

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月20日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17934

研究課題名(和文) 修飾分子で設計するカーボンナノチューブの近赤外発光

研究課題名(英文) Development of new near infrared photoluminescence properties of chemically-functionalized single-walled carbon nanotubes

研究代表者

白木 智丈 (Shiraki, Tomohiro)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10508089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外発光はバイオイメージングや光通信など様々な先端応用技術に寄与する。本研究では、高効率な近赤外発光を示すことが明らかになってきた化学修飾カーボンナノチューブ(化学反応により他の分子を結合させたもの)において、化学修飾部位の分子構造を設計するアプローチから新材料開発に取り組んだ。その結果、近赤外域の比較的広い範囲にわたる様々な波長の近赤外発光を生み出すことやその波長を外部からの刺激によって切替(変換)できる機能を開拓することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでカーボンナノチューブが近赤外発光性を示すことはわかっていたが、発光効率の向上などが課題となっていた。今回開発している化学修飾カーボンナノチューブは、化学修飾という処理を行うことによって、発光効率の向上や発光波長の長波長化などを導けるため新たな近赤外発光材料として期待されている。一方で、これまで修飾分子が本材料の発光特性に与える影響は部分的な理解に留まっていた。今回様々な分子設計を基に、修飾分子の分子構造に応じた大幅な発光波長変化や波長の切替機能を生み出すことに成功した。以上は学術的にも新しい知見であり、本機能をもとにした新たな近赤外発光光源開発など産業への貢献も期待される。

研究成果の概要(英文)：Photoluminescence (PL) in the near infrared (NIR) region is useful for advanced applications such as bio-imaging and telecommunications. This study develops highly-functionalized NIR PL nanomaterials by chemical modification of semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWNTs). For example, chemical structure differences (structural isomers) of the modified molecules were found to induce large wavelength changes in the NIR PL of the modified SWNTs. Moreover, PL wavelengths could be tuned by using molecular interactions at the modified moieties on the materials, in which metal cation binding and amine compound binding were conducted through selective molecular interactions. Therefore, the developed materials are expected to provide new types of NIR PL nanomaterials that would be applicable to high performance imaging/sensing techniques and telecommunication devices.

研究分野：ナノカーボン科学

キーワード：カーボンナノチューブ 近赤外発光 化学修飾 分子構造 波長変換 異性体 分子認識 動的共有結合

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、グラフェンのシート一枚を円筒状に丸めた一次元ナノ物質であり、その巻き方によって金属性や半導体性などの物性の違いが現れる。中でも、半導体性 SWNT は特異な一次元構造に由来する電子状態を持つことで、近赤外光領域に光吸収と発光を示す。特に、近赤外光が高い生体透過性を示すという特徴から、SWNT の発光を用いた生体イメージングやセンサー材料開発に関する研究が活発に進められている。その一方で、SWNT を発光材料として用いる場合、発光量子収率が 1% 未満と極めて低いことなどが問題として挙げられ、さらなる機能化が望まれていた。

そのような中、近年、SWNT に限られた量の化学修飾 (SWNT の長さ 20 nm に 1 箇所程度の割合) を行うことで、発光波長が変化し、かつ量子収率が大幅に向上した新たな発光 (E_{11}^*) を生じることが報告された。ここでは、SWNT 上で化学修飾を受けた部位が新たな発光サイトとして機能している。そのため、このようにして得られる化学修飾 SWNT (1f-SWNT) は、特異な発光特性を示す新しいナノ発光材料となる可能性を秘めていると言える。一方で、その報告例自体は非常に限られており原理的に不明な点も多く、発光特性の制御の可能性についても限定的にしか示されていないという状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、高効率な近赤外発光を示すことが明らかになってきた 1f-SWNT において、化学修飾サイトの構造デザインという独自アプローチをもとに近赤外発光の波長設計や動的な波長変換機能を創出するための技術開拓を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

1f-SWNT における化学修飾サイトの構造デザインを実施するため、化学修飾に用いる修飾分子の分子構造を種々設計した。その分子をジアゾニウム化学のような有機化学的な修飾法を通して結合させることで、さまざまな分子骨格や分子的機能が導入された化学修飾サイトを 1f-SWNT 上に形成させた。

具体的には、以上で設計した修飾分子をアリアルジアゾニウム塩誘導体として新規に合成し、それを SWNT へ化学修飾させることで 1f-SWNT を得た。合成した 1f-SWNT の光学特性や構造を評価することで、修飾分子がもたらす発光特性への影響や新機能の発現を検証した。

