

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05428

研究課題名(和文) 化学修飾によるグラフェン 有機超分子複合体の創製

研究課題名(英文) Development of Nanographene-Organic Hybrid Materials

研究代表者

関谷 亮 (SEKIYA, Ryo)

広島大学・理学研究科・准教授

研究者番号：00376584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：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)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。主要な研究成果は以下の通りである。1. グラフェン量子ドットの溶解性は置換基により大きく変化することがわかった。2. 有機塩基・酸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。これは外部応答性の発光材料につながる成果である。3. 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、ナノグラフェンのポリマー状集合体の形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We tried to introduce organic functional groups into the periphery of GQD-1, which carry many reactive carbon-carbon triple bonds, by the click reaction, and investigated the effects of the substituents on the photoluminescence properties of the resulting GQDs. Furthermore, we synthesized GQDs carrying two different organic functional group through developing methods of installing different functional groups into the periphery of GQDs and the polymerization properties of GQDs were investigated. The results can be summarized into three items. 1) The solubility of GQDs was influenced significantly by the substituents at the periphery. 2) The interaction between organic base and GQD, and between organic acid and GQD caused the change of the photoluminescence properties of GQDs likely due to interaction of the base and the acid with oxygen functional groups that existed at the periphery of GQDs. 3) GQDs carrying two different functional group formed supramolecular polymers.

研究分野：超分子化学

キーワード：グラフェン グラフェン量子ドット 超分子化学 分子認識 水素結合 超分子ポリマー 自己集合

### 1. 研究開始当初の背景

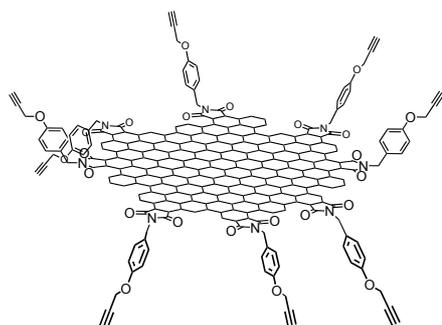
グラフェンは他の半導体材料を凌駕する可能性を秘めた次世代材料であり、資源が少ない我が国にとって、安価なグラファイトから得られるグラフェンを基盤とした炭素材料は極めて魅力的である。グラフェンの研究は理論・物性の観点から研究が推進されているが、有機化学や超分子化学の観点からグラフェンを扱う研究は殆どなされていない。これは、グラフェンが有機溶媒に不溶であり、そのためグラフェンに対する化学的な修飾法が確立されていないためである。グラフェンの外周部分および広大な $\pi$ 平面上に有機化合物を導入することでグラフェンのバンドギャップを含む電子状態が制御可能であり、それによって小型の $\pi$ 電子系化合物とは異なる物性の発現が期待される。そのため、グラフェンの化学的修飾法の確立と、それを利用することで構造修飾がなされたグラフェンの物性評価等の基礎的研究は機能性炭素材料の開発の土台となる重要な研究である。

### 2. 研究の目的

①と②を主たる研究目的とした。

#### ① ナノグラフェンの発光特性制御

ナノグラフェン(グラフェン量子ドット)は、量子サイズ効果とエッジ効果により紫外・可視領域において蛍光を発することが知られている。これまで報告されてきたナノグラフェンはいずれも水溶性であり、有機置換基による構造修飾が困難であった。そのため構造修飾による蛍光波長の制御は殆どなされていない。ナノグラフェンの蛍光波長を制御できれば、優れた発光性炭素材料の実現に繋がる。そこで本研究では、有機置換基を GQD-1 の外周部分に導入することで GQD-1 の蛍光波長の制御を行う。



GQD-1

#### ② ナノグラフェン—機能性有機化合物複体の開発 (外周修飾)

GQD-1 は、60-70 個程度の末端アセチレンをもつ。そのため、複数の機能の異なる有機置換基を GQD-1 に導入することで、二重、三重の機能発現が期待される。このナノグラフェン—機能性有機化合物複体は、従来の高分子材料とは異なる物性の発現が期待される。そこで本研究では、種々の機能性有機化合物を GQD-1 に導入することでナノグラフ

