

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

研究課題名

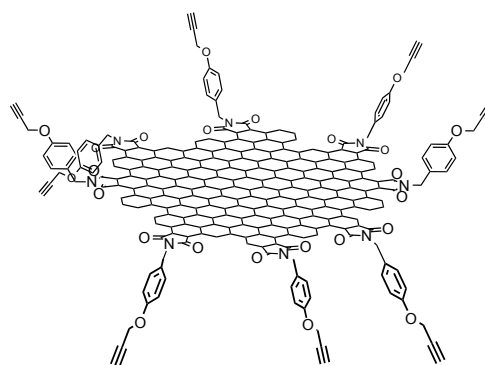
炭素原子からなる原子層を基盤とした機能性材料の開発

<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。そのため、グラフェンの有機溶媒への可溶化と化学的修飾法の確立は有機合成化学の重要な研究課題である。



ナノグラフェン (GQD-1)

本研究では、我々の研究室が最近開発した周辺部分に反応活性な炭素-炭素三重結合を有する直径 20 nm 程度のナノグラフェン (GQD-1, 図1) を用い、GQD-1 の精製方法の改良と化学修飾及び発光特性を中心に検討を行い、以下の結果を得た。

1. 精製法を改良することで、出発物質である GQD-1 の収量を向上させることに成功した。
2. 外周部分が酸化されたグラフェン量子ドットの分画方法を改良し、分子量 (細孔サイズに基づく) がおおよそ整ったグラフェン量子ドットを得ることができるようになった。
3. 種々の有機置換基を導入した GQD (GQD-2-4) の合成を行い、それらの溶解性を調査した。その結果、置換基の種類によって溶解性が大きく変化することがわかった。
4. 有機置換基を導入したグラフェン量子ドットはいずれも白色光を発した。現在この白色光の起源を調査している。
5. 有機塩基との相互作用により、グラフェン量子ドットの発光色や発光強度が変化することがわかった。さらに有機酸を加えて有機塩基を除去することで、発光色や発光強度が元に戻ることを確認した。これは外部応答性の発光材料につながる成果である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭：

「pH-responsive fluorescence behavior of graphene quantum dots」The 12th Nano Bio Info Chemistry Symposium in Hiroshima

発表者：Kaho Suzuki, Ryo Sekiya, Takeharu Haino

「周辺を5員環イミドで修飾したグラフェン量子ドットの物性」第64回高分子学会年次大会

発表者：植村友一朗・関谷亮・灰野岳晴

「Huisgen 環化反応により修飾したグラフェン量子ドットの物性」第95回日本化学会春季年会

発表者：植村友一朗・鈴木花歩・関谷亮・灰野岳晴

ポスター：

「ウレイドピリミジノンを導入したグラフェンが示す会合挙動」第9回有機 π 電子系シンポジウム

発表者：植村友一朗・関谷亮・灰野岳晴

「塩基の添加に伴い変化するグラフェン量子ドットの発光」第9回有機 π 電子系シンポジウム

発表者：鈴木花歩・関谷亮・灰野岳晴

「塩基の添加により変化するグラフェン量子ドットの発光」第26回基礎有機化学討論会

発表者：鈴木花歩・関谷亮・灰野岳晴

「ウレイドピリミジノンを導入したグラフェンが形成する超分子ポリマーネットワーク」第64回高分子討論会

発表者：植村友一朗・関谷亮・灰野岳晴

「長鎖アルキルにより周辺修飾されたグラフェン量子ドットの発光挙動」第64回高分子討論会

発表者：鈴木花歩・関谷亮・灰野岳晴

「White-Light-Emitting Graphene Quantum Dots」The 10th international polymer conference in Tsukuba

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

「化学修飾されたグラフェン量子ドットの蛍光特性」第8回有機 π 電子系シンポジウム

発表者：植村友一朗・関谷亮・灰野岳晴

論文：

本研究助成で得た研究成果について現在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・目的

sp^2 炭素のみで形成されるグラフェンは、他の半導体材料を凌駕する可能性を秘めた次世代材料として有力な候補である（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剥離に成功して以来、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。諸外国、特に欧州や中国では、グラフェンに関する研究に多額の研究費が投じられている。一方、我が国では、その後塵を拝しているのが現状である。資源が少ない我が国にとって、安価なグラファイトから得られるグラフェンを基盤とした炭素材料の開発は極めて重要である。