4. 研究成果

はじめに、化学修飾により導入する分子の構造と発現する発光特性との関連を調べるため、構造の異なる (異性体構造を有する) アリアルジアゾニウム塩との反応により合成した 1f-SWNT の発光特性を評価した。その結果、置換アリアル基の位置異性体構造の違い (パラ位、メタ位、オルト位) に応じて 1f-SWNT の発光特性が大きく変化することがわかった。例えば、従来のパラ位置換アリアル基修飾 1f-SWNT の場合には、導入したアリアル基におけるハメットの置換基定数と発光波長との間に直線的な関係が得られていたが、メタ位に置換基をもつ場合にはそのような相関は観測されないことがわかった。理論計算などを組み合わせた検証の結果、発光波長の変化には修飾基の双極子が影響する可能性のあることが示された。また、オルト位に置換基をもつアリアル基を修飾した場合には、通常の 1f-SWNT で観測される発光よりもさらに長波長化した全く新規な発光が出現するという興味深い現象が観測された (図 1)。従来の E_{11}^* 発光は主に 1150 nm 付近に観測されるものがほとんどであったが今回は図 1 に示すように 1250 nm を超える波長域に発光が観測されており、本修飾が長波長の近赤外発光を生み出すための新たな手法になると期待される。

また修飾分子の違いによる 1f-SWNT の発光特性変化を電子構造の観点から評価するため、当研究室で開発した *in situ* photoluminescence spectroelectrochemistry による分析を行った。ここでは、電気化学的な酸化還元と発光スペクトル測定を組み合わせることで、観測される発光スペクトル変化を熱力学的な解析により評価している。その結果、修飾分子の構造に応じて電子構造 (修飾に基づくフロンティア軌道 (HOMO と LUMO) の準位変化) が異なることを明らかにした。ここではさらに、修飾分子の電子的特性による影響だけでなく、SWNT の巻き方のファミリーパターン ($mod = 1$ もしくは $mod = 2$) の違いによっても、化学修飾に基づく電子準位の変化挙動が変わることがわかった。

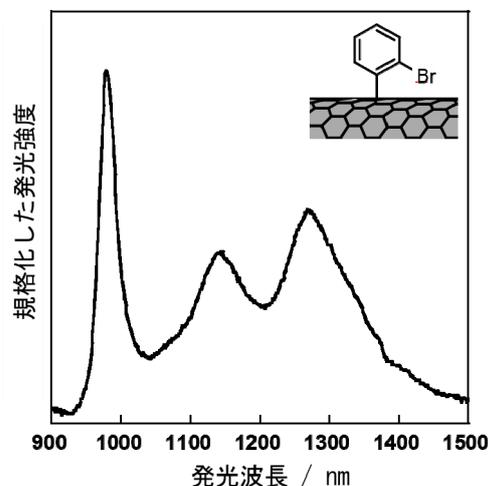


図 1 オルト位にプロモ基をもつアリアル基を修飾した 1f-SWNT の発光スペクトル。励起波長 570 nm。

続いて、1f-SWNT の動的な波長変換機能を創出するための分子設計を検討した。ここでは、分子認識（特定の分子の組み合わせにおいて選択的な相互作用を示すもの）を利用する考えから、アザクラウンエーテル構造をもつ修飾分子を使った 1f-SWNT を合成した。図 2 に示すように 1f-SWNT に硝酸銀溶液を添加したところ、銀イオン濃度の増加に応じて発光波長が長波長シフトする挙動が観測された。さらに本材料は水溶液の pH によっても波長変化を誘導することが可能であった（アザクラウンエーテルの窒素部位におけるプロトン化が駆動力）。特に、その応答性は銀イオンの包接と pH 変化で異なっており、理論計算から各状態におけるアザクラウンエーテルの窒素部位の電子密度と発光波長との間に相関があることがわかった。以上により、刺激の違い（相互作用の違い）に応じて特異な発光波長変化を示す新たな特性が 1f-SWNT に発現することを明らかにした。

