

## 複数の発光源を有する炭素フォトニクス材料の創発

弘前大学 大学院理工学研究科 物質創成化学コース 関谷 亮

### Development of Functional Nanocarbon Materials Carrying Multiple Fluorophores

Ryo Sekiya

Department Frontier Materials Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,  
Hirosaki University

ナノグラフェンはグラフェンのナノサイズのフラグメントである。ナノグラフェンのエッジには多数のカルボキシ基などの含酸素官能基をもつため、有機アミン類と反応させることでナノグラフェンと有機化合物からなるハイブリッド化合物を得ることができる。本研究では、ナノグラフェンの構造を利用した加色混合による中間色の再現を可能にするナノカーボン材料の開発を行った。具体的には、赤・緑・青のそれぞれで発光する有機置換基をナノグラフェンのエッジに導入した。360 nm の光で励起させたところ、発光波長が変化することとなる目的の発光色が得られた。次に、赤と青を同時に発光させることで紫色の再現を試みた。一連の研究により、赤、緑、青に発光するナノグラフェンの合成に成功し、赤と青の加色混合による紫色の再現が可能なナノグラフェンの合成にも成功した。今後は緑を含めた加色混合により白色発光を実現する予定である。

Nanographenes (NGs) are nanometer-sized graphene fragments. NGs carry many oxygen-containing functional groups, such as carboxy groups, on their edges and can be chemically modified with organic amines to yield NG-organic hybrid materials. In this work, we synthesized NGs capable of additive color mixing to reproduce a variety of PL colors. We synthesized red-, green-, and blue-light-emitting fluorophores, as well as a solubilization unit. These functional groups were installed into the edges of NGs to produce hybrid materials. PL measurements demonstrated that these NGs emitted red, green, and blue light upon excitation at 360 nm. Further, NGs carrying both red- and blue-light-emitting fluorophores successfully reproduced purple color. Now, we are producing NGs carrying red-, green-, and blue-light-emitting fluorophores to reproduce white color.

## 1. はじめに

### 1.1 研究背景と目的

フォトニクス材料は日常生活の様々な場面で用いられており、用途に応じた発光性能を有するフォトニクス材料の開発は不可欠である。デバイス作成の観点において、発光の担い手である発光分子がポリマーなどの非流動性の支持媒体中で均一に分散でき、さらに複数種の発光分子が均一に混合できることが望ましい。これにより中間色を含む多様な発光性能を持つフォトニクス材料が実現できる。しかし、溶解性や分散性は発光分子の構造に影響を受けるため、全ての発光分子に対して同一の分散性を発現させるには発光分子の構造の再設計が必要であり、コストがかかる。さらに非流動の支持媒体中で凝集による消光が起こる可能性がある。

そこで、無機材料の一つであるナノグラフェンを用いてこれらの問題を解決する。本研究では、ナノグラフェン<sup>[1]</sup>のエッジに多数の有機置換基を導入できることを活用し<sup>[2]</sup>、中間色発光が可能な機能性ナノグラフェン材料の開発を行った<sup>[3]</sup>。

### 1.2 戦略

黒鉛の酸化分解（トップダウン法）から得られるナノグラフェンは図 1 に示す構造を

持つ。Armchair 型の各エッジには二つのカルボキシ基が存在する。これらと有機アミン類とを反応させることで、化学修飾ナノグラフェンが実現できる。

RGB の各色で発光する発光分子の濃度の調節で中間色を再現できるが、単一構造体で同等な性能を実現できれば、フォトニクス材料の構造の簡素化が可能である。技術的には、複数の異なる発光分子を用いた時に生じる不均一な分散や凝集による色ムラの発生を分子レベルで抑制できる。多数の発光部位を導入できるナノグラフェンは発光性分子のキャリアとして有用である。本材料開発では(1)複数の発光分子を混合することなく中間色発光が実現でき、(2)発光部位の相対比を変化させることで発光色を柔軟に調整可能であり、(3)分散性(溶解性)を担う部位を導入することで、分散性(溶解性)を制御でき、そして(4)機能部位の構造の簡略化を目指す。

