研究、キラル物性研究共に必要不可欠な技術である。しかし、螺旋の超分子・高分子などサイズが大きくなると分子同士の絡み合いや、溶解性の問題や相互作用面積の問題などが生じ、この手法ではキラル分割が困難である。仮に成功したとしても、有機溶媒を大量に消費し環境に負荷がかかる、市販のキラルカラムクロマトグラフィーは高価であるなどの課題がある[23]。

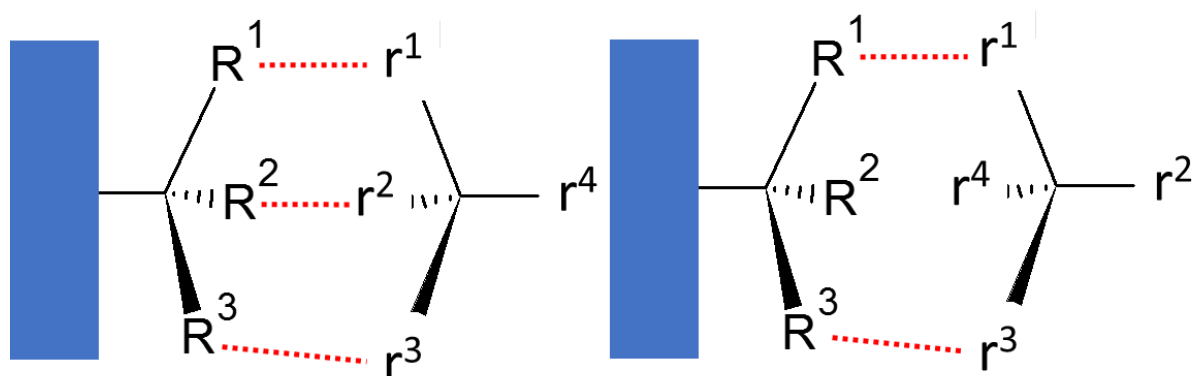


図 12：ジアステレオメリック相互作用

1.3.2.ジアステレオマー塩法

Louis Pasteur が発見した自然分晶は外部のキラル源を用いないというメリットがあるが、キラル源なしで自然分晶を起こすラセミ体は種類に限りがあり、条件だしも困難であるのであまり一般的ではない。そこで、様々な種類のラセミ体を自然分晶させるため、現在はジアステレオマー塩法が一般的である。これはラセミ体にエナンチオマーを混合させ、塩を形成させ、溶解度の差を利用して分離させる方法である。例えば、当モル量の (±)-A にエナンチオマー (+)-B を混合させると、難溶性の (+)-A・(+)-B と溶解性の高い (-)-A・(+)-B の 2 種類の塩ができたとする。前者は固体として回収でき、後者は液体として回収できる。これを繰り返すことで、鏡像過剰率を上げることができる。一般にはカルボン酸やスルホン酸のような酸とアミンやイミンなどの塩基を混合させる研究例が多く、工業的にも普及している方法である。しかしこの方法は低分子には有効であるが、螺旋の超分子・高分子には不可能である。また、この実験のためのエナンチオマーを用意するためには先ほどのキラルカラムクロマトグラフィーを使用しなければならないため、溶媒を大量に使用するという欠点がある。加えて、多くの条件検討（溶媒、温度、濃度、キラル化合物など）が必要なのも課題である[24]。

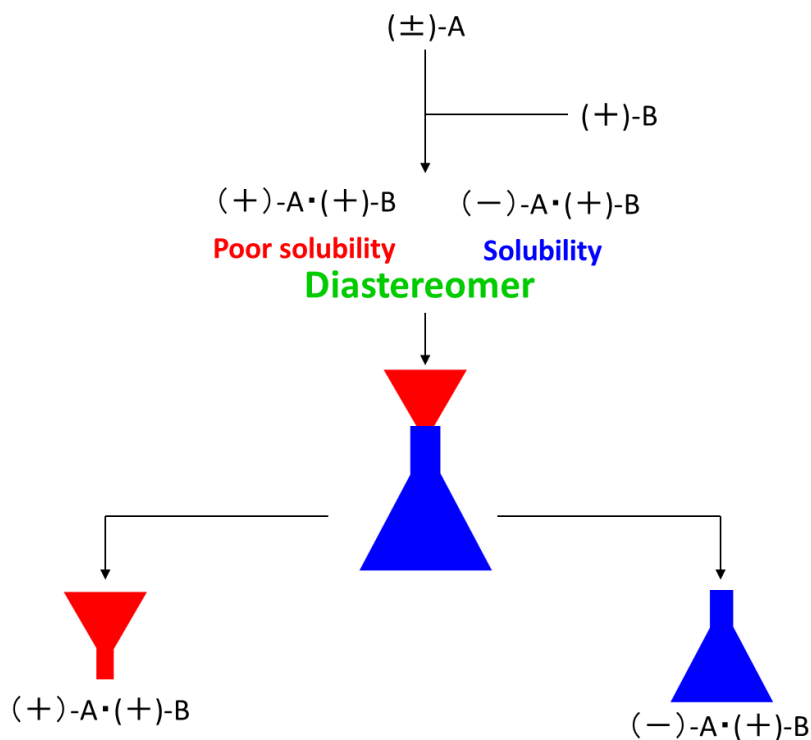


図 13:ジアステレオマー塩法

1.3.3.不斉（キラル）触媒

1.3.1.のカラムクロマトグラフィー法の技術が確立すると低分子のエナンチオマーが格段に単離しやすくなりになったが、工業的には半分の分子を捨てるという非効率性が残されている。その結果、プロキラルなアルケンやケトンに不斉（キラル）触媒を反応させ、純粋なエナンチオマーを合成する研究が現在までに盛んに行われている。例えば現在までに非常に研究されているのが、野依・高谷らが発見したビフェニルが2つ架橋した軸不斉を持つ有機分子 BINAP を配位した Ru や Rh 錯体である。野依・高谷らはラセミ体のビスホスフィンオキシドから酒石酸-L (D) -ジベンゾイルと共結晶化させ、エナンチオマーを溶液に残し、結晶を濾別した後に塩基処理をすることでもう一方のエナンチオマーを遊離させ、さらにそれを還元することで得られる BINAP の効率的合成法を確立した(図 14)。BINAP が配位した Rh 錯体はアルケンの不斉水素化反応に用いられる。また、Ru 錯体はカルボニル基が付加されているアルケンと配位し、水素化反応させると BINAP のキラリティーに依存した不斉水素化が起こり、低分子のエナンチオマーが合成できることを見出した。

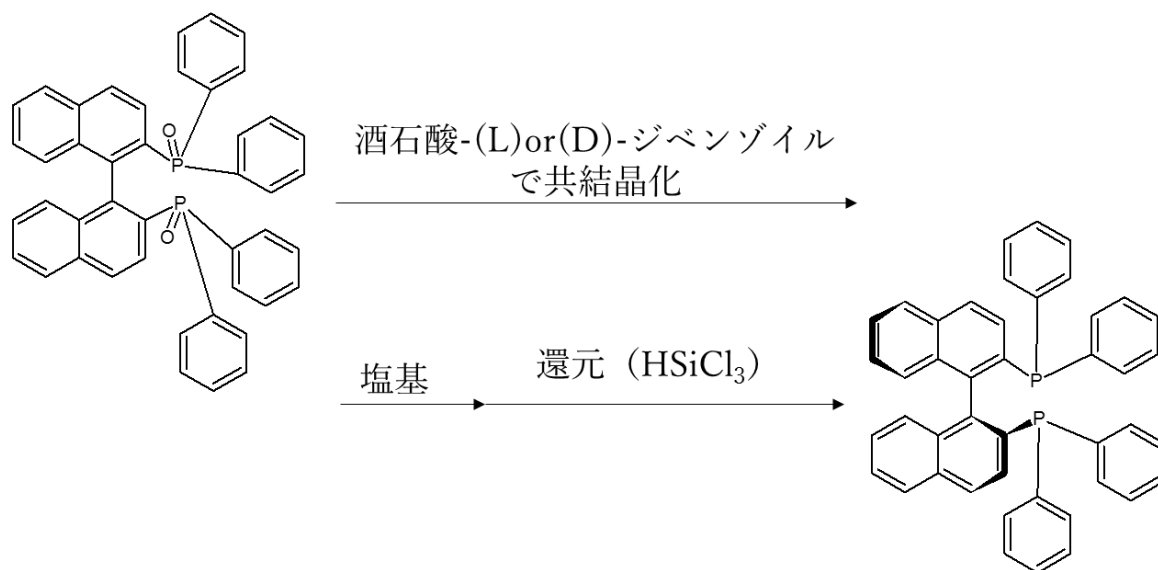


図 14：BINAP の合成法

2000 年頃になると、B. List ら (図 15A) や D. MacMillan ら(図 15B)が Ru などの金属を一切用いないキラルな第 2 級アミンでも不斉触媒になることを発見し、彼らはこれを有機分子触媒と名付けた(図 15)。この発見は有害物質である金属を一切用いないことや、触媒分子が共有結合により構築されていて化学的に安定であるなどの特徴が注目され、創薬研究において多大なる貢献をしている [25]。また、碓合らはキラル触媒と反応生成物の構造が全く同じ場合、キ

ラル触媒の鏡像過剰率が極めて低い場合でも最終的に鏡像過剰率が 99%e.e.以上にまで増幅する、不斉自己触媒反応を発見した。この反応は、生成物と異なる構造の触媒が不要であったり、反応中に生成物すなわち触媒の量が増えたり、生成物と触媒の構造が同じなので分離が不要などの利点がある。また、研究グループは円偏光や、石英などの様々なキラル結晶を不斉源とした場合でも同様に不斉増幅反応が起こることを見出ししている(図 16)[26][27]。

しかし、一般的に有機合成実験は有機溶媒を大量に使用するため環境に負荷がかかる、高度な実験技術や時間が要求されるため機能物性研究の障壁になる、などの問題点がある。

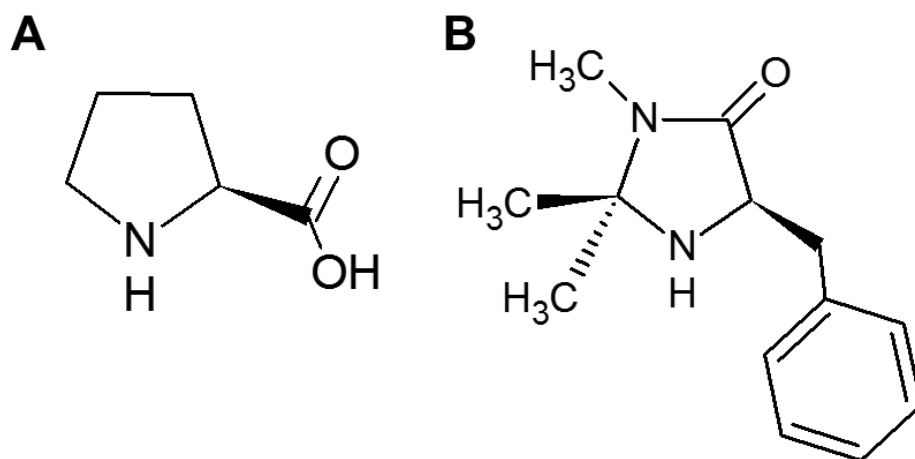


図 15：不斉有機触媒の代表例

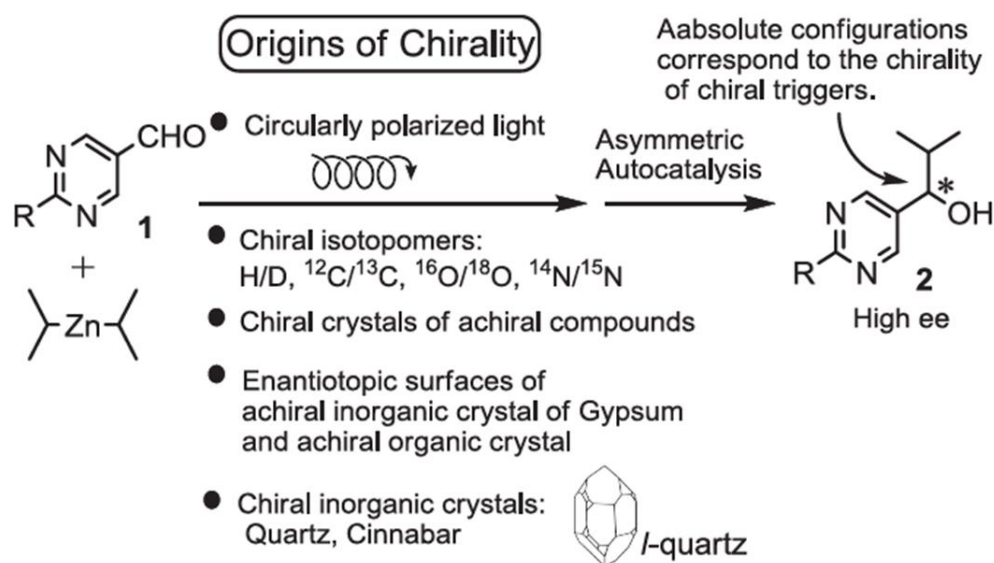


図 16：不斉自己触媒反応

1.3.4. 不斉（キラル）転写法

1.3.1.で述べた通り、キラルカラムクロマトグラフィー法やジアステレオマー塩法では螺旋の超分子・高分子のキラル分割は困難である。そこで現在用いられている手法は、合成が完了した段階で螺旋の向きを偏らせるエナンチオ選択合成である。その代表例として、一番よく使用されているのが不斉（キラル）転写法と呼ばれる方法である。これは、モノマーのキラリティーによって重合・自己組織化・自己集合の際に分子間相互作用や立体障害の左右差が生じるため、右巻きか左巻きの螺旋のみが形成されるという現象である。具体例としては DNA が非常に有名で、DNA のモノマーである糖は自然界に片方のエナンチオマーしか存在せず、これが原因で Z-DNA などの例外を除き DNA は自然界に右巻きしか存在しない。現在は DNA などの生体分子のみならず、人工的に螺旋の高分子・超分子のキラル構造をモノマーのキラリティーで制御する、エナンチオ選択合成研究が盛んに行われている。M. M. Green らは螺旋高分子に関する 2 種類の非線形螺旋増幅現象をポリイソシアネートコポリマーの研究を通じて発見した。1 つは Sergeant-and-Soldier Principle と呼ばれる現象で、これはアキラルな高分子に 1 % のキラル側鎖を導入するだけで螺旋高分子が合成でき、螺旋の向きがキラル側鎖のキラリティーで制御可能であるというものである。この発見から、光学純度が 100 % の螺旋高分子を合成する際に、右巻きか左巻きかを偏らせるのに大部分をアキラルな分子で代用できる可能性が示された。これを不斉増幅現象と呼ぶ。Green らはこれとは別に、右手系左手系の混合物においても、鏡像過剰率の値がわずかであれば、螺旋高分子の合成ができ、僅かに過剰なエナンチオマーのキラリティーによって螺旋の向きが偏る不斉増幅現象を見出した。これは僅かにに過剰になっているエナンチオマーのキラリティーに合わせて螺旋高分子の向きが決まることから、多数決則 (Majority Rule) と呼ばれている(図 17)[28][29]。一方 1.2.3.で述べた PANI の研究は以上 2 つとは異なり添加剤による不斉誘起を用いている。具体的には、アキラルな高分子 PANI に CSA というキラル分子を添加することで、CSA のキラリティーで螺旋方向の制御に成功している[30]。このように、キラル転写法の研究例は非常に豊富であるが、いくつか課題も残されている。まず、基本的にこの方法は有機合成に頼るものがほとんどで、1.3.1.でも述べた通り環境への負荷が大きく、最適な条件を見つけ出すのに膨大な時間や化学的な実験技術を要するため、機能物性研究へ応用する際に参入障壁が大きいといった点が挙げられる。また、螺旋のサイズが大きくなると不斉転写法の効果が弱まり螺旋の向きが反転する例がある。加えて、モノマーがアキラル分子で構成されている螺旋超分子は、キラル添加剤を用いない限り、基本的にキラル転写法が行

えずキラル選択合成が出来ない点なども挙げられる。

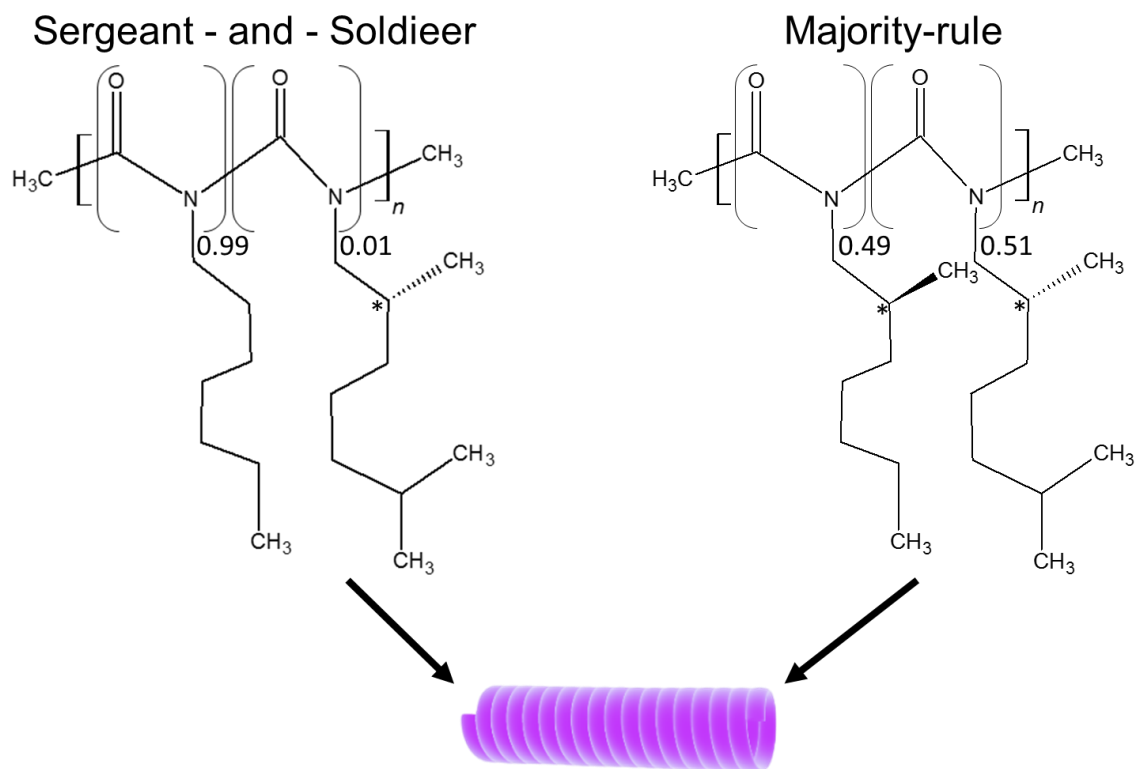


図 17：不斉（キラル）転写法の代表例

1.3.5. 流体のマクロな回転によるキラル超分子のエナント選択合成

1.3.1. ～1.3.4.で述べた通り、現状のキラル分割法やエナント選択合成法では、アキラルなモノマーで構成された螺旋超分子・高分子の右巻き左巻きをエナント選択的に合成・分離するのは困難である。そこで近年、アキラルなモノマーで構成されたキラル超分子を物理的手法で誘起・制御する研究が盛んに行われている。そのうちの1つが、溶液を攪拌子で回転させる際、回転する方向で螺旋の向きを制御する研究である。これは攪拌することで、溶液内で渦が発生し、この渦が空間反転対称性を破るキラルな操作をしているため、キラリティーが発現するという仕組みである。2001年に Ribó らがアキラルのポルフィリン誘導体 H_4TPPS_3 溶液を攪拌子で回転させると、攪拌子の回転方向によって異符号の CD ピークが回転しない場合よりも強く出現する現象を報告した。しかし、この先行研究では再現性があまりとれていないという課題があった[31][32]。2012年、J. C. Maan らによって、アキラルなポルフィリン溶液を回転しながら強い磁場をかけることで実効的な重力を変化させ、溶液の回転方向によって CD スペクトルが符号反転するという結果が報告された[33]。2017年、石井和之らは、ポリチオフェン誘導体溶液をロータリーエバポレーターで蒸留固化すると、蒸発乾固の時間が20秒以内だと右巻きに、150秒以上だと左巻きに分子積層することが CD 測定の結果から判明した。これは蒸留速度によって、速度論的支配から熱力学的支配に切り替わったためだと研究グループは考察している(図 18A)[34]。2019年にはロータリーエバポレーターでアキラルなフタロシアニンの溶媒を蒸留し固体化すると、回転方向によって異符号の CD ピークが強く出るという結果が報告された。また、CD 測定の結果、中心金属なしの場合と Pd の場合で螺旋の向きが逆になるという結果が見いだされた(図 18B)[35]。1.4. でも述べた通り、攪拌子を回転させることでアキラルな Rhodamine B から円偏光発光の観測されている[17]。以上述べたように、この物理的手法ではアキラルなモノマーで構成された超分子のエナント選択合成に成功しているが、未だ成功している物質の種類が非常に少なく、故に固体のデバイスや機能物性研究へ応用例が乏しい。また、スケールアップした際に溶媒を大量に使用する必要があるなどの課題が残されている。