ェン—機能性有機化合物複体を開発し、その物性を明らかにする。具体的には、超分子的な相互作用を利用したポリマーの開発に注力する。

### 3. 研究の方法

#### ① ナノグラフェンの発光特性制御

ドナー性、アクセプター性、嵩高い置換基など様々な性質を有する有機置換基を合成し、GQD-1 の外周部分に導入する。それらについて、有機置換基の蛍光波長への影響を調べる。同時に、導入した有機置換基による蛍光量子収率に与える影響を調べる (GQD-1 の蛍光量子収率は 1~2%) また、ナノグラフェンの合成法を検討かつ最適化することで、サイズの異なるナノグラフェンを新たに合成し、サイズと発光特性の変化を調査する。

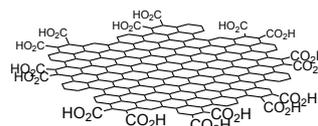
#### ② ナノグラフェン—機能性有機化合物複体の開発 (外周修飾)

分子認識能をもつ機能性有機化合物を導入したナノグラフェンを合成する。この複体を自己会合させることで、超分子ポリマーを得る。超分子ポリマーの物性は、ナノグラフェン同士を連結する有機化合物で制御する。

### 4. 研究成果

#### 外周部分が酸化されたナノグラフェン (GQD-0) 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 の精製には一種類の透析膜を用いていたが、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。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。



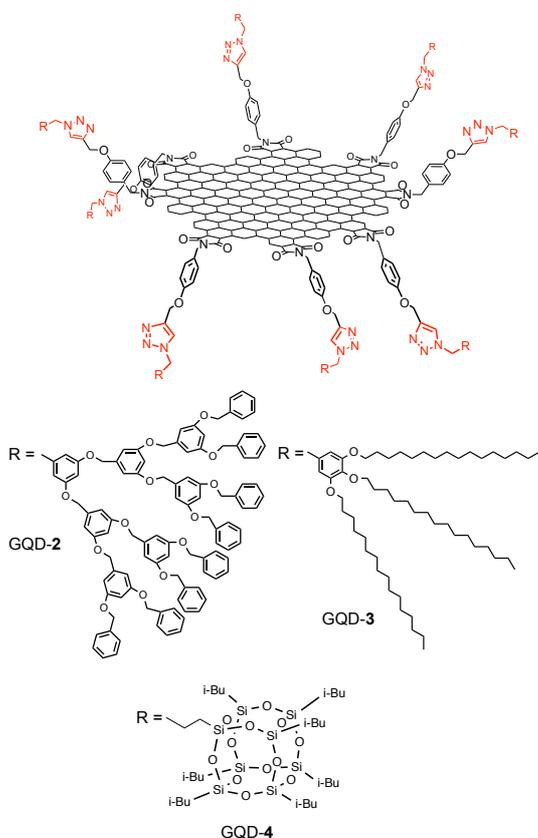
GQD-0

#### 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、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ていた。そこで **GQD-1** の収量向上を検討した。

種々の検討結果より、**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。この充填材とテトラヒドロフラン（展開溶媒）を利用することで、精製時に収量を損なうことなく **GQD-1** を得ることができた。具体的には、従来の手法では出発物質(**GQD-0**)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、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。

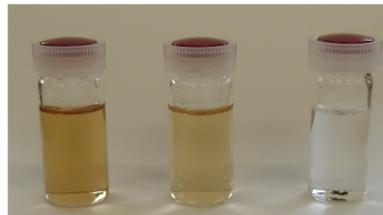


### 有機置換基の導入とその影響

三種類の形状が異なる有機置換基（第三世代 dendリマー (**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。**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下図に示す。（左からジクロロエタン、ヘキサン、アセトニトリル）



