

# 光るナノカーボン：化学修飾による カーボンナノチューブの近赤外蛍光特性の制御

Photoluminescent nanocarbon: Control of near-infrared photoluminescence properties of single-walled carbon nanotube by chemical functionalization.

東京学芸大学教育学部自然科学系 准教授 **前田 優**  
Yutaka Maeda (Associate professor)  
Tokyo Gakugei University, Department of Chemistry



## キーワード

カーボンナノチューブ、近赤外蛍光、化学修飾

### 1 はじめに

グラフェンシートを筒状に丸めた構造の単層カーボンナノチューブ(SWNTs)は、炭素の共有結合に起因する高い機械的強度と、拡張した $\pi$ 電子系に由来する優れた電氣的性質や光学特性を併せ持つ、優れたナノ炭素材料群である。チューブ構造を構成する六員環骨格の配列によって金属的あるいは半導体的な性質を示すことから、様々な分野・用途での活用が期待されている。SWNTsは分散性が低く凝集しやすいために、分子間相互作用や化学修飾により溶解性を向上させる試みがなされている。化学修飾すると、付加反応に伴い $\pi$ 電子系が損失していくことから、その特性を維持するためには化学修飾の度合いを制御することが重要である<sup>1)</sup>。

近赤外光は、光通信においては伝送損失の小さい光として、バイオ・医療分野においては生体組織の透過性が高く自家蛍光や光毒性が低い光として注目されており、近赤外蛍光を発する半導体SWNTsを利用したバイオイメージング研究も進められている<sup>2)</sup>。近年、化学修飾した半導体SWNTsから、ストークスシフトの大きな近赤外発光が生じることが見出された<sup>3)</sup>。発光効率は化学修飾率に依存し、適切な化学修飾率では未修飾のSWNTsに対して発光効率が28倍にもなるという実験結果も報告され、化学修飾はSWNTsの近赤外発光を制御する鍵技術として期待されている<sup>4),5)</sup>。本稿では、化学修飾したSWNTの分析方法とSWNTsの化学修飾による近赤外発光特性の制御に関して、著者らの研究を中心に紹介する。

### 2 カーボンナノチューブの構造と性質

カーボンナノチューブ(CNTs)は、グラフェン(グラファイトの一層)を筒状に丸めた構造の一次元炭素物質群の総称である。この筒構造が一層のCNTsをSWNTs、二層のCNTsを二層カーボンナノチューブ(DWNTs)、多層のCNTsを多層カーボンナノチューブ(MWNTs)という。六員環格子の配列の異なる様々な構造のSWNTsが合成されており、これらは展開図に相当するグラフェンのベクトルを用いたカイラルインデックス(n,m)により定義することができる。図1に示すように、例えば始点(0,0)の炭素原子と(6,5)の炭素原子が重なるように丸めて構成されるSWNTを(6,5)SWNTという。また、SWNTsの炭素原子の配列に注目して、カイラルインデックスが(n,0)のSWNTsをジグ

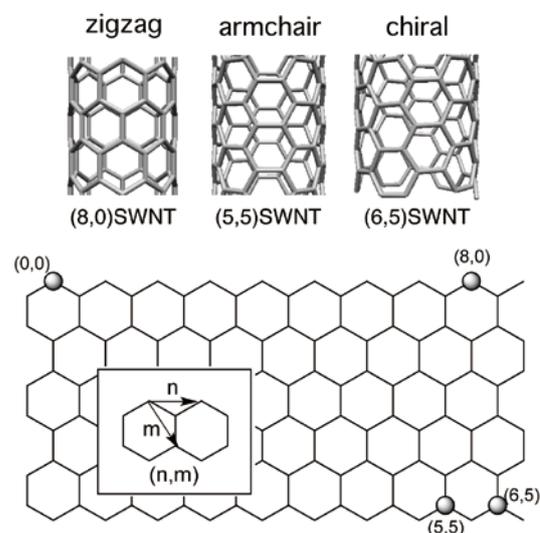


図1 SWNTsの部分構造とそれらのカイラルインデックス(上)。下図の(0,0)と(n,m)の炭素が重なるようにグラフェンを巻き上げた構造のものを(n,m)SWNTsと定義する。

ザグ型、 $n = m$ のSWNTsをアームチェア型、それ以外のSWNTsをカイラル型と分類する。カイラルインデックスの $n$ と $m$ の差が0もしくは3の倍数のSWNTsは金属性、それ以外のは半導体の特性を示す。この構造に基づく性質の多様性は、SWNTsの基礎・応用研究において大変魅力的な特徴となっている。

