

整理番号	H - J -	報告者氏名	関谷 亮
------	---------	-------	------

研究課題名

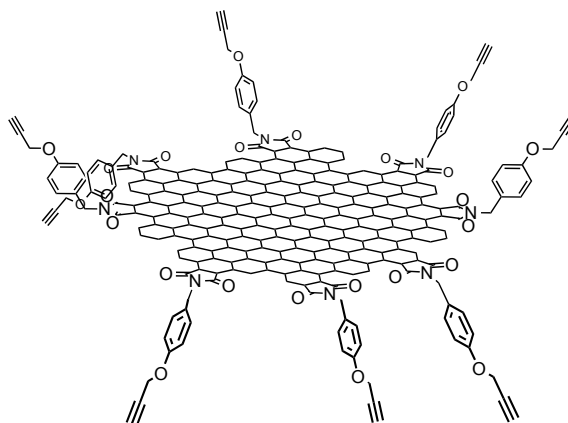
化学修飾による薄膜状ナノグラフェン集合体の開発

<代表研究者> 機関名：広島大学大学院理学研究科 職名：准教授 氏名： 関谷 亮

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

グラフェンは sp^2 炭素のみから形成される炭素同素体である。グラフェンの研究は理論・物性の観点から勧められているが、有機合成化学的な観点からグラフェンを扱う研究は殆どなされていない。グラフェンは広大な π 空間を有し、その周辺部位および π 平面上に有機置換基を直接導入することや有機化合物を物理吸着させることで、小型の π 電子系化合物とは異なる物性の発現が期待される。



我々の研究室では外周部分に反応活性な三重結合を多数導入したナノグラフェン (GQD-1, 右図) を開発した。GQD-1 は Huisgen 環化反応を用いることで

様々な機能性有機化合物を外周部分に導入することができる。本研究では GQD-1 を用い、ナノグラフェンのポリマー化と発光性有機化合物の導入による発光特性への影響について検討を行った。研究成果は以下の通りである。

1. ナノグラフェンに複数の異なる機能性有機化合物の導入する手法を開発した。
2. ナノグラフェンの外周部分に超分子的な相互作用が可能な機能性有機化合物を導入することで、ナノグラフェンのポリマー状集合体の形成に成功した。
3. 芳香環を有する有機化合物を合成し、ナノグラフェンの外周部分の導入することで発光量子収率の向上が期待できることを明らかにした。

現在研究成果 1 と 2 に基づく論文、及び研究成果 3 に基づく論文を執筆中である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

▶ Preparation of graphene quantum dots and their chemical functionalization by Cu(I)-catalyzed Huisgen cycloaddition reaction, PACIFICHEM, 2015 in Hawaii

発表者：Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Kaho Suzuki, and Takeharu Haino

▶ ウレイドピリミジンで修飾したグラフェンの会合挙動 第九十六回日本化学会春季年会

発表者：植村友一郎・関谷亮・灰野岳晴

▶ 有機置換基を導入したナノグラフェンの合成と発光挙動 第九十六回日本化学会春季年会

発表者：植村友一郎・関谷亮・灰野岳晴

論文

▶ Chemical Functionalization and Photoluminescence of Graphene Quantum Dots

Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 8198-8206.

Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Hiroyoshi Naito, Kensuke Naka, and Takeharu Haino

現在ナノグラフェンを基盤としたポリマー合成及び周辺修飾によるナノグラフェンの発光挙動への影響について論文を執筆中である。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究背景と目的

グラフェンは sp^2 炭素のみで形成される炭素の同素体である（図1）。2004年にGeimらが高配向熱分解黒鉛（HOPG）からテープを用いて単層グラフェンの剝離に成功して以来、世界中でグラフェンに関する研究開発競争が激化している。