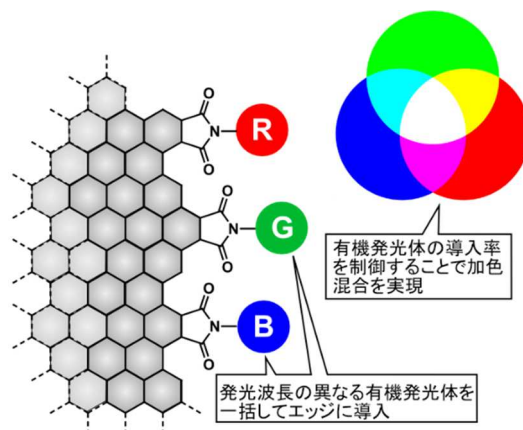


図 1 本研究の目的

## 2. 機能性ナノグラフェン材料の合成

### 2.1 導入する有機置換基の設計

ナノグラフェンのエッジに導入する有機置換基として、図 2-1a に示す化合物(1-3)を選定した。1 は赤色、2 は緑色、そして 3 は青色に発光することが期待される。これらの有機置換基は構成ユニットが共通している。例えば、1 と 2 ではベンゾチアジアゾール部位が共通しており、1 と 3 では、トリフェニルアミン部位が共通している。共通部位を用いることで合成の簡素化が期待できる。

有機置換基の導入により、ナノグラフェン材料の分散性は大きく向上することが期待されるが、支持媒体に応じた分散性に調整するため、可溶化用有機置換基 4 を設計した。4 をナノグラフェンに導入後、一価銅を触媒とした click 反応により、ナノグラフェン材料の溶解性を調整できる(図 2-1b)。そこで、溶解性の調整部位として 5 と 6 を設計した。5 は長鎖アルキル基を有し、低極性溶媒に対する親和性の向上が期待できる<sup>[4]</sup>。6 はエチレングリコール部位をもつため、極性の高い溶媒に対する親和性の向上が期待できる。1-3 を図 2-2 に示す方法で合成し、4-6 を図 2-3 に示す方法で合成した。

### 2.2 有機置換基の合成

○赤色発光体 1 の合成: 濃硫酸中でベンゾチアジアゾールを臭素化させることで、化合物 7 を収率 94% で得た。化合物 7 を硝酸と反応させることで化合物 8 を収率 42% で得た。トリフェニルアミンを臭素化することで化合物 9 を収率 74% で得た。THF 中で化合物 9 と *n*-ブチルリチウムとを反応させ、トリメトキシボランと反応させることで化合物 10 を