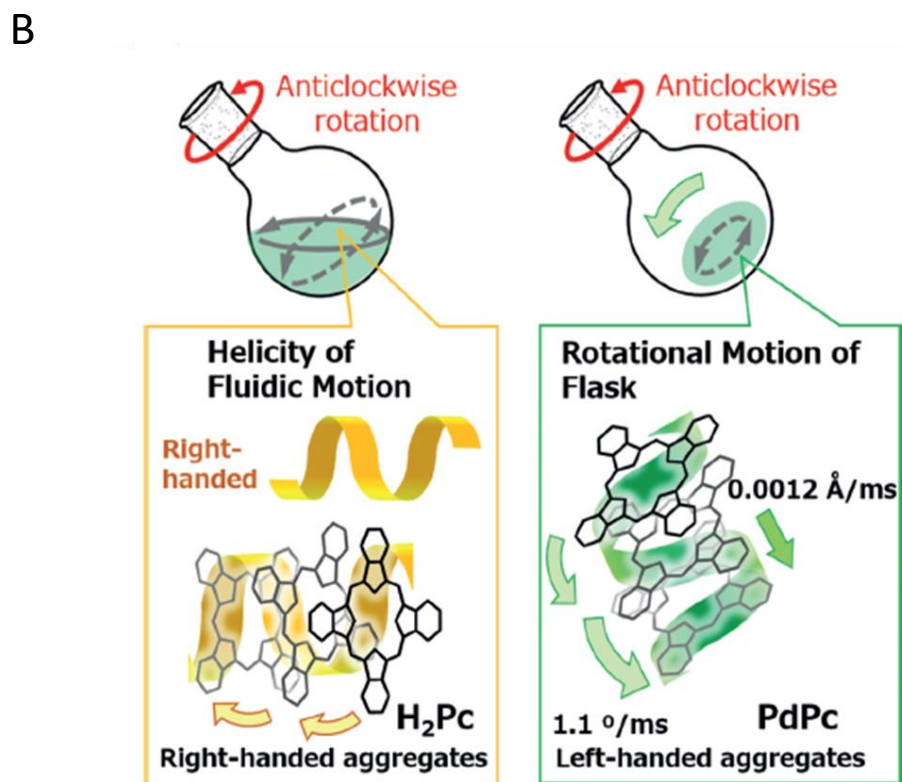
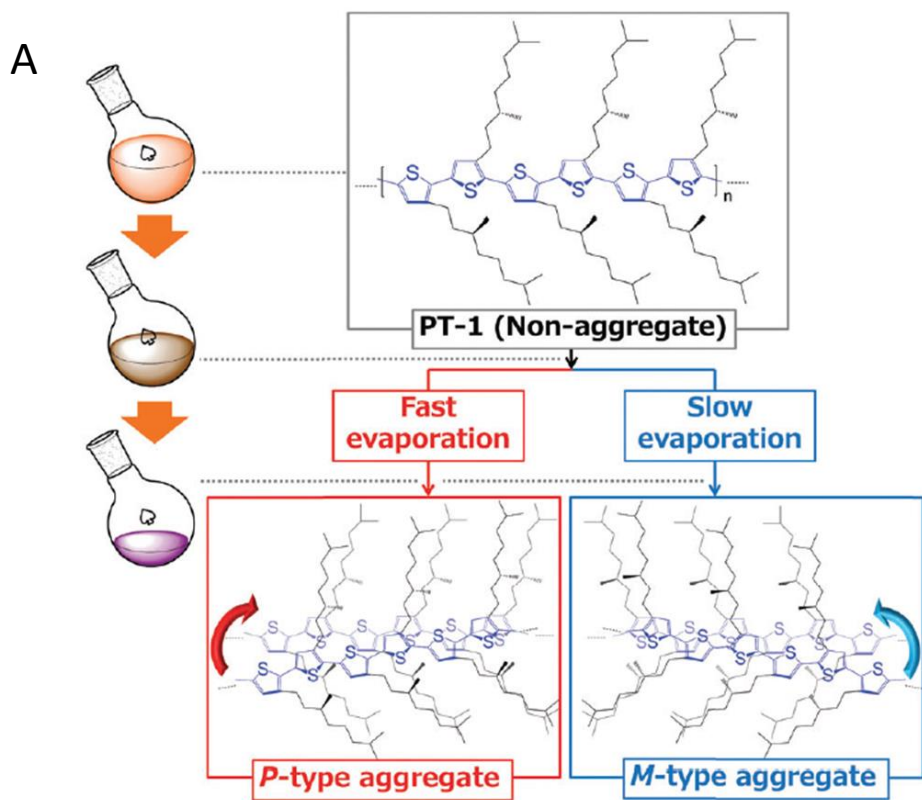


図 18：ロータリーエバポレーターによる
 (A) ポリチオフェン誘導体分子積層のエナント選択合成
 (B) フタロシアニン分子積層のエナント選択合成

1.3.6. 円偏光や光渦によるエナント選択合成

1.1. や1.3. でも解説したように、円偏光には右円偏光と左円偏光があり、キラル物質は左右円偏光に対して異なる吸収率を示す円二色性がある。この現象を利用し、円偏光を照射することで鏡像異性過剰を誘起、すなわちアキラルな物質からキラルな反応生成物を得る反応が多数報告されているが、これを円偏光絶対不斉合成と呼ぶ。1970年代にKagan、Calvinらによって、螺旋状の π 共役系分子であるヘリセンにおける円偏光絶対不斉合成で約2%の鏡像異性過剰率が得られることが判明した[36][37]。2016年、宇治原らは、キラル結晶の1種である塩素酸ナトリウムのキラル結晶化において、円偏光レーザーを強く集光することで生じる電場勾配力を利用して微粒子を集光点に補足する光ピンセットを利用した光誘起結晶化技術を用いることで、円偏光の左右方向に依存した結晶のキラリティ制御に成功した。Agナノ粒子を混合させて光誘起結晶化実験すると、偏光顕微鏡で結晶の利き手を判別し統計を取った結果、25%という非常に大きな鏡像過剰率を示した。この実験とは別に、このキラル結晶を蒸着でAgコーティングしてCD測定すると、Ag蒸着してない場合より可視光領域においてCDピーク強度が増強する測定結果が出たことから、研究グループは、Agナノ粒子とキラル結晶核が複合することで、Agナノ粒子の表面プラズモン共鳴によりCDピーク強度が強くなるプラズモン誘起CDの発生、このような大きな鏡像過剰率の原因ではないかと考察している[38]。

一方光渦とは、光波面の進行方向が螺旋状になっている光で、中心に光の強度分布が無く特異点を有する。円偏光は自転に相当するスピン角運動量を持ち公転に相当する軌道角運動量を持たないため中心に特異点が存在しないが、光渦は軌道角運動量を持つためこのような特徴を示す。現在、光渦は螺旋位相版やホログラムなどで発生させることができ、物質に照射することで様々な反応や物性研究が行われている[39]。尾松らは、光渦をアルミニウムやシリコン、アゾ高分子に照射することで、螺旋状のナノツイストを作製することに成功した。これは、光渦が螺旋状になっているため、アルミニウムやシリコン、アゾ高分子が光渦の軌道に合わせて螺旋状にアブレーションしたと考えられる[40][41][42][43]。また2021年には、イソインドリノンの過飽和溶液へ光渦照射し結晶化したところ、右回りの光渦を照射するとS体化合物が、左回りの光渦を照射するとR体の結晶がほぼ選択的に得られる不斉増幅現象が報告された(図19)[44]。以上、円偏光や光渦を利用したキラル分割やキラル合成の研究例は多数報告されているが、いずれも装置の光学系が複雑で高価であるために大量合成が困難である、キラル分割に成功した物質例がまだ非常に少ないなどの問題点がある。

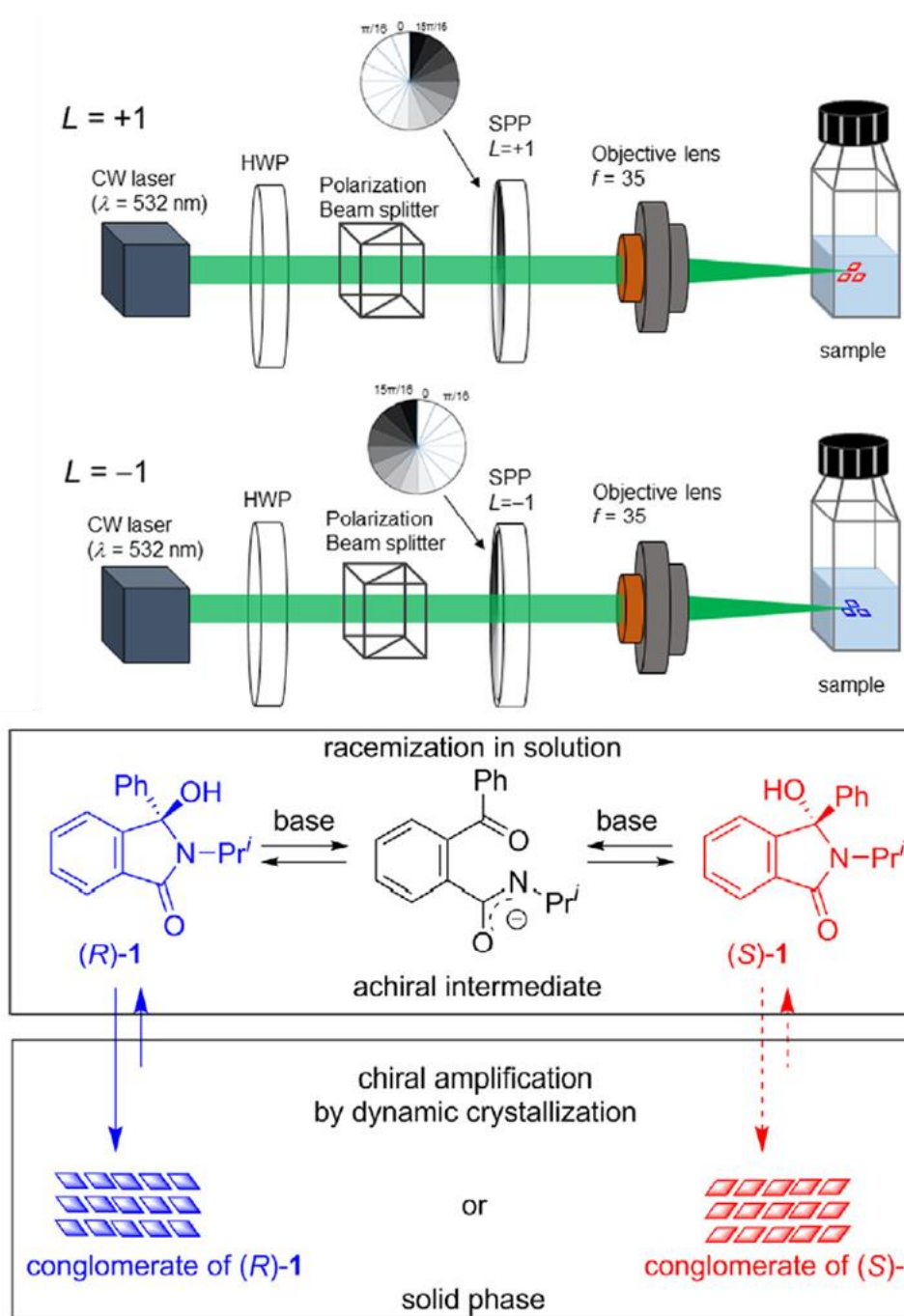


図 19：光渦によるキラル結晶化実験

1.3.7. 磁気キラル二色性を利用したキラル分割

磁気異方性の無い物質に磁場を印加しながら直線偏光を入射、もしくはその物質に自発磁化がある物質に直線偏光を入射する場合に、光の入射方向と磁場や磁化の方向とが平行か反平行になると、その物質透過後に光の偏光面が回転する。これをファラデー効果 (FE) と呼び、この時円偏光が生じると磁気円二色性 (MCD) と呼ぶ。一見すると、光学活性 (OA) や円二色性 (CD) に類似しているが、こちらは空間反転対称性が破れることで誘起される物質のキラリティーに起因する現象であり、FEやMCDは透過する物質にキラリティーがない場合に起こる現象である。加えて、OAは光を物質に対して180° 反対方向から入射させても偏光面は同じ方向に回転するが、FEは逆向きになるという点も異なる。

20世紀終わりになると、キラル磁性体のように空間反転対称性の破った状況の磁気光学効果研究が始まった。この場合、入射光の進行方向が物質の磁化方向と平行か反平行で吸光度に差が生じる。入射光は偏光である必要が無いことからCDとは違う現象である。これを磁気キラル二色性 (MChD) と呼ぶ。

MChDは1997年にRikkenらによってtris(3-trifluoroacetyl- $\pm$ -camphorato)Eu(III)の蛍光スペクトルの磁場方向依存性が調査され、錯体のキラリティーが反転するとMChDスペクトルも反転し、磁場強度が強くなるとそれに比例してMChDの強度も強くなるという結果が出たことで初めて実証された。またこの研究グループはキラル錯体Cr(III) tris(oxalato)のラセミ混合溶液に磁場をかけながら非偏光を照射すると、MChDによって片方のエナンチオマーが相対的に強く吸収することで優先的に分解するキラル分割現象も発見している(図20)[45]。しかし、この実験では10T以上の強い磁場をかけても鏡像過剰率がかなり低く、加えて、現在においてもこのクロムのキラル錯体以外のMChDによるキラル分割現象が報告されていないため、物質開拓がほとんど進んでいないという課題がある。

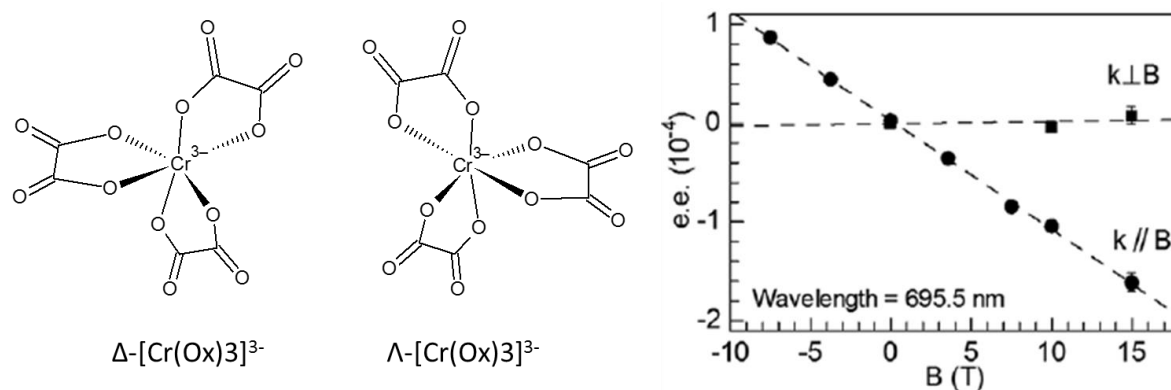


図 20：キラル Cr(III)錯体の MChD によるキラル分割

1.3.8. 螺旋転位や格子欠陥による螺旋超分子におけるキラル分割の課題

金属は塑性変形を起こすが、これは外力によって金属原子が格子間隔分、ある格子面を境にずれて準安定構造になるためである。この時、結晶は理想的な秩序配列はしておらず、原子配列に乱れが生じる。これらを総称して格子欠陥と呼ぶ。格子欠陥には様々な種類が存在するが、原子配列の乱れが線状に続くものを線状欠陥もしくは転位と呼び、面がずれた際のずれベクトルをバーガーズ・ベクトルと呼ぶ。転位には主に2種類存在し、転位線とバーガーズ・ベクトルが垂直な場合を刃状転位、平行な場合を螺旋転位と呼ぶ。螺旋転位が起こり転位線を中心に回転しながら結晶成長すると、成長面内に1回転しても元の格子面には戻らずに螺旋階段を上り下りするように成長していく。この時右巻きと左巻きの2種類が生じ、この2つの構造は重ね合わせることが出来ない。つまり、螺旋転位結晶はキラルな超構造を持つ結晶である。この結果、最終的に右巻か左巻きの渦巻き模様結晶が形成し、渦巻き結晶と呼ぶ。現在は様々な無機物・有機物の渦巻き結晶が報告されており[46][47][48]、これに加え、1988年には佐藤と岡田らによってステアリン酸を蒸着すると条件によっては渦巻き結晶が成長することが報告された[49]。2021年には佐藤・相田らによってアキラルな亜鉛ポルフィリンとアゾピリジンで構成されたMOFの渦巻き結晶が偶然発見された(図21) [50]。

また、物理的气相成長法(PVD法)や化学的气相成長法(CVD法)において、色素分子(フタロシアニン、ポルフィリンなど)、炭素、ZnO、GeSなど様々な無

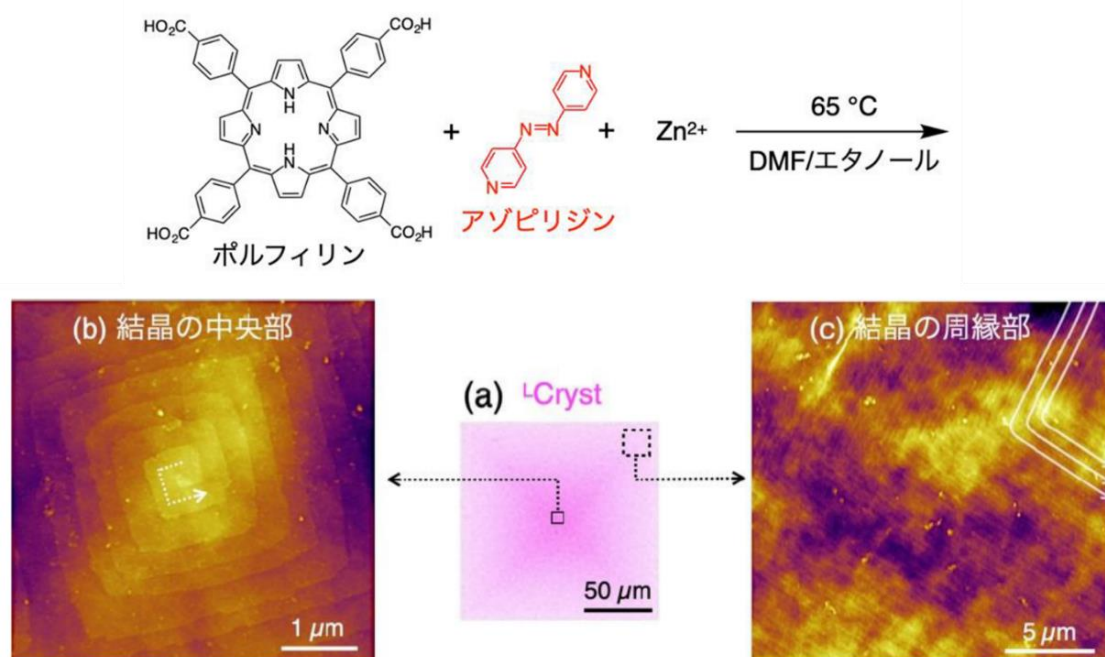


図 21：アキラルな亜鉛ポルフィリンとアゾピリジンで構成された MOF の渦巻き結晶

機物有機物の結晶核で螺旋転位が起こった結果、螺旋超分子が合成できる研究例も数多く存在する [51][52] [53][54][55][56][57][58][59][60][61]。これらの螺旋超構造はNarayanの関連先行研究によると、格子欠陥を複数の螺旋超分子が共有することで安定化すると理論的に考えられており、その結果二重螺旋や三重螺旋構造が生じる場合もあると考えられている[62]。2017年以降になるとHongyu Chenらによって2-naphthalenethiolや3-mercaptopbenzoic acidなどのアキラルな有機分子と金がハイブリッドした螺旋マイクロワイヤーの化学合成に成功している(図22) [63] [64][65][66]。

