

光合成モデル化合物の合成

Synthesis of Photosynthetic Model Compounds

工学研究科分子工学専攻光有機化学分野 梅山有和

背景と目的

近年、カーボンナノチューブやグラフェンを始めとするナノカーボン材料が大きな注目を集めている (Figure 1)。これらは特異な構造や優れた電荷輸送特性等を示すことから、光電変換デバイスを始めとする有機エレクト

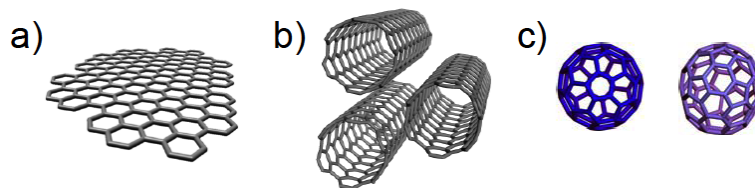


Figure 1. Structures of nanocarbon materials illustrated using Materials Studio. a) Graphene, b) carbon nanotubes, and c) fullerenes.

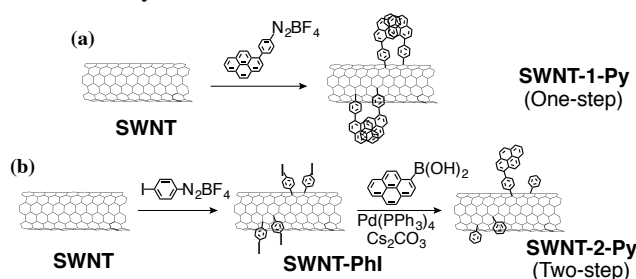
ロニクス分野での応用が期待されている。しかしながら、ナノカーボン材料は凝集しやすく、水や有機溶媒に難溶であるため、これらをそのまま湿式プロセスにて用いることは難しい。したがって、化学修飾を施して溶媒への溶解性を高めることが重要となる。その際、修飾基として電子ドナー性発色団を用いることで、溶解性の向上に加えて、ドナーの光励起状態からナノカーボン材料への電子移動が起こり得る。そのため、これらの複合材料は有機光電変換デバイスへの応用が期待される。中でも、共有結合による化学修飾は、非共有結合による修飾と比較して、両者間の結合が強固であるため複合体としての安定性が高くなるという利点がある。本研究では、ナノカーボン材料として単層カーボンナノチューブ (SWNT) に着目した。発色団であるピレンユニットが、SWNT 側壁上で強い相互作用を示す隣接した位置に共有結合連結される系と、相互作用しない離れた位置に連結される系を作り分ける手法を開発し、その光物性の検討を行った。

検討内容

ジアゾニウム塩を有する 1-フェニルピレンを用いた芳香族付加反応を行うことで、1-フェニルピレンが連結した SWNT-1-Py を 1 段階で得た

(Scheme 1a)。また、SWNT に対する芳香族付加反応により *p*-ヨードフェニル基を連結した SWNT-PhI を合成し、ボロン酸を有する 1-フェニルピレンとの Suzuki カップリング反応を行うことで、1-フェニルピレンが連結した SWNT-2-Py を 2 段階で得た (Scheme 1b)。

Scheme 1. Pyrene functionalization of SWNT.



結果と考察

SWNT-1-Py および SWNT-2-Py の紫外-可視吸収スペクトルを DMF 溶液中で測定した (Figure 2)。紫外から可視領域にかけて SWNT に由来する右下がりの吸収が観察されるとともに、紫外領域にピレ

ン部位に由来する吸収ピークが見られた。またピレン部位由来の吸収波形に着目すると、SWNT-1-Py のスペクトルでは、1-フェニルピレンには見られないブロードな吸収帯が 450 nm にショルダーとして観測された。これは、SWNT-1-Py では SWNT 上で 2 つのピレニル基が近接した位置に存在し、ダイマー状態を形成していることを示唆する。一方、SWNT-2-Py では長波長領域の吸収帯は観測されなかった。これは、SWNT-PhI において *p*-ヨードフェニル基同士は近接した位置に導入されるが、続く Suzuki カップリング反応の収率が低いことから、ピレン同士が SWNT 上で隣接しない、あるいは 1 段階反応過程における選択的なダイマー形成の可能性が考えられる。

それぞれの複合体の熱重量分析 (TGA) 測定および紫外-可視吸収スペクトルから修飾率を見積もったところ、SWNT-1-Py

では SWNT 炭素 200 個に 1 個、SWNT-2-Py は 500 個に 1 個のピレンユニットが導入されていることがわかった。これらの結果は、SWNT-1-Py において SWNT の長さ 2 nm に 1 つのピレンダイマーが、SWNT-2-Py では 2.5 nm に 1 つのピレンモノマーが導入されていることに対応する。すなわち、1 つのダイマーおよびモノマーは SWNT 上で孤立して存在し、他のピレンダイマーおよびピレンモノマーとの相互作用はないと考えられる。さらに、ピレンダイマーおよびモノマーが SWNT に連結している構造を、高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 観察により直接可視化することに成功した。これは、 π 共役系平面分子を分子レベルで可視化することに成功した初めての例である。

励起状態でのピレン・ピレン間およびピレン・SWNT 間の相互作用を検討するため、ピレン修飾 SWNT の過渡吸収スペクトル測定を行った。その結果、SWNT-2-Py ではナノ秒時間領域でピレンモノマーに由来する 1 重項励起状態が SWNT により失活する過程が観測された。一方、SWNT-1-Py ではまずピコ秒時間領域でピレンダイマー構造に起因する過渡種が失活し、引き続いてナノ秒時間領域で SWNT-2-Py に類似したピレンモノマーに由来する 1 重項励起状態が SWNT により失活する過程が観測された。すなわち、ピレンモノマー・ダイマーの両方において、励起されたピレンが電荷分離状態を形成することなく、基底状態に失活してしまうことがわかった。

以上、SWNT を足場とすることでピレンダイマー、モノマー構造を選択的に形成し、かつ直接可視化することに初めて成功し、その構造と光物性の相関を解明できた。

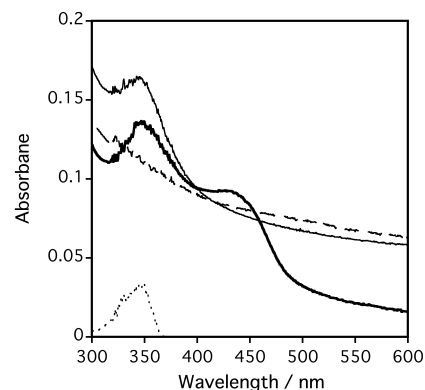


Figure 2. Absorption spectra of SWNT-1-Py (bold solid line), SWNT-2-Py (solid line), SWNT-PhI (dashed line) and Py-ref (dotted line) in DMF.

発表論文

該当なし

参考論文

該当なし