

双性イオン・開殻型ナノグラフェン

—電子輸送性や電荷分離・磁性などさまざまな機能が協奏したナノグラフェン—

概要

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 関 修平教授らのグループは、マドリード・コンプルテンセ大学 Juan Li3n-Villar 博士課程学生、Jes3s M. Fern3ndez-Garc3a 博士、Nazario Mart3n 教授、マラガ大学 Samara Medina Rivero 博士、Daniel Aranda 博士、Juan Casado 教授、マドリード自治大学 Josefina Perles 准教授、シンガポール国立大学 Shaofei Wu 博士、Jishan Wu 教授と共同で、2 枚のグラフェンが立体的につながった構造を創り出し、2 枚の電子状態をそれぞれ精密に制御することで双性イオン型・電荷分離状態、また開殻構造に由来する磁性・電子輸送性など、さまざまな機能が協奏・制御された分子性物質を実現しました。立体構造に由来する分子のキラリティはこれらに加えてさらに多くの機能を引き出せると予測されます。本研究結果は、英国の国際学術誌「*Nature Chemistry*」に 4 月 30 日に掲載されました。

1. 背景

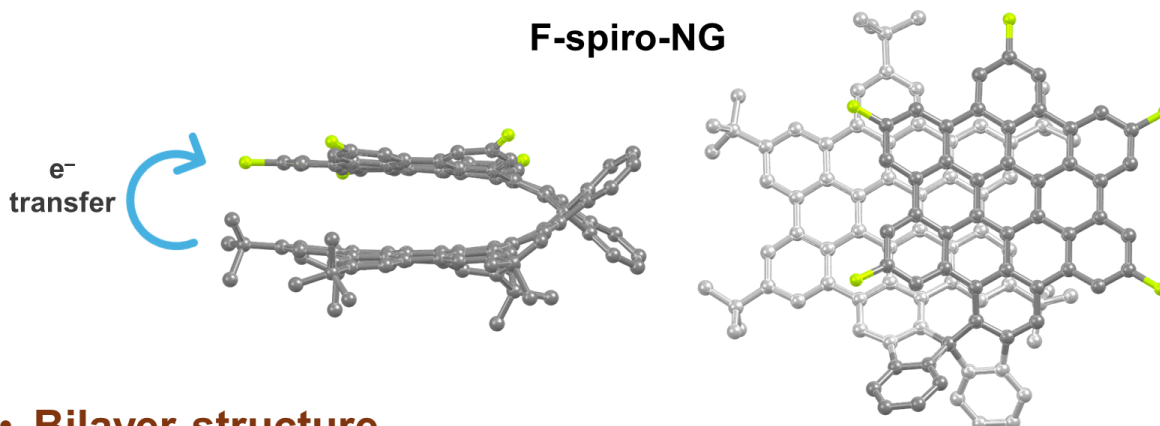
黒鉛の層状構造を引きはがしたグラフェンは、さまざまな特徴的な物理的性質の中でも、特にその電子構造に由来するさまざまな性質に注目が集まっています。もともとは高いエネルギーで光速の近くまで加速された粒子の運動を記述するために提案された Dirac の方程式が、グラフェンの中に存在する電子の運動を記述するためにも有効であることが示されて以来、この方程式に従う電子の特別な性質：質量がゼロになる性質をもとに、さまざまな電子素子としての利用が世界中で模索されています。

このようないわば究極ともいえる電子の性質は、広く発達した 2 次元グラフェン平面でのみ露わになりますが、もともとこのような性質を示すグラフェンは、その大きさを制限しても、ある程度までは非常に優秀な電子素子材料になりえます。同時にグラフェンの部分構造を一定の大きさまで制限すれば、分子を積み上げたり並べたりといった操作が容易になります。

2. 研究手法・成果

本研究ではベンゼン環が 13 個広がったナノグラグラフェン分子を二つつなぎ合わせ、その接合部分を軸不斉と呼ばれる、特定の方向にねじれた構造として、図のような二枚のナノグラフェンが重なり合った構造を実現しました。グラフェンの高い化学的安定性と重なり合う性質を反映して、ナノグラフェン構造も同じように熱で溶融させたり、溶媒に溶かしたりといったプロセスが一般に難しく、これがナノグラフェンを材料として用いるときの難点で、さまざまな有機置換基で修飾することがいわば当然とされてきましたが、このナノグラフェン分子はねじれた構造を反映して、極端に長い有機置換基を用いずとも比較的高い溶解特性を示します。