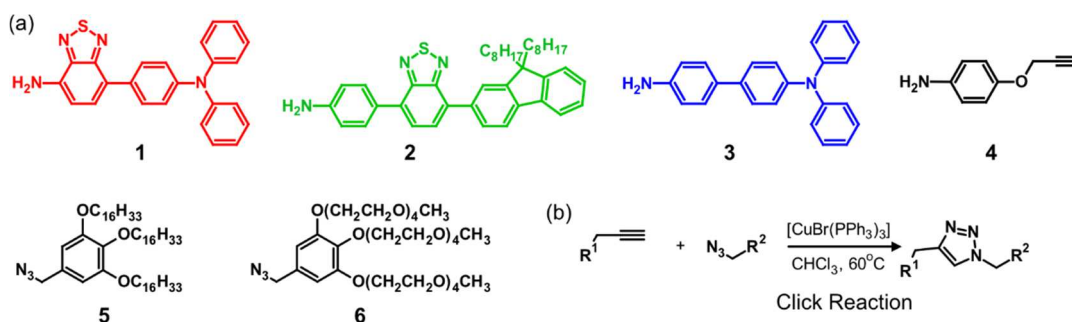
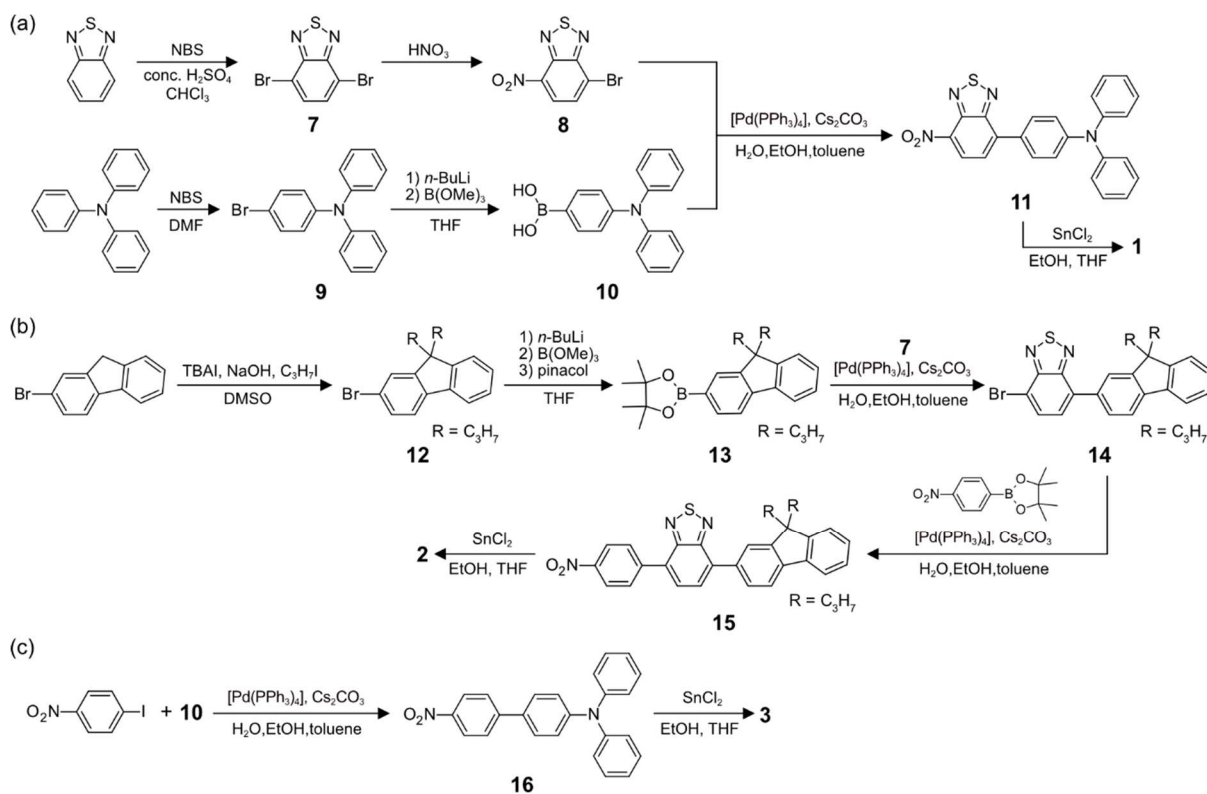
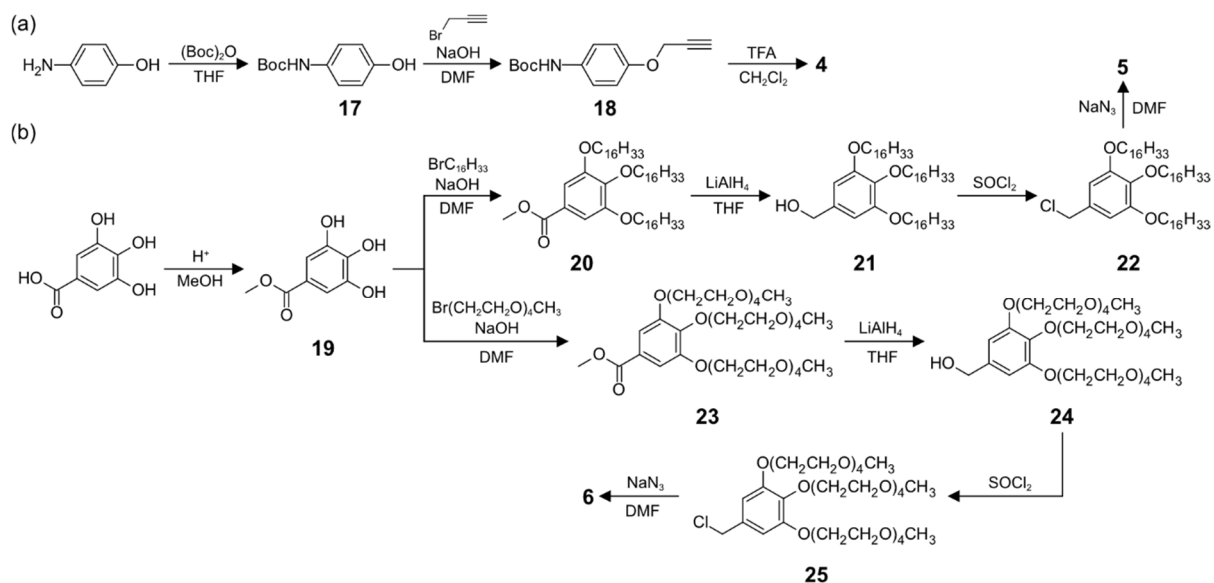


