

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2010年9月16日(16.09.2010)



(10) 国際公開番号  
WO 2010/104155 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054137
- (22) 国際出願日: 2010年3月11日(11.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-060193 2009年3月12日(12.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 優 (MAEDA Yutaka) [JP/JP]; 〒1870035 東京都小平市小川西町2-20-2-203 Tokyo (JP). 赤坂 健(AKASAKA Takeshi) [JP/JP]; 〒3050031 茨城県つくば市吾妻1-15-4-403 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫(NISHIZAWA Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ORGANICALLY MODIFIED CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称: 有機修飾カーボンナノチューブの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for producing an organically modified carbon nanotube, which can organically modify a carbon nanotube with high efficiency, particularly can introduce different organic groups into a carbon nanotube with high efficiency through a series of chemical reactions. The process comprises: reacting a carbon nanotube with at least one reagent selected from an organic silicon-metal compound and an organic metal compound to produce a reduced form of an organically modified carbon nanotube; and reacting the reduced form of the organically modified carbon nanotube with at least one reagent selected from an organic silicon-halogen compound and an organic halogen compound to produce the organically modified carbon nanotube.

(57) 要約: 高効率でカーボンナノチューブを有機修飾することができ、特に、異なる有機基を一連の化学反応により高効率でカーボンナノチューブに導入することができる有機修飾カーボンナノチューブの製造方法を提供する。カーボンナノチューブと、有機ケイ素金属化合物および有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ケイ素ハロゲン化合物および有機ハロゲン化合物およびから選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得る。



WO 2010/104155 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：有機修飾カーボンナノチューブの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機修飾カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] カーボンナノチューブが発見された当初、その側面はグラフェンシートと同様に化学反応性が低いと予想されていた。しかし現在では、フラーレンと同様に、種々の反応試薬による様々な反応が報告されている。

[0003] カーボンナノチューブを化学修飾することにより、分散性が向上することや、電気抵抗が増大することも報告されており、側面の化学修飾は、カーボンナノチューブの分散性や電子特性を大きく変化させる。

[0004] 具体的には、例えば、側面への付加が共役系へ与える影響を最小限に押さえる目的で、多官能基を導入した dendrimer をカーボンナノチューブの側面に導入する試みがなされている。また、有機ケイ素基を側面に導入するとカーボンナノチューブの電界放出特性が向上することや n 型の電界効果型トランジスタ特性が発現することも知られている（非特許文献 2、3）。このようにカーボンナノチューブの化学修飾による分子変換は、カーボンナノチューブの特性を制御する上で重要である。

[0005] このようなカーボンナノチューブの化学修飾（有機修飾）において、カーボンナノチューブの側面にアルキル基を導入する方法として、単層カーボンナノチューブをアルキルリチウムやアルキルグリニャール試薬と反応させる方法（非特許文献 1）、無水液体アンモニア中でアルカリ金属との還元的混合物を形成した後、有機ハロゲン化物を加えて反応させる方法（特許文献 1）が知られている。

非特許文献 1：J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 6683

非特許文献 2：Chem. Mater., Vol. 18, No. 18, 2006, 4205-4208

非特許文献3 : Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 1206-1208

特許文献1 : 特表2007-530400号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、非特許文献1の方法では、反応を停止する際に酸素やアルコールにより酸化またはプロトン化させる方法が取られているが、化学修飾率は必ずしも高くはなく、アルキル基等の有機基の導入量には一定の限界があった。
- [0007] また、特許文献1の方法では、極低温での反応を要し、また異なる有機基を一度に導入することができないという問題点があった。
- [0008] 一方、カーボンナノチューブ側面に過剰に置換基を導入した場合には、カーボンナノチューブの $\pi$ 共役系が損傷しその電子特性が失われるため、置換基の導入量の制御は特に重要である。
- [0009] 本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、高効率でカーボンナノチューブを有機修飾することができ、特に、異なる有機基を一連の化学反応により高効率でカーボンナノチューブに導入することができる有機修飾カーボンナノチューブの製造方法、そして有機基導入による分子変換の効率を制御することができる有機修飾カーボンナノチューブの製造方法を提供することを課題としている。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法は、上記の課題を解決するものとして、以下のことを特徴としている。
- [0011] 第1 : カーボンナノチューブと、有機ケイ素金属化合物および有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ケイ素ハロゲン化合物および有機ハロゲン化合物およびから選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得るこ

