

共同利用研究ハイライト

還元的アリール化反応による
カーボンナノチューブの近赤外発光の制御

前田 優 東京学芸大学教育学部自然科学系 教授

単層カーボンナノチューブ (CNT) は、グラフェンが筒状に丸まった構造の炭素材料である。炭素の共有結合に由来する高い機械的強度と、一次元に拡張した規則正しい π 共役系に起因する特異な光・電子特性を併せ持つことから、広く光電子材料としての活用が期待されている。本稿では、計算科学研究センターの計算機の理論計算が重要な役割を果たした、化学修飾によるCNTの近赤外発光特性に関する研究成果を紹介する^[1]。

CNTの構造は、展開図に相当するグラフェン格子のベクトル (カイラル指数: (n,m)) で一意に区別することができ、構造の違いによって異なる光・電子特性をもつ。半導体型CNTは近赤外発光を示し、構造の選択によって広い波長範囲に対応する近赤外発光材料としての利用が期待されている。一方、量子収率が低いことやストークスシフトが小さく第二励起子準位での励起を要することは、例えばバイオイメージングでは感度や深度の低下に繋がり、課題となっている。近年、CNTを酸化

やアルキル化すると、第一励起子準位よりも低エネルギー側に新しい発光が高効率で生じることが報告された。すなわち、化学修飾はCNTの近赤外発光の効率と波長選択性を拡張し、その利用価値を高める手段になり得る。ここではその一例として、筆者らが報告したアリール化反応の置換基効果について記す。

CNTの近赤外発光に及ぼす化学修飾の効果については、モデル分子を用いた理論計算によって説明されている。(6,5) CNTの1,2-付加と1,4-付加では、それぞれ3種類の位置異性体が生じる可能性がある。ヒドロフェニル化CNTとジフェニル化CNTを例にすると、前者は1,2-L-33、後者は1,4-L87異性体が熱力学的生成物となり、いずれも未修飾CNTよりも小さい遷移エネルギーをもつ。このことから、光吸収によって生じた励起子は、化学修飾によって生じた局在準位に効率よく捕捉され、結果として長波長域に高効率の発光が生じることになる。異性体の遷移エネルギーが異なることから、付加位置の選択性を切り

替えることができれば、発光波長の制御が可能になる (図1)。

Billupsらにより報告されている還元的アリール化反応をアレンジし、還元剤存在下、ヨードベンゼンを用いたCNTのアリール化反応を行い、付加体の発光特性を評価した。ヨードベンゼンを用いて合成したCNT付加体からは、未修飾CNTで観察される固有のE11発光、付加体由来のE11*とE11**発光が観察された (図2b)。理論計算の結果及び先行研究を参考とすると、本反応条件では1,2-ヒドロフェニル化CNTと1,4-ジフェニル化CNTが生成し、それぞれE11*とE11**発光を与えた可能性がある。この仮説をもとに、置換基効果を利用した付加様式の制御について検討することにした。すなわち、1,2-ヒドロフェニル化の抑制にはヨードベンゼンの2位に置換基を付与すること、1,4-ジアリール化の抑制にはヨードベンゼンの3位や4位に置換基を付与して付加基の高さを増大させることが有効と考えた (図2)。

メトキシ基を置換基として配した実験

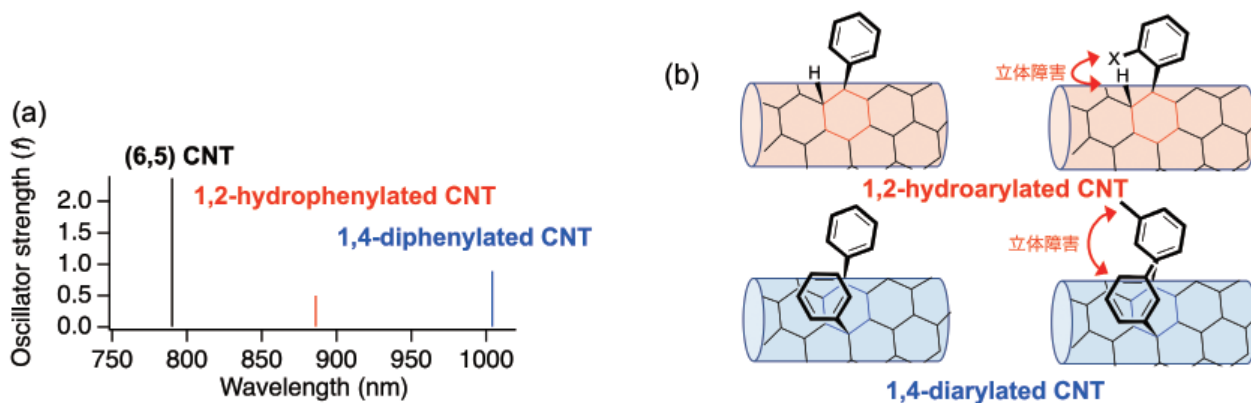


図1 (a) 理論計算により見積もった(6,5) CNT、1,2-ヒドロフェニル化(6,5) CNT、1,4-ジフェニル化(6,5) CNTの遷移エネルギー。
(b) 付加体の構造と置換基による立体障害のイメージ。

