

# フリーNH 部位を有するキラルナノグラフェンの合成とスピン輸送特性

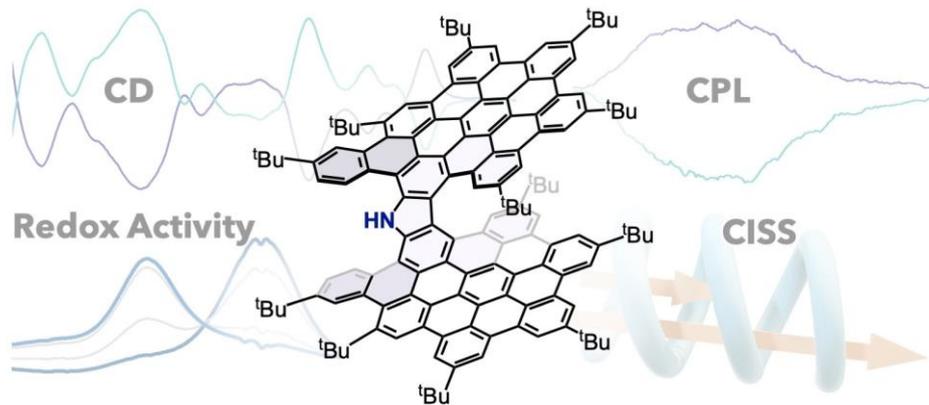
## 概要

ナノグラフェンとは、炭素と水素から構成されるナノメートルサイズの  $\pi$  共役系分子を指します。その電子状態はグラフェンに類似したものにとどまらず、ナノグラフェン特有の構造的性質を反映した興味深い性質が多数報告されています。ナノグラフェンの多様性をさらに拡張する戦略として、i) ヘテロ元素の導入、ii) 曲面構造の誘起、が重要な分子設計指針として挙げられ、それぞれヘテロナノグラフェン、非平面ナノグラフェンとして分類されています。特に、ねじれた曲面構造を形成することでキラリティが生じ、円二色性 (CD) や円偏光発光 (CPL) といったキラル光学特性が発現します。近年では、キラリティ誘起スピン選択性 (CISS) と呼ばれる現象が注目を集めており、高いスピン偏極率を示す材料の開発が強く求められています。

京都大学大学院工学研究科の Jorge Labella 博士研究員、Osterloh William Ryan 同博士研究員、郭 恪安 同修士課程 2 年生、筒井 祐介 同助教、田中 隆行 同准教授、関 修平 同教授の研究グループは、窒素を含む  $\pi$  共役系分子であるカルバゾールの構造を大きく拡張し、らせん状にねじれた含窒素キラルナノグラフェン分子を合成し、その電子状態の解析およびキラル光学特性の解明を行いました。本分子は、周辺部を適切に拡張することにより、未修飾の NH 部位を保持しているにもかかわらず高い安定性を示すことが各種測定結果から明らかとなりました。このことから、本分子は電子材料、光学材料、さらにはスピン材料としても高い性能を有することが期待されます。

本研究成果は、2026 年 2 月 21 日に米国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されます。

## NH ドープ キラルナノグラフェン



研究概要図

## 1. 背景

分子性のナノグラフェン<sup>1</sup>の研究はこの20年ほどの間に大きく進展し、グラフェンの部分構造に相当する分子に加え、炭素以外の原子（ヘテロ原子）を組み込んだものや、ベンゼン骨格（六員環）以外の環構造を含むものなど、実に多様なナノグラフェン系化合物が開発されています。それらの化合物は、それぞれの分子構造に由来する特徴的な電子物性や光学特性を示すことから、構造-物性相関の解明が精力的に進められてきました。中でも、分子構造が大きくねじれることで光学活性<sup>2</sup>を示すナノグラフェンは「キラルナノグラフェン」と呼ばれ注目を集めています。光学活性化化合物は、円二色性や円偏光発光といった特性を示し、キラル光学材料としての応用が期待されます。特にキラルナノグラフェンは大きな $\pi$ 共役系<sup>3</sup>を有することから、高い吸光係数や非対称性因子の発現が見込まれ、機能性材料として大きな可能性を秘めていると考えられます。

一方、近年では光学活性化化合物においてキラリティ誘起スピン選択性（CISS）<sup>4</sup>が発現することにも興味もたれています。これは、キラルな構造体中を電子が移動する際に、電子スピン<sup>5</sup>が一方向に偏る現象であり、この効果を利用することで光学活性化化合物をスピン偏極材料として利用することが可能となります。キラルナノグラフェンにおいても、CISSに起因する大きなスピン偏極の発現が期待され、スピン輸送材料としての応用が注目されていますが、その実現に向けた分子設計指針は、これまで十分に確立されていませんでした。