とを特徴とする有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

- [0012] 第2：カーボンナノチューブと、有機金属化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ケイ素ハロゲン化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得ることを特徴とする上記第1の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [0013] 第3：有機ケイ素ハロゲン化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したものから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第2の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [0014] 第4：有機ケイ素ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第3の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [0015] 第5：有機金属化合物は、有機リチウム化合物であることを特徴とする上記第2から第4のいずれかの有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [0016] 第6：有機金属化合物は、グリニャール試薬であることを特徴とする上記第2から第4のいずれかの有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [0017] 第7：有機金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したものから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第2から第6のいずれかの有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [0018] 第8：有機金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第7の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [0019] 第9：カーボンナノチューブと、有機ケイ素金属化合物とを反応させて有

機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ハロゲン化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得ることを特徴とする上記第1の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

[0020] 第10：有機ケイ素金属化合物は、有機シリルリチウム化合物であることを特徴とする上記第9の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

[0021] 第11：有機ケイ素金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したものから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第9または第10の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

[0022] 第12：有機ケイ素金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第11の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

[0023] 第13：有機ハロゲン化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したものから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第9から第12のいずれかの有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

[0024] 第14：有機ケイ素ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする上記第13の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

### 発明の効果

[0025] 本発明によれば、高効率でカーボンナノチューブを有機修飾することができ、特に、異なる有機基を一連の化学反応により高効率でカーボンナノチューブに導入することができる。

[0026] また、有機ケイ素金属化合物および有機金属化合物から選ばれる少なくと

も1種の試薬と、有機ケイ素ハロゲン化合物および有機ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬の量、種類、および組み合わせによって、有機基導入による分子変換の効率を制御することができる。特に、用いる試薬の組み合わせ（試薬の立体構造）によって置換基の付加量を制御することが可能である。

[0027] そしてカーボンナノチューブに上記のような置換基を付加することは、新たな機能を発現することに有効である。例えば、有機ケイ素基を適当量導入することにより、電界放出特性の向上や電界効果型トランジスタ特性の制御が可能である。

### 図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例1において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル（上段）およびラマンスペクトル（中段：励起波長514.5nm、下段：励起波長633nm）である。

[図2]比較例1において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル（上段）およびラマンスペクトル（中段：励起波長514.5nm、下段：励起波長633nm）である。

[図3]実施例2において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブ（SWNTs）の熱分析（TGA）の結果を示す。

[図4]実施例3において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルである。

[図5]実施例3において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル（励起波長514.5nm）である。

[図6]実施例4において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルである。

[図7]実施例4において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル（励起波長514.5nm）である。

[図8]実施例5において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルである。

[図9]実施例5において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル（励起波長514.5nm）である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0029] 以下、本発明について詳細に説明する。
- [0030] 本発明では、カーボンナノチューブと、有機ケイ素金属化合物および有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得る第1の工程と、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ケイ素ハロゲン化合物および有機ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得る第2の工程により有機修飾カーボンナノチューブを製造する。
- [0031] 本発明において原料として用いられるカーボンナノチューブとしては、特に限定されるものではなく、例えば、単層カーボンナノチューブ、あるいは二層カーボンナノチューブ等の多層カーボンナノチューブを用いることができる。カーボンナノチューブの製法も特に限定されるものではなく、例えば、HiPco法、アーク法、レーザーアブレーション法、CVD法等によるものを用いることができる。
- [0032] 本発明における好ましい態様では、カーボンナノチューブと、有機金属化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ケイ素ハロゲン化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得る。以下、この態様について説明する。
- [0033] 第1の工程において、有機金属化合物としては、有機基が炭素-金属結合により金属と結合した化合物を用いることができる。有機基としては、例えば、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したもの等が挙げられる。
- [0034] 飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブ

