

デンドロンを用いた単層カーボンナノチューブの化学修飾による近赤外発光制御とその末端官能基の変換

(¹学芸大院連合教育, ²学芸大教) ○紺野優以¹・山田道夫²・前田優^{1,2}

Control of near-infrared photoluminescence of single-walled carbon nanotube by chemical functionalization with dendron and its end group conversion (¹The United Graduate School of Education, Tokyo Gakugei University, ²Dep. of Chemistry, Tokyo Gakugei University)

○Yui Konno, Michio Yamada, Yutaka Maeda

The chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is attracting attention as an effective method for controlling their optical properties and introducing functional molecules. Since the π -electron system decreases as the addition reaction of SWNTs proceeds, it is important to control their functionalization degree. Recently, it had been reported that new near-infrared photoluminescence (PL) appears in high quantum yields at low functionalization degree. Focusing on the bulkiness of dendrons depending on their generations, we had previously reported that both functionalization degree and PL properties of SWNTs can be tuned dependent on the generation of dendrons used as functionalization reagents.

In this presentation, we conducted functionalization of SWNTs using dendrons and their functional group transformation including deprotection of Boc groups followed by amidation reaction. The deprotection and amidation reactions were monitored by the Kaiser test. Interestingly, the Raman spectra of the SWNTs adduct after the deprotection indicated that the functionalization degree of SWNTs decreased accompanied by the deprotection.

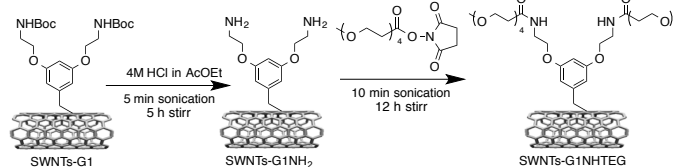
In addition to the characterization of the PL properties of the adducts before and after the end group conversion, we investigated the effect of ultrasonic irradiation of SWNTs in organic solvents, which is contained in the procedure of the deprotection process.

Keywords: Carbon nanotube; Photoluminescence; Functional group transformation; Ultrasonic

単層カーボンナノチューブ (SWNTs) の化学修飾は、発光特性制御¹や機能性分子の導入²の方法として着目されている。付加反応に伴い π 電子系を消失することから¹、SWNTs の機能化において化学修飾率制御は重要である。適切な化学修飾では、量子収率の高い近赤外発光の発現も観察されている。

樹状化合物として知られるデンドロンは、基点に対して世代を増やすことによって高さや末端基数を増加することができる。これまでに化学修飾に用いるデンドロンの世代を変えることで、SWNTs の化学修飾率と発光特性を制御できることを報告している³。

本発表では、デンドロンを用いた SWNTs の化学修飾による発光特性の制御と、SWNTs 付加体に導入したデンドロンの末端官能基の分子変換を検討した (反応式)。モデル分子を導入した SWNTs 付加体の Kaiser test では、脱保護反応と引き続き行ったアミド化反応の進行を支持する結果が得られた。一方、Raman スペクトルでは脱保護反応に伴う SWNTs の化学修飾率の低下が示唆された。これらの分子変換が SWNTs の近赤外発光に与える影響と、分子変換の反応方法に含まれる SWNTs 付加体への有機溶媒中での超音波照射が与える影響についても、発光スペクトルやラマンスペクトルによって評価した。



反応式. SWNTs 付加体の分子変換反応

- 1) Piao, Y. *et al.* Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp^3 defects. *Nat. Chem.* **5**, 840–845 (2013).
- 2) Campidelli, S. *et al.* Dendrimer-functionalized single-wall carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12544–12552 (2006).
- 3) Maeda, Y. *et al.* Control of near infrared photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes by functionalization with dendrons. *Nanoscale* **10**, 23012–23017 (2018).