図 2-1 (a) 導入する有機置換基 1-4 と溶解性の調整部位 5-6 と(b) click 反応

図 2-2 (a) 赤色発光体 **1** (b) 緑色発光体 **2** (c) 青色発光体 **3** の合成図 2-3 (a) 可溶化用有機置換基 **4** (b) 調整部位 **5-6** の合成

収率 70%で得た。化合物 **8** と化合物 **10** とをパラジウム触媒を用いたクロスカップリングにより化合物 **11** を収率 88%で得た。化合物 **11** を塩化スズで還元することで赤色発光体 **1** を定量的に得た。

○緑色発光体 **2** の合成：DMSO 溶液中で 2-ブロモフルオレンと水酸化ナトリウムとを反応させ、続いてヨードプロパンとを反応させることで、化合物 **12** を収率 73%で得た。THF 中で化合物 **12** を  $n$ -ブチルリチウムと反応させ、続いてトリメトキシボランと反応させることで対応するボロン酸を得た。このボロン酸を THF に溶解させ、ピナコールと反応させることで化合物 **13** を収率 77%で得た。化合物 **13** と化合物 **7** とをパラジウム触媒

を用いたカップリングにより化合物 **14** を収率 27% で得た。化合物 **14** とボロン酸エステルをパラジウム触媒存在下でカップリングさせることで化合物 **15** を収率 48% で得た。化合物 **15** を塩化スズで還元させることで緑色発光体 **2** を定量的に得た。

○青色発光体 **3** の合成：4-ヨードニトロベンゼンと化合物 **10** とをパラジウム触媒を用いたクロスカップリングにより化合物 **16** を収率 87% で得た。化合物 **16** を塩化スズで還元することで青色発光体 **3** を定量的に得た。

○可溶化用有機置換基 **4** の合成：4-ヒドロキシアニリンと(Boc)<sub>2</sub>O とを反応させることで化合物 **17** が定量的に得られた。DMF 中、化合物 **17** を水酸化ナトリウムと反応させ、続いてプロパルギルブロマイドと反応させることで化合物 **18** を収率 43% で得た。塩化メチレン中、化合物 **18** とトリフルオロ酢酸とを反応させることで可溶化用有機置換基 **4** を収率 92% で得た。

○溶解性の調整部位 **5** と **6**：少量の硫酸存在下、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸をメタノール中で攪拌することで、化合物 **19** を定量的に得た。DMF 中で化合物 **19** を水素化ナトリウムと反応させ、続いて臭化ヘキサデカンをと反応させることで化合物 **20** を収率@% で得た。THF 中で化合物 **20** を水素化リチウムアルミニウムで還元させることで化合物 **21** を定量的に得た。化合物 **21** を塩化チオニルと反応させることで化合物 **22** を定量的に得た。化合物 **22** をアジ化ナトリウムと反応させることで溶解性調整部位 **5** を得た。化合物 **6** も同様な反応経路で得た。具体的には、化合物 **19** を共通の出発物質として使い、化合物 **25** を経て溶解性の調整部位 **6** を得た。

## 2.3 機能性ナノグラフェン材料の合成

得られた有機置換基を用い目的の機能性ナノグラフェン材料の合成を行った。まず、酸化分解により、原料となるナノグラフェンを得た (図 2-4a)。このナノグラフェンを用いて各色で発光する機能性ナノグラフェン材料 (NG-R, NG-G, NG-B) を合成し、発光色の確認を行った (図 2-4b)。次に、加色混合による中間色の再現を試みるため、紫色で発光する機能性ナノグラフェン材料 (NG-P) の合成を行った。

○黒鉛の酸化分解：黒鉛 2 g を濃硫酸 (180 mL) と濃硝酸 (60 mL) の混合溶液に分散させ、120 度の条件で酸化分解した。炭酸ナトリウムで中和し、透析膜 (細孔径：2 kDa) を用いて脱塩処理を行った。塩酸を加えてナノグラフェンが溶解している水溶液の pH を 2~3 程度までに調整し、再び脱塩処理を行った。一連の操作で得られたナノグラフェンは様々なサイズの混合物である。そこで大きな細孔を有する透析膜 (細孔径：50 kDa) を用いてサイズ分画を行った<sup>[5]</sup>。透析膜から溶出したナノグラフェンを濃縮乾固させることで機能性ナノグラフェン材料に用いるナノグラフェン (直径 20 nm 以下) を得た。なお、ナ