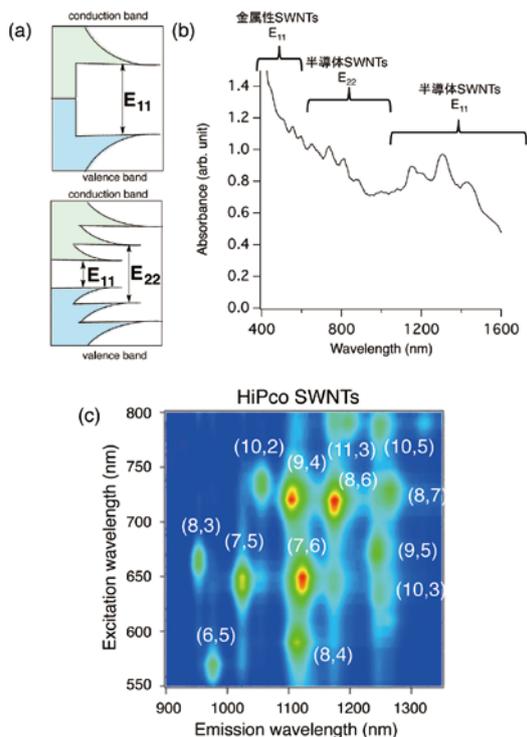


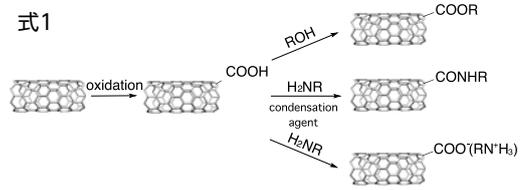
図2 (a) 金属性SWNTs(上)と半導体SWNTs(下)の状態密度の模式図。(b) SWNTs混合物(HiPco SWNTs)の吸収スペクトル。(c) SWNTs混合物(HiPco SWNTs)の発光スペクトル(等高線図)。

図2aに示すように、SWNTsの電子状態密度にはファンホープ特異点と呼ばれるスパイク状のバンドがあり、これらのバンド間遷移に帰属される光吸収がおこる。CVD法で合成された直径0.9~1.3 nm程度の直径分布をもつSWNTs混合物(HiPco SWNTs; HiPco:ペンタカルボニル鉄を触媒とし、一酸化炭素を高圧で熱分解するSWNTs合成法)の光吸収を例示すると、1600~900 nm、900~600 nm、600~400 nmに複数の半導体SWNTsの第一遷移( $E_{11}$ )、第二遷移( $E_{22}$ )、および金属性SWNTsの第一遷移( $E_{11}$ )に対応する特性吸収ピークが見られる(図2b)。これらの特性吸収の波長と理論計算で求めたエネルギー準位の値との比較から、いずれのカイラルインデックスのSWNTsに基づく特性吸収であるか、推定することもできる。しかし、カイラルインデックスの異なる他のSWNTsと $E_{11}$ や $E_{22}$ のエネルギーが同程度であると、それらの特性吸収が重なって観測されるために、帰属や定量的な議論が困難となる場合もある。光学遷移のエネルギーはSWNTsの直径に反比例することから、吸収波長から直径を推定する経験式も提案されている。図2cには、励起波長と発光波長

を縦軸と横軸にとった半導体SWNTsの発光スペクトルの等高線図を示す。ストークスシフトが小さく吸収スペクトル( $E_{11}$ 吸収)のエネルギーとほとんど変わらない発光( $E_{11}$ 発光)が生じるために、SWNTsの発光スペクトルは $E_{22}$ のエネルギーで励起して観測する。従ってSWNTsのカイラルインデックスは発光スペクトルの励起波長( $E_{22}$ )と発光波長( $E_{11}$ )の2つの因子を用いて帰属することができる。このことから分散液に含まれる半導体SWNTsの帰属やその存在量比の評価に、発光スペクトルは広く活用されている<sup>6)</sup>。より低い伝導帯をもつSWNTsと接すると発光は消光されるので、発光測定においてはSWNTを1本ずつ孤立させることが重要である。また、SWNTsの発光量子収率は1%程度と低く、濃度消光を避けるためにも界面活性剤を利用した高分散・高速心分離処理によって希薄溶液として測定するのが一般的である<sup>7)</sup>。

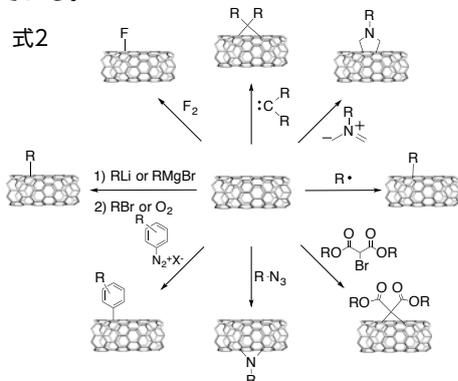
### 3 SWNTsの化学修飾とその評価方法

SWNTsの化学修飾は、酸化反応で導入したカルボキシ基をアミド化やエステル化によって官能基変換する方法と側面 $\pi$ 電子系に直接付加基を導入する方法に大別される<sup>8),9)</sup>。カルボキシ基の導入は混酸や過酸化水素を用いた湿式酸化や酸素存在下での熱処理(空気酸化)により行なわれる。ここではSWNTsの炭素-炭素結合の開裂がおこるためSWNTsの長さが短くなることもある。SWNTsに導入されたカルボキシ基の官能基変換(エステル化やアミド化)は、SWNTsの $\pi$ 電子系を傷つけることなく行うことができるので、溶解度の向上や自己組織化に適した有機基の導入、あるいは高分子材料との複合化に広く用いられている(式1)。