## 2. 研究手法・成果

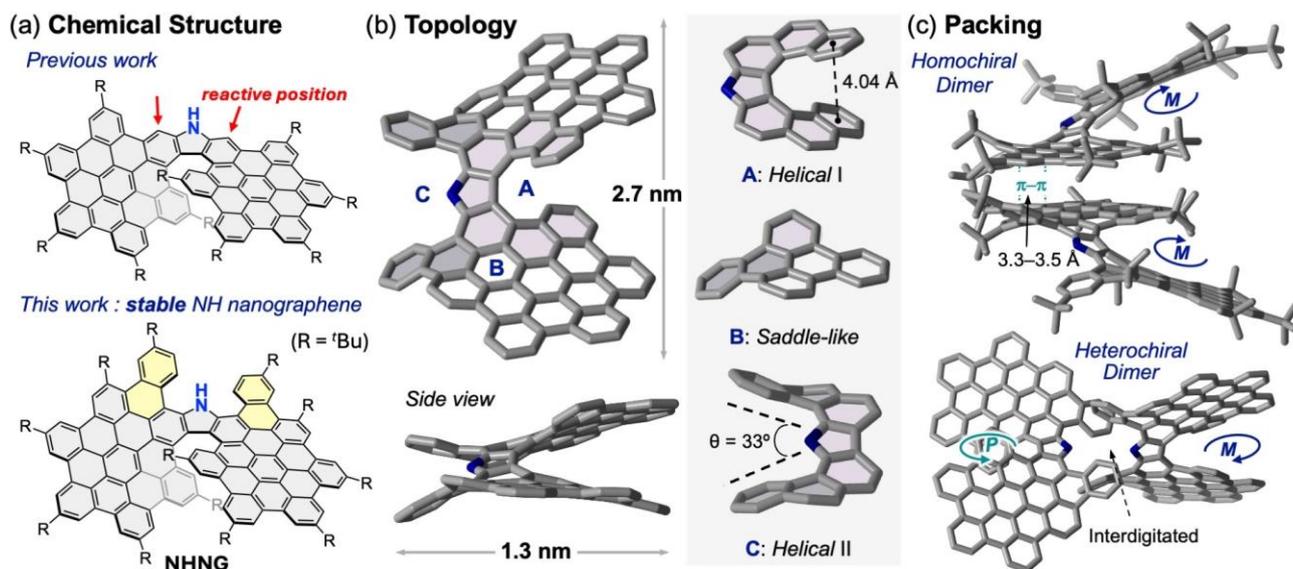


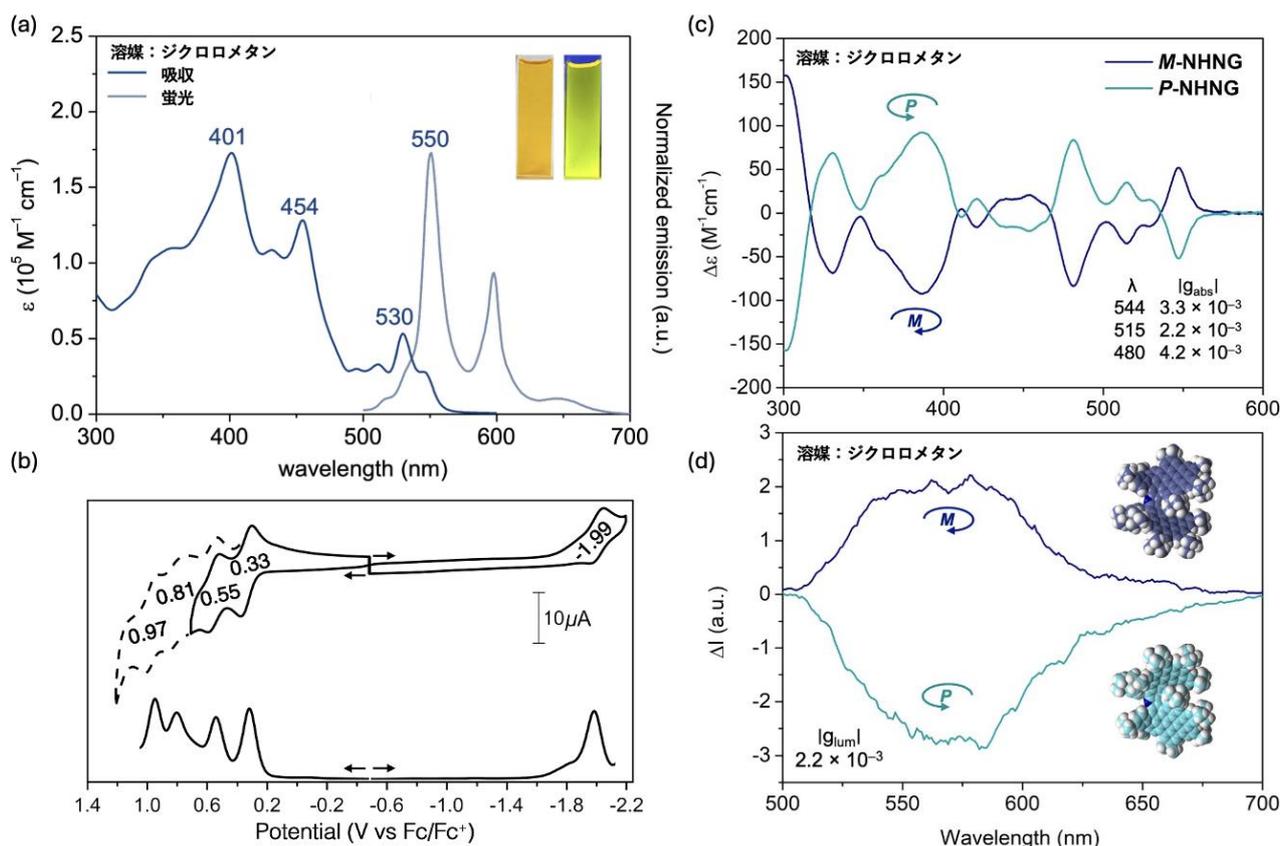
図 1. (a) キラルナノグラフェン分子. 上: 過去に報告された例、下: 今回設計・合成した **NHNG** の構造。黄色の部分を拡張したことにより反応性の高い箇所を隠して化合物を安定化した。一方で、さらなる修飾が可能な NH 部位は残すことができた. (b) 単結晶 X 線構造解析により示された **NHNG** の構造. (c) 固体中におけるパッキング構造. *M* と *P* はそれぞれ異なる光学異性体を示す指標。

研究者らは、キラルナノグラフェンの分子設計指針として、窒素原子をドーピングしたカルバゾール骨格<sup>6</sup>に着目しました。カルバゾールは、ベンゼン環2つを窒素原子で架橋した構造の芳香族化合物であり、高い発光量子収率と反応性を示すことが知られています。本研究では、このカルバゾールの $\pi$ 共役系を、ナノグラフェンとしてよく知られているヘキサペリヘキサベンゾコロネン骨格<sup>7</sup>で拡張し、周辺部に導入した *tert*-ブチル基で溶解性を高めつつ立体障害に起因するねじれ構造の誘起を構想しました。このような設計に基づくキラルナノ

グラフェンについてはすでに報告例があるものの、その安定性の低さが課題となっていました (図 1 a)。そこで、不安定性の原因がカルバゾール骨格中の窒素隣接位の反応性の高さによるものであることを理論化学計算により推定し、この位置をさらに拡張して安定化した分子 **NHNG** を設計しました。

種々の合成ルートを検討した結果、**NHNG** を市販の試薬から 5 段階で合成することに成功しました。**NHNG** の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにされ、ヘリセン<sup>8</sup>型にねじれた構造 A (図 1(b)上 A: Helical I) に加え、新たに追加したベンゼン部位による立体障害のために生じたサドル型構造 B (図 1(b)中央 B: Saddle-like) およびヘリセン型構造 C (図 1(b)下 C: Helical II) を含む、大きくねじれた三次元構造を有することが確認されました (図 1 b)。本分子は光学活性を示し、固体状態では *M*ねじれ構造と *M*ねじれ構造によるホモキラル (キラリティが同じ) な積層構造と、*M*ねじれ構造と *P*ねじれ構造によるヘテロキラル (キラリティが異なる) な噛み合わせ構造が見られました (図 1 c)。