しかし、現状としてこのような螺旋転位による渦巻き成長結晶や螺旋超分子は非常に報告例が多く、物質の種類や合成実験法が多様なものの、モノマーにキラリティが無いためキラル転写法が適用できないのに加え、溶媒を使うこれまでのキラル分割法では螺旋が分解してしまうなどの理由により、1.3.1. から 1.3.7. まで紹介した手法ではキラル分割ができない。従ってこれらの螺旋超分子のキラル分割に関して成功した報告例がほとんど無い。そのため、これら渦巻き結晶や螺旋超分子などアキラルなモノマーで構成されたメゾスケールな螺旋超分子では基本的にラセミ混合物としてしか得ることができないため、キラル機能物性の研究が行われておらず、どのようなキラル機能物性を示すのか未開拓である。

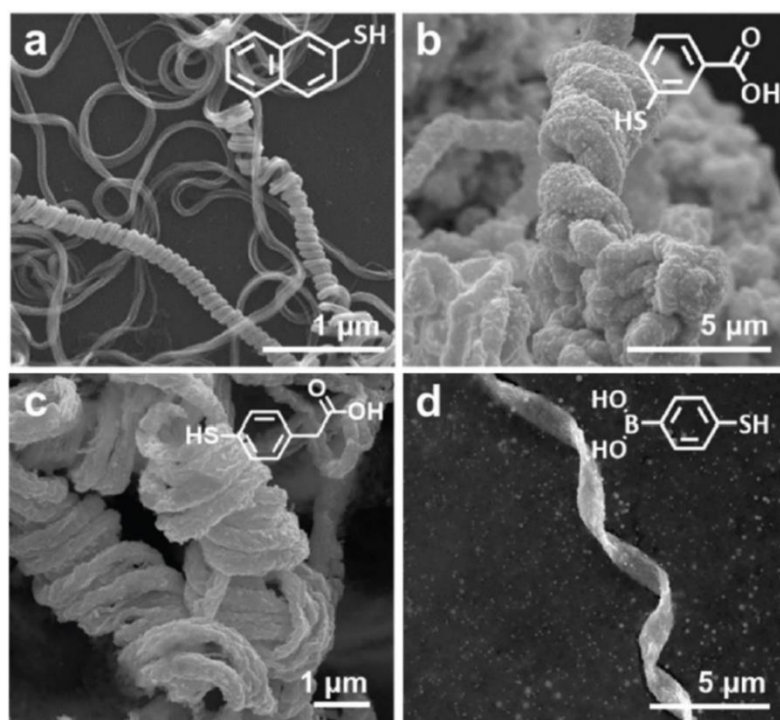


図 22：様々なアキラル有機分子と Au で構成された螺旋マイクロワイヤー

1.3.9. CISS 効果によるキラル分割現象

Naaman らは CISS 効果のスピン트로ニクスや過酸化水素の発生抑制の研究に加えて、彼らは面垂直磁化した磁性基板をアミノ酸ラセミ混合溶液中に置くと、磁性基板の磁化方向によって L 体か D 体に分割して結晶化するキラル分割現象も発見した。これは、アミノ酸が磁性基板に近づき分極し、CISS 効果によって生じたスピン偏極電子と磁性基板の電子との間で交換相互作用が生じたことが原因であると考察されている(図 23)[67][68][69]。この現象は面内垂直磁化した磁性基板を置くだけという簡便な手法でキラル分割ができるので、1.3.7. の螺旋超分子もキラル分割できる可能性がある。しかしこの現象は、過酸化水素の発生抑制現象と同様に、スピフィルター現象の研究と比較すると物質開拓がほとんど進んでいない。今後 CISS 効果の研究を発展させるには、これらの現象をより多角的に研究し、そのメカニズム解明や適用範囲の限界を探る必要があると言える。

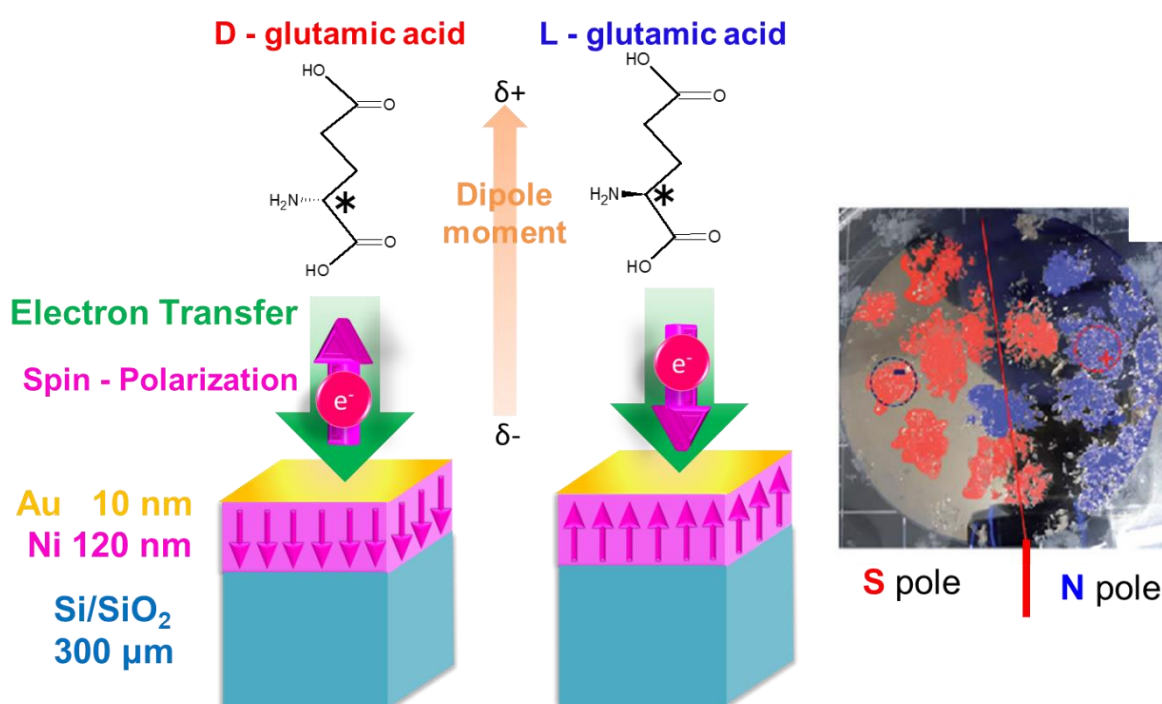


図 23：CISS 効果を利用したキラル分割

1.4. 本研究の目的

そこで今回、1.3.9.で紹介したCISS効果を利用したキラル分割法をPVD法やCVD法によるアキラルなモノマーで構成された螺旋超分子に適用する方法を考案した。本研究では、CISS効果によるキラル分割現象は物質開拓がほとんど進んでいないため、アキラルモノマーで構成された螺旋超分子で実験することで適用限界を調査することが目的である。キラル分割や合成法という観点でも、アキラルモノマーからキラル構造を誘起させる方法は非常に限られている。具体的には、ロータリーエバポレーターでは物質開拓が進んでいない上に溶媒を多用するという欠点があり、円偏光や光渦レーザーは装置が複雑で高価なため大量生産に不向きという課題がある。一方、PVD法やCVD法はアキラルなモノマーから簡便な装置による1プロセスの実験で、有機溶媒を一切使わずに螺旋超分子合成が可能である。つまり、この実験でそのような螺旋超分子のキラル分割に成功すれば、環境負荷を最小限に抑えた上で円偏光センサーなどキラル機能物性の基礎から応用研究へ貢献する波及効果が期待できる。また、PVD法によるフタロシアニンやポルフィリン螺旋超分子の研究例はいくつか報告されているが、今回はSEM像の結果から一番多く螺旋超分子が形成されているCo(II)フタロシアニン(Pc)を選択した理由である。

2. 物理的気相成長（PVD）法によるアキラルフタロシアニン螺旋超分子の合成

2.1. PVD 法によるアキラルモノマーの螺旋超分子合成

1.12.でも解説した通り、PVD 法によって様々なアキラルの有機色素で構成された螺旋超分子が報告されており、具体的には MPc (Pc:フタロシアニン、M=Fe、Co、Ni、Cu、Zn)、F₁₆CuPc、PTCDA などの分子が PVD 後の SEM や TEM による観察で螺旋形成していることが判明している(図 24、25)。図 22 は螺旋超分子が細すぎるために高度な実験技術を要する TEM 観察を行わなければならない、螺旋の本数を数え統計を取る必要があるキラル分割実験と効率という観点から相性が悪いと判断した。また、図 24 の SEM 像を注意深く見ると、螺旋超分子が一番多く合成できているのは図 25(b)Co(II)Pc である。本数を数え統計を取る上で、螺旋が可能な限り大量に合成できる方が効率という観点でふさわしいと考えられる。よって今回、数あるアキラルなモノマーで構成された螺旋超分子の関連先行研究の中から、この Co(II)Pc 螺旋超分子に対してキラル分割実験を行うことにした。

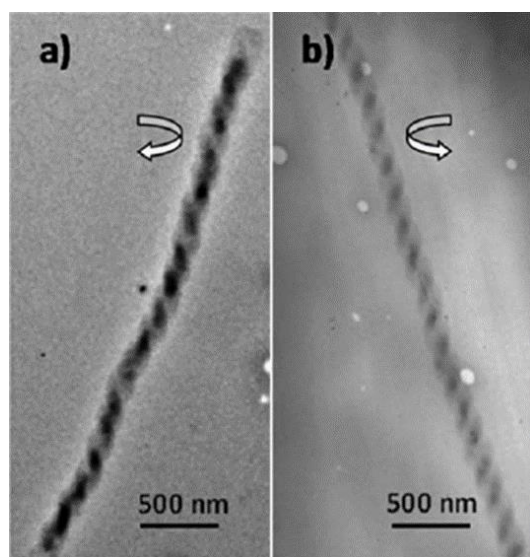


図 24：PTCDA で構成された
PVD 法による螺旋超分子の
TEM 像
(a)左巻き(b)右巻き

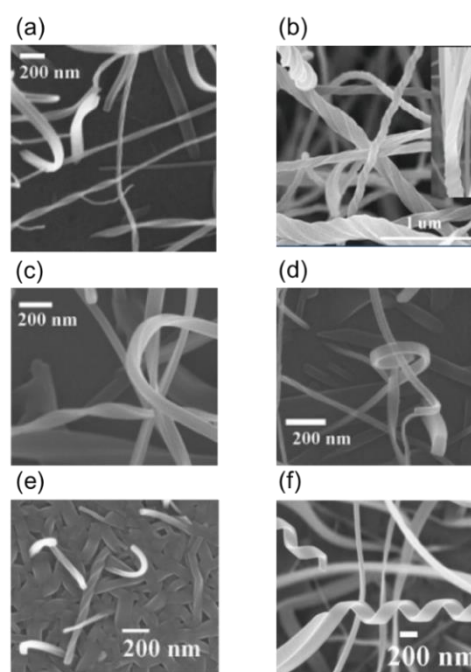


図 25：それぞれ
(a)Fe(II)Pc(b) Co(II)Pc
(c) Ni(II)Pc(d) Zn(II)Pc
(e) Cu(II)Pc、および
(f) F₁₆Cu(II)Pc
で構成された PVD 法による
螺旋超分子の SEM 像

またこの先行研究では OFET を作製することで、ゲート電圧による抵抗制御にも成功しており、将来的にこの螺旋超分子をベースにした磁気抵抗デバイス実験ができる可能性があるのも今回選択した理由である(図 26)。

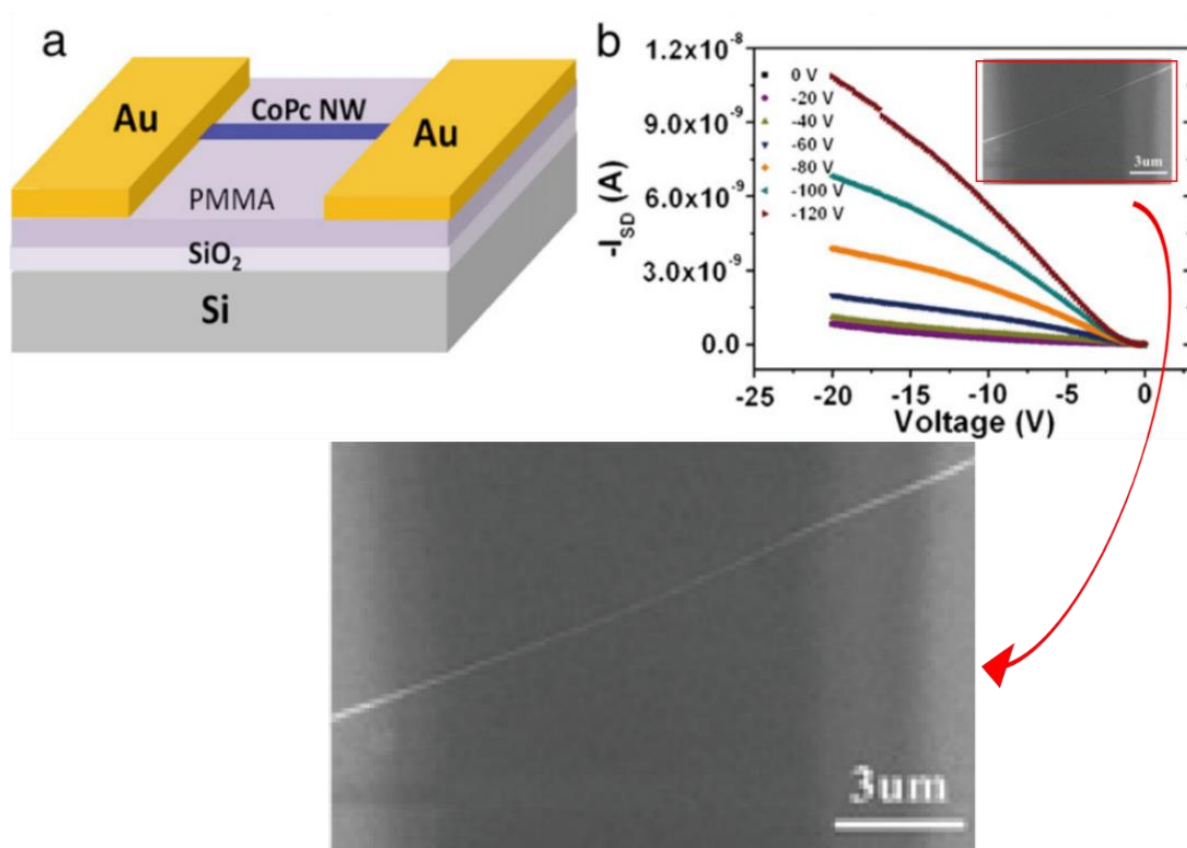


図 26:(a)OFET のデバイス構造
(b)I-V 測定と螺旋超分子の SEM 像

2.2. PVD 法の実験条件

先行研究の実験条件では、基板の温度を 130°C 、試料の温度を 500°C 、基板と試料の距離を 22 cm、加熱時間は 20 分で螺旋超分子の合成に成功している。そこで今回内径 46 mm の石英管で同様に実験をした (図 29)。また基板を置く土台として縦 4 cm、横 10 cm、高さ 2 cm の「石英台 1」か、縦 2 cm、横 7.5 cm、高さ 1 cm の「石英台 2」の上に Au 5 nm/SiO₂ 300 nm/Si 300 μm の 5 mm 角基板を置いて実験をした。その後 SEM で基板上を観察したが、先行研究のような螺旋超分子は合成できず、基板上の結晶量も非常に少なかった (図 28、29)。

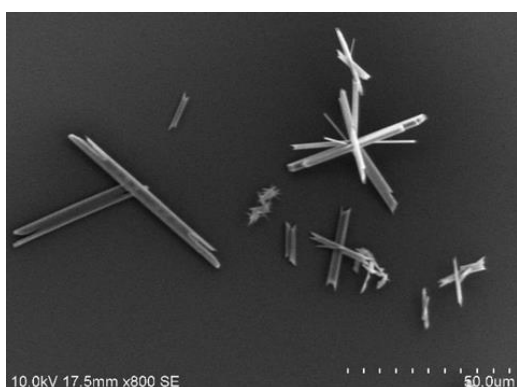


図 27:石英ボート 1 上に設置した Au (5 nm)基板上の SEM 像

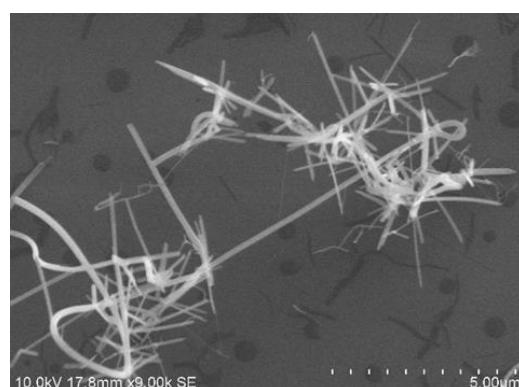
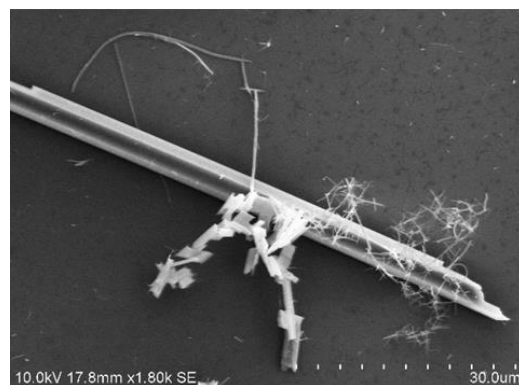
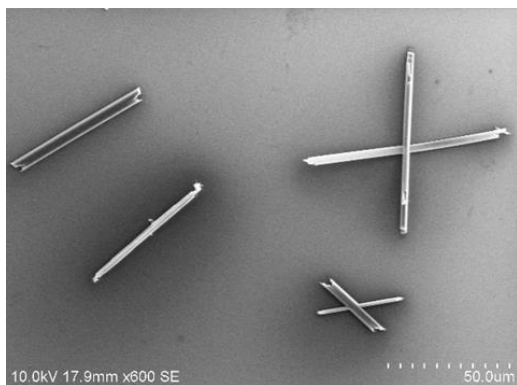