一方、SWNTsの $\pi$ 電子系に付加基を直接導入する反応は、フラーレンの分子変換法などを参考として様々な活性種を用いて検討されている(式2)。SWNTsの直径が小さくなると $sp^2$ 混成炭素の結合角歪みと $\pi$ 結合のねじれ歪みが増大するので、一般に化学反応性が高くなると報告されている。また、金属性SWNTsは半導体SWNTsに比べて電子の授受がおこりやすく、化学反応性が高いと推測される。実際に金属性SWNTsへの選択的付加反応として、ジアゾニウム塩との反応や硫黄化合物を用いた光酸化反応などが開発されている<sup>10)</sup>。これらの選択的な化学反応によって金属性SWNTsの溶解性を向上させて半導体

SWNTsと分離した後、付加基を熱処理により脱離させて高純度の半導体SWNTsと金属性SWNTsを得ることも検討されている。



SWNTsの化学修飾の評価について、二段階の還元アルキル化反応を例にして説明する<sup>11),12)</sup>。本反応では、化学反応性の高いアルキルリチウムによりSWNTsをアルキル化させた後、ハロゲン化アルキルを作用させることで効率よく二種類のアルキル基を導入することができる。未修飾のSWNTsは凝集して束状の構造をとりやすい性質があるが、反応中間体であるアルキル化SWNTs還元体は負電荷の静電反発によって孤立に分散しやすいので、化学反応が進行しやすい。また二段階目の反応はアルキル化SWNTs還元体とハロゲン化アルキルの電子移動により生じたラジカル種同士のカップリングであり、効率の良い反応である。反応後のSWNTsの吸収スペクトルをみると特性吸収が減少しているが、これは化学修飾によって $\pi$ 電子系が減少したことに起因する(図3a)。長波長側に観察される太いSWNTsの特性吸収の減少率には顕著な置換基効果が認められており、このことから直径が大きくなるにつれて嵩高い付加基が導入されにくくなるのがわかる。細いSWNTsの高い反応性は、高い曲率に起因する大きな歪みエネルギーによるものである。なお、このような特性吸収の減少はSWNTsの酸化や還元でもみられるので、スペクトルの変化が化学修飾に由来することを確かめるには、他の分析方法を組み合わせることが重要である。

吸収スペクトルと同様にSWNTsの分析に広く用いられているのがラマン分光法である<sup>13)</sup>。SWNTsのラマン分光測定では共鳴ラマン効果がおこるために感度が高く、主に3つのピークが目目される。1つはグラファイト(Graphite)と同様に $1590\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる $sp^2$ 炭素格子の振動に帰属されるものでGバンドと呼ばれている。また、 $sp^2$ 炭素格子に欠陥があると $1300\text{ cm}^{-1}$ 付近に欠損(Defect)由来のDバンドが生じる<sup>1)</sup>。化学修飾率が高くなるとGバンドに対するDバンドの比(D/G)が大きくなるので、D/Gは化学修飾率の指標として用いられている。低波数域にはCNTs特有のラジアルブリージングモード(RBM)が観測される。RBMはCNTsが直径方向に広がったり縮んだりする伸縮振

動である。RBMの振動エネルギーは直径に反比例し、RBMの波数と経験式からSWNTsの直径を推定することができる。各(n,m)SWNTsの共鳴エネルギーに対して直径あるいはRBMの波数をプロットした図は、SWNTsの同定に有効である(図3c)。図3bに示す反応前後のラマンスペクトルでは、反応試薬の立体障害が小さいほどD/G比が増大し、これに伴いRBMの強度も減少している。化学修飾率が低い場合には、高波数側の細いSWNTsに帰属されるRBM強度が相対的に減少しており、立体障害の小さい反応試薬を用いた場合やSWNTsの直径が小さい場合には化学修飾率が高くなるのが分かる。

SWNTs付加体の付加基導入量の評価には、熱重量分析が有効である。SWNTsは熱安定性が高く、嫌気下における熱処理では付加基の脱離が進行しやすい。このことを利用して熱重量分析から付加基とSWNTsの重量比を推定することができる。図3に示すように、二段階還元アルキル化反応によって嵩高さの異なるブチル基(*t*-ブチル基(<sup>t</sup>Bu)、*s*-ブチル基(<sup>s</sup>Bu)、イソブチル基(<sup>i</sup>Bu)、*n*-ブチル基(<sup>n</sup>Bu))を付加させた試料について熱重量分析を行いSWNTsと付加基の重量比率を求めると、ラマンスペクトルのD/Gと良い相関関係を示した。この相関関係を利用すると、式量の異なる二種類の付加基を有するSWNTs付加体について、アルキルリチウムおよびプロモアルカン由来の2つの付加基の導入比率を算出することもできる<sup>12)</sup>。ブチルリチウムと第一級および第二級プロモアルカンを用いた二段階還元アルキル化反応では、アルキル鎖長の伸長に伴い化学修飾率は低下した。ブチル化SWNTsの場合と比べてD/G比に対する付加基の重量減少率が低いことから、プロモアルカン由来の付加基の導入比率が低下したことが支持される。すなわち化学修飾率の低下は二段階目のプロモアルカンの付加が抑制されることに基づくと考えられる。