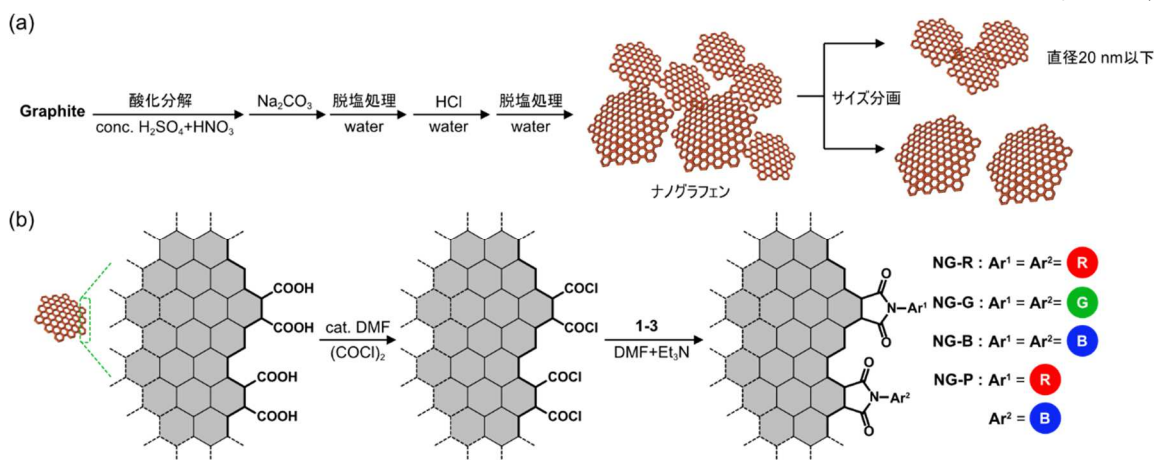


図 2-4 (a) 黒鉛の酸化分解 (b) 機能性ナノグラフェン材料 (NG-R, NG-G, NG-B, NG-P) の合成

ノグラフェンのサイズに関しては原子間力顕微鏡（AFM）で情報を得ている。

○機能性ナノグラフェン材料の合成：四種類のナノグラフェンの合成法は共通しているため、赤色に発光する **NG-R** の合成を代表例として報告する。ナノグラフェンをオキサリルクロリド中で懸濁させることでエッジ部分のカルボキシ基を酸塩化物に変換し、活性化させたナノグラフェンを DMF とトリエチルアミンの混合溶液中に分散させた。化合物 **1** を加え、80 度で数日攪拌することで **NG-R** を得た。エッジ修飾することで **NG-R** は低極性溶媒を除く様々な有機溶媒に溶解した。そこで、既報<sup>[6]</sup>に従い **NG-R** の精製を行った。**NG-G, NG-B, NG-P** の合成も同様に行った。後述する理由により、**NG-G** のみ緑色発光体 **2** と可溶化用有機置換基 **4** を導入した。

得られた機能性ナノグラフェン材料の帰属は、エッジ構造を模したモデル化合物を利用し、核磁気共鳴分光法と赤外分光法を用いて行った。報告者は、本方法を用いることで機能性ナノグラフェン材料の帰属が容易にできることを明らかにしている<sup>[6]</sup>。

### 3. 機能性ナノグラフェン材料の光学特性の評価

#### 3.1 発光特性（論文受領済みのデータのみ）

**NG-R, NG-B, NG-P** の分光測定を行った（図 3-1）。（**NG-G** は論文未発表データであり、現在論文執筆中であるため、割愛させていただきます。）設計通り、360 nm で励起することで赤色発光体 **1** を導入した **NG-R** は赤色に発光し（図 3-1(a)-(i)）、青色発光体 **3** を導入した **NG-B** は青色に発光した（図 3-1(a)-(ii)）。これにより、発光性有機置換基をナノグラフェンのエッジに導入しても、発光色が変化しないことが確認された。なお、**NG-G** も緑色に発光することを確認している。

**1** と **2** の両方を導入した **NG-P** は 360 nm で励起することで、二つの有機置換基がともに発光し、紫色として観測された（図 3-1(a)-(iii)）。この成果により、発光色が異なる二種類2 類の有機置換基の導入により、中間色の再現ができることを明らかにした。