図 28:石英ボート 2 上に設置した Au(5 nm)基板上の SEM 像



先行研究の条件では螺旋分子の合成が困難であったため、我々は様々な試行錯誤を繰り返し、以下の条件で螺旋超分子が安定的に合成できることを見出した。

- ① 内径 46 mm の石英管中、基板を石英台 2 の上に配置する。また、基板は Co(II)フタロシアニン源から 25 cm から 35 cm の距離になるように複数置く (図 29)。
- ② Ar を 100 sccm で 30 分流した後、基板側の温度を 100° 、試料側の温度を 500° にして 45 分間加熱する

- ③ 45 分経過直後に基板側の恒温器の電源を切り、その状態で 1 時間 PVD を行う。1 時間経過直後、試料側の恒温器の電源を切り、自然冷却をする。

その後 SEM で観察すると、太さ $0.2\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ 、長さ $1\ \mu\text{m}$ から $13\ \mu\text{m}$ まで多彩な螺旋超分子や、キラリティの無い粗結晶が $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上や SiO_2/Si 基板上で合成できることが確認できた。また $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 上と SiO_2/Si 上で結晶成長に有意な差は見られなかった (図 30、31)。

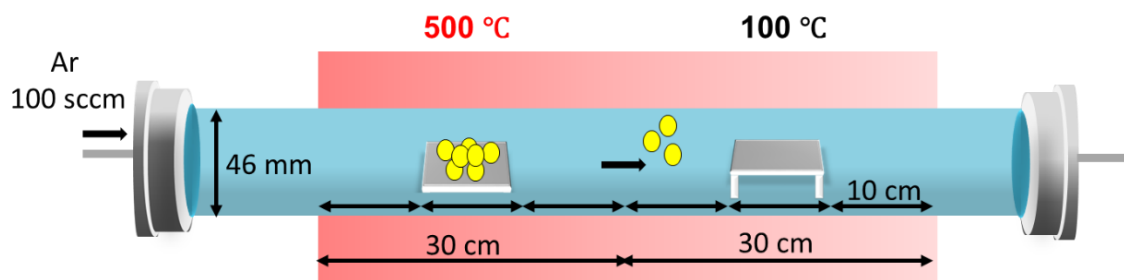


図 29:PVD 実験の条件

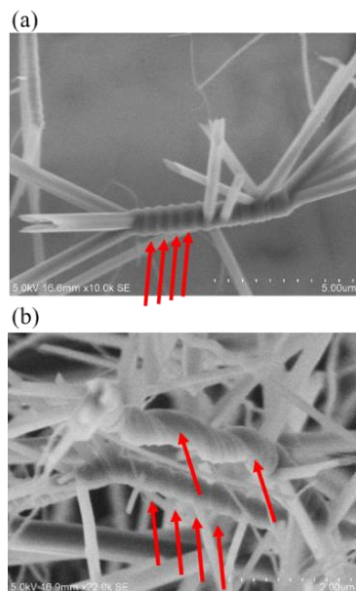


図 30:石英台 2 上に設置した $\text{Au}(5\ \text{nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上の SEM 像
(a)左巻き螺旋(b)右巻き螺旋

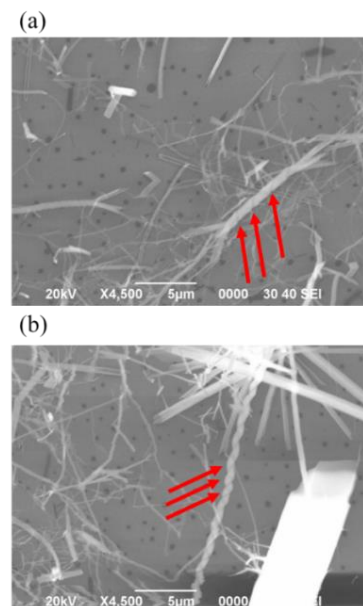


図 31:石英台 2 上に設置した SiO_2/Si 基板上の SEM 像
(a)左巻き螺旋(b)右巻き螺旋

2.3. TEM-トモグラフィー法による構造観察

螺旋超分子は DNA などの超分子ポリマーのように分子が少しずつ同じ方向にずれるか、1.12 のように螺旋転位結晶核や構造欠陥が生じそのキラリティーに合わせて右巻きか左巻き螺旋が成長するかの、2 つの場合が考えられており、先行研究では今回の Co (II) Pc の螺旋超分子がどちらの場合に相当するか解明されていない。そこで、理化学研究所の米倉研究室の協力のもと、螺旋超分子の TEM - トモグラフィー法による観察を行った[70]。その結果、螺旋超分子の断面を観察すると多数の結晶性ドメインが発見された。例えば図 32 の黄色い枠で囲った部分を拡大すると、右下部分の白黒の筋が黄色い点線を越えて左側に行くと角度が低くなっていることが分かる。

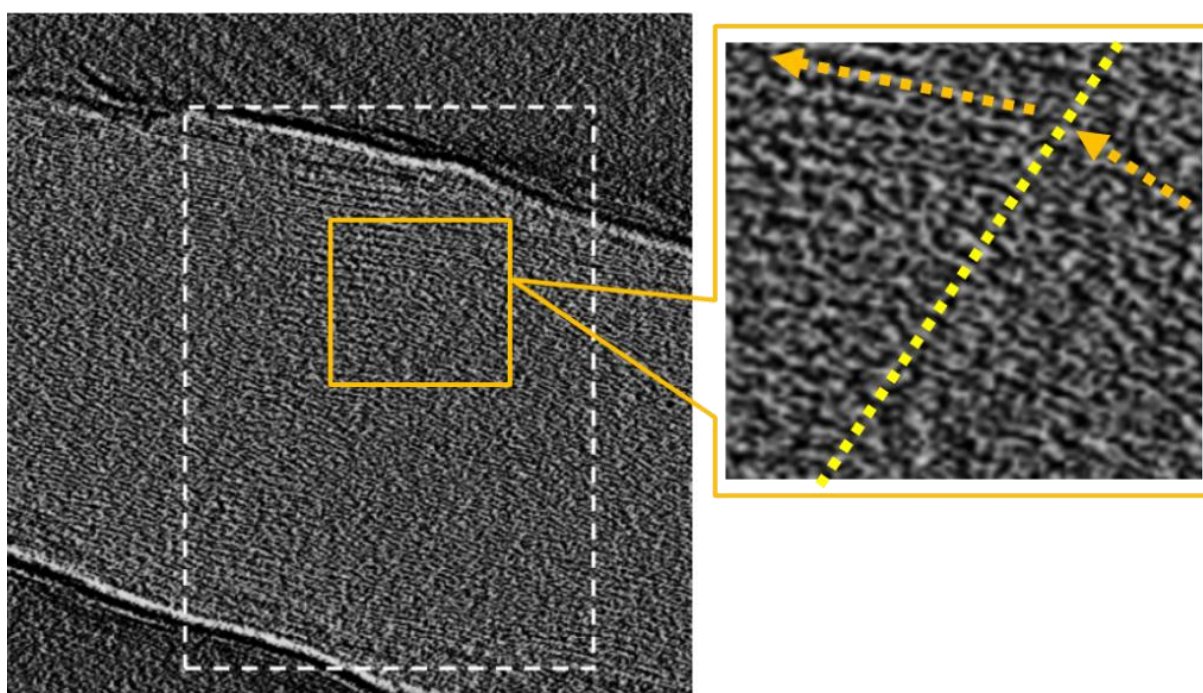


図 32:TEM-トモグラフィー法による螺旋超分子の断面像

また、我々はこの黄色い枠内をフーリエ変換 (FFT) してより詳細に調査した。すると、図 33 : (b)、(c) のように $Q_1 \sim Q_4$ の 4 つのスポットが確認できた。さらに、左上部分の Pos 1 を FFT すると、図 33 (d) のように Q_1 に相当するスポットが確認できた。これを逆フーリエ変換 (IFFT) すると図 33 : (d) の右下のような TEM 像の Pos1 と似たような筋が得られた。同様に Pos2 についても調査した結果が図 33 : (e) である。この結果、 Q_2 、 Q_3 のスポットが出現した。また、これを同様に IFFT すると、Pos 2 の TEM 像と同じような筋が確認できた。以上のことから、Pos1 と Pos2 では違うドメインになっていると考えられる。つまり、この螺旋超分子は DNA などの超分子ポリマーのように分

子が同じ方向に少しずつずれているのではなく、結晶核の螺旋転移による歪が蓄積した結果、ドメインが不連続にずれて形成していると考えられる。

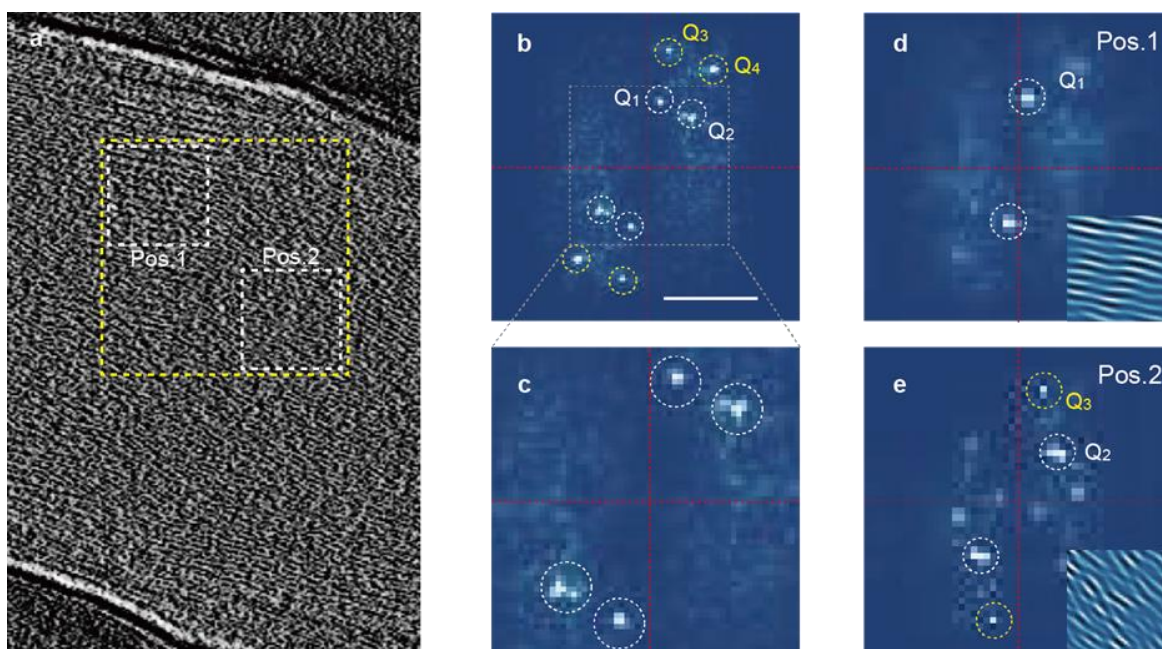


図 33：(a)TEM-トモグラフィー法による螺旋超分子の断面像
(b)黄色い枠内の FFT パターン像
(c)(b)の拡大図
(d)Pos.1 の FFT パターン像と IFFT パターン像
(e) Pos.2 の FFT パターン像と IFFT パターン像

また、今回の螺旋超分子の格子定数をTEM-トモグラフィー法から求めた。現在までにCo(II)Pcの結晶構造は、 α 型、 β 型、 ε 型の3種類が報告されている[71][72]。今回の螺旋超分子における結晶構造を解明するために、回転させながら電子回折を行った。図34のa, bは螺旋超分子のTEM像で、黄色円中の散乱パターンを測定した。図34aの結果が図34c、図34bの結果が図34dである。図33cでは円状の散乱パターンが観測された。これは螺旋超分子になった結果、様々な方向の結晶軸から散乱されたため、円状になったと考えられる。この時見積もられる円の大きさは4.99 Åで、これは既知結晶における積層方向の格子定数bより僅かに大きい(表1)。これでは格子定数を測定することが出来ないため、図34bの螺旋超分子の端にある直線状部分の回折パターンを測定した。その時の散乱パターンは図34dである。この結果から出てきた格子定数が表1のPresent Workに表示されている値である。この結果から3種類の既知結晶構造における格子定数と大きく異なる。しかし、近年報告されたPVD法によるCo(II)Pcのナノワイヤーの研究から、恐らくJ相であると考えられる[73]。

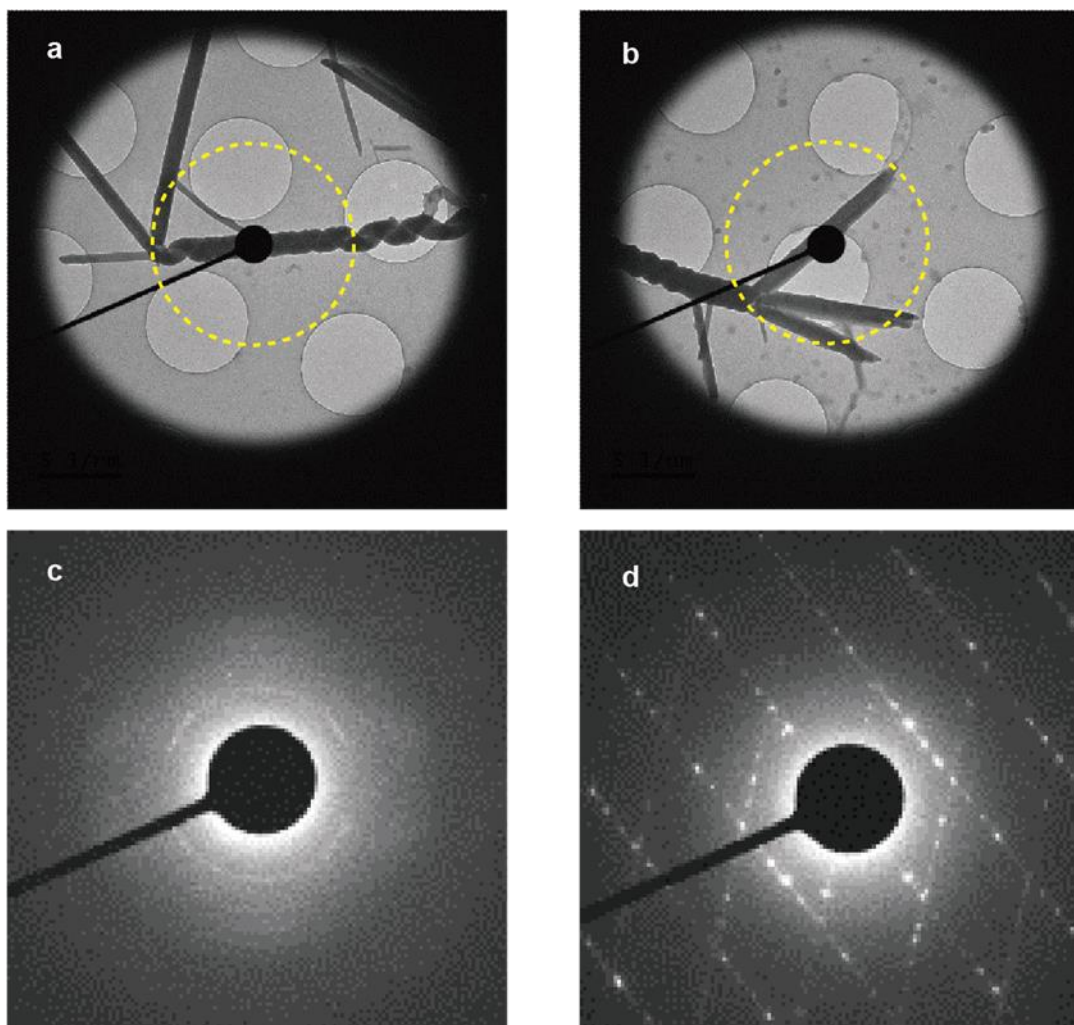


図 34：TEM 像と電子回折パターン

表 1：図 34 から得られた格子定数と既知結晶の格子定数

	a-phase ¹	b-phase ¹	ϵ -phase ²	Present work
Space group	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	
a (Å)	12.09	14.60	17.84	20.4
b (Å)	3.75	4.79	4.77	4.99
c (Å)	12.80	19.43	15.0	34.9
a (°)	88.96	90	90	90.7
b (°)	90.97	120.78	104.63	90.0
g (°)	95.09	90	90	90.1

2.4. 考察

今回の螺旋超分子は、結晶の核が転位欠陥などによってキラル構造に発達し、それに基づいて成長した結果、螺旋超分子になっていると考えられる。また、螺旋のピッチが長い螺旋超分子を TEM-トモグラフィー法で同様に観察すると、ドメインがあまり観察できなかったサンプルもあることから、超分子の螺旋構造は結晶核における構造欠陥の詳細に強く影響すると思われる(図 35)。また、螺旋をよく観察すると 2 重螺旋や 3 重螺旋になっているのが多いことから、1.12.でも解説したように、今回の螺旋超分子においても複数の螺旋が同じ表面構造欠陥を共有した方が安定であると考えられる。

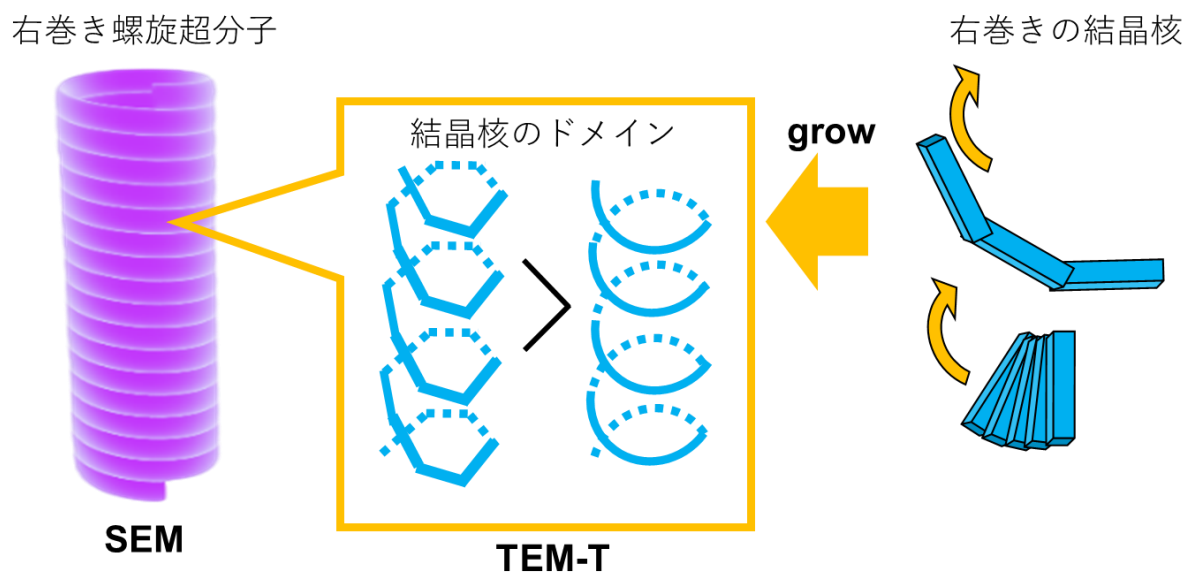


図 35 : Co(II)Pc 螺旋超分子の結晶成長メカニズム

3. PVD 法で成長する螺旋超分子の CISS 効果によるキラル分割

3.1. キラル分割の実験条件

1.5.でも解説したように、CISS 効果を利用したキラル分割法は面垂直に磁化した磁性基板が必要であることが先行研究から明らかとなっている。詳しく解説すると、関連先行研究であるアスパラギン (Asn) のキラル分割実験において、AuNi でコートした SiO₂/Si 基板で磁場を一切かけない場合、キラル分割現象がほとんど起きていないという実験結果が得られている (図 36B 右)。また、SiO₂ ナノ粒子をマーカーとして付けたオリゴペプチドのキラル分割実験に関する先行研究では、磁性基板では磁場を印加することで右巻きと左巻きの基板上への吸着量に差が見られ、キラル分割現象が起きているが、Au のみでは吸着量が右巻き左巻きで等しく、キラル分割現象が全く起きていないという結果も報告されている (図 37)。