チル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の $C_1$ - $C_{18}$ アルキル基等が挙げられる。

[0035] 不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、アリル基等の $C_2$ - $C_{18}$ アルケニル基、エチニル基等の $C_2$ - $C_{18}$ アルキニル基等が挙げられる。

[0036] 脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基等の $C_3$ - $C_{18}$ シクロアルキル基、シクロヘキセニル基等の $C_3$ - $C_{18}$ シクロアルケニル基等が挙げられる。

[0037] 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の $C_6$ - $C_{18}$ アリール基、ベンジル基、フェネチル基等の $C_6$ - $C_{18}$ アリールアルキル基等が挙げられる。

[0038] 芳香族複素環基としては、例えば、ピロリル基、フラニル基、チエニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基等の $C_4$ - $C_{18}$ の単環または多環の複素環基等が挙げられる。

[0039] ヘテロ原子含有基としては、例えば、エーテル結合含有基、チオエーテル結合含有基、カルボニル基含有基、エステル結合含有基、アミド結合含有基等の $C_2$ - $C_{18}$ のヘテロ原子含有基等が挙げられる。

[0040] 上記の有機基に導入される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、 $C_1$ - $C_6$ アルキル基、 $C_2$ - $C_6$ アルケニル基、 $C_1$ - $C_6$ アルコキシ基、 $C_2$ - $C_6$ アルコキシカルボニル基、 $C_6$ - $C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2$ - $C_8$ ジアルキルアミノ基、 $C_2$ - $C_8$ アシル基等が挙げられる。

[0041] 有機金属化合物は、例えば、有機ハロゲン化合物をリチウム、マグネシウム等の金属と反応させることで、反応に用いる各種の試薬を合成することができる。有機金属化合物として、例えば、有機リチウム化合物、グリニャール試薬等を用いることができる。

[0042] 有機リチウム化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチ



ウム、*n*-ブチルリチウム、*iso*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキルリチウム、フェニルリチウム等のC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>アリーールリチウム等が挙げられる。

- [0043] グリニャール試薬としては、一般式R-MgX（Rは有機基を示し、Xはハロゲン原子を示す。）で表されるものを用いることができる。例えば、臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化*n*-プロピルマグネシウム、臭化*iso*-プロピルマグネシウム、臭化*n*-ブチルマグネシウム、臭化*iso*-ブチルマグネシウム、臭化*sec*-ブチルマグネシウム、臭化*tert*-ブチルマグネシウム等のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>臭化アルキルマグネシウム、ヨウ化メチルマグネシウム、ヨウ化エチルマグネシウム、ヨウ化*n*-プロピルマグネシウム、ヨウ化*iso*-プロピルマグネシウム、ヨウ化*n*-ブチルマグネシウム、ヨウ化*sec*-ブチルマグネシウム、ヨウ化*tert*-ブチルマグネシウム等のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ヨウ化アルキルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム等のC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>臭化アリーールマグネシウム、ヨウ化フェニルマグネシウム等のC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>ヨウ化アリーールマグネシウム等が挙げられる。
- [0044] 第1の工程における反応は、例えば、不活性ガス等の雰囲気にて、有機溶媒中にカーボンナノチューブを分散させた後、有機金属化合物を滴下し、必要に応じて攪拌、超音波処理等を行うことができる。反応温度は、特に限定されるものではないが、例えば-78°C~室温で行うことができる。
- [0045] 有機金属化合物の試薬の使用量は、特に限定されるものではなく、カーボンナノチューブに対して過剰量であってもよいが、カーボンナノチューブの量に対して当該試薬の量を少なくすることで、化学修飾量を調整することができる。
- [0046] 第1の工程における反応の有機溶媒としては、例えば、ベンゼン等の芳香族炭化水素、あるいはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、シクロヘキサン等を単一、あるいは混合して用いることができる。
- [0047] 第2の工程において、有機ケイ素ハロゲン化合物としては、ケイ素-ハロゲン結合を有する1級、2級、または3級の有機基含有ケイ素化合物を用いることができる。有機基としては、例えば、前述の有機金属化合物において例