結果を例に示す。置換基の位置を2位とした場合にはE₁₁**発光の選択性が大きく向上し（図2c）、一方、3位や4位に置換基を配した場合にはE₁₁*発光の選択性が向上した。また、3,5-ジメチルヨードベンゼンにより合成した付加体は、高いE₁₁*発光の選択性を示した（図2d）。発光効率について着目すると、2位に置換基を配した付加体の発光効率は他に比較して高く、ベンゼン環の反応点近傍に配した置換基の立体効果で化学修飾率が低下し、結果としてπ電子系が適度に保持されて高い発光効率になったことが示唆される。なお、過剰量化学修飾されたアルキル化CNTについては、熱処理による脱離反応を施すことで発光効率を向上できることを見出している。理論計算によって、CNT付加体のベンゼン環とメトキシ基の回転に伴う相対安定性の変化について評価したところ、2位の置換基はCNT上に対して導入される付加基（水素原子／アリール基）と近接し、立体的に相互作用することが認められた。

以上のように、CNTのアリール化反

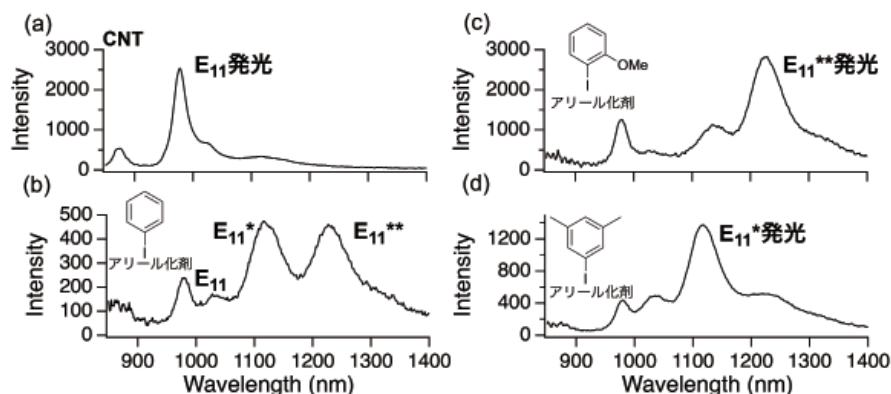


図2 (a) CNTと(b-d)アリール化CNTの発光スペクトルと用いたアリール化剤（実験）。

応においては、アリール化剤の置換基効果によって、近赤外発光の波長と効率を制御できることが明らかとなった。これらの現象の理解には、高度な理論計算が不可欠である。CNTの発光波長や効率を、化学修飾により自在に制御できるようになれば、バイオイメーシングや光通信等に活用し得る近赤外発光材料としての価値が高まると考えている。

本研究を遂行するにあたり、高度な理論計算と活発な議論をしていただきました江原正博教授とPei Zhao助教、

共同研究をしてくださった先生方、研究室のメンバーの皆様に心よりの感謝の意を表します。



まえだ・ゆたか

2001年新潟大学大学院博士後期課程修了、博士(理学)。2001年筑波大学博士研究員。東京学芸大学助手、助教、准教授を経て、2020年から現職。研究テーマは、フラーレン・カーボンナノチューブ等、炭素物質の有機化学研究。趣味：フットサル、読書、ドラマ・映画鑑賞。

参考文献

- [1] Y. Maeda, P. Zhao, M. Ehara, *Chem. Commun.* **59**, 14497 (2023).
- [2] Y. Maeda, Y. Iguchi, P. Zhao, A. Suwa, Y. Taki, K. Kawada, M. Yamada, M. Ehara, M. Kako, *Chem. Eur. J.* **31**, e202404529 (2025).

共同利用研究ハイライト

放射光で解明するカゴメ超伝導体の電子状態

中山 耕輔 東北大学大学院理学研究科 助教

加藤 剛臣 東北大学材料科学高等研究所 (AIMR) 日本学術振興会特別研究員

佐藤 宇史 東北大学材料科学高等研究所 (AIMR) 教授

物理学の世界では、単純な幾何学が、時に複雑で深遠な現象の源となる。その代表例が、日本の伝統工芸「籠目」に由来する「カゴメ格子」(図1a)である^[1]。一般的な金属では電子が空間

を比較的自由に動き回り、エネルギーと運動量の関係が放物線で近似できることと対照的に、カゴメ格子はその幾何学的な対称性から、自由電子的な放物線から逸脱する特異点をバンド構造

に持つ。一つ目は、電子状態密度の発散を伴い、強相関効果を生み出す「サドルポイント」、二つ目は、電子が実効的に動けなくなる「フラットバンド」、三つ目は、電子が質量を持たない