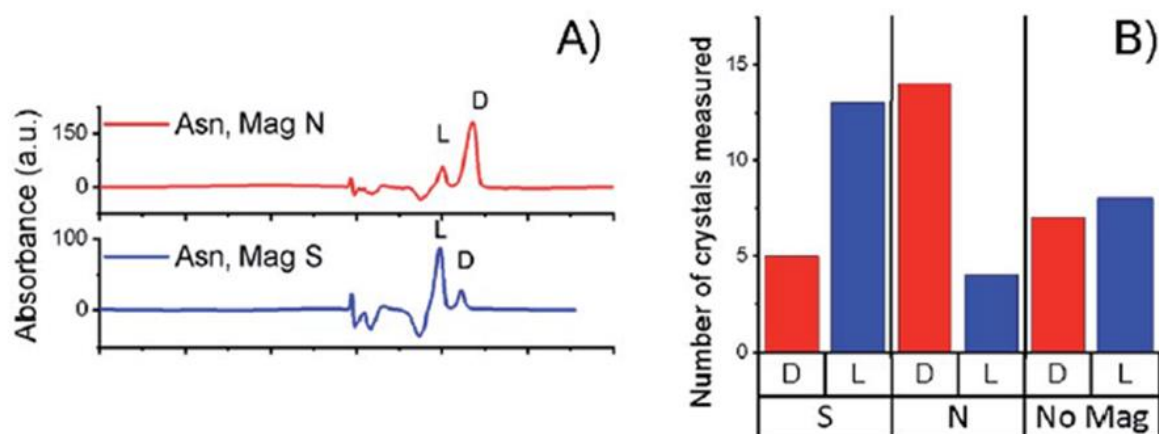


図 36 : (A)キラル HPLC を用いた磁性基板上 Asp 再結晶における光学分割の確認
(B) CD 測定から得られた Asp 結晶数カウントのヒストグラム

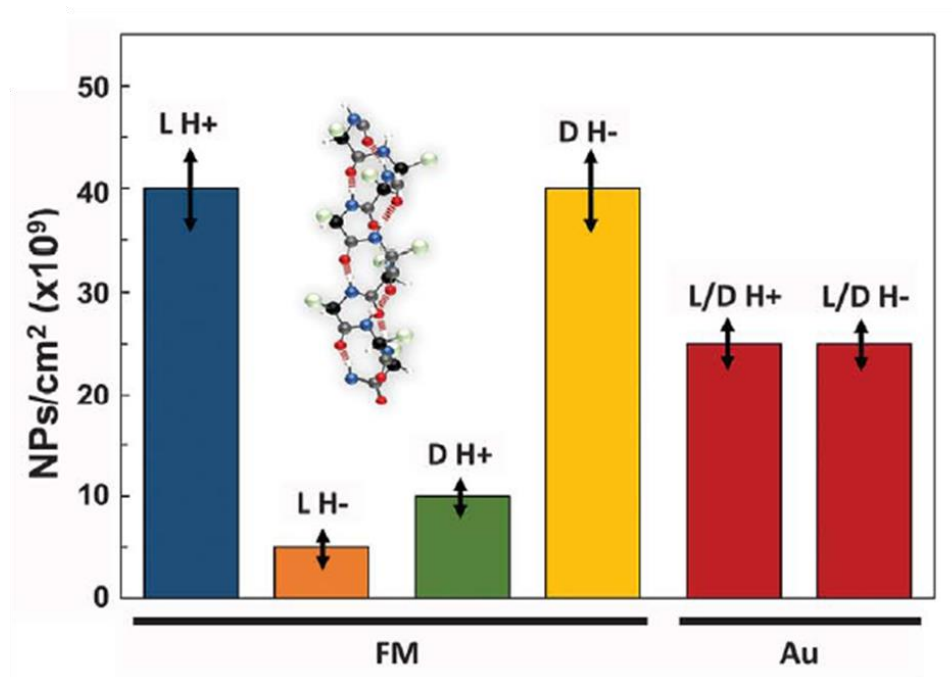


図 37：オリゴペプチドにおける CISS 効果のキラル分割実験結果

以上の関連先行研究を踏まえて、今回、 SiO_2/Si 基板上に 5 nm Au/120 nm Ni の薄膜を積層し、この Ni 層を磁化させるために 300 mT のサマリウムコバルト (SmCo) 磁石を裏面に配置した石英台上に固定した (Ni はそのまま使用すると酸化するためスピン拡散長 $\sim 50 \mu\text{m}$ と長い Au を 5 nm 積層した)。比較のため、磁石の無い石英台や Ni 薄膜のない基板も用意し、AuNi 基板-SmCo 有り、AuNi 基板-SmCo 無し、Au(10 nm)基板-SmCo 有り、Au(10 nm)基板-SmCo 無しの 4 通りで PVD 法による螺旋超分子の合成をした。また各実験において Co (II) Pc 源から 25 cm、30 cm、35 cm 離れた位置に 1 枚ずつ基板を置き、PVD 後に各基板を SEM で観察し 50 本の螺旋を目視で数え、右巻き左巻きの割合を算出した。これを 4 回繰り返し、平均を取り、それぞれの条件で鏡像過剰率を比較した (図 38、39)。

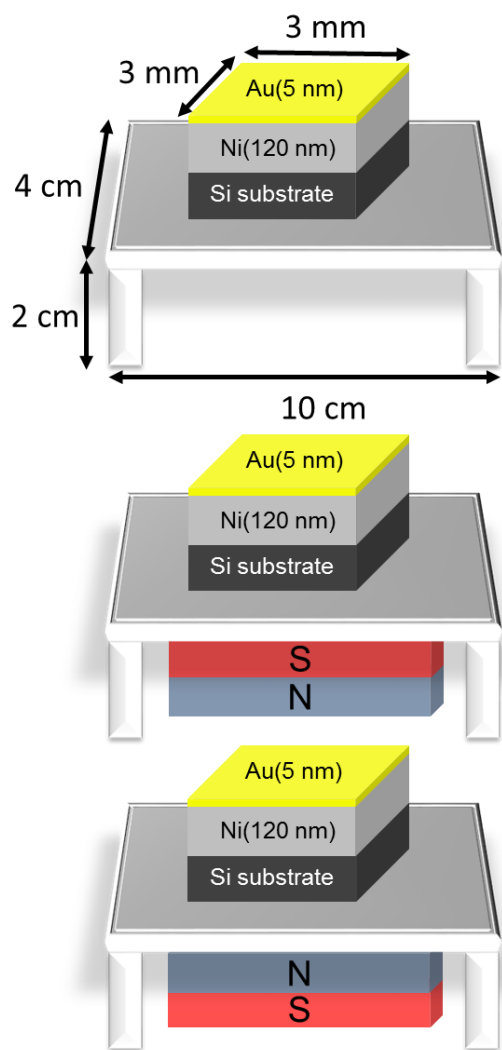


図 38：磁性基板の PVD 実験条件

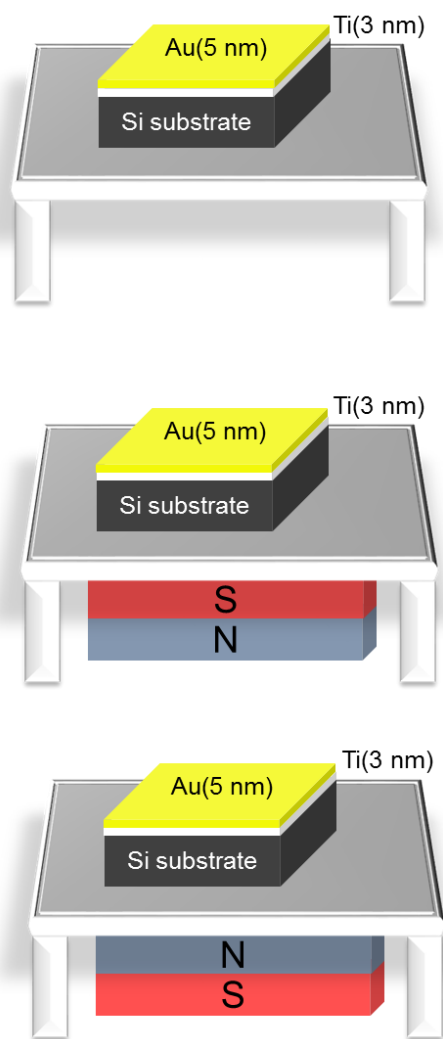


図 39：金基板の PVD 実験条件

3.2. 結果

キラル分割現象の結果比較の前に、基板側における石英管内の温度分布測定を行った。これは、恒温器で表示される温度が石英管外部の温度であるため、内部の温度とずれが生じるためである。また、基板側の恒温器は 100°C で設定しても、試料側恒温器が 500°C に設定しているために、試料側に近づくほど輻射熱や気体が輸送する熱によって 100°C より温度が高くなる。今回、キラル分割実験に関しては試料から 25 cm、30 cm、35 cm の 3 か所に設置しているので、この 3 点に温度計を設置し、2.2. で解説した螺旋超分子が合成出来る条件で温度測定した (図 40)。その結果、試料に一番近い 25 cm では 150°C 付近まで上昇し、30 cm 付近でも 120°C まで上昇することが分かった。

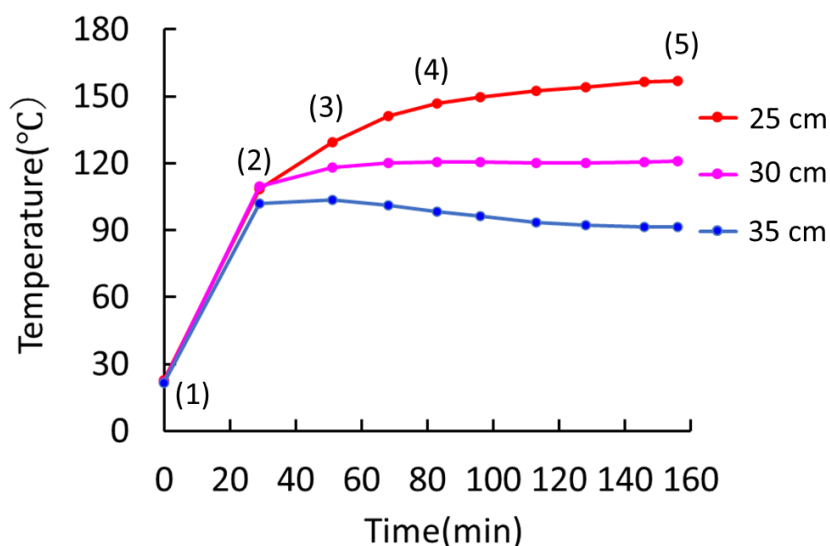


図 40：(1) 基板側ヒーターのスイッチ ON
(2) 基板側ヒーター 100°C 到達
試料側ヒーターのスイッチ ON
(3) 試料側ヒーター 500°C 到達
(4) 試料側ヒータースイッチ OFF
(5) 基板側ヒータースイッチ OFF

CISS 効果のキラル分割実験では、磁性基板が面垂直に磁化している必要があるが、基本的に磁性体は高温になるほど磁化率が低下するのでキラル分割への影響が懸念される。そこで、今回の Au/Ni 基板の 300 K での磁化率測定を行い、バルク Ni 固体の磁化率温度依存性データを確認した[74]。その結果、Ni はキュリ点が 632 K であり、 150°C (423 K) における磁化率は常温の磁化率の約 85 ~ 90 % ほど維持できていることが判明した (図 41)。

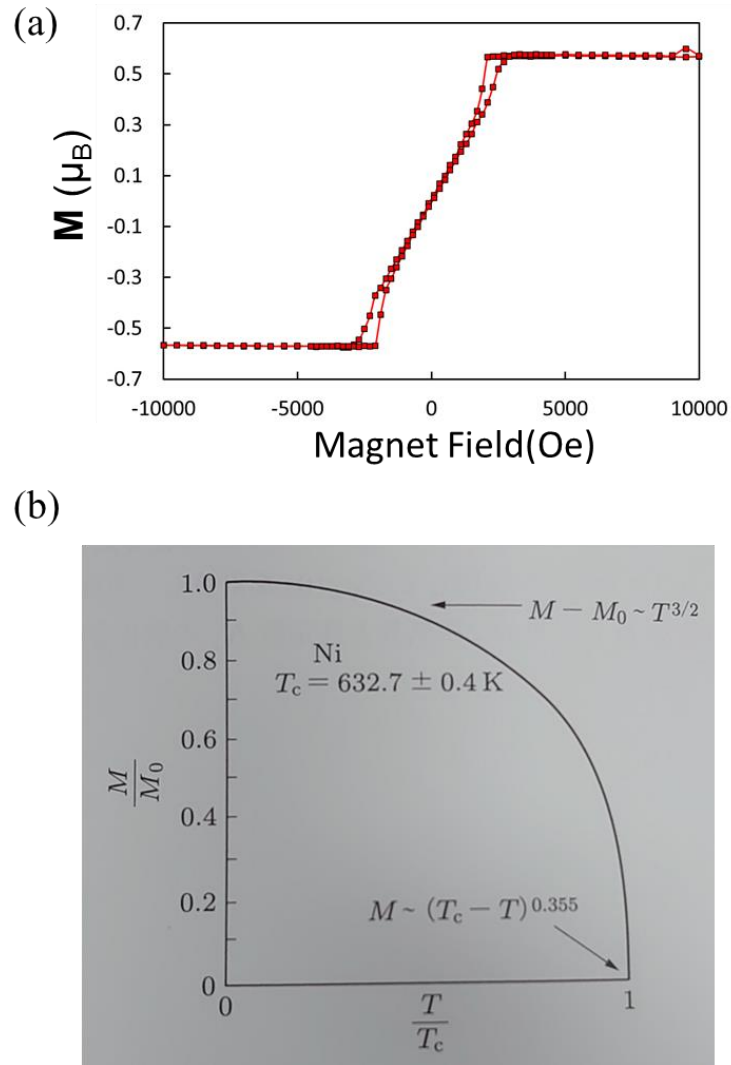


図 41 : (a) Au(5 nm)/Ni(120 nm)/SiO₂/Si(300 μ m) 基板の 300 K における磁化率
(b) Ni バルクの磁化率温度依存性

次に S 極上 Au/Ni/SiO₂/Si 基板のキラリ分割実験の結果について解説する。青が実験 1 回目、オレンジが 2 回目、灰色が 3 回目、黄色が 4 回目の各基板上の螺旋超分子を目視で 50 本数え、右巻き左巻きの割合を算出した (図 42)。また、4 回分の平均を取り、キラリ分割がどのように起こっているか調査した。エラーバーは標準誤差である (図 43)。その結果、図 42 の Total を見ると、S 極上では右巻きは平均 45.1 %、左巻きは平均 54.8 %であり、エラーバーは 0.56 であった。つまり、S 極上では左巻きのほうが成長しやすい傾向にあると言える。同様に N 極上のデータ (図 44、45) も確認すると、右巻きは平均 53.1 %、左巻きは平均 46.9 %で、エラーバーは 0.89 であった。このことから、N 極上では右巻きのほうが成長しやすい傾向にあると言える。このような磁場の向きを逆にすると磁性基板上に結晶化しやすいエナンチオマーのキラリティーが反転する現象は、CISS 効果によるキラリ分割の先行研究と一致している。

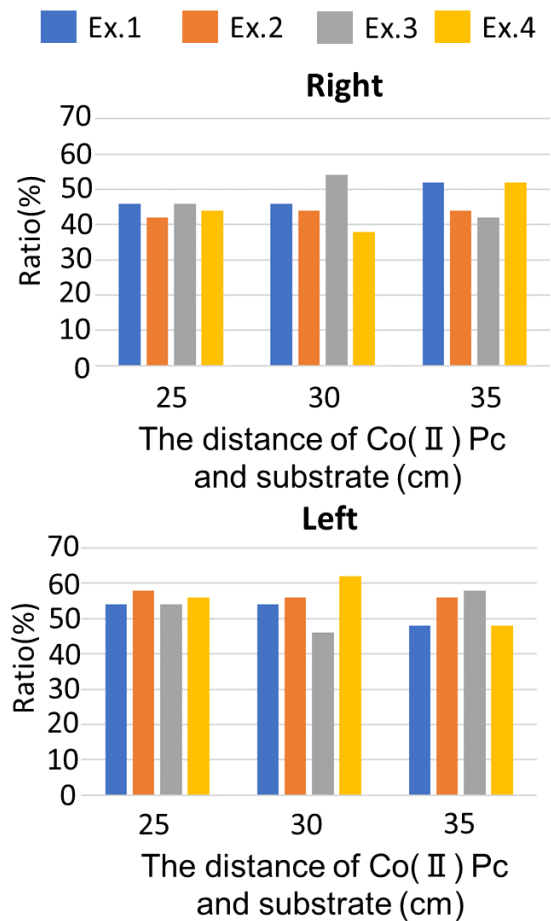
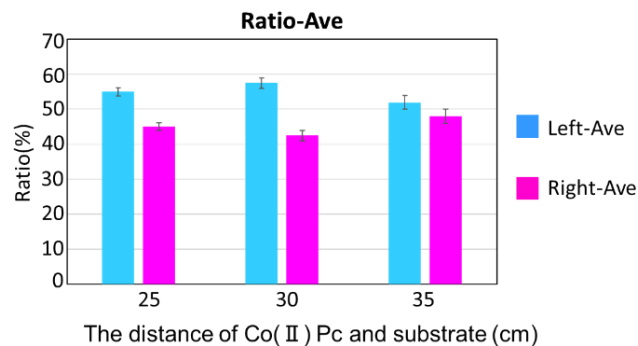


図 42 : Au(5 nm)/Ni(120 nm)/ SiO₂/Si(300 μm)基板の S 極上における右巻き左巻き螺旋の各実験における割合



	25cm	30cm	35cm	Total
R-Ave (%)	45	42.5	48	45.1
L-Ave (%)	55	57.5	52	54.8
SD (%)	2.23	2.96	4.0	1.93
SE(%)	1.11	1.48	2.0	0.56

図 43 : Au(5 nm)/Ni(120 nm)/ SiO₂/Si(300 μm)基板の S 極上における右巻き左巻き螺旋の平均割合

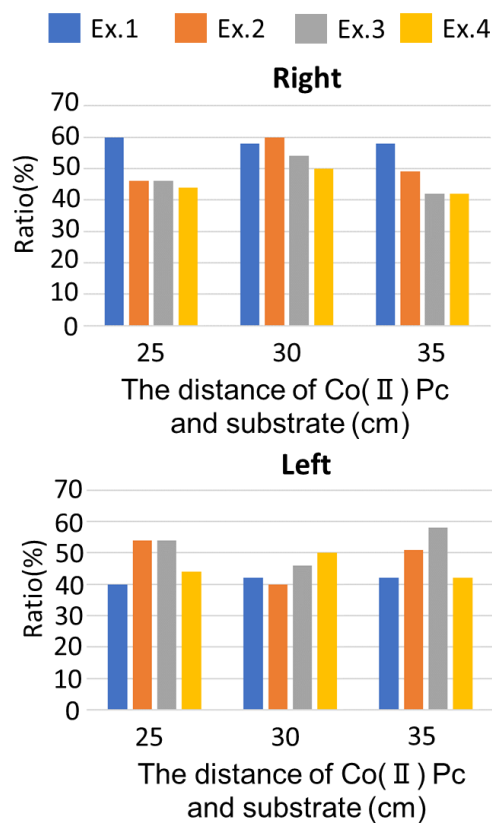
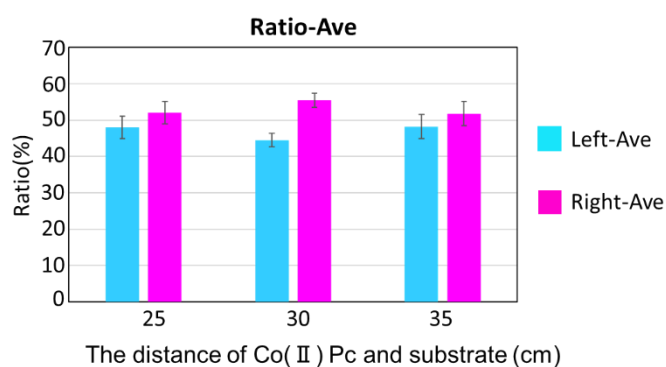