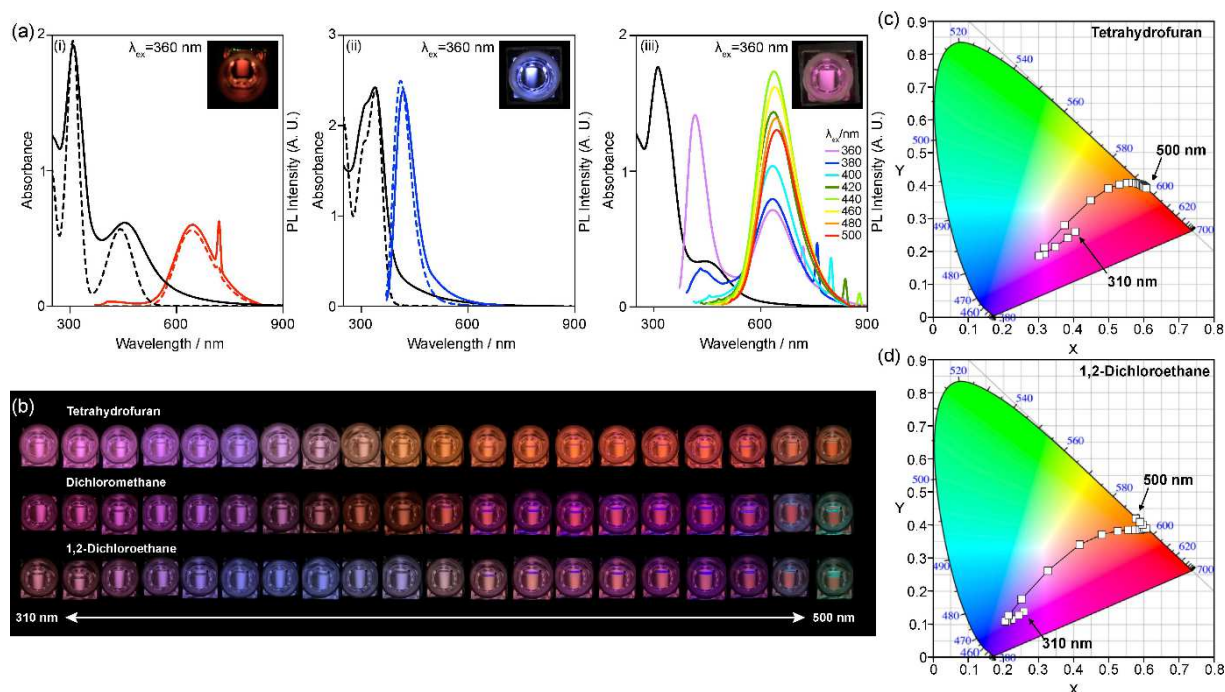


図 3-1 (a) 合成したナノグラフェン (i) **NG-R**, (ii) **NG-B**, (iii) **NG-P** の UV-vis および PL スペクトル。溶媒は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。(b) 様々な波長で励起された **NG-P** のデジタル写真。(上段) THF (中段) 塩化メチレン (下段) 1,2-ジクロロエタン。(c)と(d) THF および 1,2-ジクロロエタン中の様々な波長の光で励起された **NG-P** の色座標。(図は *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202315508 より)

**NG-P**に導入した**1**と**2**の発光強度は励起光の波長によって相対強度が変化することを利用し、励起波長と発光色の関係を検討した。予想通り、励起光の波長(310-500 nm)を変えることで様々な発光色が再現できた(図 3-1(b))。さらに、ナノグラフェンを溶解させた溶媒(THF・ジクロロエタン・1,2-ジクロロエタン)によっても発光色が変化した。通常、有機化合物は一分子一発色であるが、ナノグラフェンを用いることで様々な色を再現できることを示す成果である。

発光色が正しく再現できていることを確認するため、**NG-P**の発光色を、CIE1931色座標を用いて確認した。その結果、図 3-1(c)と図 3-1(d)に示す通り、紫色だけではなく、様々な発光色を実際に再現できていることが明らかとなった。

### 3.2 凝集誘起発光増強(論文受領済みのデータのみ)

トリフェニルアミンは分子運動の抑制により無輻射失活が抑制され発光強度が増大することが知られている。そこで、**NG-R**、**NG-B**、**NG-P**の自己組織化による凝集誘起発光増強を検討した。これらのナノグラフェンが溶解しているクロロホルム溶液にシクロヘキサンを加えたところ、発光強度の増大が確認された(図 3-2(a)-(i)-(iii))。この結果は、ナノグラフェンの凝集の結果であると解釈できる(図 3-2(b))。集合体の形態変化を追跡するため、様々な比率のクロロホルム-シクロヘキサン混合溶液に溶解した**NG-P**の原子間力顕微鏡像を得た。その結果、貧溶媒の比率が高い溶液から調整した試料中では積層構造を形成した**NG-P**が観測された(図 3-2(c)-(e))。なお、シクロヘキサンの体積比を増加