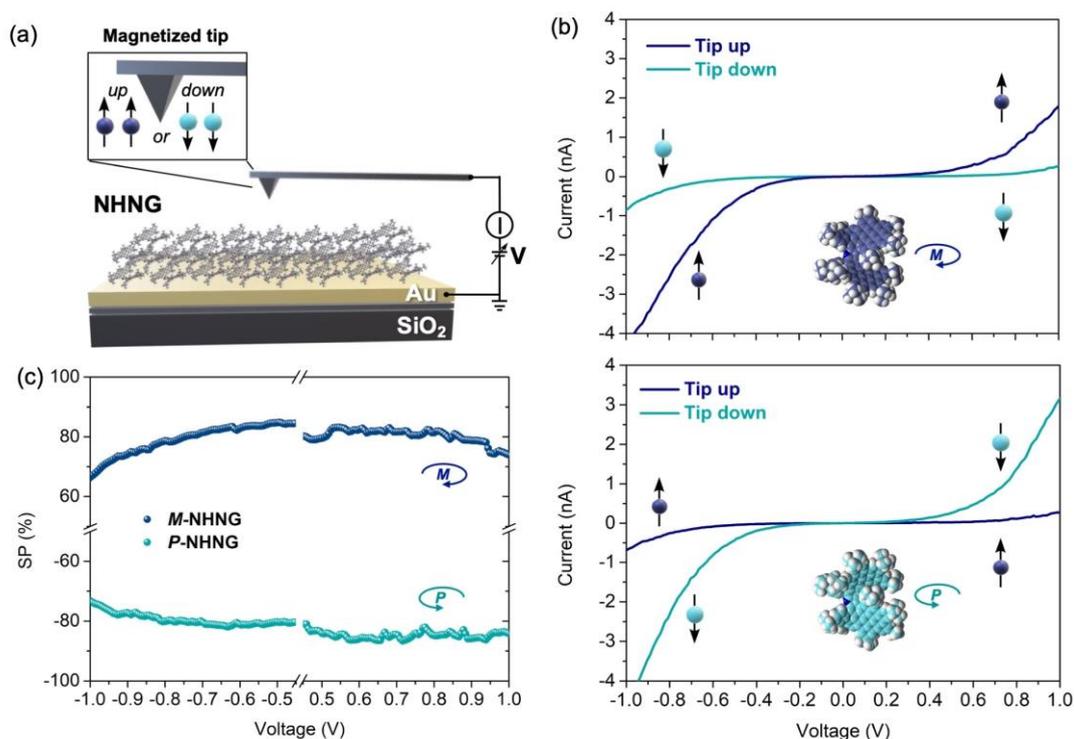
また、**NHNG** は非常に高い安定性を示し、空气中・室温において数ヶ月以上分解せずに保管できることが確認されました。この高い安定性は、反応性の高い部位を拡張して保護したためだと考えられ、本研究における分子設計戦略の妥当性を示しています。一方で、NH 部位は十分な反応性を保持しており、塩基性条件下でアニオンが生じることや、さらなる修飾反応が可能であることもわかっており、置換基による過度な保護をおこなわないことの利点も見出されています。



**図 2.** (a) **NHNG** の紫外可視吸収 (青色) および蛍光 (水色) スペクトル. 右上に溶液の色と可視光励起した際の発光の色を撮影した写真を示す. (b) 電気化学測定. 上: サイクリックボルタモグラム、下: 微分パルスボルタモグラム. (c) 円二色性スペクトル. (d) 円偏光発光スペクトル.

紫外可視吸収および蛍光スペクトル測定の結果、**NHNG** は長波長シフトした吸収帯と、大きなモル吸光係

数、鋭い発光バンドなど、ナノグラフェン類に特徴的な光学特性を有することが明らかとなりました (図 2a)。また、電気化学測定において酸化と還元に対応する可逆な応答観測され、本化合物が酸化還元に対しても非常に高い安定性を示すことがわかりました (図 2b)。特に酸化に関しては、一電子酸化した化学種が安定であり、近赤外領域に吸収帯を示すことが明らかとなりました。さらに、**NHNG** はキラルカラムを装着した HPLC<sup>9</sup> を用いることで光学分割が可能であり、得られた光学異性体 (*P*体および *M*体) は鋭い円二色性スペクトル (左右の円偏光に対して吸収係数が異なる現象。キラリティに対応する。) を示しました (図 2c)。また、円偏光発光測定においても非対称性因子である *g* 値が  $10^{-3}$  オーダーの円偏光発光が観測されました (図 2d)。



**図 3. NHNG のスピンの偏極電流測定.** (a) 磁気コンダクティブ AFM による測定方法の模式図. (b) **NHNG** の光学異性体 (上: *M*体、下: *P*体) のサンプルの電圧-電流特性 (青線と緑線は外部磁場の方向を示す). それぞれの曲線は 70 回以上の測定の平均値として表示している. (c) 得られたデータから算出したスピンの偏極率の印加電圧依存性 (SP: Spin Polarization).