**GQD-3** を有機溶媒煮溶かした時の写真

**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に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

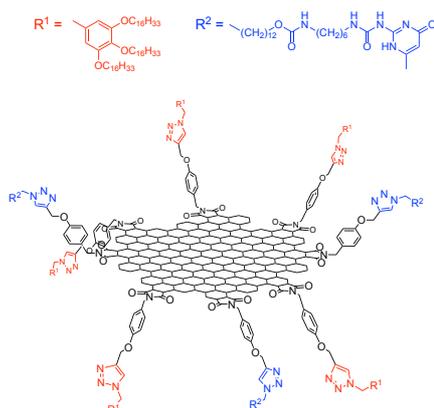
**GQD-3** と **GQD-4** を塩化メチレンに溶解させ、紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定した。紫外可視吸収スペクトルではいずれのナノグラフェンも **800 nm** を超える吸収帯が存在し、大きな  $sp^2$  ドメインがナノグラフェンの表面上に存在することが示された。蛍光スペクトルを測定したところ、**360 nm** の単色光で励起した場合、**GQD-3** と **GQD-4** はいずれも **GQD-2** と同様に白色に発光した。ナノグラフェンが水溶液中で青色に発光することはこれまで報告されてきたが、本研究の様に白色に発光するナノグラフェンの例は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。

### 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摂動を受け、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が確認された。これは外部応答性の発光材料につながる成果である。



二重機能化に用いた有機置換基と異なる有機置換基を持つナノグラフェン (GQD-5a-e)

### 複数の有機置換基の導入法の検討

GQD-1 に有機溶媒への溶解性を確保するための長鎖アルキル基 (C16) と超分子的な相互作用が可能な 2-ureido-4(1H)-pyrimidinone (UPy) を導入することを試みた。この有機置換基は、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することで、ナノグラフェン同士が比較的強く連結することができることを期待した。

表 1 合成したナノグラフェン

GQD	C16:UPy [a]	C16:UPy [b]	Mw[c]
GQD-5a	100 : 0	100 : 0	4963
GQD-5b	95 : 5	92 : 8	6832
GQD-5c	90 : 10	87 : 13	6289
GQD-5d	85 : 15	81 : 19	6660
GQD-5e	50 : 50	49 : 51	11460

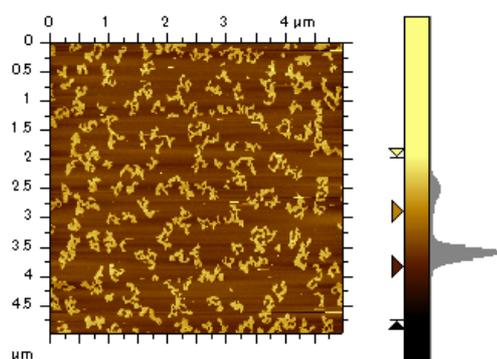
[a] 合成の時に用いたアルキル基とウレイドピリミジンの比率。 [b] 得られたナノグラフェン中に存在するウレイドピリミジンの比率。 [c] THF 中における重量平均分子量。

表 1 より、合成したナノグラフェン

(GQD-5a-e) 中の C16 置換基と UPy 置換基の比率は、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

UPy 置換基を持つナノグラフェンは UPy 置換基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。UPy 置換基の導入率が低い GQD-5b-d ではあまり変化は見られなかったが、UPy 置換基の導入率が最も高い GQD-5e 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-5a は変化がほとんど見られなかったが、GQD-5b-d は大きな増大が見られた。GQD-5e に関しては決定できなかった。これは GPC カラム中で GQD-5e 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。



GQD-5e の AFM 画像

GQD-5e がポリマー構造を形成することは AFM により明らかとなった。さらに、GQD-5c と GQD-5d に関しては幾つかの有機溶媒中でゲルを形成することがわかった。この結果より、UPy 置換基の導入率が低いものでもポリマー構造を形成することが示唆された。

### まとめ

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。GQD-1 の外周部分に異なる有機置換基を導入することで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。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)  
(主要な論文のみ記載)