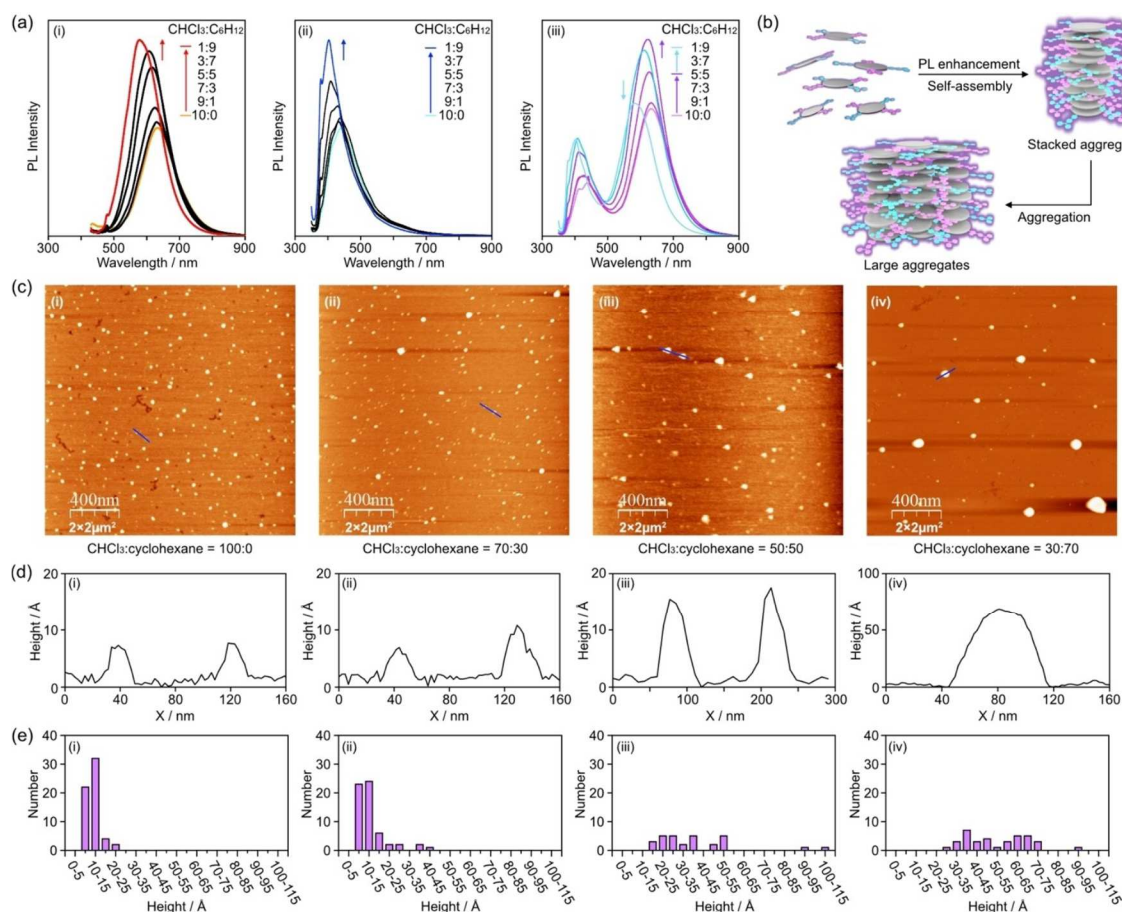


図 3-2 (a) (i)-(iii) クロロホルムとシクロヘキサン混合溶媒中の **NG-R**、**NG-B**、**NG-P** の蛍光スペクトル (b) 積層により発光強度が増大する **NG-P** の模式図。(c)-(e)様々な混合溶媒から調整した **NG-P** の AFM 像, 高さプロファイル, (e)高さ分布。(Angew. Chem. Int. Ed., 2024, 63, e202315508 より)