示したものが挙げられる。ケイ素に結合するハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

- [0048] 第2の工程における反応は、例えば、前述の第1の工程における反応終了後の反応容器に有機ケイ素ハロゲン化合物を加え、攪拌することにより行うことができる。反応温度は、特に限定されるものではないが、例えば-78°C~室温で行うことができる。
- [0049] 有機ケイ素ハロゲン化合物の使用量は、特に限定されるものではなく、カーボンナノチューブに対して過剰量であってもよいが、カーボンナノチューブの量に対して当該試薬の量を少なくすることで、化学修飾量を調整することができる。
- [0050] 反応終了後、イオン交換水や酸等により洗浄を行うことで、有機修飾カーボンナノチューブを得ることができる。
- [0051] 本発明における好ましい別の態様では、カーボンナノチューブと、有機ケイ素金属化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ハロゲン化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得る。以下、この態様について説明する。
- [0052] 第1の工程において、有機ケイ素金属化合物としては、ケイ素-金属結合を有する1級、2級、または3級の有機基含有ケイ素化合物を用いることができる。有機基としては、例えば、前述の有機金属化合物において例示したものが挙げられる。ケイ素に結合する金属種としては、例えば、Li、Na等のアルカリ金属等が挙げられる。中でも、1級、2級、または3級の有機シリルリチウム化合物が好ましい。
- [0053] 第1の工程における反応は、例えば、不活性ガス等の雰囲気にて、有機溶媒中にカーボンナノチューブを分散させた後、有機ケイ素金属化合物を滴下し、必要に応じて攪拌、超音波処理等をして行うことができる。反応温度は、特に限定されるものではないが、例えば-78°C~室温で行うことができる。
- [0054] 有機ケイ素金属化合物の試薬の使用量は、特に限定されるものではなく、

カーボンナノチューブに対して過剰量であってもよいが、カーボンナノチューブの量に対して当該試薬の量を少なくすることで、化学修飾量を調整することができる。

[0055] 第1の工程における反応の有機溶媒としては、例えば、ベンゼン等の芳香族炭化水素、あるいはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、シクロヘキサン等を単一、あるいは混合して用いることができる。

[0056] 第2の工程において、有機ハロゲン化合物としては、有機基が炭素-ハロゲン結合により塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子と結合した化合物を用いることができる。有機基としては、例えば、前述の有機金属化合物において例示したものが挙げられる。

[0057] 第2の工程における反応は、例えば、前述の第1の工程における反応終了後の反応容器に有機ハロゲン化合物を加え、攪拌することにより行うことができる。反応温度は、特に限定されるものではないが、例えば-78°C~室温で行うことができる。

[0058] 有機ハロゲン化合物の使用量は、特に限定されるものではなく、カーボンナノチューブに対して過剰量であってもよいが、カーボンナノチューブの量に対して当該試薬の量を少なくすることで、化学修飾量を調整することができる。

[0059] 反応終了後、イオン交換水や酸等により洗浄を行うことで、有機修飾カーボンナノチューブを得ることができる。

[0060] なお、本発明では、上記に説明した各態様の他、例えば、カーボンナノチューブと、有機金属化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ハロゲン化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得ることもできる。

## 実施例

[0061] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

<実施例1>

単層カーボンナノチューブ（HiPco法）10mgを反応容器の3つ口フラスコに加え、Ar雰囲気にした。次いで乾燥ベンゼン100mlを加え、30分超音波処理を行った。

[0062] 次いでtert-ブチルリチウムを合計6.3mmol滴下し、その後30分攪拌、30分超音波処理を行い、さらにスターラーで1時間攪拌を行った。

[0063] 次いで、反応容器に臭化n-ブチルを合計13mmol滴下し、スターラーで1時間攪拌を行った。その後、シクロヘキサン50mlを加え、イオン交換水で2回、1M塩酸で1回、イオン交換水で1回洗浄した。