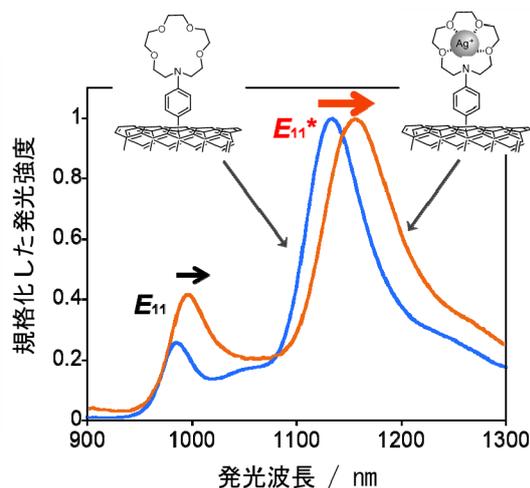


図 2 アザクラウンエーテル修飾 1f-SWNT へ AgNO_3 重水溶液を添加した際の発光スペクトル変化。励起波長 570 nm。[AgNO_3] = 40 mM。

1f-SWNT の修飾サイト上にアルデヒド基を導入したものは、種々のアニリン誘導体が結合（イミン結合形成）することを駆動力として、結合した分子の構造の違いに応じて発光波長を長波長化もしくは短波長化することが可能になった。また、イミン結合が動的共有結合（可逆的結合）である特徴を活かし、結合の解離反応や結合したアニリン誘導体の交換反応によっても波長変換が行えることがわかった。さらに、形成したイミン結合と亜リン酸ジアルキルエステルとの化学反応（カバチニク・フィールズ反応）を行うことによっても、さらなる化学反応ステップに基づく波長変化を導くことができた。以上のように、本設計での修飾サイトは様々な化学反応を起こすことができるものとなっており、それによる 1f-SWNT の発光波長変化を誘導可能であった。1f-SWNT の波長変換は従来二波長のスイッチングのみに限られていたが、修飾サイトを化学反応の反応場とする本系の開拓によって、多段階に発光波長を変調できる新システムの構築に成功した。

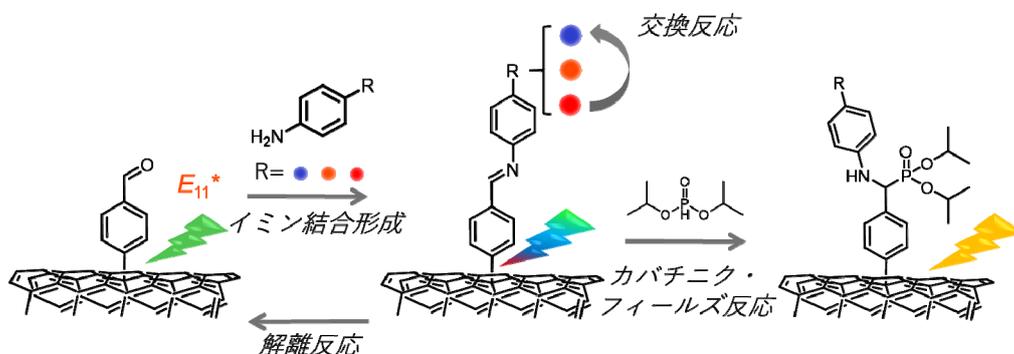


図 3 1f-SWNT 上でのイミン結合形成を利用した多段階発光波長変換システムの概念図。

この他にも、溶媒の違いによる 1f-SWNT の発光波長変化の特異性に関する知見を得ており、1f-SWNT 固有の新たな物性の開拓が期待される。

以上のように、1f-SWNT の発光特性変化を導く新たな分子的要因の開拓や本材料自身の基礎物性の解明など新規かつ重要な成果を得ることに成功した。本成果をもとに革新的な近赤外発光性ナノ材料を創出することで、今後レアメタル不要な近赤外光源や高性能イメージング技術の開発など種々の応用分野への貢献が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- ① Shiraki Tomohiro, Niidome Yoshiaki, Toshimitsu Fumiyuki, Shiraishi Tomonari, Shiga Tamehito, Yu Boda, Fujigaya Tsuyohiko, Solvatochromism of near infrared photoluminescence from doped sites of locally functionalized single-walled carbon nanotubes, *Chemical Communications*, 55, 3662-3665, 2019, 10.1039/C9CC00829B.
- ② Turek Edyta, Shiraki Tomohiro, Shiraishi Tomonari, Shiga Tamehito, Fujigaya Tsuyohiko, Janas Dawid, Single-step isolation of carbon nanotubes with narrow-band light emission characteristics, *Scientific Reports*, 9, 535, 2019, 10.1038/s41598-018-37675-4.