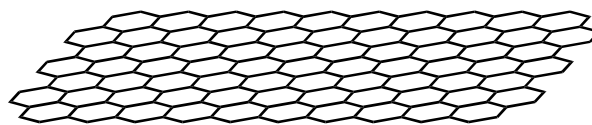


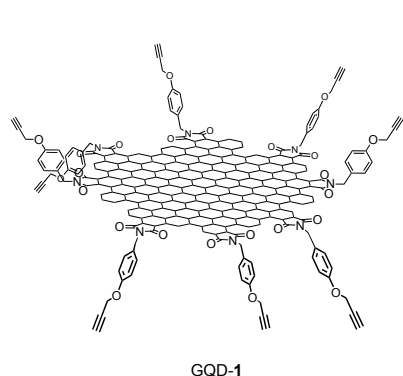
図1 グラフェンの模式図（二重結合は省略）

グラフェンは極めて高い電子移動度や機械的強度を有し、シリコンに続く半導体材料としての可能性を秘めた次世代材料である。その他にも、触媒、燃料電池への応用に大きな期待が持たれている。試料入手に関しても、グラフェンは安価なグラファイトから得ることができ、資源が少ない我が国にとってグラフェンを基盤とする炭素材料は極めて魅力的である。

グラフェンの研究は、主として理論・物性の観点から研究が推進されているが、有機化学及び超分子化学の観点からグラフェンを扱う研究は殆どなされていない。これはグラフェンが有機溶媒に不溶であることが一つの原因である。そのため、グラフェンと有機化合物を有機溶媒中で反応させることが困難である。しかし、グラフェンの表面あるいは外周部分に有機置換基を導入することができれば、グラフェンの持つ電子物性・光学特性に摂動を与えることができるばかりか、グラフェンにはない新しい機能性を付与することが可能である。

研究代表者（関谷亮）はグラフェンの中で、ナノサイズ（<100 nm）まで細分化したグラフェン量子ドット（ナノグラフェン）に着目している。これは、1) ナノサイズまで細分化することにより発現する量子サイズ効果に起因する光物性（発光など）、2) ナノグラフェンはグラファイトから酸化分解することにより容易かつ多量に得られる、3) 数十ナノメートル程度のナノグラフェンは分子と同じように扱うことが可能である、などである。

我々の研究室では、これまで有機化学及びホスト-ゲスト化学を基盤とする超分子化学を中心に研究を行っている。有機化学は、分子の精密設計を可能とするものであり、超分子化学は、分子間に働く相互作用を利用することで、分子同士の集合とそれによる機能発現を可能にするものである。「グラフェンの科学」と「有機化学・超分子化学」を有機的に融合することができれば、炭素を基盤としたグラフェン-有機化合物複合体の創製と機能発現が期待される。本研究では、当研究グループが開発した有機溶媒に可溶性ナノグラフェン（GQD-1, 図2）を用い、その外周部分に複数の機能性有機化合物を導入することによる a) ナノグラフェンの集合化の検討、b) 外周部分に様々な有機化合物を導入することによるナノグラフェンの発光特性への影響について検討した。



GQD-1

図2 GQD-1の模式図（二重結合は省略）

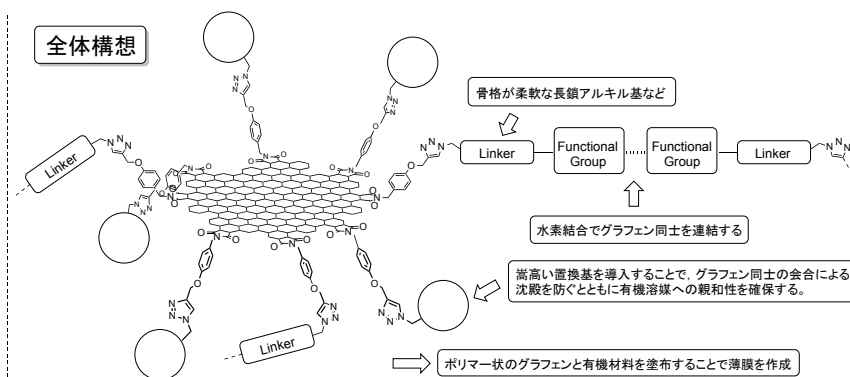


図3 GQD-1を用いた研究の全体構想（ナノグラフェンの集合化）

研究経過・結果・考察

複数の有機化合物の導入法の検討：

原料のナノグラフェン (GQD-1) は当研究室で開発した方法により合成した。^[1] GQD-1 の化学修飾は図 4 に示す方法で行った。まず、有機溶媒への溶解性を確保するため、長鎖アルキル基、POSS などの有機溶媒に対して親和性の高い有機化合物を GQD-1 の外周部分に導入した。これにより得られたナノグラフェン (GQD-2) に有機化合物が導入されたことは核磁気共鳴分光法や赤外線分光法などを用いることで確認した。有機化合物の導入量は、反応に用いる原料の量を調整することで制御できることがわかった。