<比較例 1 >

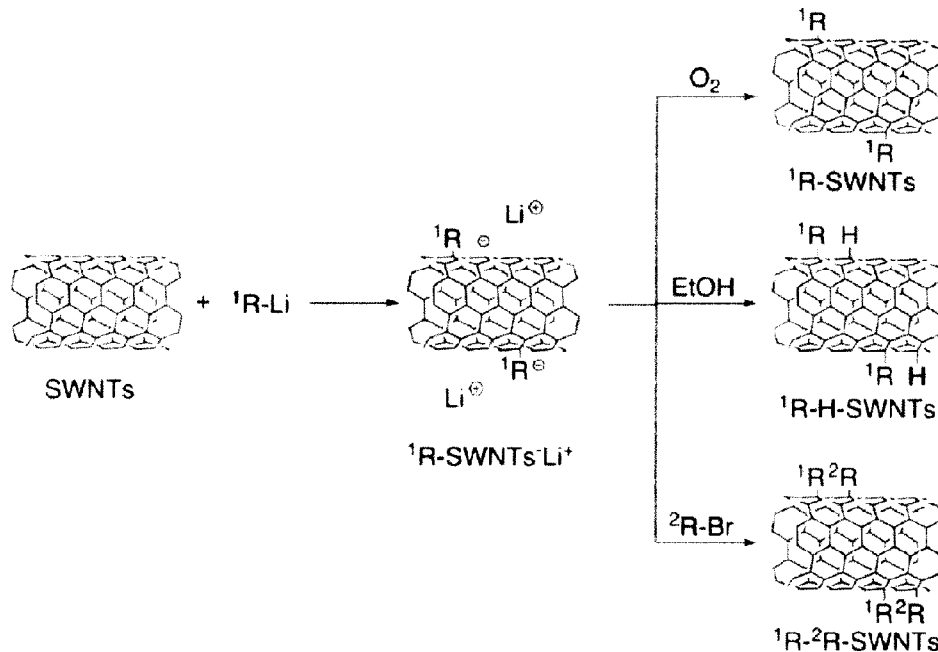
単層カーボンナノチューブ（HiPco法）10mgを反応容器の3つ口フラスコに加え、Ar雰囲気にした。次いで乾燥ベンゼン100mlを加え、30分超音波処理を行った。

[0064] 次いでtert-ブチルリチウムを合計6.3 mmol滴下し、その後30分攪拌、30分超音波処理を行い、さらにスターラーで1時間攪拌を行った。その後、反応容器にエタノールを加えた。さらにシクロヘキサン50 mlを加え、イオン交換水で2回、1 M 塩酸で1回、イオン交換水で1回洗浄した。

[0065] 上記実施例 1 および、比較例 1 等の従来技術の反応スキームを下記に示す。

[0066]

[化1]



[0067] 上記反応スキームの右側上段と中段の従来技術では、単層カーボンナノチューブと有機リチウム化合物 $R^1-Li$ とを反応させた後、酸素またはエタノールで処理しているのに対し、実施例1では、単層カーボンナノチューブと有機リチウム化合物 $R^1-Li$ とを反応させた後、得られた有機修飾単層カーボンナノチューブ還元体と有機ハロゲン化合物 $R^2-X$ とを反応させることで有機修飾単層カーボンナノチューブを得ている。この反応スキームの相違による反応効率（化学修飾率）の相違を、吸収スペクトルの特性吸収の減少およびラマンスペクトルのRBMの減少とD-bandの増加の割合から評価した。実施例1で得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルおよびラマンスペクトルを図1に、比較例1で得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルおよびラマンスペクトルを図2に示す。

[化学修飾率の評価]

単層カーボンナノチューブにジクロロカルベンを付加した反応において、側面への化学修飾率が上がると特性吸収が減少し、RBMが減少し、D-bandが増加することが報告されている（J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14893.）。