1. Yuichiro Uemura, Kairi Yamato, Ryo Sekiya, Takeharu Haino, Supramolecular Polymer Network, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有、57 巻、2018 年、4960-4964、DOI:10.1002/anie.201713299
2. Ryo Sekiya, Alejandro Días-Moscoco, Pablo Ballester, A Synthesis and Dimerization Studies of a Lipophilic Photoresponsivbe Atyl Extended Tetraureacalix[4]pyrrole, *Chemistry An European Journal*, 査読有、24 巻、2018 年、2182-2191、DOI: 10.1002/chem.201704777
3. Kaho Suzuki, Kairi Yamato, Ryo Sekiya, Takeharu Haino、Photoluminescence Response of Graphene Quantum Dots toward Organic Bases and an Acid, *Photochemical and Photobiological Science*, 査読有、16 巻、2017 年、623-626、DOI:10.1039/c7pp00067g
4. Ryo Sekiya, Morihiko Fukuda, Reiko Kuroda, Site Selective Encapsulation of Different Anions in a Quadruply Interlocked Dimer、*Organic and Biomolecular Chemistry*, 査読有、15 巻、2017 年、4328-4335、DOI:10.1039/c7ob00328e
5. Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Hiroyoshi Naito, Kensuke Naka, Takeharu Haino、Chemical Functionalisation and Photoluminescence of Graphene Quantum Dots, *Chemistry An European Journal*, 査読有、22 巻、2016 年、8198-8206、DOI:10.1002/chem.201504963
6. Taisuke Imamura, Takeshi Maehara, Ryo Sekiya, Takeharu Haino、Frozen Dissymmetric Cavities in Resorcinarene-Based Coordination Capsules、*Chemistry An European Journal*, 査読有、22 巻、2016 年、3250-3254、DOI:10.1002/chem.201505183
7. 山戸 海里、鈴木 花歩、関谷 亮、灰野 岳晴、ピリミジン骨格を有する近赤外発光ナノグラフェンの光学特性、第 9 8 回日本化学会春季年会、2018. 3. 20、日本大学 (千葉)
8. Kairi Yamato, Kaho Suzuki, Ryo Sekiya, Takeharu Haino、Photochemical Properties of Near-Infrared Emitting Graphene Quantum Dots Possessing Perimidine Moieties, *The 14<sup>th</sup> Nano Bio Info Chemistry Symposium*, 2017. 12. 15、広島大学 (広島)
9. 関谷 亮、ナノグラフェンの化学修飾と機能発現、第 11 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム、2017. 12. 15、宮本の湯 (埼玉県)
10. 関谷 亮、山戸 海里、鈴木 花歩、灰野 岳晴、ナノグラフェンへの窒素原子の導入と発光挙動、第 44 回有機典型元素化学討論会、2017. 12. 7、東京工業大学 (東京)
11. 関谷 亮、植村 友一朗、鈴木 花歩、山戸 海里、灰野 岳晴、五員環イミドの形成によるナノグラフェンの化学修飾、第 28 回基礎有機化学討論会、2017. 9. 7、九州大学 (福岡)
12. 関谷 亮、植村 友一朗、鈴木 花歩、山戸 海里、灰野 岳晴、ナノグラフェンの化学修飾と光物性、第 111 回有機合成化学シンポジウム、2017. 6. 8、岡山大学 (岡山)
13. 山戸 海里、植村 友一朗、関谷 亮、灰野 岳晴、ウレイドピリミジンを側鎖にもつナノグラフェン超分子ポリマーネットワークの合成、第 66 回高分子学会年次大会、2017. 5. 29、幕張メッセ (千葉)
14. 前原 健志、今村 太亮、関谷 亮、灰野 岳晴、四つのビピリジン部位に置換基を有する自己集合カプセルの分子認識、日本化学会第 97 回春季年会、2017. 3. 16、慶應義塾大学 (神奈川)
15. Alejandro Días-Moscoco, Ryo Sekiya, Frank A. Arroyave, Pablo Ballester, Capsulas Moleculares Dimericas Autoensambladas y Controladas Con Luz, *Sexta Edición del Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, 2017. 1. 25、Universidad de Cordoba (Spain)
16. Alejandro Días-Moscoco, Ryo Sekiya, Frank A. Arroyave, Pablo Ballester, Photocontrolled Molecular Capsules based on Calix[4]pyrroles、*ICREA Conference on Functional Nanocontainers*、2016. 10. 17、ICIQ (SPAIN)
17. 山崎 祐太郎、関谷 亮、灰野 岳晴、カリックス[4]アレーンからなる内部空孔を持つ三重らせん型錯体の協同的ゲスト包接、第 27 回基礎有機化学討論会、