最後に、磁気コンダクティブ原子間力顕微鏡 (mc-AFM)<sup>10</sup> を用いてスピンの偏極電流の測定を行いました。**NHNG** の光学異性体からなる薄膜をスピコート法により金蒸着基板上に作製し、外部磁場によって磁化した AFM チップを用いて電流値を繰り返し計測したところ、図 3 に示すように、各光学異性体において一方向に増幅された電流応答が観測されました。得られた測定データからスピンの偏極率を算出したところ、0~1 V の電圧印加領域において 80% 程度の非常に高いスピンの偏極率が得られました。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究では、新規に設計したキラルナノグラフェン分子 **NHNG** を合成し、その安定性ならびに電子・光学物性、さらに光学異性体を分取しキラル光学特性およびスピンの偏極特性を明らかにしました。本分子において高いスピンの偏極率が観測されたことは、キラルナノグラフェンがスピン輸送材料として有用な分子群であることを実証しており、今後、類似化合物群の合成研究がさらに加速することが期待されます。

また、NH 部位を修飾することでさらなる機能化が可能であることも示唆されたことから、適切な分子設計により特定部位の保護のみで十分な安定性が得られることが示され、分子設計の一層の洗練につながるものと考えられます。今後は、より精緻な分子設計を通じて、高いスピン輸送特性と電気伝導性を併せ持つ材料の創出に向けた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 外国人特別研究員奨励費 25KF0048
- ・科学技術振興機構 (JST) 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
- ・科学技術振興機構 (JST) 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 (JST) 創発的研究支援事業「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

#### <用語解説>

1. ナノグラフェン：sp<sup>2</sup>炭素が蜂の巣状に連なった平面シート状の高分子（グラファイトの一層を取り出したもの）をグラフェンと言い、その部分構造を切り出したナノメートルサイズの炭化水素分子をナノグラフェンと呼ぶ。純粋な部分構造に限らず、ヘテロ原子を導入したヘテロナノグラフェンや非平面構造を有する非平面ナノグラフェンなど、多様な構造が広義のナノグラフェンとして展開されている。
2. 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
3.  $\pi$  共役系：ベンゼンのような、 $\pi$  軌道が関与する炭素-炭素二重結合などを含む分子。光の吸収や電子の授受にまつわる電子的・光学的性質を示す。
4. キラリティ誘起スピン選択性 (CISS)：Chirality-Induced-Spin-Selectivity の略。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。原子や分子では、同一軌道に入る電子は互いに逆向きのスピンをとる（パウリの排他原理）ため、多くの場合スピンは対をなして存在する。これらの向きの数に偏りが生じた状態をスピン偏極という。
6. カルバゾール骨格：ベンゼン環 2 つを窒素原子で架橋した  $\pi$  共役系化合物。窒素による電子供与性のために高い反応性を有する。
7. ヘキサペリヘキサベンゾコロネン：ベンゼン環の周りを 6 つのベンゼン環で取り囲んだ分子をコロネンと呼び、その周辺にさらにベンゼン環を 6 つ付け加えた 6 回対称な構造をヘキサペリヘキサベンゾコロネンと呼ぶ。
8. ヘリセン：ベンゼン環（またはヘテロ芳香環）がオルト位で連続的に縮合することで立体障害によりねじれてらせん状の構造をした化合物の総称。
9. HPLC：High Performance Liquid Chromatography（高速液体クロマトグラフィー）の略。圧力や流速を制御しながら溶液をカラム中に流して化合物を分離する手法であり、本研究では光学活性な固定相を有するキラルカラムを用いて、光学異性体の分離を行った。
10. 磁気コンダクティブ原子間力顕微鏡 (mc-AFM)：magnetic conductive Atomic Force Microscopy の略。

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："A Stable, NH-Containing Chiral Nanographene: An Electroactive N-Doped  $\pi$ -System for Chiroptics and Spin-Selective Transport (安定な NH 含有キラルナノグラフェン：キラル光学およびスピン選択的輸送に向けた電子機能性窒素ドーピング  $\pi$  共役系)

著者：Jorge Labella, W. Ryan Osterloh, Kean Kuo, Yusuke Tsutsui, Takayuki Tanaka, Shu Seki

掲載誌：Journal of the American Chemical Society DOI: 10.1021/jacs.5c20735