[0068] 実施例1および比較例1の吸収スペクトル（図1および図2の上段、実線

は反応前の単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル、破線は反応後の有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルを示す。)を比較すると実施例1の特性吸収において減少が見られ、反応効率の向上が確認された。

[0069] ラマンスペクトルは、RBMから各反応条件における反応の選択性が評価でき、D-band/G-band比から相対的な付加反応率が評価できるが、図1、図2より(図1および図2の中段は励起波長514.5nm、下段は励起波長633nm。実線は反応前の単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル、破線は反応後の有機修飾単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。)、実施例1ではRBMが減少し(図1左側グラフ)、D-band/G-band比の増大が見られた(図2右側グラフ)。このように、実施例1での反応効率の増大が確認された。

#### <実施例2>

有機リチウム化合物 $R^1-Li$ および有機ハロゲン化合物 $R^2-X$ を表1のとおりにな種のものに変更し、実施例1と同様に有機修飾単層カーボンナノチューブの合成を行った。

[0070] 各反応において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの励起波長514.5nmおよび633nmにおけるラマンスペクトルのD-band/G-band比の測定結果を合わせて表1に示した。

[0071]

[表1]

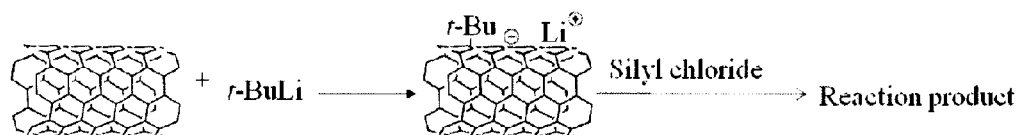
R <sup>1</sup> -Li	R <sup>2</sup> -X	Raman,514.5nm D/G ratio	Raman,633nm D/G ratio
tBuLi	AP HiPco7	0.144	0.060
	tBuBr	0.219	0.071
	iPrBr	0.404	0.429
	nBuBr	0.825	0.798
	BenzylBr	0.191	0.147
	1-Bromo-2-methylpropane	0.456	0.381
	1-Bromo-2,2-dimethylpropane	0.162	0.067
	EtOH	0.158	0.051
nBuLi	tBuBr	0.522	0.640
	iPrBr	0.441	0.532
	nBuBr	0.487	0.414
	BenzylBr	0.437	0.383
	1-Bromo-2-methylpropane	0.487	0.429
	1-Bromo-2,2-dimethylpropane	0.233	0.155
	EtOH	0.197	0.075

[0072] 表1より、反応試薬の選択により反応効率は変化した、全体として反応効率の向上が見られた。また、用いる試薬の組み合わせ（試薬の立体構造）によって置換基の付加量を制御できることが明らかになった。実施例2において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの熱分析（TGA）の結果を未修飾SWNTsの結果とともに図3に示す（t-Bu-t-Bu-SWNTs, t-Bu-i-Pr-SWNTs, t-Bu-n-Bu-SWNTs）。

### <実施例3>

有機ハロゲン化合物に代えて有機ケイ素ハロゲン化合物を用いて、下記の反応スキームに従って実施例1と同様の条件にて有機修飾単層カーボンナノチューブの合成を行った。

[0073] [化2]



[0074] 有機金属化合物としてt-BuLiを用い、有機ケイ素ハロゲン化合物として表2に示すものを用いた。実施例3で得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルを図4に、ラマンスペクトル（励起波長514.5nm）を図5に示す。また各反応において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収値（Abs：pristine SWNTsに対する相対値）、励起波長514.5nmおよび633nmにおけるラマンスペクトルのD-band/G-band比の測定結果を表2に示す。

[0075] [表2]