また、重なり合った 2 枚のグラフェンのうち 1 枚の電子的性はその周囲をフッ素原子で置換することにより変えることが可能でした。この結果、二つのナノグラフェンの間に電子の偏りが生じ、一つの分子の中に一定の正負の電荷が生じた状態を作り出すことができます。



- **Bilayer structure**
- **Open-shell radical-ion species**
- **High charge carrier mobility ($\Sigma\mu = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)**

特にこの分子は固体中できれいに積みあがった構造をつくっており、さらに電荷の輸送にとって邪魔になる大きな有機置換基を持っていないことが幸いして、固体中で良好な伝導特性を示すことが明らかとなりました。電荷の輸送特性は、時間分解マイクロ波伝導度測定法と呼ばれる手法を用いて測定され、生じた電荷の量の定量を経て、現在、薄膜トランジスタなどの電子材料としてよく用いられている多結晶シリコンなどとほぼ同等なキャリア移動度：約 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達することが明らかとなりました（下図）。

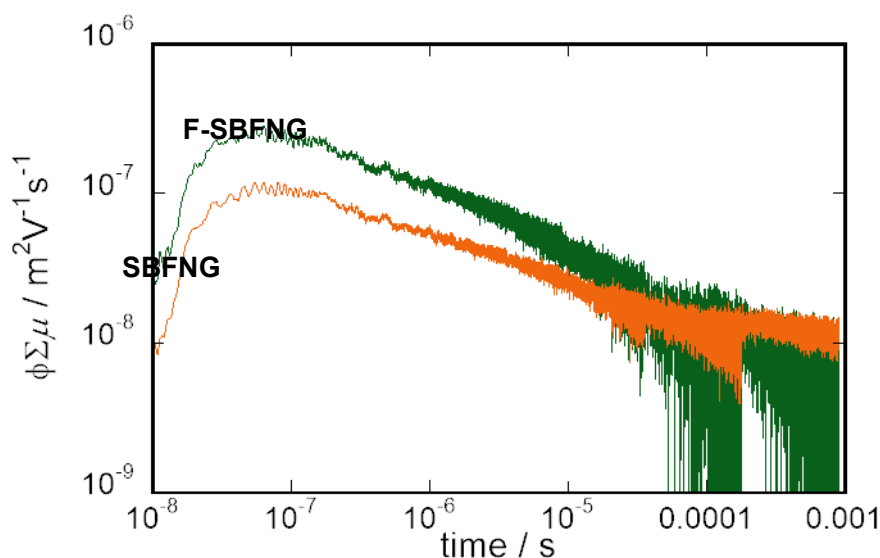


図. マイクロ波伝導度測定法によって得られたナノグラフェン二枚重ねの中の伝導特性。部分フッ素化されたナノグラフェン（緑）が高い伝導特性を示している。

3. 波及効果、今後の予定

ナノグラフェンを自在に利用できる材料の候補として、今回の2枚のナノグラフェンを重ね“合わせ”て、その一方の電子構造だけを変化させる、という設計指針は、電子共役系を持つ分子をどのように組み合わせて材料として用いていくかという点に一般化できる可能性があると考えています。また、今回二枚の分子をつなぎ合わせるために用いた軸不斉構造は、ちょうど二枚のグラフェンのヒンジのように作用していて、一般的な不

斉構造による分子同士の接近の邪魔をするという効果（バラッハの効果）が最小限に抑えられています。これを用いたさまざまな性質の展開を今後積極的に行っていきたいと考えています。

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 (20H05862, 20H05867, 22H00314)
- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」(JPMJCR2303)
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」(21H05480)

<用語解説>

1. ナノグラフェン：明確な定義は今のところなされていないが、グラファイトの部分構造として明確に規定された分子の境界・形を有するもの。さまざまな化学置換基によって修飾されたものも含めた総称。
2. π 電子系化合物：単結合と二重結合などの多重結合を交互に有する分子。電子が1つの原子に局在せずに化合物内で共役されている。光の吸収や電子の授受などの性質がその構造に依存する。
3. 時間分解マイクロ波伝導度測定：サンプルを設置した共振器へのマイクロ波の照射により非破壊・非接触で速やかに材料の電気伝導度を評価する測定手法。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Synthesis of a Zwitterionic Open-Shell Bilayer Spironanographene: Electron Transfer Driven by Structural Effects (双性イオン・開殻型スピロナノグラフェン：構造に由来する電子輸送)

著 者：Juan Li3n-Villar, Jes3s M. Fern3ndez-Garc3a, Samara Medina Rivero, Josefina Perles, Shaofei Wu, Daniel Aranda, Jishan Wu, Shu Seki, Juan Casado, Nazario Mart3n

掲 載 誌：Nature Chemistry 10.1038/s41557-025-01810-2