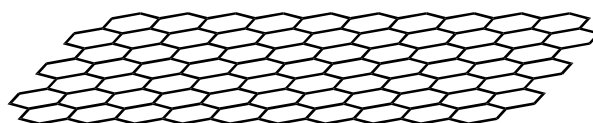


図1 グラフェンの模式図。二重結合は省略した。

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、有機化学的・超分子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。これは、(1)グラフェンが有機溶媒に不溶であり、そのため(2)グラフェンに対する化学的な修飾法が確立されていないためである。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で、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。

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きた。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駆使することで、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グラフェン量子ドット（GQD-1）を出発物質に用い（図2）、その外周部分に有機置換基を導入したグラフェン量子ドットの溶解性・発光特性を中心に調査を行った。

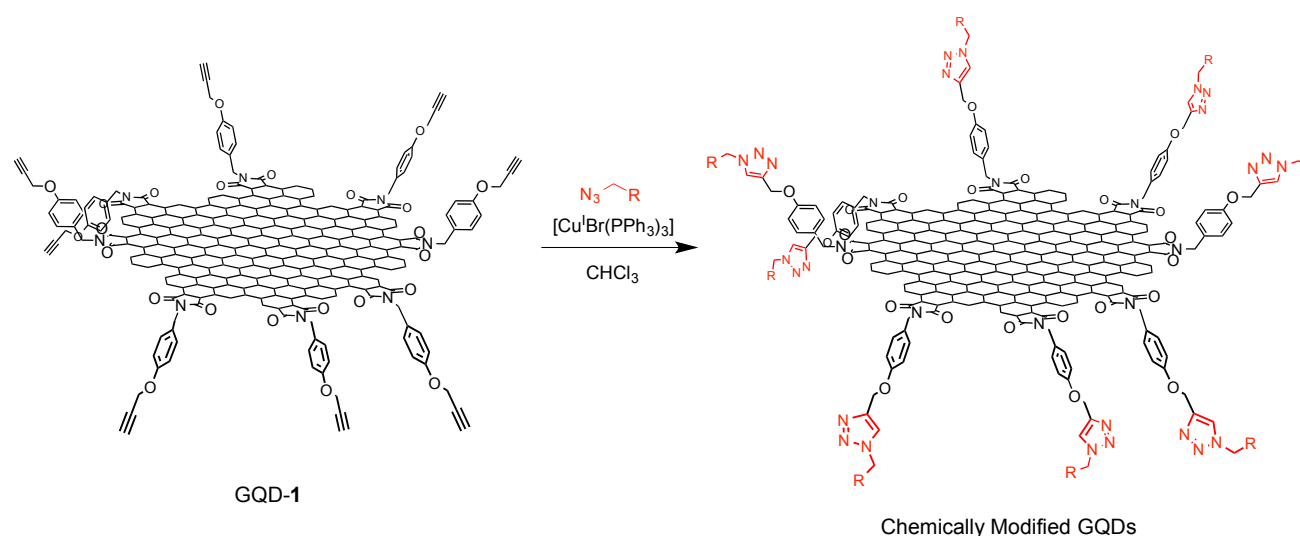


図2 Huisgen 環化反応を利用した GQD-1 の化学修飾

研究経過・結果・考察

GQD の分画：

本研究で用いる GQD-1 は、原料となる外周部分が酸化されたグラフェン量子ドット (GQD-0) から一段階で合成が可能である。GQD-0 は graphite から酸化分解することで得られる。これまで、GQD-0 の精製 (特に脱塩) において種類の透析膜を用いて精製を行っていたが、GQD-1 及びそこから誘導される化学修飾がなされたグラフェン量子ドットの発光特性を検討する際、大きさのおおよそ揃ったグラフェン量子ドットを用意することは重要である。そこで、細孔サイズの異なる透析膜を組み合わせることで 2 kD (下限) ~ 3 kD (上限) (分子量は細孔サイズによるもの) の GQD-0 を得ることができた (図 3)。これにより、サイズのおおよそ揃った GQD-0 を用いた GQD-1 の合成が可能になった。

