

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

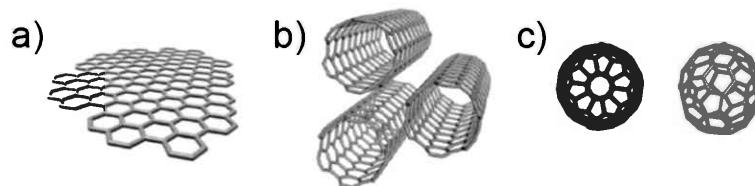


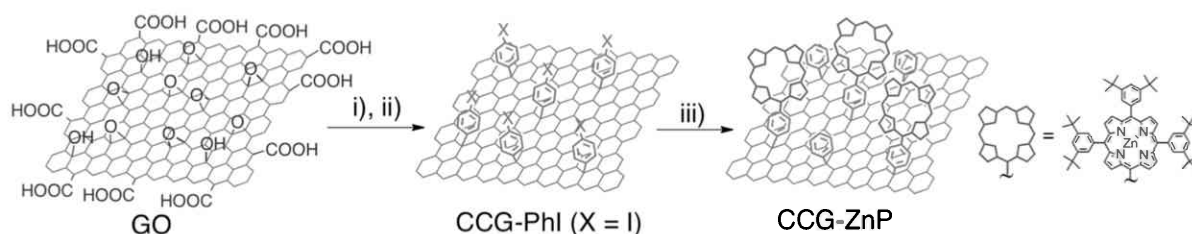
Figure 1. Structures of nanocarbon materials illustrated using Materials Studio. a) Graphene, b) carbon nanotubes, and c) fullerenes.

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グラフェンに着目し、ジアゾニウム塩を用いた付加反応によりヨードフェニル基を連結することで、有機溶媒に可溶化した。さらに、Suzuki カップリング反応により電子ドナー性のポルフィリンを連結し、その構造同定や時間分解分光法による光物性の検討を行った[1]。

検討内容

1. ポルフィリン修飾グラフェンの合成

酸化グラフェン (GO) を化学的手法により還元して得られる化学変換グラフェン (CCG) は、大量合成が容易であり、かつ溶液プロセスでの取り扱いが可能である。本研究では、GO をヒドラジンにより還元し、ジアゾニウム塩を用いたアリール付加反応を行うことで、ヨードフェニル基が連結した



Scheme 1. Preparation of porphyrin-linked CCG. i) Sodium dodecylsulfate (SDS), $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, NH_3 aq., 95°C , 1h; ii) 4-iodobenzenediazonium tetrafluoroborate, H_2O , room temperature, 2h; iii) 5,10,15-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-20-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl) porphyrinatozinc(II), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Cs_2CO_3 , DMF, 90°C , 24h.

グラフェン (CCG-PhI) を得た。その後、グラフェン上のヨードフェニル基とボロン酸エステルを有する亜鉛ポルフィリン誘導体との Suzuki カップリング反応により、ポルフィリン修飾 CCG (CCG-ZnP) を合成した (Scheme 1)。この複合体は、DMF などの有機溶媒に高い分散性を示した。

2. ポルフィリン修飾グラフェンの構造同定

CCG-PhI および CCG-ZnP の分散液をマイカ上にスピコートした試料の AFM 測定を行うと、CCG-PhI では 2.0 ± 0.2 nm、CCG-ZnP では 3.2 ± 0.4 nm 程度の厚さを有するシートが観察され、共有結合による化学修飾によりグラフェンが 1 枚 1 枚まで効率よく剥離していることがわかった。また、XPS 測定による修飾率の見積りでは、CCG-PhI ではグラフェン炭素 40 個に 1 つのヨードフェニル基が、CCG-ZnP では 400 個に 1 つのポルフィリンユニットが連結していることが分かり、ポルフィリン同士は CCG 上で孤立しており、相互作用していないことが示唆された。

結果と考察

CCG-ZnP、CCG-PhI およびポルフィリン参照化合物 (ZnP-ref) の定常状態での吸収および発光スペクトルを測定したところ、 $C_{60}@SWNT-ZnP$ の場合と同様に、CCG-ZnP においてソレー帯のブロード化およびポルフィリン由来の発光強度の著しい減少が確認された。次に、CCG-ZnP に対して 420 nm の励起光を用いた過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、得られたデータは 2 つの減衰成分によりフィットされた (Figure 2)。

0.3 ps の短い寿命を有し、可視領域に負のシグナルを示す成分が見られたが、CCG-PhI の過渡吸収スペクトルにも同様なシグナルが見られることから、これは CCG 部位の基底状態のブリーチングに由来すると考えられる。さらに、560 nm と 600 nm に下に凸のピークを有し、可視領域全体に正のシグナルを示す成分が観察された。これはその波形からポルフィリンの励起一重項状態に帰属できる。しかしながら、その寿命 (38 ps) は蛍光寿命測定により見積もられた ZnP-ref の励起一重項状態寿命 (~ 2 ns) と比較して著しく短い。つまり、CCG-ZnP のポルフィリン部位の励起により、38 ps の時定数でポルフィリン励起一重光状態から CCG へのエネルギー移動が起こり、CCG の励起状態は 0.3 ps という著しく短い時定数で基底状態に緩和することが示唆された。

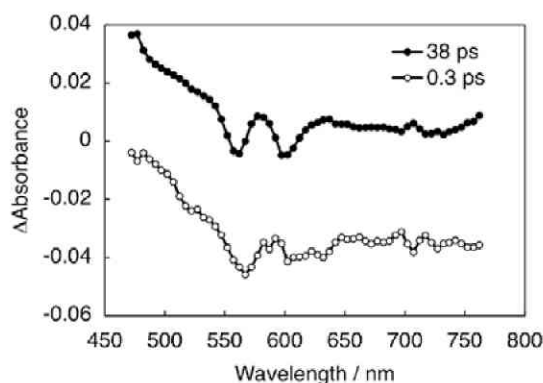


Figure 2. Spectra of decay components obtained by two-exponential global fit of the transient absorption data of CCG-ZnP in DMF excited at 420 nm.

発表論文

該当なし

参考論文

- [1] T. Umeyama, J. Mihara, N. Tezuka, Y. Matano, K. Stranius, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, K. Noda, K. Matsushige, T. Shishido, Z. Liu, K. Hirose-Takai, K. Suenaga, and H. Imahori, *Chem. Eur. J.*, **18**, 4250–4257 (2012).