させると沈殿が生じることが明らかとなった。そのため、**NG-G** からは可溶化用の有機置換基を導入した。

### 3.3 ポリマー中での発光特性（論文受領済みのデータのみ）

発光増強効果は、例えばポリマー中などで機能性ナノグラフェン材料同士が会合しても発光性能の損失を低減できることを示している。そこで、ポリフッ化ビニリデン中にナノグラフェンを分散させることで、発光性のポリマーフィルムの作成を試みた。有機溶媒にナノグラフェンが均一に分散し、さらに光を照射することで赤色、青色、そして紫色に発光することを確認した（図 3-3）。

## 4. 結論

一連の研究成果より、ナノグラフェンのエッジに発光性有機置換基を導入することで、有機置換基の発光波長（つまり発光色）を損なうことなく機能性ナノグラフェン材料からの発光を実現した。異なる発光性能を持つ有機置換基を単一の波長で励起させることができ、その結果、単一構造体で中間色発光を実現した。この方法では、従来法では困難な発光色の再現が可能であり、今後の大きな展開が可能である。

上記研究は *Angewandte Chemie International Edition* に掲載された。有機系発光体において紫色発光を単分子レベルで達成した例は稀であり、本研究の成果は広島大学（前任校）よりプレスリリースされ、かつ日刊工業新聞に研究成果が掲載された。

## 5. 研究展開

本研究の重要性は高い汎用性にある。上記研究成果は赤色と青色の中間色に関するものであるが、緑色発光体を用いることで様々な色を再現できることが原理的に可能ではなくはない。なお、前述の通り、緑色発光ナノグラフェンの合成が完了しており、緑色に発光することを確認している。研究期間中、昇任（准教授→教授）に伴い、広島大学から弘前大学に異動したため、RGB 全色を用いた加色混合の実現までは到達できなかったが、本テーマは引き続き弘前大学にて推進中である。一連の研究成果について逐次学術論文及び国内外の学会で報告する予定である。

## 6. 謝辞

本研究は令和 5 年度の公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われました。この場を借りてお礼申し上げます。

## 7. 参考文献

- [1] White-Light-Emitting Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots, Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Hideki Murakami, and Takeharu Haino,\* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5619-5623.

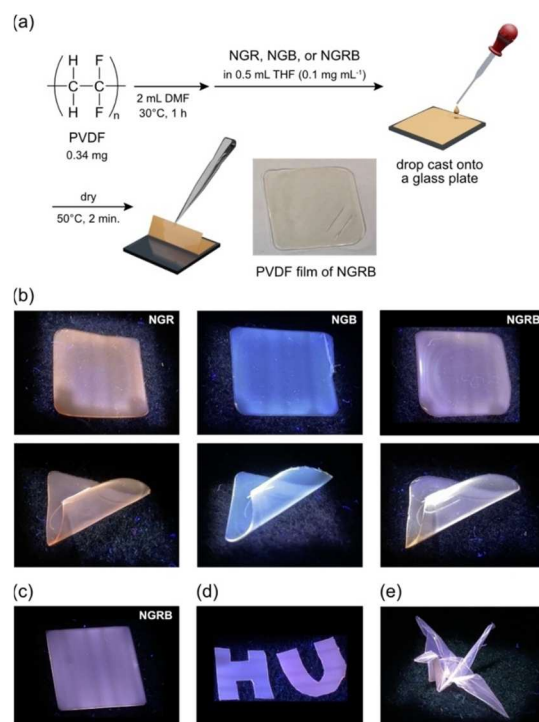


図 3-3 (a) 機能性ナノグラフェン材料を均一に分散させた PVDF フィルムの調整と (b) PVDF フィルムに 365 nm の光を照射したときのフィルムの写真。（*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63, e202315508 より）

- [2] Nanographene – A Scaffold of Two-Dimensional Materials, Ryo Sekiya\* and Takeharu Haino,\* *Chem. Rec.*, **2022**, 22, e202100257.
- [3] Intermediate Color Emission via Nanographenes with Organic Fluorophores, Saki Arimura, Ikuya Matsumoto, Ryo Sekiya,\* and Takeharu Haino,\* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202315508.
- [4] Chemical Functionalization and Photoluminescence of Graphene Quantum Dots, Ryo Sekiya, Yuichiro Uemura, Hiroyoshi Naito, Kensuke Naka, and Takeharu Haino,\* *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 8198-8206.
- [5] A Protocol for Separation of Nanographenes, Ikuya Matsumoto,† Ryo Sekiya,† and Takeharu Haino,\* *RSC Adv.*, **2019**, 9, 33843-33846.
- [6] Edge-Functionalized Nanographenes, Ryo Sekiya\* and Takeharu Haino,\* *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 187–199.