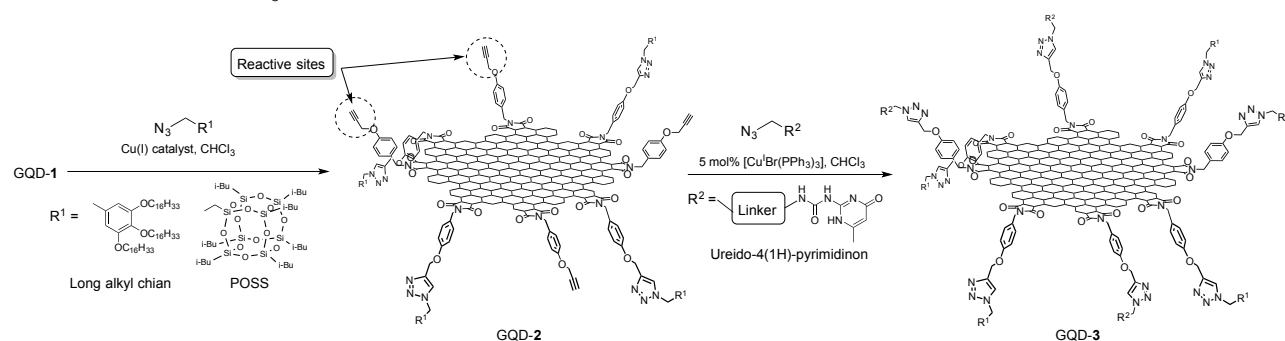


図 4 複数の有機化合物の導入法の検討

GQD-2 の合成と並行して、超分子的な相互作用が可能な有機化合物 (2-ureido-4(1H)pyrimidinon など) を合成した。例えば ureidopyrimidinon は、二つの水素結合アクセプター部分と二つの水素結合ドナー部分を有するため、自己会合により四重の水素結合が可能である。これをナノグラフェンの外周部分に導入できれば、ナノグラフェン同士が ureidopyrimidinon の二量化により比較的強く連結することができると期待した (図 5)。

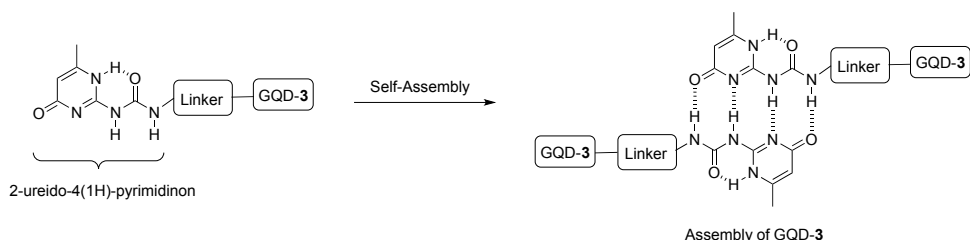


図 5 ureidopyrimidinon の自己会合による二量化

合成した ureidopyrimidinon 誘導体などの有機化合物は Huisgen 環化反応を行うことにより GQD-2 に存在する未反応部分の反応活性部位に導入した。得られたナノグラフェン (GQD-3) 中に存在する一段階目で導入した有機化合物と二段階目で導入した有機化合物の相対比は、核磁気共鳴分光法により決定した。また赤外線分光法により、未反応の反応活性部位は GQD-3 中には存在しないことを確認した。得られたナノグラフェンは GPC カラムを用いることで精製した。

一段階目の導入と二段階目の導入を分離することで、各段階で得られたナノグラフェンの評価 (characterization など) を行うことができたが、各段階で GPC による分離精製を行うため、収量が低下する欠点があった。そこで、二段階に分けて有機化合物を導入するのではなく、予め二種類の有機化合物を混合し、これらと GQD-1 を反応させることで直接 GQD-3 を得ることを試みた。反応条件の検討の結果、二種類の有機化合物を同時に GQD-1 に導入できることがわかった。GPC カラムを用いて精製を行うことで、GQD-3 を得た。有機化合物として長鎖アルキル基と ureidopyrimidinon 誘導体を用いた結果を表 1 (次頁) に示す。