[学会発表] (計 6 4 件)  
(主要な学会発表のみ記載)

2016. 9. 1、広島国際会議場 (広島)
12. 池田 俊明、足立 浩明、飯島 辰弥、関谷 亮、灰野 岳晴、フェニルイソオキサゾリル基をもった平面 $\pi$ 共役系分子の自己集合における共同性、第27回基礎有機化学討論会、2016. 9. 1、広島国際会議場 (広島)
  13. Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Kaho Suzuki, Takeharu Haino, Preparation of graphene quantum dots and their chemical functionalization by Cu(I)-catalyzed Huisgen cycloaddition reaction, PACIFICHEM 2015, 2015. 12. 15、Honolulu (USA)
  14. Ryo Sekiya, Yasunori Kajiki, Takeharu Haino, Selective binding of guest alkyl termini by p-tert-butylcalix[5]arene in the solid state, PACIFICHEM 2015, 2015. 12. 15、Honolulu (USA)
  15. Kaho Suzuki, Ryo Sekiya, Takeharu Haino, pH-responsive fluorescence behavior of graphene quantum dots, The 12<sup>th</sup> Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2015. 12. 05、広島大学 (広島)
  16. 植村 友一朗、関谷 亮、灰野 岳晴、ウレイドピリミノンを導入したグラフェンが示す会合挙動、第9回有機 $\pi$ 電子系新 $\pi$ シンポジウム、2015. 11. 20、レイクサイド入鹿 (愛知県)
  17. 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9回有機 $\pi$ 電子系新 $\pi$ シンポジウム、2015. 11. 20、レイクサイド入鹿 (愛知県)
  18. 下山 大輔、池田 俊明、関谷 亮、灰野 岳晴、八つのホスホン酸エステルにより架橋されたビスキャピタンドのゲスト包接における協同性、第26回基礎有機化学討論会、2015. 9. 24、愛媛大学 (愛媛)
  19. 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、2015. 9. 24、愛媛大学 (愛媛)
  20. 植村 友一朗、関谷 亮、灰野 岳晴、ウレイドピリミ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、2015. 9. 15、東北大学 (仙台)
  21. 鈴木 花歩、関谷 亮、灰野 岳晴、長鎖アルキル基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、2015. 9. 15、東北大学 (仙台)
  22. 植村 友一朗、関谷 亮、灰野 岳晴、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、2015. 5. 25、札幌コンベンションセンター (北海道)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2件)

1. 名称：光増感剤及び活性エネルギー線効果組織物  
発明者：灰野岳晴・関谷亮  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：2018-022095  
出願年月日：2018年  
国内外の別：国内
2. 名称：調光材料，調光フィルム及び調光積層体  
発明者：灰野岳晴・関谷亮  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：pct/jp2017/026425  
出願年月日：2017年  
国内外の別：国外

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関谷 亮 (SEKIYA, Ryo)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00376584

(2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

灰野 岳晴 (HAINO, Takeharu)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80253053

(4) 研究協力者

植村 友一朗 (UEMURA, Yuichiro)

山崎 祐太郎 (YAMAZAKI, Yutaro)

下山 大輔 (SHIMOYAMA, Daisuke)

鈴木 花歩 (SUZUKI, Kaho)

前原 健志 (MAEHARA, Takeshi)

山戸 海里 (YAMATO, Kairi)

西谷 翔平 (NISHITANI, Shohei)