## 4

## 化学反応によるSWNTsの近赤外蛍光の制御

### 4-1 酸化反応による発光制御

超音波照射と超遠心分離によって調製したSWNTs分散液をオゾン存在下で光照射すると、本来の $E_{11}$ 発光よりも長波長域に新たな近赤外蛍光( $E_{11}'$ 発光)が生じることが報告された<sup>3)</sup>。酸化SWNTsの電子構造に関する理論計算が行われ、この結果に基づき酸化されて局所的に小さくなったバンドギャップに励起子が捕捉されて効率の高い $E_{11}'$ 発光が生じたというモデルが提案された。化学修飾率が高くなるにつれて、未修飾のSWNTs由来の $E_{11}$ 発光の減少と $E_{11}'$ 発光の増大が認められ、さらに化学修飾率が高くなってい

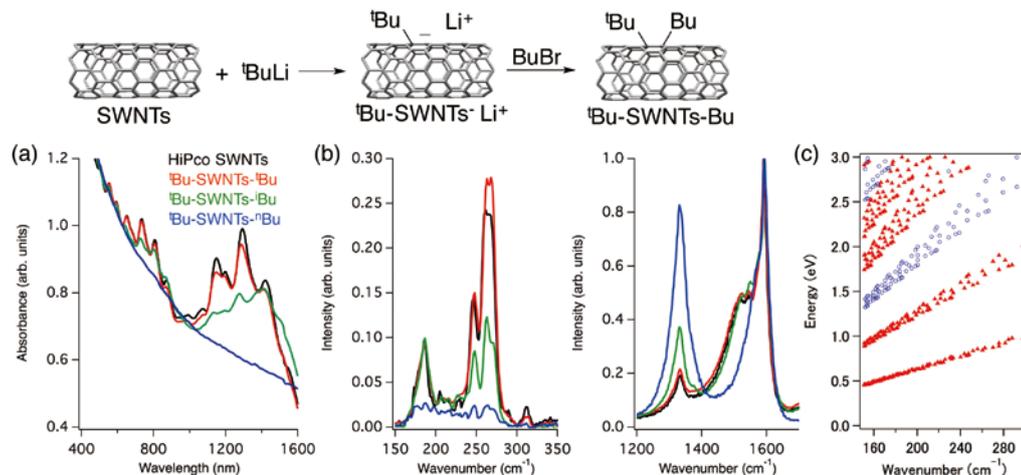


図3 二段階還元アルキル化したSWNTs付加体 (HiPco SWNTs) の(a) 吸収スペクトルと(b) 514.5 nm励起で測定したラマンスペクトル。(c) 各(n,m)SWNTsの $E_{nm}$ エネルギーに対してRBMピークの波数をプロットした図(▲:半導体SWNTs, ○:金属性SWNTs)。

くと $E_{11}$ 発光の強度も低下していく。宮内、松田らは発光強度や蛍光寿命測定などを行い、酸化SWNTsの $E_{11}$ 発光の量子収率が適切な化学修飾率において元の $E_{11}$ 発光の18倍にもなることを明らかにしている<sup>4)</sup>。(6,5)SWNTsの場合、 $E_{11}$ 発光は976 nm、オゾン酸化により生じる $E_{11}$ 発光は1120 nmに認められる。高い発光効率と大きなストークスシフトをもつ酸化SWNTsをバイオプローブとして利用すると、生体透過性の高い近赤外光を励起光( $E_{11}$ 励起)として、量子収率の高い $E_{11}$ \*発光をプローブ光として用いることができるので、大きく検出感度が向上することが期待できる。

著者らは、ジスルフィドを用いた酸素存在下におけるSWNTsの光酸化反応を開発している<sup>10)</sup>。反応後のSWNTsの分析に加えて、ジスルフィド由来の生成物の同定、過渡吸収スペクトルや低温でのESRによる中間体の検出実験などから、電子移動反応を経由して生じたジスルフィド由来の求核的な酸化活性種がSWNTsを酸化する反応機構であることが支持される。直径分布の広いSWNTsを用いた反応では金属性SWNTsに帰属される特性吸収が著しく減少しており、推定した反応機構とも矛盾のない電子受容性に優れた金属性SWNTsへの高い化学反応性が認められている(図4a)。また、細いSWNTsの特性吸収の減少が顕著であることから、直径選択性を伴う反応であることがわかる。この高い選択性はラマンスペクトルからも支持される(図4b,c)。

この光誘起電子移動型の酸化反応も、半導体SWNTsの発光特性の制御に有効である<sup>14)</sup>。(6,5)SWNTの含有量の多いCoMoCAT SWNTs (CoMoCAT:CoとMoを触媒とするSWNTs合成法)の光酸化反応を行うと、特性吸収および $E_{11}$ 発光の減少に伴い、 $E_{11}$ 発光が生じた(図4d-f)。本反応は有機溶媒中に懸濁させて行うので、大スケールの反応ができる点で優位性がある。その一方で、高分散