図 44 : Au(5 nm) /Ni(120 nm)/SiO₂/Si(300 μm)基板の N 極上における右巻き左巻き螺旋の各実験における割合



	25cm	30cm	35cm	Total
R-Ave (%)	52	55.5	51.8	53.1
L-Ave (%)	48	44.5	48.2	46.9
SD (%)	6.16	3.84	6.72	3.09
SE(%)	3.08	1.92	3.36	0.89

図 45 : Au(5 nm) /Ni(120 nm)/SiO₂/Si(300 μm)基板の N 極上における右巻き左巻き螺旋の平均割合

次に対照実験として、以上のような結果が他の基板や磁場無しでも引き起こせるのか実験する必要があると考えた。そこで、Au/SiO₂/Si 基板で同様に実験した結果が図 46～49 である。図 46 の S 極上 Total を見ると、左巻きは平均 50.1%、右巻きは平均 49.8%であった。図 47 の S 極上 Total を見ると、左巻きは平均 50.3%、右巻きは平均 49.6%でエラーバーは 0.73 あった。先程の AuNi と比較してみると、明らかにキラル分割現象が全く起こっていないことがわかる。

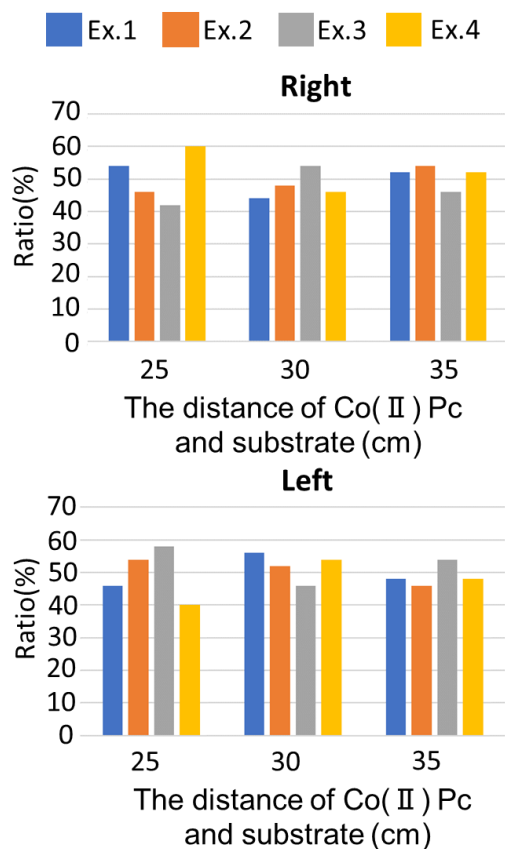
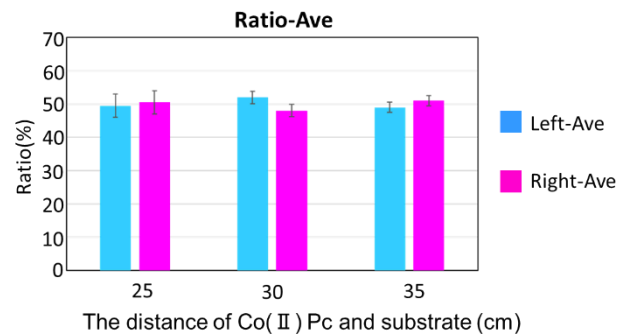


図 46 : Au(5 nm)
SiO₂/Si(300 μm)
基板
の S 極上における
右巻き左巻き螺旋
の各実験における
割合



	25cm	30cm	35cm	Total
R-Ave (%)	50.5	48	51	49.8
L-Ave (%)	49.5	52	49	50.1
SD (%)	6.98	3.74	3	2.53
SE(%)	3.49	1.87	1.5	0.73

図 47 : Au(5 nm)/
SiO₂/Si(300 μm)基板
の S 極上における右巻き
左巻き螺旋の平均割合

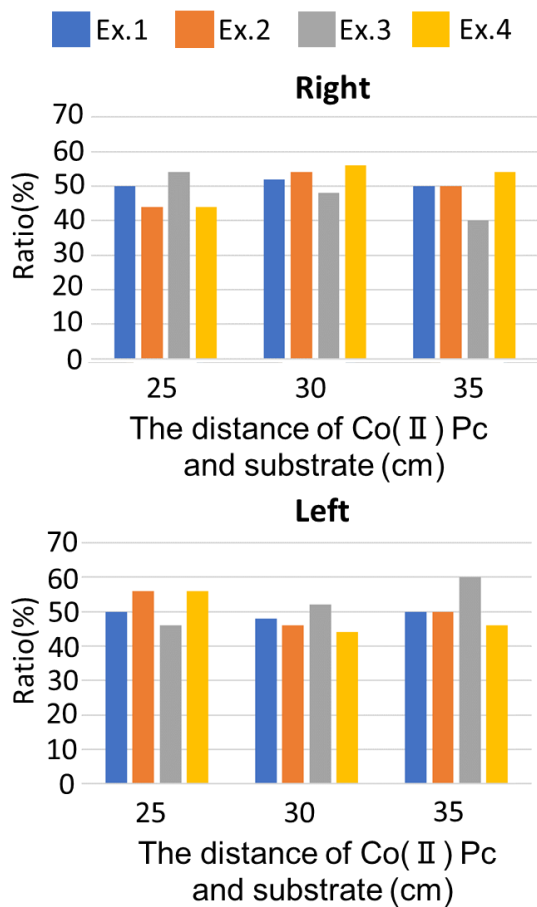
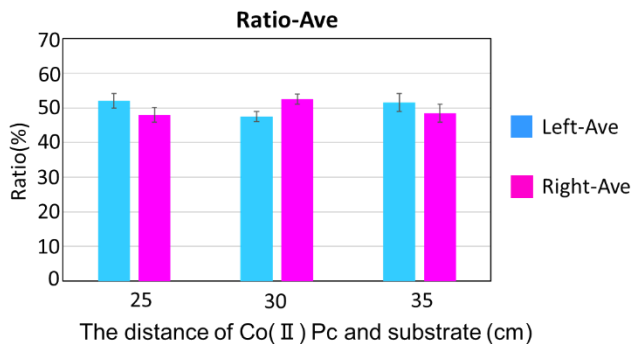


図 48 : Au(5 nm)/
SiO₂/Si(300 μm)基板
の N 極上における右巻
き左巻き螺旋の各実験に
おける割合



	25cm	30cm	35cm	Total
R-Ave (%)	48	52.5	48.5	49.6
L-Ave (%)	52	47.5	51.5	50.3
SD (%)	4.24	2.96	5.17	2.34
SE(%)	2.12	1.48	2.59	0.68

図 49 : Au(5 nm)/
SiO₂/Si(300 μm)基板
の N 極上における右巻
き左巻き螺旋の平均割合

続いて、磁石なしの場合の Au/Ni/SiO₂/Si、Au/SiO₂/Si 上の実験結果を図 50～53 に示す。この結果では AuNi 上では左巻きが平均 51.5%、右巻きが平均 48.5%、エラーバーは 0.95、Au 基板上では左巻きが平均 48.4%、右巻きが 51.6%、エラーバーが 1.07 となり、磁場をかけ面内垂直磁化した場合に比べてキラル分割があまり引き起こされていないことが判明した。

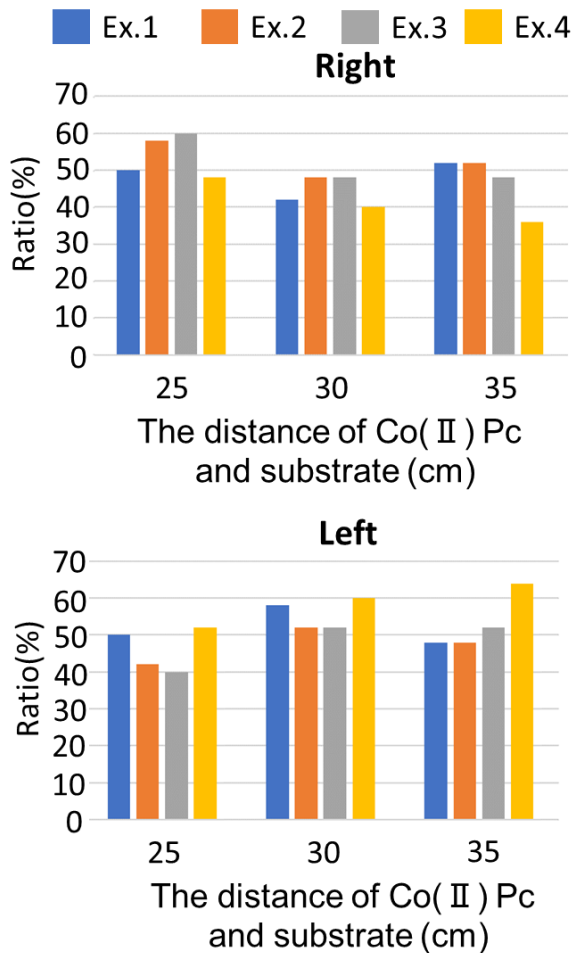
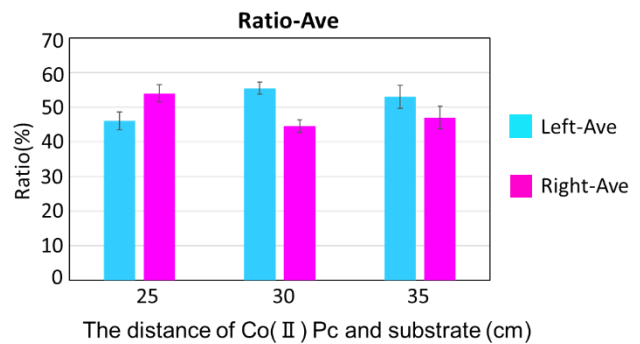
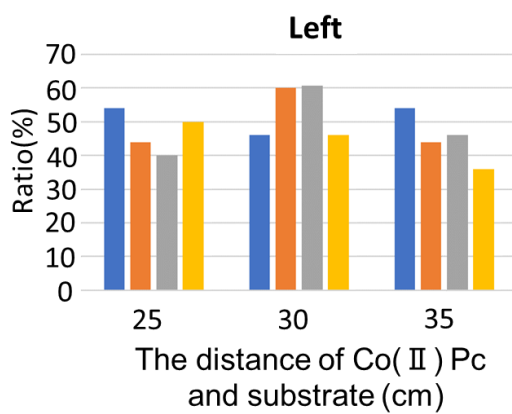
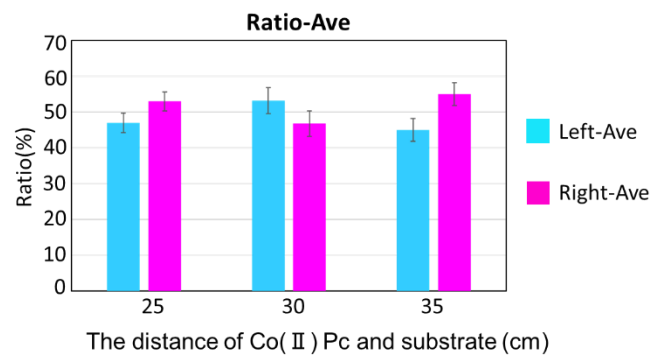
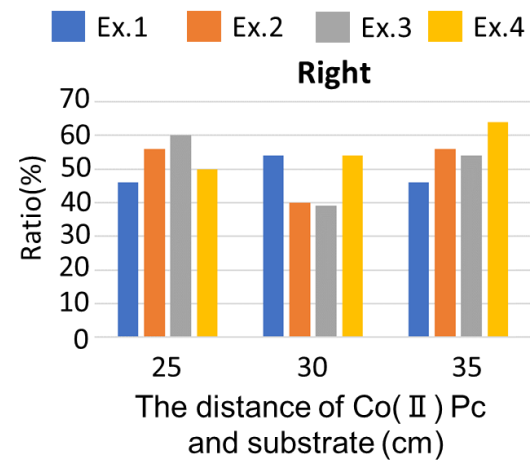


図 50： Au(5 nm)/Ni(120 nm)/ SiO₂/Si(300 μm)基板の右巻き左巻き螺旋の各実験における割合



	25cm	30cm	35cm	Total
R-Ave (%)	54	44.5	47	48.5
L-Ave (%)	46	55.5	53	51.5
SD (%)	5.09	3.57	6.55	3.29
SE(%)	2.54	1.78	3.28	0.95

図 51： Au(5 nm)/Ni(120 nm)/ SiO₂/Si(300 μm)基板における右巻き左巻き螺旋の平均割合



	25cm	30cm	35cm	Total
R-Ave (%)	53	46.8	55	51.6
L-Ave (%)	47	53.2	45	48.4
SD (%)	5.39	7.20	6.40	3.72
SE(%)	2.69	3.60	3.20	1.07

図 52 : Au(5 nm)/
SiO₂/Si(300 μm)基板
の右巻き左巻き螺旋の
各実験における割合

図 53 : Au(5 nm)/
SiO₂/Si(300 μm)基板
の右巻き左巻き螺旋の
平均割合

以上の各実験 Total 値をまとめたのが図 54、55 である。また、この結果から鏡像過剰率（%ee）を計算しまとめたのが図 56、57 である。図 54 の Au/Ni/SiO₂/Si 基板上的結果を見ると、-300 mT の磁場があると考えられる S 極上では左巻きが 54.8% と鏡像体が偏り、一方 N 極上では左巻きが 46.9% まで減少するとともに右巻きの割合が 53.1% まで増加する逆の偏りが発生した。磁石なしの 0 mT では左巻きの偏りが 51.5% となり、鏡像体の偏りがほとんどみられない。このような兆候は図 55 の Au/SiO₂/Si 極上では全く見られない。このような結果は鏡像過剰率（図 56、57）でも同様である

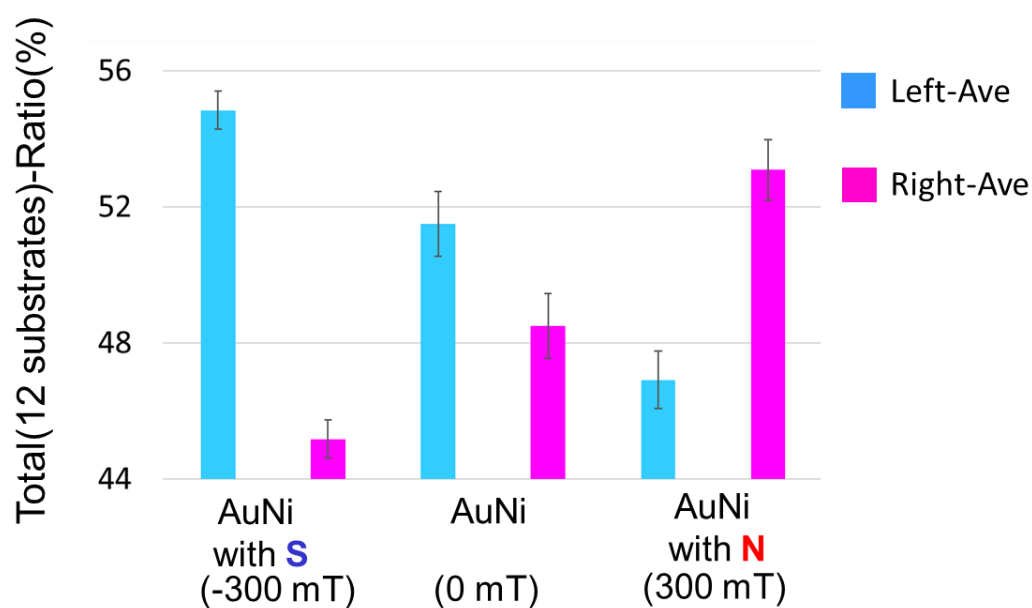


図 54：AuNi 基板上実験の螺旋左巻き右巻き平均割合

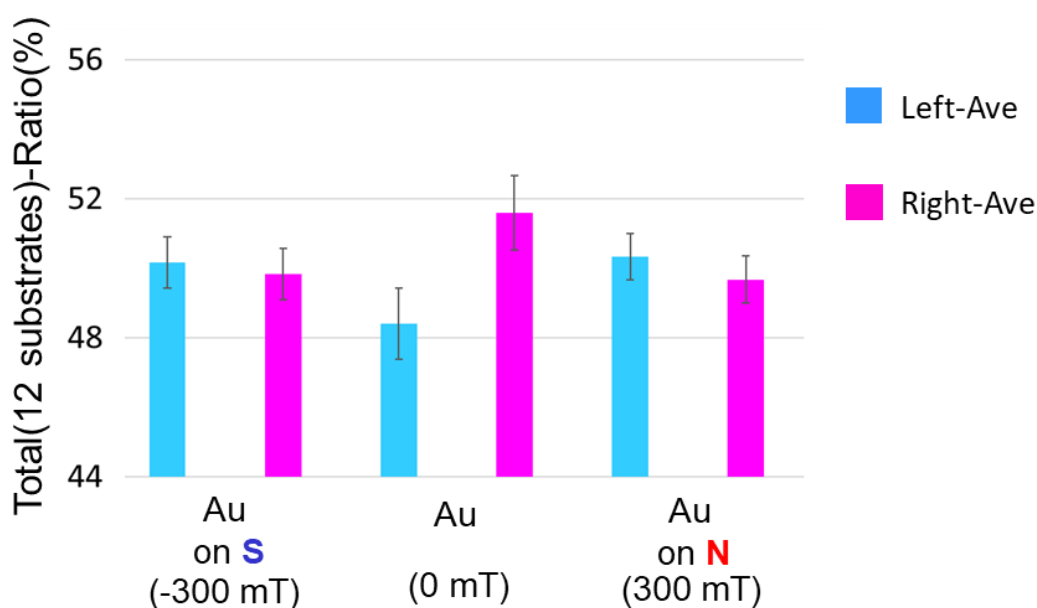


図 55：Au 基板上実験の螺旋左巻き右巻き平均割合

$$\%ee = \frac{|N(right) - N(left)| \times 100}{N(right) + N(left)}$$

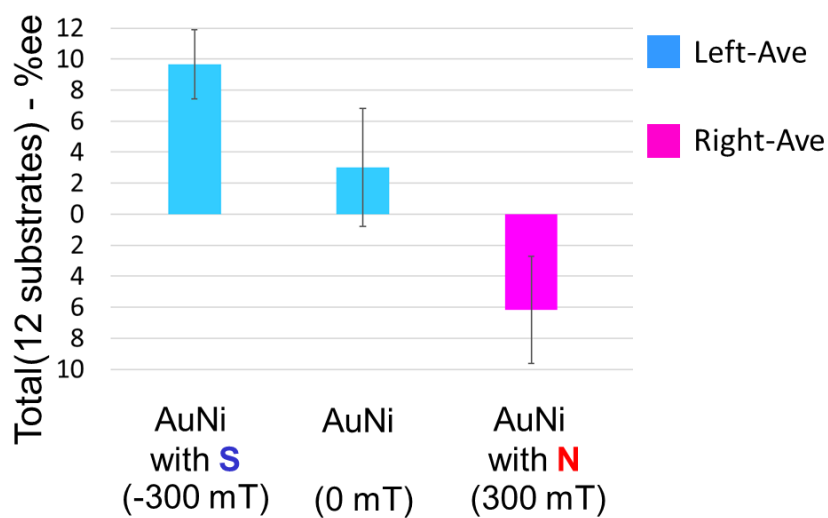


図 56 : AuNi 基板上実験の螺旋左巻き右巻き平均鏡像過剰率

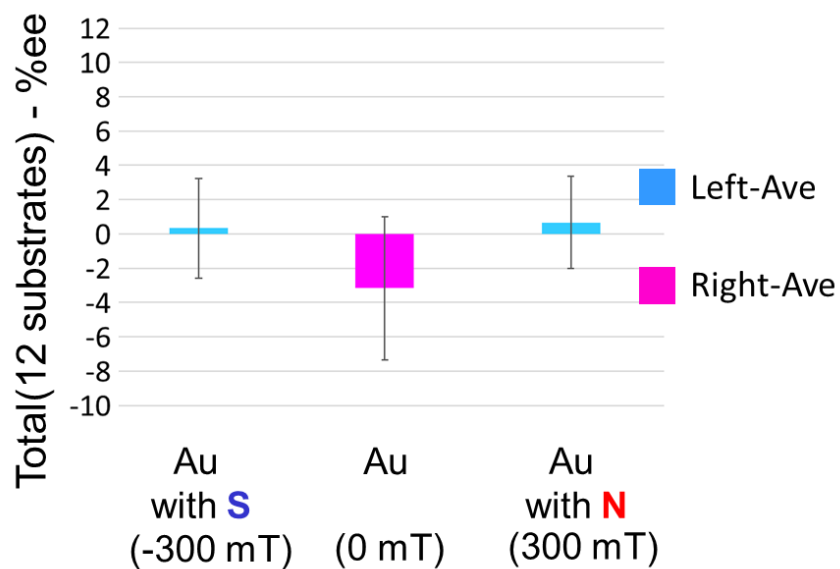


図 57 : Au 基板上実験の螺旋左巻き右巻き平均鏡像過剰率

3.3. 考察

今回の結果と関連先行研究の考察を踏まえると、今回の CISS 効果によるキラル分割はキラル構造を有する結晶の核が磁性基板に近づき、その際に出てきたスピン偏極電子と磁性基板のスピン間で交換相互作用が起こった結果、右手系と左手系で面内垂直磁化した磁性基板に対する吸着量に相対的な差が生まれ、キラル分割現象が引き起こされたと考察している(図 58)。

