

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)。中でもグラフェンは、 sp^2 混成炭素より構成される二次元の原子層を持ち、その特異的な構造と電氣的及び光学

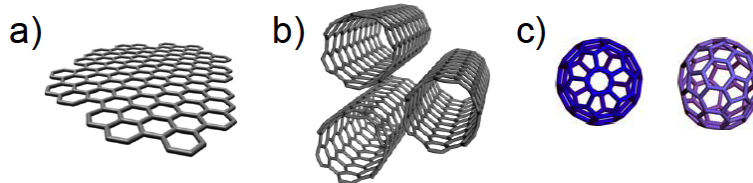


Figure 1. Structures of nanocarbon materials illustrated using Materials Studio. a) Graphene, b) carbon nanotubes, and c) fullerenes.

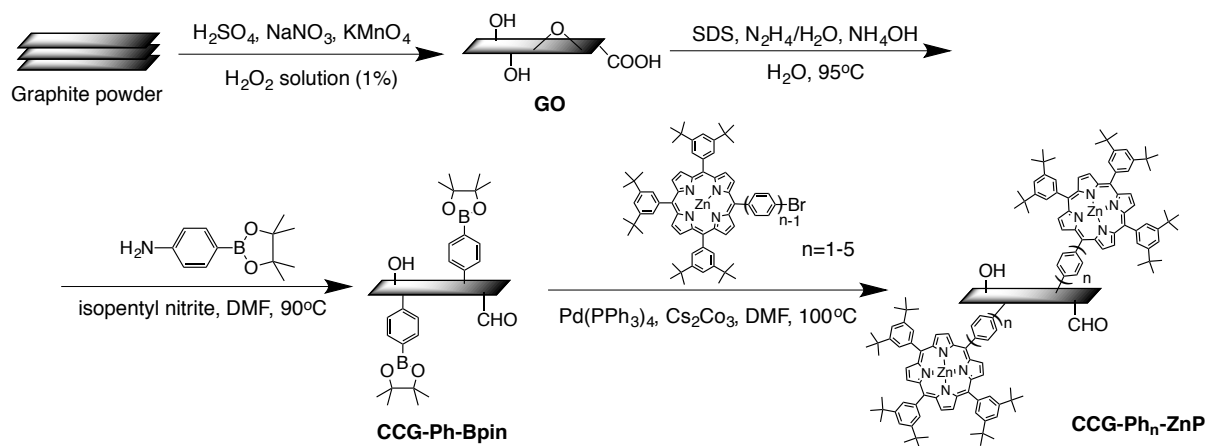
的性質によって近年注目を集めている物質である。特に室温において高い電子移動度を示し、さらに炭素のみで構成されるため資源的制約も少ないことから、有機薄膜太陽電池などのデバイス材料としての応用が期待されている。しかしながら、グラフェンは溶媒への分散性に乏しく、湿式プロセスで扱う上では分散性の向上が強く望まれている。

一方、グラフェンに様々な化学修飾を施して分散性の向上や機能の付与を目指す試みが活発に行われている。その一つとして可視光領域に吸収帯を持ち、優れた電子ドナーとして働くポルフィリンを用いた修飾が知られている。これまでに π - π スタッキングのような非共有結合を用いたポルフィリンとグラフェンの複合体や、共有結合を用いてフェニレン—トリアゾール—フェニレンスペーサーを介したポルフィリン—グラフェン複合体において、ポルフィリンの光励起により電荷分離を形成すること報告されているが、フェニレンスペーサーを介したポルフィリン—グラフェン共有結合複合体では電荷分離が起こらないことが、我々の研究により確認されている。

そこで本研究では、ポルフィリン—グラフェン共有結合複合体の電荷分離状態形成に影響する因子として、両者の距離に着目した。つまりポルフィリンとグラフェンを、オリゴフェニレンスペーサーを用いて共有結合連結することで、両者の距離を系統的に調整した複合体を合成し、それぞれについて構造の同定と光物性等の評価を行った。

検討内容

グラファイトの酸化によって得られた酸化グラフェン (GO) を、界面活性剤の存在下ヒドラジンによって還元することで、化学変換グラフェン (CCG) を得た。次にアリール付加反応により、パラ位にボロン酸エステルを持つフェニレンで修飾された CCG (CCG-Ph-Bpin) を得た。さらに末端がブロモ化されたオリゴ-*p*-フェニレン基をメソ位に有するポルフィリンと CCG-Ph-Bpin との鈴木-宮浦カップリングにより、ポルフィリンとグラフェンがオリゴフェニレンスペーサーを介して異なる距離で共有結合連結された複合体 (CCG-Ph_n-ZnP, $n = 1 - 5$) を合成した (Scheme 1)。得られた複合体は、アセトンおよび DMF を用いて洗浄した。