状態で行うオゾン酸化とは異なり、反応中に発光測定をして、化学修飾率を調節することはできない。そこで、アルキル化SWNTsの熱重量分析に着目し、熱処理により酸化SWNTsの酸素原子を部分的に脱離させることでその発光効率を制御できるか検討した。10時間の酸化反応により調製した酸化SWNTsを熱処理したところ、熱処理温度が高くなるにつれて特性吸収と $E_{11}$ 発光強度が段階的に回復した。 $E_{11}$ 発光については、200℃で熱処理した場合に強度が著しく増大し、また、400℃以上の熱処理では強度が大きく低下した。これらのことから、酸化SWNTsの熱処理によって脱離する付加基の量を制御することができ、適度な化学修飾率において $E_{11}$ \*発光強度を増大させることがわかった。図4fに酸化(6,5)SWNTs(10時間、200℃)の発光スペクトルの等高線図を示す。 $E_{22}$ 励起と $E_{11}$ 励起における $E_{11}$ 発光強度を比較すると、 $E_{11}$ 励起のほうが良い発光効率であることがわかる。このことから、生体透過性の高い $E_{11}$ 光を励起光として用いることで励起効率が向上すること、かつ $E_{22}$ 励起に比べて発光効率も良いことから、バイオイメージング材料としての性質が大きく向上したことが明らかとなった。(図4e,f)。興味深いことに、化学修飾率が高い酸化SWNTs(酸化反応を36時間行ったSWNTs)を熱処理すると大きな重量減少が認められたが、ラマンスペクトル、吸収スペクトル、発光スペクトルはほとんど回復しなかった。酸化グラフェンの熱処理において、酸化の度合いが高くなると酸素原子の脱離に加えて一酸化炭素や二酸化炭素の脱離が競争することが報告されている。これと同様に、化学修飾率が高い酸化SWNTsにおいてもSWNTsを構成する炭素の脱離を伴う熱分解が進行し、発光特性の制御ができなかったものと考えられる。