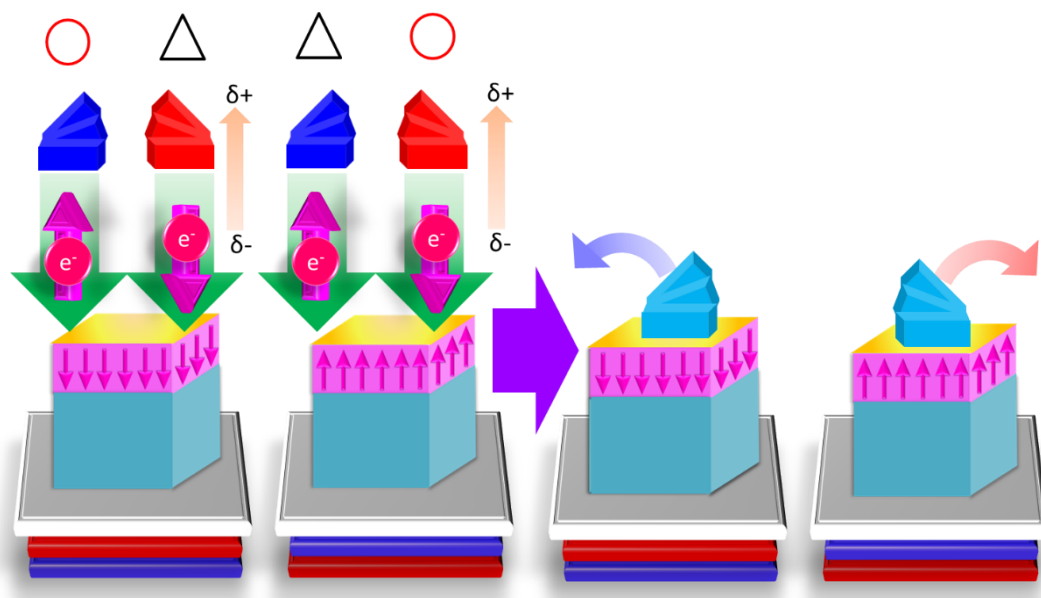


図 58：推定されるキラル分割のメカニズム

また、関連先行研究として、流体で渦が発生すると螺旋超分子ができるためキラル分割が出来るという報告例が多数あるため、有限要素法を用いた流体シミュレーション (Femtet、Murata) を使い、今回用いた PVD の条件 (流速： 5×10^{-3} [m/s]、流量： 9.735×10^{-6} [m³/s]、動的粘度： 2.360×10^{-5} [m²/s]) でシミュレーションを行った (図 59)。その結果、渦の発生は確認できなかった。

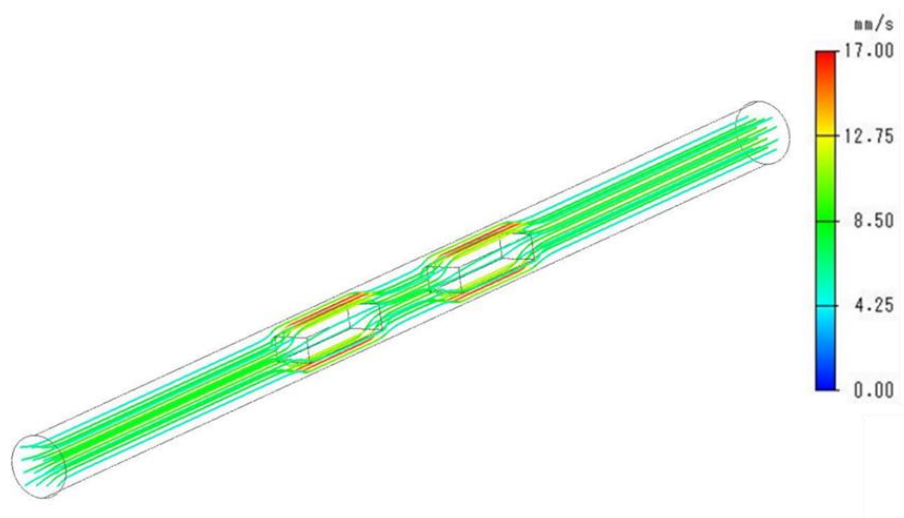


図 59：有限要素法を用いた流体シミュレーション

これとは別に、荷電粒子に磁場をかけるとサイクロトロン運動が発生し、磁場の向きを変えると荷電粒子の運動方向も逆になるため、今回のキラル分割はその効果の原因も考えられたが、サイクロトロン運動は基板の種類に依存しない。そのため、もしサイクロトロン運動が生じていた場合、Au 基板でもキラル分割が起こるはずだが、図 53、55 のように S 極や N 極上の Au 基板ではキラル分割がほとんど起こっておらず、磁場の向きを符号反転しても偏る螺旋方向の反転もしていない。よって、今回のキラル分割においてサイクロトロン運動の効果は全くないと言える。

4. C-AFM による螺旋超分子の磁場下電流測定

4.1. C-AFM による磁場下電流測定に関して

CISS 効果の研究では、分子や結晶がキラル構造を有することで、励起すると電子がスピン偏極することが明らかとなっている。この現象から、キラル物質はスピントロニクス材料として注目され、Magnetic-Conductive(MC)-AFM やスピントロニクスデバイスなどで様々な磁場印加での電流測定が盛んに行われている。C-AFMではデバイス作製にかかる最適化が不要で、螺旋超分子・高分子1本のみの磁気抵抗測定が可能である。これは、磁性基板か、磁性のC-AFM用針を用いることで、トンネル磁気抵抗(TMR)現象(図60)が引き起こされるからである。つまり、螺旋超分子・高分子から出てきたスピン偏極電子の向きと磁性基板もしくは磁性のC-AFM用針中に磁化しているスピンの向きと同じだと電流が流れやすく、逆向きだと流れにくくなるためである(図61)[75]。2021年にNaamanらはアキラルな低分子triphenylene-2,6,10-tricarboxamide (TTA)誘導体をキラル溶媒(S)- and (R)-1-chloro-3,7-dimethyloctan中で超分子重合させることで螺旋超分子をエナンチオ選択合成し、この溶液をAuNi基板上でスピンコーターして、Pt端子を用いたC-AFMによる磁場印加の電流測定を螺旋方向に対してすることでCISS効果の検出に成功している。しかし、この手法は螺旋超分子中にキラル分子が混合している可能性が高く、アキラルモノマーのみで構成された螺旋構造におけるCISS効果の検出に成功しているとは言い難い(図62)[76]。また現在においても、キラル分子を一切使用しない螺旋超分子のCISS効果検出実験はMC-AFM測定でもほぼ行われておらず、CISS効果の適用限界を調査する必要があるといえる。

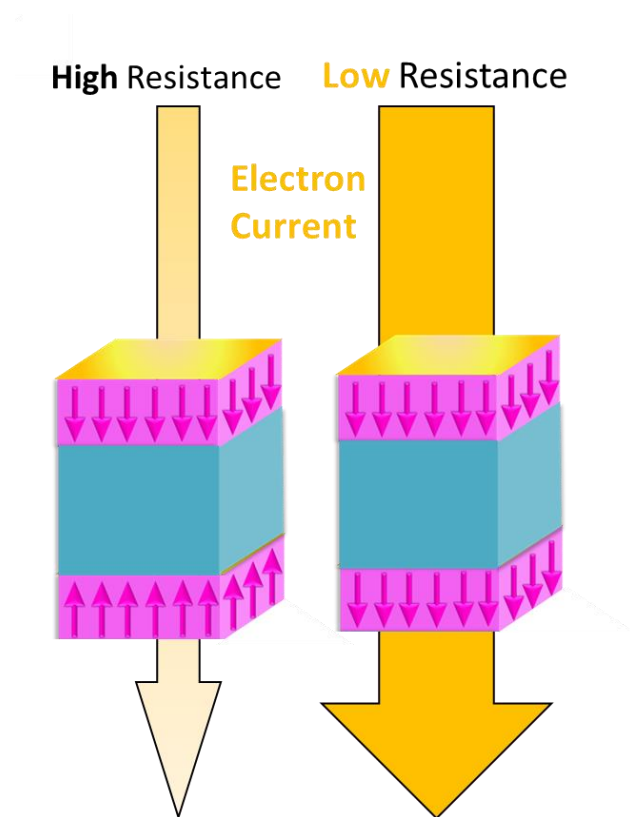


図 60：トンネル磁気抵抗効果（TMR）

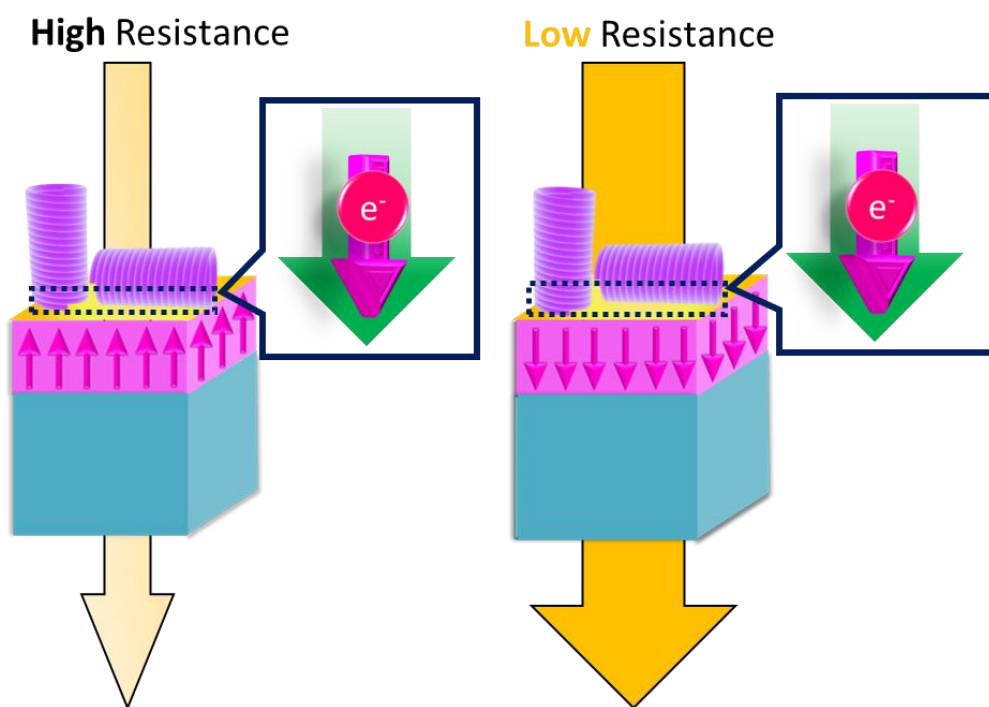


図 61：CISS 効果に伴う TMR

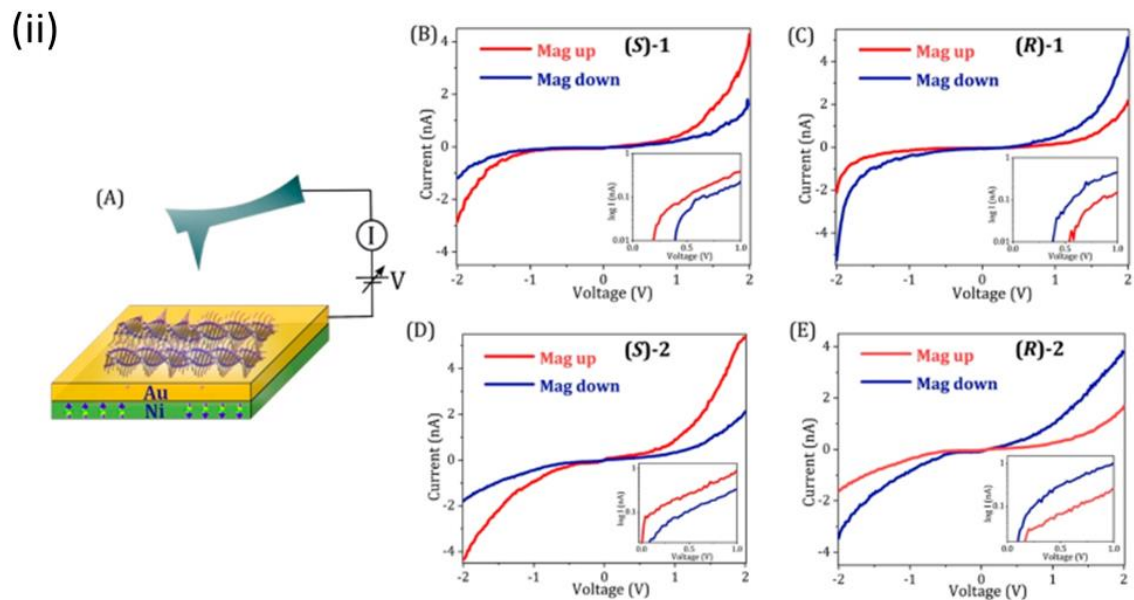
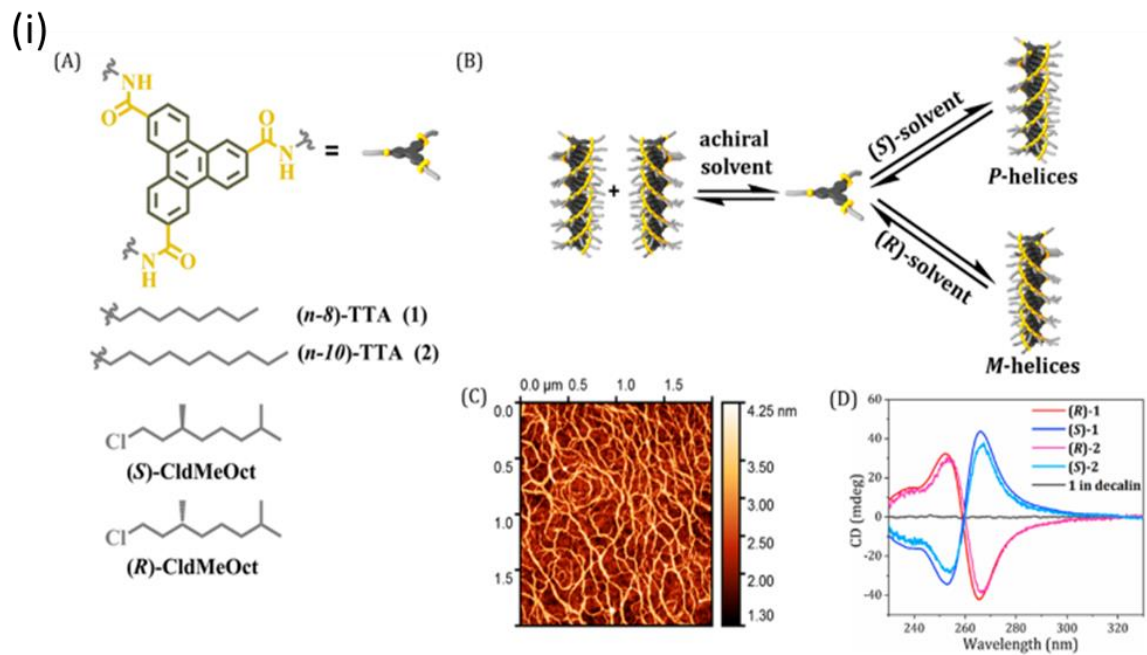


図 62(i)

- (A) TTA 誘導体及びキラル溶媒の分子構造
- (B) TTA 誘導体螺旋超分子のエナンチオ選択合成
- (C) 螺旋超分子の AFM 像
- (D) 螺旋超分子の CD スペクトル測定

(ii) TTA 誘導体螺旋超分子の Pt 端子を用いた MC-AFM 測定

- (A) TTA (1) と溶媒 S
- (B) TTA (1) と溶媒 R
- (C) TTA (2) と溶媒 S
- (D) TTA (2) と溶媒 R

4.2. 実験条件

今回 PVD で得られた Co(II)Pc 螺旋超分子を Au(5 nm) /Ni(120 nm)/SiO₂/Si 基板上にエタノールで分散し、耐久性を少しでも上げるために 5 nm の金薄膜を蒸着した(図 63)。AFM ステージ上で磁場をかけ、最初に 260 mT(N 極上)、次に -260 mT(S 極上)の順番で、ダイヤモンドでコートした Si 端子 (CDT-FMR-SPL, NanoWorld) を用いた C-AFM 測定(バネ定数 6.2 N/m, チップと試料間を 186 nN)による電流測定を 50 点 (図 64 と 65 左 SEM 像のオレンジ点線の範囲内) 行った。この測定を右巻き左巻きそれぞれの超分子で行い、電圧-電流測定データの平均をとってその結果を比較した。

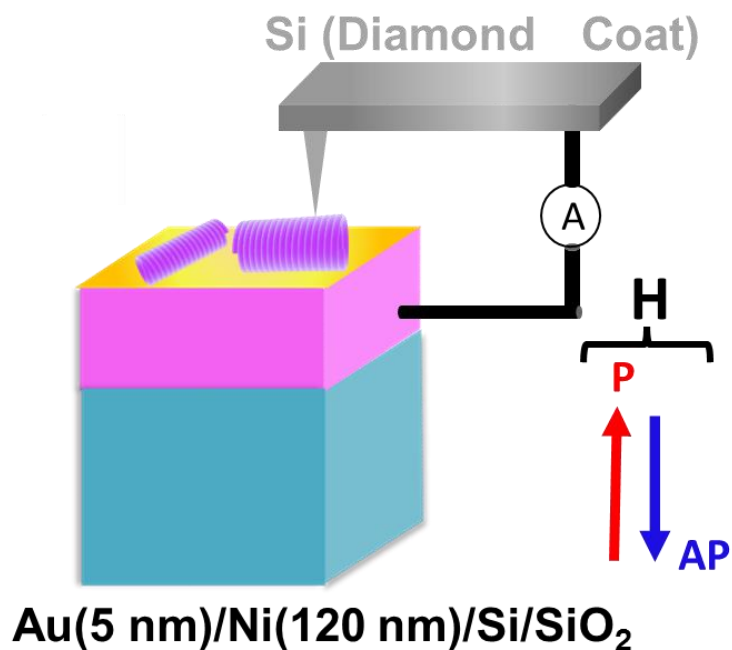


図 63：螺旋超分子の磁場印加下 C-AFM 測定

4.3. 測定結果

右巻き螺旋は-260 mT(S 極)の方が 260 mT (N 極) より電流が大きく、左巻きでは 260 mT の方が-260 mT より電流が大きくなった。この結果は、アキラルな分子のみで構成されてたメゾスケールの螺旋超分子でも CISS 効果が起こることを観測した初めての例である (図 64、65)。