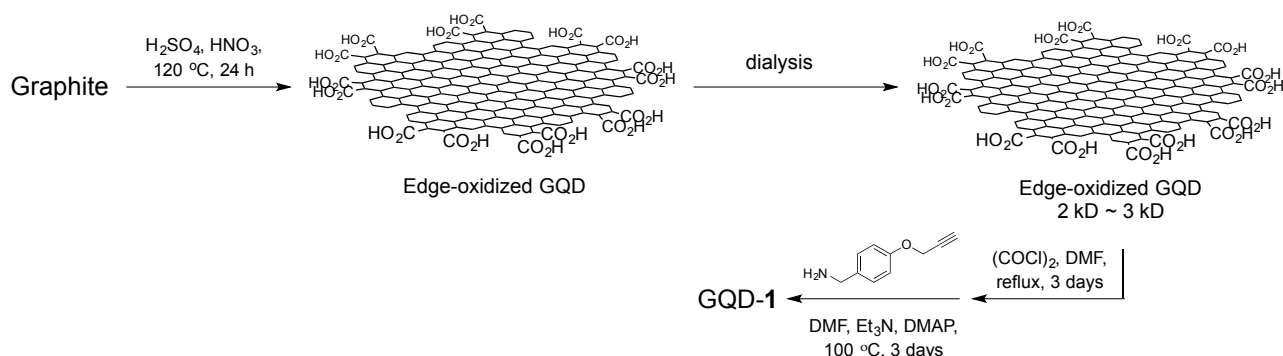


図 3 GQD-0 の分画と GQD-1 の合成

GQD-1 の精製法の改良：

グラフェン量子ドット GQD-1 は外周部分に反応活性な三重結合を有する。炭素-炭素三重結合は有機アジ化物と反応し、二置換の 1,2,3-triazole 環を形成する (Huisgen 環化反応)。この反応を利用することにより、GQD-1 の外周部分に様々な有機化合物を導入することが出来る。これまで GQD-1 の精製にシリカゲルを用いていたため、収量が大きく損なわれる欠点があった。そこでまず GQD-1 の収量向上について検討を行った。

種々の充填材を検討した結果、BioBeads®S-X1 が GQD-1 の精製に適していることが明らかとなった。この充填材を用い、展開溶媒としてテトラヒドロフランを利用することで、精製時に収量を損なうことなく GQD-1 を得ることができることを明らかにした。具体的には、従来の手法では出発物質 (edge-oxidized GQD) を 0.40 g 用いた場合、0.1 g 程度の GQD-1 しか得られなかったのに対し、³⁾ 新しい手法では 0.36 g の出発物質から 0.4 g 程度の GQD-1 を得ることができるようになった。これにより、GQD-1 を出発物質に用いる炭素材料の開発に弾みがついた。

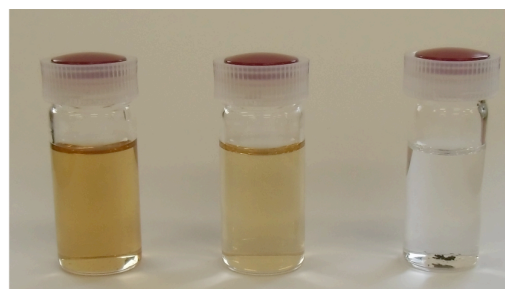
有機置換基の導入とその影響：

三種類の形状が異なる有機置換基 (第三世代 dendrimer (GQD-2), 長鎖アルキル基 (GQD-3), POSS (GQD-4)) を GQD-1 の外周部分に導入し、その影響を調べた。合成は GQD-1 と有機置換基を 5 mol% の $[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3]$ 触媒存在下、クロロホルム中室温で攪拌することで行った。精製はアセトン (GQD-2) もしくはヘキサン (GQD-3,4) を展開溶媒に用い、シリカゲルカラムで行った。GQD-1 と異なり、シリカゲルカラムを用いてもナノグラフェンが充填材に吸着されることによる収量の顕著な減少はなかった。