#### 4-2 アルキル化反応による発光制御

先に述べたように、筆者らはSWNTsの二段階の還元的

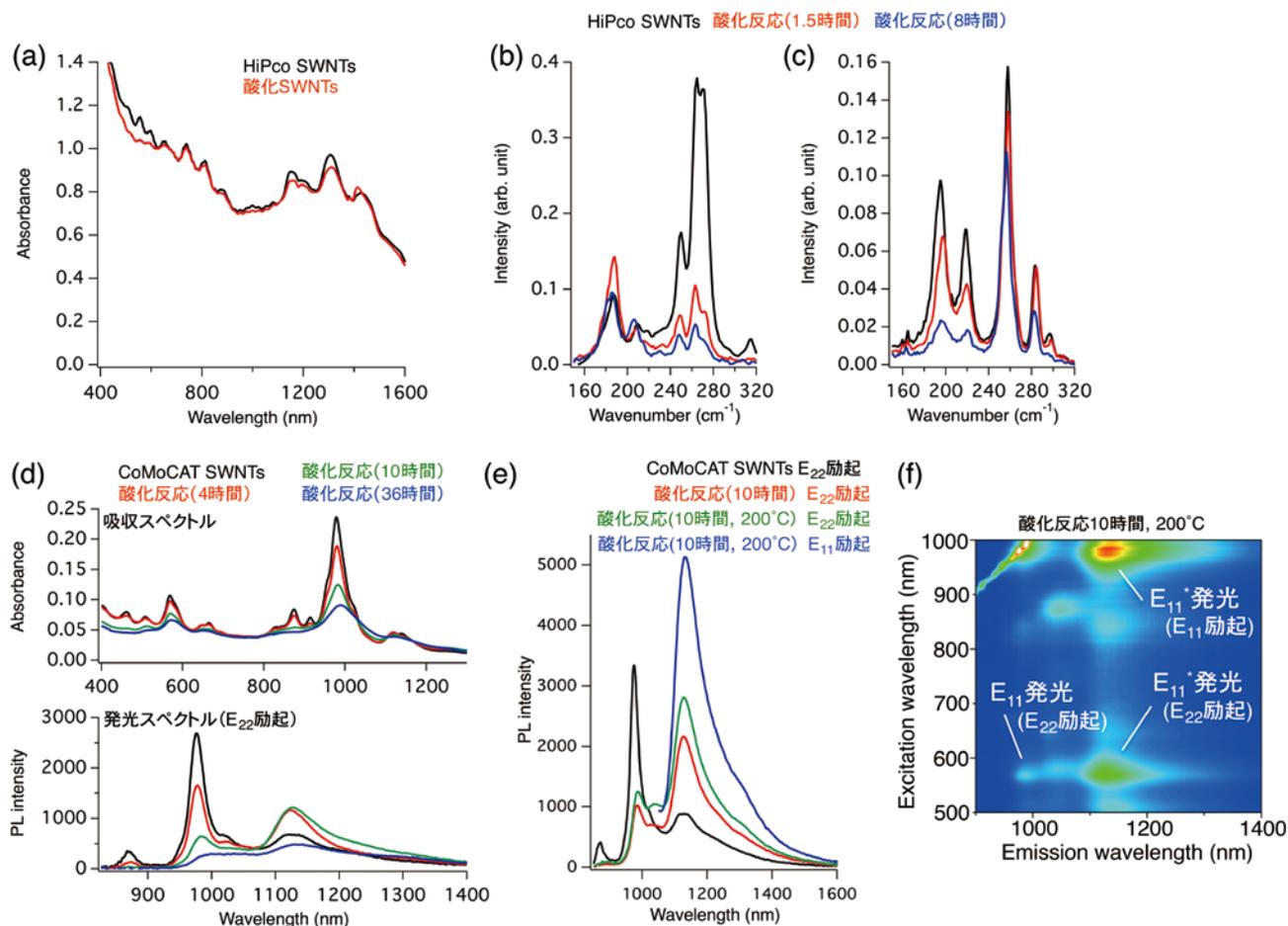


図4 光酸化したSWNTs付加体 (HiPco SWNTs) の (a) 吸収スペクトルと (b) 514.5 nm および (c) 633 nm で励起したラマンスペクトル。SWNTs (CoMoCAT SWNTs) の酸化反応前後の (d) 吸収スペクトル (上) と発光スペクトル (下)。 (e) SWNTs、酸化SWNTs (10時間) とその熱処理後の発光スペクトル。 (f) 酸化SWNTs (10時間, 200°C) の発光スペクトル (等高線図)。

アルキル化において、付加基の高さによって化学修飾率を制御できることを見出している。酸化SWNTsの化学修飾率が発光効率に大きく影響することに着目し、置換基効果を利用した(6,5)SWNTsの化学修飾率および発光特性の制御を試みた<sup>15)</sup>。種々のブチリチウムとプロモタンを作用させてアルキル化SWNTsを合成し、その化学修飾率と光学特性の評価を行った(図5)。<sup>t</sup>Bu-SWNTs-Li<sup>+</sup>に対して<sup>t</sup>BuBrを反応させた<sup>t</sup>Bu-SWNTs-<sup>t</sup>Buでは、特性吸収の減少の程度が低く、付加基の立体障害によって化学修飾率を抑制できたことが示された。一方、<sup>n</sup>BuBrや<sup>i</sup>BuBr、<sup>n</sup>BuBrを反応試薬として用いた場合には、特性吸収が大きく減少した。これは直径が小さく歪みエネルギーが大きな(6,5)SWNTsの高い化学反応性を、付加基の立体障害では十分に抑制できなかったためと考えられる。<sup>t</sup>Bu-SWNTs-<sup>t</sup>Buの発光分析を行ったところ、1200 nmを超える新しい発光(E<sub>11</sub><sup>+</sup>)が生じた。しかし、その発光強度が小さいこと、他のブチル化SWNTsから発光が認められないことから、これらのSWNTs付加体の化学修飾率が高すぎたことが示唆される。そこで、窒素気流下で熱処理することで付加基の脱

離を試みたところ、図5bに示すように、熱処理温度に対応して特性吸収とE<sub>11</sub>発光およびE<sub>11</sub><sup>+</sup>発光強度の変化が観測された(図5b)<sup>16)</sup>。すなわち、アルキル化反応および熱処理により、適切な化学修飾率とすることで、SWNTsの発光特性を著しく増大できることが明らかとなった。図5cに示す発光の等高線図からは、E<sub>22</sub>励起よりもE<sub>11</sub>励起をしたほうがE<sub>11</sub><sup>+</sup>発光の強度が強いことがわかった。吸収スペクトルと励起スペクトルを重ねて比較したところ、両者の波形により相関関係が認められた。このことはE<sub>11</sub>励起した場合の高い発光効率はE<sub>11</sub>の高い励起効率に基づくことを示している(図5d)。

化学修飾によって生じた近赤外発光波長に着目すると、先に示した酸素化やWangらによるジアゾニウム塩を用いたアリール化の場合には1120 nm付近にE<sub>11</sub><sup>+</sup>発光が生じる<sup>5)</sup>。これに対して二段階還元的アルキル化により合成したアルキル化SWNTsの場合には1200 nmを超える領域にE<sub>11</sub><sup>+</sup>発光が生じ、ストークスシフト量に大きな差異が認められた。アリール化反応ではフェニルラジカルの生成・付加による反応機構が提唱されている。一方、二段階還元的アル

キル化反応の場合には、 $R^1$ -SWNTs- $Li^+$ と $R^2Br$ の電子移動によって生じるラジカルカップリング( $R^1$ -SWNTs $\cdot$ と $R^2\cdot$ )により反応が進行すると考えられる。そこで $R^1$ -SWNTs $\cdot$ のスピン密度について理論計算を行うと、 $R^1$ 基の付加した炭素原子の近傍に局在化することが示された。このことから、速度論的に有利な $R^1$ 基の付加位置の近傍に $R^2$ 基が付加すると推測される。二段階還元的アルキル化反応において、付加基の高さが増大すると化学修飾率が低下する結果が得られているが、このことも $R^1$ 基と $R^2$ 基が互いにSWNTs上の近接位置に付加することを支持している。

$C_{60}$ 誘導体の場合、付加基の付加様式が1,2-付加、1,4-付加、1,6-付加と異なる場合に、特徴的な吸収スペクトルや酸化還元電位を示すことが報告されている<sup>17),18)</sup>。これらのことから、SWNTs上に導入されたアルキル基の位置関係が、化学反応により生じる発光のストークスシフト量に