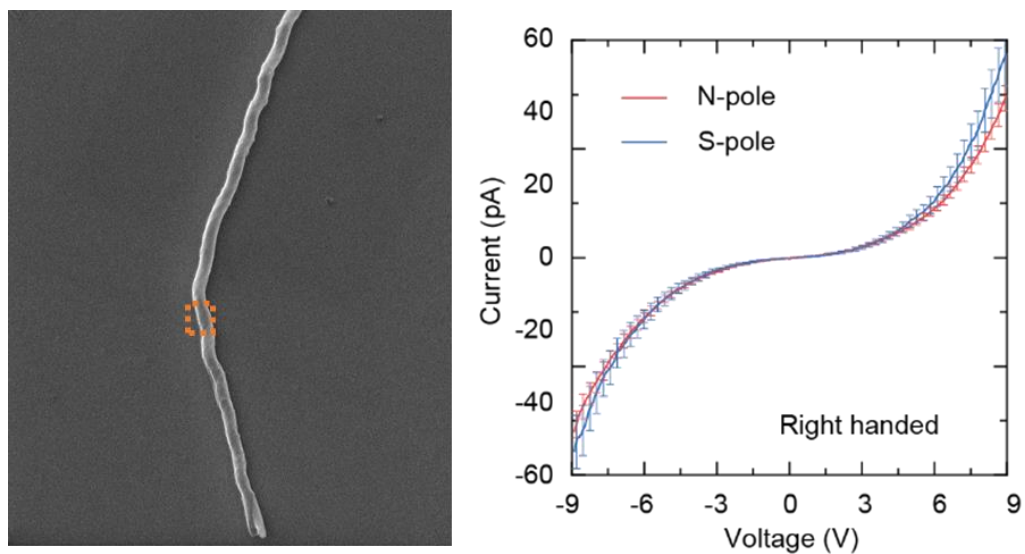


図 64：右巻き螺旋超分子の磁場印加下 C-AFM 測定

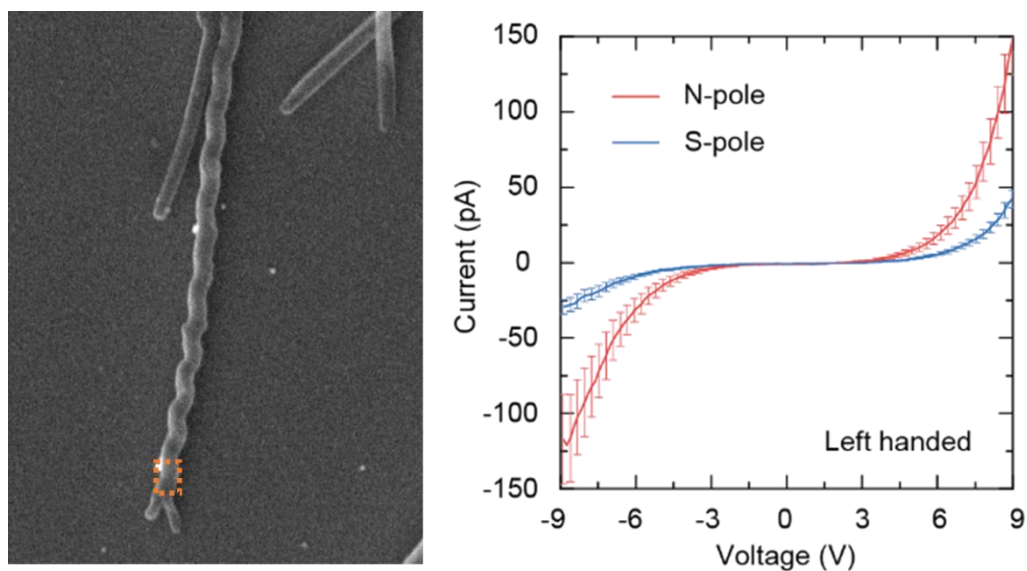
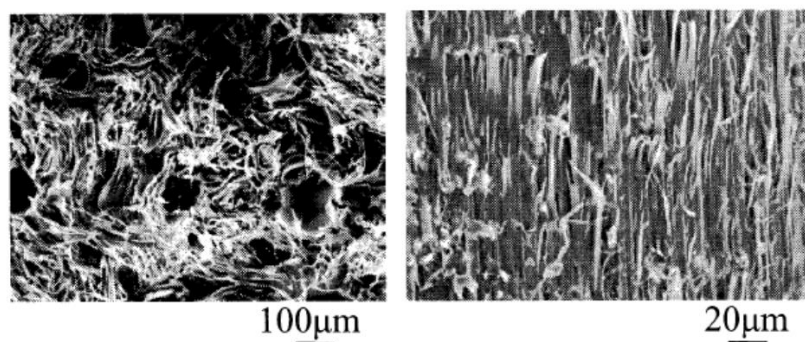


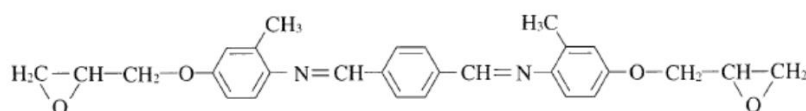
図 65：左巻き螺旋超分子の磁場印加下 C-AFM 測定

4.4. 考察

超分子・高分子に対する磁場効果は CISS 効果以外にも主に 2 つ考えられる。1 つ目は磁場配向効果と呼ばれるもので、関連先行研究として非常に強い 20T ほど磁場を印加すると、高分子を配向させたり、蛋白質結晶の品質が向上するという報告例がある。これは有機物が基本的に反磁性体であるため、強い外部磁場を印加すると、その印加磁場と逆向きに磁化されるためである（図 66）[77][78][79]。しかし、この効果は高分子が加熱溶解させた液晶状態で磁場をかけることによって引き起こされるが、今回の螺旋超分子は結晶性がかなり強い。さらに測定中は約 260 mT 程の磁場しかかけていない。よって測定中に磁気配向効果による電流測定への影響はほとんどないと考えられる。



熱液晶性高分子の電子顕微鏡写真：磁場印加無し（左），磁場印加有り（右；10 テスラ）



液晶性エポキシモノマーの構造

図 66：液晶性高分子の磁場配向効果

もう 1 つ考えられる磁場効果は、巨大負性磁気抵抗（**Giant-Negative-Magneto-Resistance**）効果である。これは、ラジカルや Fe 錯体などの磁性を持つ有機導体に強い磁場を印加すると、抵抗が 50% 以上低下するという現象である。関連先行研究として、花咲らは様々な Fe（II）フタロシアニンにおいて 20K で約 10～15T の磁場を印加することで、巨大負性磁気抵抗効果の観測に成功している。一般的に、分子性導体は低温で電荷秩序を形成しやすい。これはクーロン反発により π 電子の密度が濃い分子・薄い分子と交互に並んでいる状態であり、この状態では電子は移動しにくい。また、Fe（II）フタロシアニンは

磁気測定の結果、低温で d 電子が反強磁性状態であることが判明している。この状態で π 電子が隣の分子に移動すると、 π 電子は d 電子との分子内相互作用でスピン偏極しているので、 π 電子と d 電子間のスピンの向きが逆向きになってしまう。よって π 電子が移動しにくい状態になっており、このことから反強磁性状態が電荷秩序をより安定化していると考えられる。ここで強い磁場をかけると強制的に強磁性になり、 π 電子が隣の分子に移動しても d 電子と同じ向きになり、 π 電子の電荷秩序安定化が弱くなるため巨大負性磁気抵抗が生じたと考察されている(図 67)[80][81]。しかし、今回の C-AFM 測定では常温でわずか 260 mT という弱い磁場しかかけておらず、フタロシアニンにラジカルや Fe (II) が一切含まれていない。さらにいうと、現在にまでに Co(II)フタロシアニンにおける巨大負性磁気抵抗効果は報告されていない。またこの効果はキラルに依存しない現象である。よって今回の実験に関しては、巨大負性磁気抵抗効果も引き起こされてないと言える。

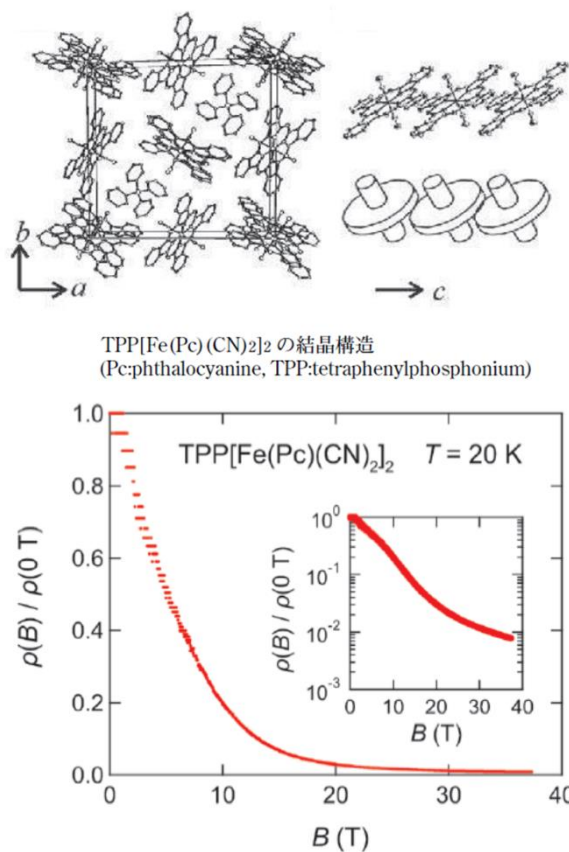


図 67 : Fe (II) Pc の結晶構造と巨大負性磁気抵抗効果

5. まとめ

今回、CISS 効果によるキラル分割をアキラルなモノマーで構成された螺旋超分子に適用することに世界で初めて成功した。従来 CISS 効果は分子サイズでキラリティーが無いと発生しにくいと考えられていたが、今回のキラル分割や C-AFM の結果から、メゾスケールサイズのキラル結晶でも起こることが実証され、CISS 効果の適用範囲を広げることに成功した。また、PVD 法は溶媒を一切使用しない 1 プロセスの簡便な実験方法なので、これによって合成された螺旋超分子・高分子のキラル分割が発展すれば、スピントロニクスデバイスのみならず、円偏光センサーや円偏光発光などの研究に貢献できる可能性がある。1. 緒言でも詳述したように、今回用いた Co (II) Pc 以外にも様々なアキラル有機色素や無機元素で構成された螺旋超分子が報告されている。今後このような螺旋超分子に対する磁気抵抗測定が盛んに行われ、CISS 効果がさらに発展するのを願うばかりである。

謝辞

理化学研究所 米倉 功治 様、眞木-米倉 沙織 様、高場 圭章 様、濱口 祐 様の皆様には TEM-T において絶大なるご尽力をいただきました。分子科学研究所 機器センター 湊 丈俊 様、上田 正 様、石山 修 様 分子科学研究所 装置開発室の皆様には C-AFM や SEM において絶大なるご尽力をいただきました。心より深く御礼申し上げます。

最後に、分子科学研究所 山本研究室の皆様（山本 浩史教授、佐藤 拓朗 助教、川口 元太 元特任助教、廣部 大地 元助教、須田理行 元助教、鍋井庸二 博士、中島 良太 博士、村田 了介 様、森島 将基 様、 Mr. Malatong Ruttapol、 Mr.Arban Adrian、 石川 裕子 様、 鈴木 愛 様、 Dr.Wu Dongfang）には研究面でも私生活面では大変お世話になりました。この研究室での活動は一生の財産です。心より深く感謝申し上げます。

最後に、私の学位取得をいつも応援していただいた、両親、祖父母、兄弟、親戚、友人、山本化成 株式会社には頭が上がりません。心を込めて感謝いたします。

引用文献

- [1] L. Pasteur, *Ann. Chimie et Physique.*, **24**, 442 (1848).
- [2] J. H. van't Hoff, *Arch. Néeland. Sci. Exact. Nat.*, **9**, 445 (1874).
- [3] J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chi., France.*, **22**, 337 (1874).
- [4] E. Fisher, *Ber.*, **24**, 3189 (1891).
- [5] L. Kelvin, *Baltimore Lectures* Clay, London(1904).
- [6] J. M. Bijvoet, *et. al.*, *Nature.*, **392**, 909 (1998).
- [7] A. Werner, *Chem.Ber.*, **40**, 2103 (1907).
- [8] G. Natta, *et. al.*, *JACS.*, **77**, 1708 (1955).
- [9] J. D. Watson, *et. al.*, *Nature.*, **171**, 737 (1953).
- [10] J.-M. Lehn, *et. al.*, *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.*, **84**, 2565 (1987).
- [11] J. -P. Sauvage, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **27**, 930 (1988).
- [12] Y. Yang, *et. al.*, *Nature. Photo.*, **7**, 634 (2013).
- [13] A. Ishii, *et. al.*, *Science Adv.*, **6**, 46 (2020).
- [14] C. A. EMEIS, *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 129 (1967).
- [15] S. Sato, *et. al.*, *PNAS.*, **114**, 13097 (2017).
- [16] Q. Ye, *et. al.*, *Chem. Sci.*, **11**, 9989 (2020).
- [17] K. Okano, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 12472 (2011).
- [18] P. C. Mondal, *et. al.*, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 2560 (2016).
- [19] J. M. Abendroth, *et. al.*, *ACS nano.*, **13**, 4928 (2019).
- [20] P. V. Möllers, *et. al.*, *Isr. J. Chem.*, **62**, 1 (2022).
- [21] L. Jia, *et. al.*, *ACS nano.*, **14**, 6607 (2020).
- [22] W. Mtangi, *et. al.*, *JACS.*, **139**, 2794 (2017).
- [23] 板橋 豊, *化学と生物*, **33**, 381 (1995).
- [24] 平山 令明, *有機化合物結晶作製 ハンドブッカー原理とノウハウ*, 85 (2008).
- [25] J. Crayden, *et. al.*, *ウォーレン 有機化学 (下) 第2版* (2015).
- [26] 川崎 常臣, 硯合 憲三, *日本結晶学会誌*, **53**, 201 (2011).
- [27] 硯合 憲三, *有機合成学会誌*, **77**, 84 (2019)
- [28] M. M. Green, *et. al.*, *Science.*, **268**, 1860 (1995).
- [29] M. M. Green, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3139 (1999).
- [30] W. Zou, *et. al.*, *JACS.*, **136**, 578 (2014).
- [31] O. Arteaga, *et. al.*, *ChemPhyChem.*, **11**, 3511 (2010).
- [32] J. M. Ribó, *et. al.*, *Science.*, **292**, 2063 (2001).
- [33] N. Micali, *et. al.*, *Nature Chem.*, **4**, 201 (2012).

- [34] S. Hattori, *et al.*, *Chem Commun.*, **53**, 3066 (2017).
- [35] M. Kuroha, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 18454 (2019).
- [36] A. Moradpour, *et al.*, *JACS.*, **93**, 2353 (1971).
- [37] W. J. Bernstein, *et al.*, *JACS.*, **94**, 494 (1972).
- [38] H. Niinomi, *et al.*, *CrystEngComm.*, **18**, 7441 (2016).
- [39] 森田 隆二, *応用物理*, **85**, 396 (2016).
- [40] K. Masuda, *et al.*, *OpticalExpress.*, **26**, 22197 (2018).
- [41] M. Watabe, *et al.*, *Scientific Reports.*, **4**, 4281 (2014).
- [42] A. Ablez, *et al.*, *APE.*, **13**, 062006 (2020).
- [43] A. Ablez, *et al.*, *OSA CONTINUUM.*, **4**, 403 (2020).
- [44] M. Sakamoto, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 12819 (2021).
- [45] G.J.A. Rikken, *et al.*, *Nature.*, **390**, 493 (1997).
- [46] P. Cubillas, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **18**, 15406 (2012).
- [47] P. Cubillas, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **19**, 18236 (2013).
- [48] I. Sunagawa, *et al.*, *J.Cryst.Growth*, **42**, 125(1977).
- [49] K. Inaoka, *et al.*, *J. Crystal. Growth.*, **87**, 243 (1988).
- [50] H. Huang, *et al.*, *JACS.*, **143**, 15319 (2021).
- [50] A. Borrás, *et al.*, *Langmuir.*, **26**, 5763 (2010).
- [51] F. -X. Wang, *et al.*, *Materials Letters.*, **83**, 56 (2012).
- [52] X. Jia, *et al.*, *J. Mater. Chem. C.*, **3**, 79 (2015).
- [53] S. Yang, *et al.*, *Thin Solid Films.*, **516**, 718 (2008).
- [54] F. C. -Sodi, *et al.*, *Carbon.*, **50**, 3688 (2012).
- [55] D. Fejes, *et al.*, *Materials.*, **3**, 2618 (2010).
- [56] Y. Shang, *et al.*, *ACS nano.*, **7**, 1446 (2013).
- [57] M. J. Bierman, *et al.*, *Science.*, **320**, 1060 (2008).
- [58] Y. Liu, *et al.*, *Nature.*, **570**, 358 (2019).
- [59] S. A. Morin, *et al.*, *Science.*, **476**, 1060 (2010).
- [60] W. Y. Tong, *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 17406 (2006).
- [61] X. Tao, *et al.*, *Nanoscale.*, **11**, 19729 (2019).
- [62] J. Narayan, *et al.*, *ACS Omega.*, **7**, 25853 (2022).
- [63] Y. Wang, *et al.*, *ACS nano.*, **11**, 5538 (2017).
- [64] Y. Wang, *et al.*, *JACS.*, **133**, 20060 (2011).
- [65] Y. Lu, *et al.*, *Small.*, **14**, 1801925 (2018).
- [66] F. Tassinari, *et al.*, *Chem. Sci.*, **10**, 5246 (2019).
- [67] K. B. -Ghosh, *et al.*, *Science.*, **360**, 1331 (2018).

- [68] K. Santra, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **125**, 17530 (2021).
- [69] F. Tassinari, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **124**, 20974 (2020).
- [70] 米倉功治, 日本結晶学会誌., **52**, 56 (2010).
- [71] P. Ballirano, *et al.*, *JACS.*, **120**, 12798 (1998).
- [72] R. P. Linstead, *et al.*, *J. Chem. Soc.* **383**, 1736 (1936).
- [73] X.Ji, *et al.*, *Crystal Research and Technology.*, **51**, 154 (2016).
- [74] P. Weiss, *et al.*, *Ann.Phys.*, **5**, 15 3(1926).
- [75] U. H. -Rayo, *et al.*, *Nano lett.*, **20**, 8476 (2020).
- [76] A.K.Mondal, *et al.*, *JACS.*, **143**, 7189 (2021).
- [77] 佐藤 元, まてりあ, **41**, 481 (2002).
- [78] 木村 亨, ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩, **7** (2008).
- [79] 木村 亨, ネットワークポリマー, **29**, 51 (2008).
- [80] 松田 真生, 花咲 徳亮, 日本物理学会誌, **72**, 416 (2017).
- [81] 花咲 徳亮, 生産と技術, **66**, 100 (2014).