GQD-2-4 の外周部分に有機置換基が導入されたことは、核磁気共鳴分光法、赤外分光法、参照物質との比較により確認された。赤外分光法において、GQD-1 の外周部分に存在する炭素-炭素三重結合に由来する伸縮振動が消失したことから、高い割合で有機置換基が各 GQD の外周部分に導入されたことが明らかになった。

溶解性：

有機置換基を外周部分に導入することで、溶媒への親和性が変化することが期待される。そこで、溶解性のテストを行い、**GQD-1-4**の有機溶媒に対する親和性を調査した。代表例として、**GQD-3**を三種類の有機溶媒に加えた時の溶液の様子を右図に示す。（左からジクロロエタン、ヘキサン、アセトニトリル）



GQD-1 はメタノール等のプロトン性極性溶媒やアセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒に対して良好な溶解性を示したのに対し、ベンゼン等の芳香族炭化水素やヘキサン等のアルカン類には殆ど溶解しなかった。一方、**GQD-2-4** はプロトン性極性溶媒や非プロトン性極性溶媒には殆ど溶解しなかったが、芳香族炭化水素や**GQD-3**と**GQD-4**の場合ではヘキサン等の低極性溶媒にもよく溶けることが明らかとなった。溶解した**GQD**は長時間放置しても沈殿を生じることはなかったことから、有機溶媒中でよく分散していることが示唆された。

溶解性のテストの結果は、直径 **20 nm** 程度のナノグラフェンの有機溶媒への親和性はかなりの程度外周部分に導入した有機置換基により制御できることを示すものである。

発光特性：

GQD-3と**GQD-4**を塩化メチレンに溶解させ、紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定した。紫外可視吸収スペクトルではいずれのナノグラフェンも **800 nm** を超える吸収帯が存在し、大きな sp^2 ドメインがナノグラフェンの表面上に存在することが示された。蛍光スペクトルを測定したところ、**360 nm** の単色光で励起した場合、**GQD-3**と**GQD-4**はいずれも**GQD-2**と同様に白色に発光した。ナノグラフェンが水溶液中で青色に発光することはこれまで報告されてきたが、本研究の様に白色に発光するナノグラフェンの例は殆ど知られていない。**GQD-3**と**GQD-4**の**360 nm**で励起した時のCIE 1931上での色座標は、前者が $(x=0.253, y=0.306)$ であり、後者が $(x=0.268, y=0.310)$ であった。**GQD-1**と**GQD-2**の色座標はそれぞれ $(x=0.223, y=0.214)$ と $(x=0.324, y=0.383)$ であったことから、有機置換基の導入により白色に近づくこと、そして有機置換基の違いにより色座標が異なることがわかった。現在この白色発光の起源を調査している。

外的刺激による発光特性の変化：

GQDの外周部分には含酸素官能基（カルボキシル基、フェノール性水酸基）が存在している。これらの官能基と有機分子との相互作用により、グラフェン量子ドットの電子状態が擾動を受け、それによって発光挙動が変化することが期待される。そこで、種々の有機塩基との相互作用について検討を行った結果、塩基性の程度により発光色や発光強度が変化することが判明した。さらに、有機酸を加えて塩基を除去することで発光色や発光強度が元に戻ることを確認された。これは外部応答性の発光材料につながる成果である。

高分子材料への展開：

発光特性と並行して、機能性有機置換基を導入したグラフェン量子ドットを合成し、その自己集合による高分子材料への展開について検討をおこなっている。

まとめと今後

本研究において、**GQD-1**を出発物質に用いることで様々な有機置換基がナノグラフェンの外周部分に温和な条件で導入できることが明らかとなった。グラフェンを代表とする炭素材料は通常有機溶媒に難溶であり、たとえ剥離しても π 平面同士に働く分子間相互作用により直ちに会合・沈殿することが多かった。今回の研究により、直径 **20 nm** 程度のナノグラフェンの溶解性はかなりの程度外周部分に導入した有機置換基により制御できることがわかった。さらに、**GQD-2-4**はいずれも白色に発光することから、今後は**GQD**を基盤とした発光性ポリマーや薄膜材料の構築に役立つことが期待される。