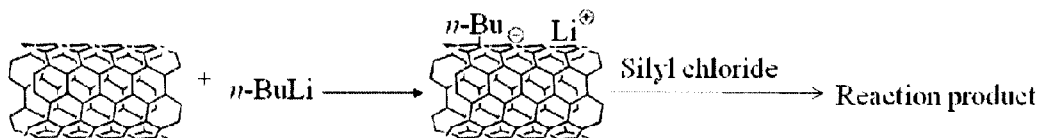
	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>2</sub> HSiCl	Et <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>2</sub> PhSiCl	Ph <sub>2</sub> MeSiCl	t-BuPh <sub>2</sub> SiCl
Abs	1.8	1.3	9.9	4.1	2.2	0.7
[D/G] <sub>5145</sub>	1.3	1.2	2.5	1.4	0.9	0.9
[D/G] <sub>633</sub>	3.2	2.6	8.2	4.1	2.0	1.4

[0076] このように、有機ケイ素ハロゲン化合物を用いた場合には、特性吸収において減少が見られるとともにD-band/G-band比が増大し、反応効率の著しい向上が確認された。

#### <実施例4>

有機金属化合物のt-BuLiをn-BuLiに代えて、下記の反応スキームに従って実施例3と同様の条件にて有機修飾単層カーボンナノチューブの合成を行った。有機ケイ素ハロゲン化合物として表3に示すものを用いた。

[0077] [化3]



[0078] 実施例4で得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルを図6に、ラマンスペクトル（励起波長514.5nm）を図7に示す。また各反応において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収値（Abs：pristine SWNTsに対する相対値）、励起波長514.5nmおよび633nmにおけるラマンスペクトルのD-band/G-band比の測定結果を表3に示す。

[0079]



[表3]

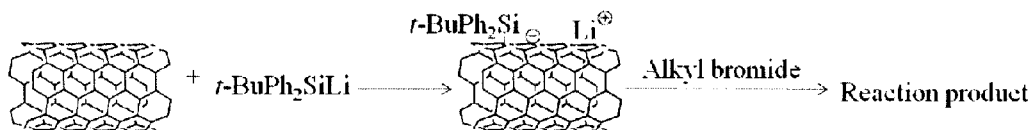
	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>2</sub> HSiCl	Et <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>2</sub> PhSiCl	Ph <sub>2</sub> MeSiCl	<i>t</i> -BuPh <sub>2</sub> SiCl
Abs	21.8	2.4	20.1	16.2	5.9	4.2
[D/G] <sub>514.5</sub>	4.1	1.7	4.1	3.8	2.0	1.9
[D/G] <sub>633</sub>	18.5	4.6	16.0	15.6	5.5	4.2

[0080] このように、有機ケイ素ハロゲン化合物を用いた場合には、特性吸収において減少が見られるとともにD-band/G-band比が増大し、反応効率の著しい向上が確認された。

#### <実施例 5>

有機リチウム化合物に代えて有機ケイ素リチウム化合物を用いて、下記の反応スキームに従って実施例 1 と同様の条件にて有機修飾単層カーボンナノチューブの合成を行った。

[0081] [化4]



[0082] 有機ケイ素金属化合物として*t*-BuPh<sub>2</sub>SiLiを用い、有機ハロゲン化合物として表 4 に示すものを用いた。実施例 5 で得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルを図 8 に、ラマンスペクトル（励起波長514.5nm）を図 9 に示す。また各反応において得られた有機修飾単層カーボンナノチューブの吸収値（Abs : pristine SWNTsに対する相対値）、励起波長514.5nmおよび633nmにおけるラマンスペクトルのD-band/G-band比の測定結果を表 4 に示す。

[0083] [表4]

	<i>n</i> -BuBr	<i>i</i> -PrBr	<i>t</i> -BuBr
Abs.	11.5	0.6	1.2
[D/G] <sub>514.5</sub>	3.4	1.0	1.0
[D/G] <sub>633</sub>	16.4	1.0	2.0

[0084] このように、有機ケイ素金属化合物を用いた場合には、特性吸収において減少が見られるとともにD-band/G-band比が増大し、反応効率の著しい向上が確認された。