表1 合成したナノグラフェン (GQD-3a-e) のキャラクタリゼーション

GQD	アルキル : ウレイド ^[a]	アルキル : ウレイド ^[b]	重量平均分子量 (Mw) ^[c]
GQD-3a	100 : 0	100 : 0	4963
GQD-3b	95 : 05	92 : 08	6832
GQD-3c	90 : 10	87 : 13	6289
GQD-3d	85 : 15	81 : 91	6669
GQD-3e	50 : 50	49 : 51	11460

^[a] 合成の時に用いたアルキル基とウレイドピリミジンの比率。 ^[b] 得られたナノグラフェン中に存在するウレイドピリミジンの比率。 ^[c] THF 中における重量平均分子量。

表1より、GQD-3中の長鎖アルキル基と ureidopyrimidinon 誘導体の比率は、合成の際に用いたそれらの比率とほぼ同じであることがわかる。この結果は、一段階の反応で二種類の有機化合物をナノグラフェンの外周部分に同時に導入でき、かつそれらの比率を制御できることを示すものである。

ナノグラフェンの会合に関する評価：

Ureidopyrimidinon 誘導体を持つナノグラフェンは ureidopyrimidinon 同士の水素結合により連結され、その結果重量平均分子量 (Mw) が増大するはずである。そこで、GPC により Mw の算出を試みた。THF 溶媒中で Mw を求めたところ、^[2] ureidopyrimidinon 誘導体の導入率が低い GQD-3b-d ではあまり変化は見られなかったが、ureidopyrimidinon 誘導体の導入率が最も高い GQD-3e では大きな増加が見られた。これは導入率が高くなると、それだけナノグラフェン同士が連結される可能性が高まったためであると考えられる。他の水素結合の形成を阻害しにくい溶媒中 (トルエンなど) で同様に Mw を算出したところ GQD-3a は変化がほとんど見られなかったが、GQD-3b-d は大きな増大が見られた。(例えば GQD-3b では Mw (THF)=6832 → Mw (toluene)=8429) GQD-3e に関しては決定できなかった。これは GPC カラム中で GQD-3e 同士が多数会合し、カラムから流出できなくなったためであると考えられる。現在 GQD-3b-e のポリマーとしての性質を調査中である。

有機化合物の導入によるナノグラフェンの発光特性の変化：

上記研究と並行して、様々な有機化合物を合成し、これらをナノグラフェンの外周部分に導入した (図6, GQD-4a-f)。Huisgen 環化反応を用いて外周部分に導入するのではなく、GQD-1の前駆体

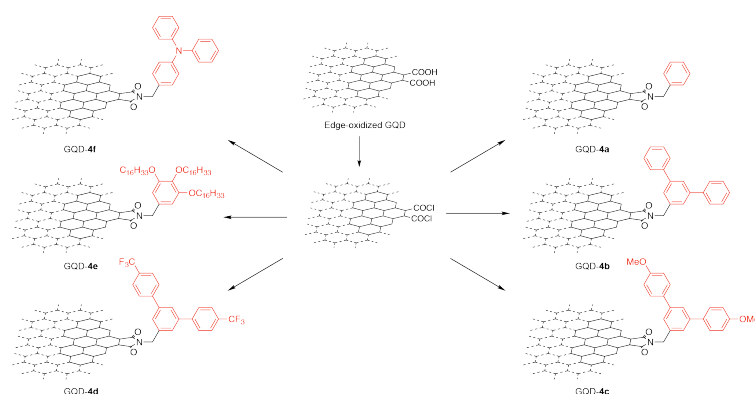


図6 新しいナノグラフェンの合成

である外周部分が酸化されたナノグラフェン (edge-oxidized GQD) と直接反応させることで、これらの有機化合物を導入した。その結果、導入した有機化合物の種類によっては量子収率が変化することがわかった。例えばトリフェニルアミノ基を導入したナノグラフェン (GQD-4f) では GQD-4e と比較しておよそ3倍の量子収率を持つことがわかった。現在 GQD-4a-f の発光挙動の詳細を調査している。

結論

今回の研究の結果、ナノグラフェンのポリマー化の実現に向けて有用な研究成果が得られた。また、外周部分に有機化合物を導入することで、量子収率が変化することを見出した。今後これらの研究をさらに推進していく予定である。

[1] Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Hiroyoshi Naito, Kensuke Naka, and Takeharu Haino, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8198-8206.

[2] Ureidopyrimidinon 誘導体の導入量が増大すると、トルエンなどの溶媒に溶けにくくなるため。