

アリールジアゾニウム塩の置換基設計による局所化学修飾単層カーボンナノチューブの欠陥制御に基づいた近赤外発光特性変調

余, 博達

<https://hdl.handle.net/2324/6787577>

出版情報：九州大学, 2022, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

氏 名 : 余 博達

論 文 名 : アリールジアゾニウム塩の置換基設計による局所化学修飾単層カーボン
ナノチューブの欠陥制御に基づいた近赤外発光特性変調

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は円筒状に丸めた、長さが数 μm で直径が約 1 nm 程度の擬一次元ナノ構造体である。半導体性を示す SWCNT は近赤外域の光吸収やフォトルミネッセンス (PL) を示し、その特性は光照射によって生じる励起子 (電子とホールペア) によって決定づけられる。近年、SWCNT への極少量の化学修飾 (約 10 nm 毎に一箇所) を基にチューブの sp^2 炭素ネットワーク構造中に局所的に sp^3 炭素を欠陥として導入することで未修飾 SWCNT の発光 (E_{11} PL) より、長波長シフトかつ高輝化した新たな欠陥 PL を示す局所化学修飾 SWCNT (lf-SWCNT) が開発された。ここでの sp^3 炭素欠陥の導入では、低エネルギー準位を有する発光性のドープサイトが形成されるとともに、そのサイトにチューブ中を拡散する励起子がトラップされ効率的に PL へと変換されるプロセスが生じることで、上記の欠陥 PL が発現している。

lf-SWCNT の合成に用いられる修飾分子の中でも、アリールジアゾニウム塩は様々な機能・構造を有するものが開発されており、分子構造設計を基に欠陥 PL 特性の変調が検討されてきた。例えば、モノアリールジアゾニウム塩の置換基の電子特性 (Hammett の置換基定数) の違いや近接二点の sp^3 炭素欠陥導入を行うビスアリールジアゾニウム塩 (二点修飾分子) が欠陥 PL の波長変調に利用されてきた。近年では計算化学において、上述のモノアリールジアゾニウム塩を用いた場合も、アリール基修飾の際にチューブ上に生じる反応活性種 (カチオンまたはラジカルが提案) により、近傍の炭素での付加反応が生じることで 2 つの sp^3 炭素欠陥が導入されるモデルを用いて、欠陥配置と欠陥 PL の波長との相関が検証されている。すなわち、モノアリールジアゾニウム塩を用いた一点修飾型 lf-SWCNT ならびにビスアリールジアゾニウム塩を用いた二点修飾型 lf-SWCNT のいずれの場合も、ドープサイト上に形成される 2 つの sp^3 炭素欠陥の相対配置が欠陥 PL の発光特性を決定づける因子となることが示されてきた。一方で、これまで sp^3 炭素欠陥配置を任意に変化させるための修飾分子設計は明らかになっていなかった。

本論文では lf-SWCNT を合成するための修飾分子の分子構造設計を戦略として、ドープサイト上の sp^3 炭素欠陥配置を変化・制御するための分子設計指針を明らかにし、lf-SWCNT が示す欠陥 PL の波長の制御と波長域の拡張、さらなる高機能化を実現するための化学的手法を開拓することを目的とした。以下に各章の概要を示す。第 2 章では、二点修飾型 lf-SWCNT の合成に用いるビスアリールジアゾニウム塩を対象とし、アリール基上のメチレンリンカーの連結位置を改変することで、二点化学修飾時の修飾分子のコンフォメーションの制約を変化させる考えから 2 つの sp^3 炭素欠陥の形成位置の変化を誘導し、lf-SWCNT の欠陥 PL 波長に与える作用を検証した。その結果、従来のパラ位連結構造と比較してメタ位連結構造の二点修飾型 lf-SWCNT が示す欠陥 PL (E_{11}^{2*} PL) は、

リンカー長の変化に対する波長変調がより顕著に誘起できることを見出した。これにより、二点修飾による sp^3 炭素欠陥配置変化のアプローチの有効性が示された。第 3 章では、モノアリールジアゾニウム塩を用いて合成する一点修飾型 If-SWCNT を対象とし、従来報告されていたアリール基のオルト置換基の導入による長波長化した欠陥 PL 成分の出現の知見を発展させた。すなわち、 π 共役系オルト置換の導入によって sp^3 炭素欠陥の形成反応過程にチューブ表面への相互作用の寄与を与える構想をもとに、ジアゾニウム化学で形成される sp^3 炭素欠陥配置を従来から変化させる検討を行った。それにより、典型的に観測されてきた E_{11}^* PL (1130 nm 付近) より長波長化した E_{11}^* PL (1230 nm 以上) の選択的な創出と、 π 共役系オルト置換基の構造設計をもとに、欠陥 PL の発光強度増強やクリックケミストリーを利用した他の分子の後修飾技術を開拓することに成功した。第 4 章では、第 3 章において開発した π 共役系オルト置換基を有するアリールジアゾニウム塩を用いた If-SWCNT 合成において、 π 共役系オルト置換基としてヘテロ環を導入し、電子特性の違いを利用した E_{11}^* PL の波長変調技術開発を行うことを目的とした。その結果、ヘテロ環を用いた場合も E_{11}^* PL が選択的に出現することを見出した。また、ヘテロ環の構造の違いや環上のヘテロ原子の位置の変更により、 E_{11}^* PL 波長が変化した。さらに、ヘテロ環として導入したピリジン基のプロトン化/脱プロトン化を基に、 E_{11}^* PL 波長における pH 応答性の波長変化挙動が観測され、その波長シフト値は従来 E_{11}^* PL で観測されていたものよりも増大することを明らかにした。

本研究では If-SWCNT のドーパサイトにおける近接した 2 つの sp^3 炭素欠陥の相対配置が欠陥 PL の波長の重要因子となることが示されてきた背景に対して、一点修飾型と二点修飾型 If-SWCNT の両方において修飾分子の構造設計を行うことが欠陥配置変換・制御に有効であり、If-SWCNT の欠陥 PL 特性を決定づける要因になることを明らかにした。よって、本論文で開発した手法は If-SWCNT における新たな欠陥化学を提唱したものと位置づけられる。今後、修飾分子の構造設計によって If-SWCNT のさらなる高機能化や新規 PL 特性の創出が期待される。応用面については、生体第二窓 (1100-1350 nm) や第三窓 (1550-1850 nm) を利用したバイオ・医療技術における生体深部多色イメージング材料の開発や近赤外単一光子発生素子開発による量子通信や量子コンピューターへの応用など、光先端技術創出に貢献するものと考えられる。