大きく影響すると推測した。このことを検証するために、環化付加に適したジブromoアルカンとその比較対象としてブromoアルカンにSWNTs還元体に対して作用させる実験を実施した。図6に示すように、1,2-ビス(ブromoメチル)ベンゼンに作用させて得られた付加体(SWNTs-xylyl)からは選択的に $E_{11}$ 発光が生じ、ベンジルブromoドに作用させた付加体(SWNTs-Bn)からは $E_{11}$ 発光とともに $E_{22}$ 発光が観測された<sup>19)</sup>。ジブromoアルカンに作用させると環化付加反応が進行し、SWNTs上の近接する2つの炭素原子に付加基が導入したと考えられる。一方ブromoアルカンに作用させた場合、反応の初期段階においてはSWNTs還元体の負電荷がSWNTs上に非局在化していることから、アルキル基は互いに近接して付加する駆動力をもっておらず、そのため、反応の初期において付加基同士が互いに離れた位置で付加して $E_{11}$ 発光を与えたものと思われる。 $E_{11}$ 発

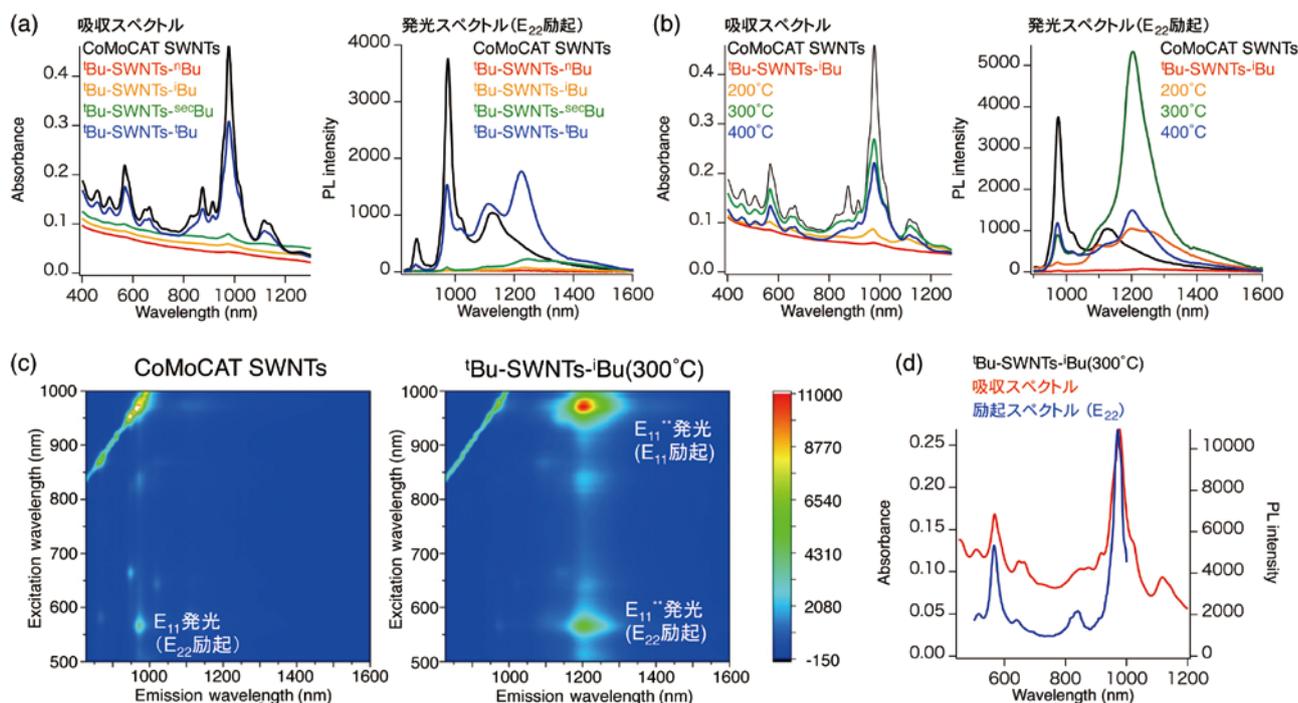


図5 (a) SWNTs(CoMoCAT SWNTs)と $\text{'Bu-SWNTs-'Bu}$ 、(b) 熱処理した $\text{'Bu-SWNTs-'Bu}$ の吸収スペクトルと発光スペクトル( $E_{22}$ 励起)。(c) SWNTsと $\text{'Bu-(6,5)SWNTs-'Bu}$ の発光スペクトル(等高線図)。(d)  $\text{'Bu-(6,5)SWNTs-'Bu}$ の吸収スペクトルと励起スペクトル。

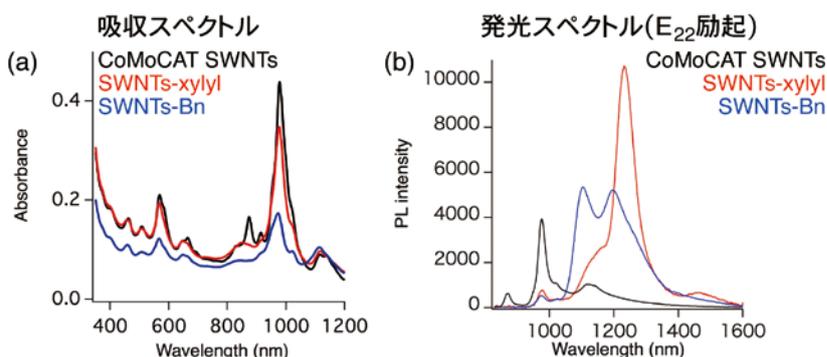


図6 SWNTs(CoMoCAT SWNTs)、SWNTs-xylyl、SWNTs-Bnの (a) 吸収スペクトルと(b)発光スペクトル( $E_{22}$ 励起)。

