

3, 4-ジオキシチオフエン 4 量体が軸配位したポルフィリン-金微粒子系の合成と機能評価

(都立大院理¹・九大先導研²) ○西長 亨¹、小泉智也¹、五島健太²、杉浦健一¹
 Synthesis and Evaluation of Porphyrin-Gold Nanoparticles Systems Axially Coordinated with 3,4-Dioxithiophene Tetramer (¹*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University,* ²*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Tohru Nishinaga¹, Tomoya Koizumi¹, Kenta Goto², Ken-ichi Sugirua¹

In our previous study, we succeeded in the construction of conductive gold nanoparticles (AuNPs) assembly partially covered with radical cation of ethylenedioxythiophene (EDOT) and propylenedioxythiophene (ProDTO) mixed tetramer (E₂P₂) thiolate. In this study, in order to synthesize larger particle size of AuNPs coordinated with oligothiophene, we constructed porphyrin-AuNPs systems axially coordinated with E₂P₂ units. The structure of the system was observed with TEM-EDX. The drop-cast film prepared from **1**+AgSbF₆ where E₂P₂ moiety would be in the radical cation state showed a moderate conductivity.

Keywords : Gold Nanoparticles; Oligothiophene; Radical Cation; π -Dimer

先に我々は、エチレンジオキシチオフエン(EDOT : E)とプロピレンジオキシチオフエン(ProDOT : P)の混合 4 量体(E₂P₂)の両端をメチルチオ基 (MeS-) で保護したものが、 π ダイマー形成能をもつ安定なラジカルカチオンを与えることを見出し¹⁾、さらにそのチオラート (MeS-E₂P₂-S-) が部分的に配位した金微粒子(AuNPs)を合成し、AuNPs 上で発生させた MeS-E₂P₂ のラジカルカチオン部位が微粒子間で相互作用し、ジクロロメタン溶液からのキャスト膜が導電性のネットワーク構造体を構築することを示した²⁾。今回、同様のオリゴチオフエンが配位したより大きな粒径の AuNPs を合成することを目的に、亜鉛ポルフィリン(Zn-Por)を面配位させた AuNPs に E₂P₂ のフェニルイミダゾール (PhImi) 体を軸配位させた複合系 **1** を構築し、その導電性を検討した。

側鎖にフェニルチオール基をもつ亜鉛ポルフィリンが面配位した AuNPs の合成は、既報³⁾を参考に合成した。この AuNPs の DMA 溶液中、MeS-E₂P₂-PhImi を Zn-Por と等量分加え、1 時間攪拌することにより **1** を合成し、その後 ODCB を加え、DMA を取り除き、不純物を濾別した。**1** の構造は TEM-EDX により観察した。また MeS-E₂P₂ 部位を AgSbF₆ で一電子酸化させたもののキャスト膜が中程度の導電性を示すことが分かった。

Ref.

1) T. Nishinaga, Y. Sotome, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7245. 2) T. Nishinaga, K. Matsuo, T. Koizumi, K. Sugiura, *Mater. Adv.* accepted. 3) M. Kanehara, H. Takahashi, T. Teranishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 307.