- ③ Shiraki Tomohiro, Shiga Tamehito, Shiraishi Tomonari, Onitsuka Hisashi, Nakashima Naotoshi, Fujigaya Tsuyohiko, Multistep Wavelength Switching of Near - Infrared Photoluminescence Driven by Chemical Reactions at Local Doped Sites of Single - Walled Carbon Nanotubes, *Chemistry - A European Journal*, 24, 19162-19165, 2018, 10.1002/chem.201805342.
- ④ Onitsuka Hisashi, Fujigaya Tsuyohiko, Nakashima Naotoshi, Shiraki Tomohiro, Control of the Near Infrared Photoluminescence of Locally Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes via Doping by Azacrown-Ether Modification, *Chemistry - A European Journal*, 24, 9393-9398, 2018, 10.1002/chem.201800904.
- ⑤ Shiraki Tomohiro, Uchimura Shunsuke, Shiraishi Tomonari, Onitsuka Hisashi, Nakashima Naotoshi, Near infrared photoluminescence modulation by defect site design using aryl isomers in locally functionalized single-walled carbon nanotubes, *Chemical Communications*, 53, 12544-12547, 2017, 10.1039/c7cc06663e.
- ⑥ Shiraishi Tomonari, Shiraki Tomohiro, Nakashima Naotoshi, Substituent effects on the redox states of locally functionalized single-walled carbon nanotubes revealed by in situ photoluminescence spectroelectrochemistry, *Nanoscale*, 9, 16900-16907, 2017, 10.1039/c7nr05480g.
- ⑦ Kim Gayoung, Yang Jun, Nakashima Naotoshi, Shiraki Tomohiro, Highly Microporous Nitrogen-doped Carbon Synthesized from Azine-linked Covalent Organic Framework and its Supercapacitor Function, *Chemistry - A European Journal*, 23, 17504-17510, 2017, 10.1002/chem.201702805.

[学会発表] (計 40件)

- ① Tomohiro Shiraki, Yoshiaki Niidome, Fumiyuki Toshimitsu, Tsuyohiko Fujigaya, Microenvironment Effects on Photoluminescent Doped Sites of Locally Functionalized Single-walled Carbon Nanotubes, 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会), 2019.
- ② Tomohiro Shiraki, Molecularly-modulated Energy of Exciton Confined in the One Dimensional Nanostructures of Single-walled Carbon Nanotubes, 2019 MRS Spring Meeting & Exhibit (招待講演) (国際学会), 2019.
- ③ 白木 智丈, 志賀 為仁, 中嶋 直敏, 藤ヶ谷 剛彦, 単層カーボンナノチューブ上での化学反応を波長変調因子とした近赤外フォトルミネッセンス材料, 日本化学会 第 99 春季年会 (2019), 2019.
- ④ Tomohiro Shiraki, Near infrared photoluminescent nanomaterials whose functions are tunable based on molecular interactions, 第 67 回高分子討論会 日韓ジョイントシンポジウム (招待講演) (国際学会), 2018.
- ⑤ Tomohiro Shiraki, Molecular design for photoluminescence modulation of locally functionalized single-walled carbon nanotubes, 7th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON 2018) (招待講演) (国際学会), 2018.
- ⑥ Tomohiro Shiraki, Shunsuke Uchimura, Tomonari Shiraishi, Fumiyuki Toshimitsu, Naotoshi Nakashima, Substituted Aryl Structure Effects on Photoluminescence Properties of Locally Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes, 233rd ECS Meeting (招待講演) (国際学会), 2018.
- ⑦ 白木 智丈, 内村 駿介, 白石 智也, 利光 史行, 中嶋 直敏, 局所化学修飾単層カーボンナノチューブにおける置換アリアル基の構造異性体に基づく近赤外発光特性変化, 第 54 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2018.
- ⑧ 白木 智丈, 分子の化学を基軸としたナノカーボンの新たな機能開発と構造設計, 錯体化学若手の会九州・沖縄支部勉強会 (招待講演), 2017.
- ⑨ 白木 智丈, 分子の構造設計を鍵とするナノカーボンの新規機能開拓, 2nd Symposium on New Trends of Nano- and Bio-Materials Design in Supramolecular Chemistry (招待講演), 2017.
- ⑩ Tomohiro Shiraki, Tomonari Shiraishi, Hisashi Onitsuka, Gergely Juhász, Naotoshi Nakashima, Effects of Chemically-Introduced Structures on Near Infrared Photoluminescence of Locally Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes, 231st ECS Meeting (国際学会), 2017.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~fifth/jp/>

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K005418/index.html>

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。