光も検出されたのは、反応が進行するにつれてSWNTs上に導入された付加基近傍に負電荷が局在化していき、反応の経過とともに付加基の近傍で付加反応が進行しやすくなったためと推測される。これらの実験結果から、導入された付加基の位置関係を制御することで、近赤外発光のストークスシフト量を制御できることが支持された。Wangらは、SWNTsへのアリール化を検討し、SWNTs上に導入したベンゼン環上の電子求引基あるいは電子供与基の効果によって、(6,5)SWNTsの場合では、 $E_{11}^*$ 発光波長を1110 nm~1148 nmの範囲で制御できることを報告している<sup>5)</sup>。Wangらが付加基の電子的効果で発光波長制御したのに対し、単純なアルキル基によるSWNTsの骨格の制御によって大きく発光特性が制御できることは大変興味深い結果である。岡崎らは、SWNTsにフラーレンを挿入することで発光特性を制御できることを報告しており、SWNTs骨格を歪ませることで電子特性を制御できることを提案している<sup>20)</sup>。

## 5 まとめ

以上本稿では、SWNTs付加体の化学修飾率の評価と化学修飾による近赤外発光の制御について概説した。従来SWNTsの $\pi$ 電子由来の特性を損失すると考えられてきた化学修飾により、SWNTsの近赤外発光特性を効果的に制御できることは大変興味深い。今後、化学修飾によるSWNTsのより精密な近赤外発光特性の制御方法が進展し、また、例えば分子認識などの機能を化学修飾によって付与することによって、より実用性の高い近赤外発光材料が創製できると期待される。

ここに記載した研究成果は、科学研究費補助金による支援を受けたものであり、この場をお借りして共同研究者の皆様と研究室のメンバーに深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(48), 14893-14900 (2003).
- 2) Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, H. Dai, *Nano Res* **2**(2), 85-120 (2002).
- 3) S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham, R. B. Weisman, *Science* **330**(6011), 1656-1659 (2010).
- 4) Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, K. Matsuda, *Nat Photonics* **7**, 715-719 (2013).
- 5) Y. Piao, B. M. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz, Y. Wang, *Nat Chem* **5**(10), 840-845 (2013).
- 6) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **298**(5602), 2361-2366 (2002).
- 7) J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *J. Am. Chem. Soc.* **129**(26), 8058-8059 (2007).
- 8) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **106**(3), 1105-1136 (2006).
- 9) N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.* **110**(9), 5366-5397 (2010).
- 10) Y. Maeda, J. Higo, Y. Amagai, J. Matsui, K. Ohkubo, Y. Yoshigoe, M. Hashimoto, K. Eguchi, M. Yamada, T. Hasegawa, Y. Sako, J. Zhou, J. Lu, T. Miyashita, S. Fukuzumi, T. Murakami, K. Tohji, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **135**(16), 6356-6362 (2013).
- 11) Y. Maeda, T. Kato, T. Hasegawa, K. Kako, T. Akasaka, J. Lu, S. Nagase, *Org. Lett.* **12**(5), 996-999 (2010).
- 12) Y. Maeda, K. Saito, N. Akamatsu, Y. Chiba, S. Ohno, Y. Okui, M. Yamada, T. Hasegawa, M. Kako, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **134**(43), 18101-18108 (2012).
- 13) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science* **275**(5297), 187-191 (1997).
- 14) Y. Maeda, E. Sone, A. Nishino, Y. Amagai, W. -W. Wang, M. Yamada, M. Suzuki, J. Matsui, M. Mitsuishi, T. Okazaki, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **22**(43), 15373-15379 (2016).
- 15) Y. Maeda, Y. Takehana, M. Yamada, M. Suzuki, T. Murakami, *Chem. Commun.* **51**(70), 13462-13465 (2015).
- 16) Y. Maeda, Y. Takehana, J. -S. Dang, M. Suzuki, M. Yamada, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **23**(8), 1789-1794 (2017).
- 17) K. M. Kadish, X. Gao, E. V. Caemelbecke, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Phys Chem A* **104**(17), 3878-3883 (2000).
- 18) T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maeda, M. Ara, T. Wakahara, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kako, Y. Nakadaira, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Org. Chem.* **64**(2), 566-569 (1999).
- 19) Y. Maeda, S. Minami, Y. Takehana, J. -S. Dang, S. Aota, K. Matsuda, Y. Miyauchi, M. Yamada, M. Suzuki, R. -S. Zhao, X. Zhao, S. Nagase, *Nanoscale* **8**(38), 16916-16921 (2016).
- 20) S. Okubo, T. Okazaki, K. Hirase-Takai, K. Suenaga, S. Okada, S. Bandow, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **132**(43), 15252-15258 (2010).