結果と考察

CCG-Ph_n-ZnP (n = 1 – 5) の XPS 測定を行ったところ、ポルフィリンの中心に配位する亜鉛のピークが検出された。そのピーク強度から、ポルフィリンの修飾率はグラフェンの炭素原子 220-250 個につきポルフィリン 1 つの割合であることがわかった。

次に複合体の紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ (Figure 1)、CCG-Ph_n-ZnP (n = 1 – 5) のスペクトルの形状はポルフィリン参照化合物 (ZnP-ref) の吸収帯と CCG (CCG-Ph-Bpin) の吸収帯を足しあわせた形状となっており、430 nm 付近にポルフィリンの Soret 帯に由来するピークが確認された。さらに、複合体の定常状態蛍光スペクトルでは (Figure 2)、複合体のポルフィリン由来の定常蛍光強度は、ZnP-ref と比較すると大幅に消光していた。また、それぞれの複合体の蛍光強度はスペーサーの長さに依存して異なっていることがわかった。これはポルフィリン-グラフェン間の距離が変化することにより両者の励起状態での相互作用が変化し、それぞれの複合体が異なる消光挙動を起こすためであると考えられる。

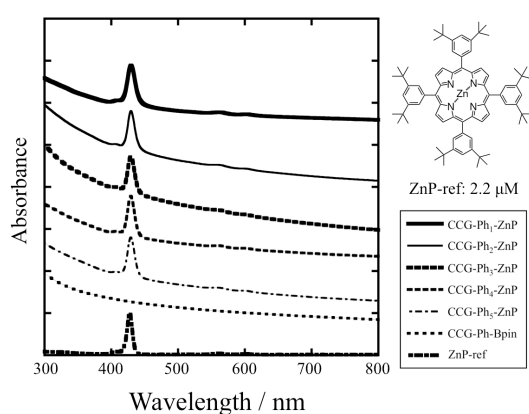


Figure 1. Absorption spectra of CCG-Ph_n-ZnP, CCG-Ph-Bpin and ZnP-ref.

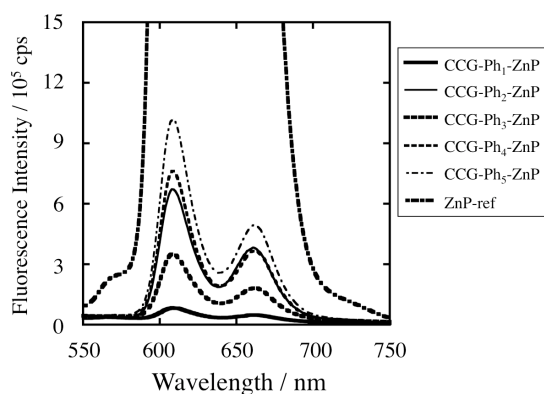


Figure 2. Steady-state fluorescence spectra of CCG-Ph_n-ZnP and ZnP-ref.

CCG-Ph_n-ZnP (n = 1 – 5) に対して AFM 測定を行った。例として、CCG-Ph₃-ZnP の AFM 像を Figure 3 に示す。かさ高いポルフィリンを連結することにより、一層にまで剥離した CCG が得られたことがわかった。また、AFM から見積もられた CCG-Ph_n-ZnP (n = 1 – 5) の高さと、ポルフィリンおよびオリゴフェニレンの分子サイズを検討すると、n = 1-3 においてはスペーサーが長くなるにつれてグラフェンに対するポルフィリンの傾き角は大きくなっているのに対し、n = 3-5 では傾き角が一定であることが示唆された。つまり、n = 1-3 ではスペーサーの長さとはポルフィリンの傾き角が相関して消光挙動に影響を及ぼしていると考えられ、n = 4 および 5 では傾き角がスペーサーとグラフェンの反発によってほぼ一定となり、スペーサーの長さのみが消光挙動に影響を及ぼしていると考えられる。

発表論文

該当なし

参考論文

該当なし

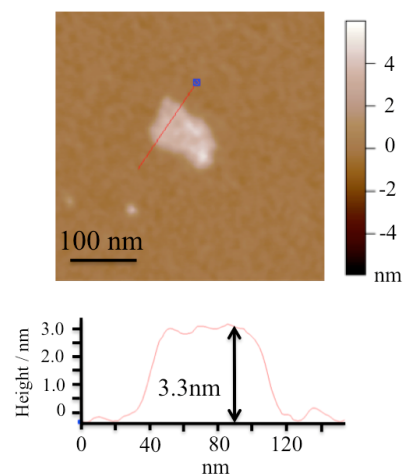


Figure 3. AFM image of CCG-Ph₃-ZnP