## 請求の範囲

- [請求項1]       カーボンナノチューブと、有機ケイ素金属化合物および有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ケイ素ハロゲン化合物および有機ハロゲン化合物およびから選ばれる少なくとも1種の試薬とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得ることを特徴とする有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項2]       カーボンナノチューブと、有機金属化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ケイ素ハロゲン化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得ることを特徴とする請求項1に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項3]       有機ケイ素ハロゲン化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したのから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項2に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項4]       有機ケイ素ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項3に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項5]       有機金属化合物は、有機リチウム化合物であることを特徴とする請求項2から4のいずれかに記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項6]       有機金属化合物は、グリニャール試薬であることを特徴とする請求項2から4のいずれかに記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

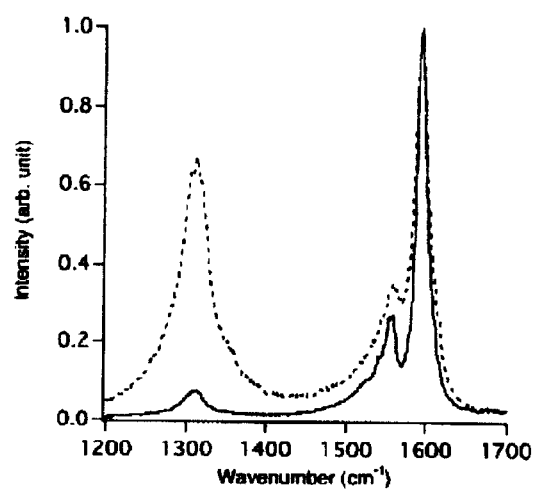
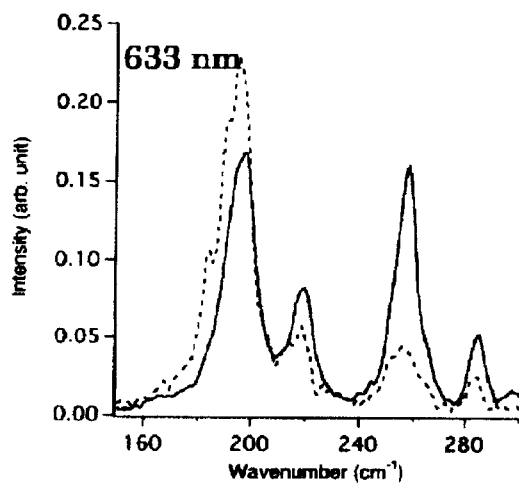
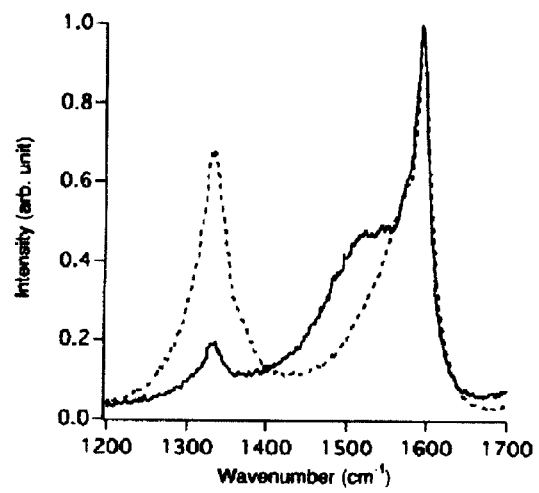
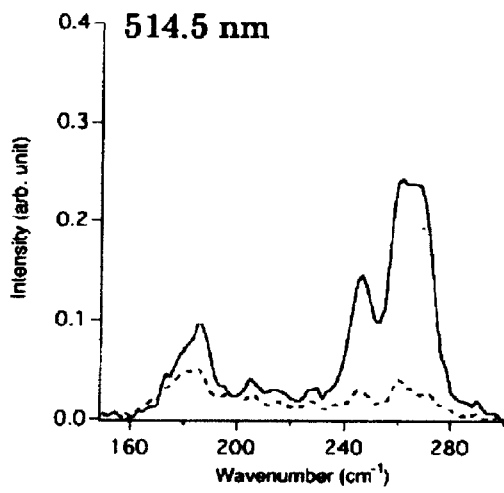
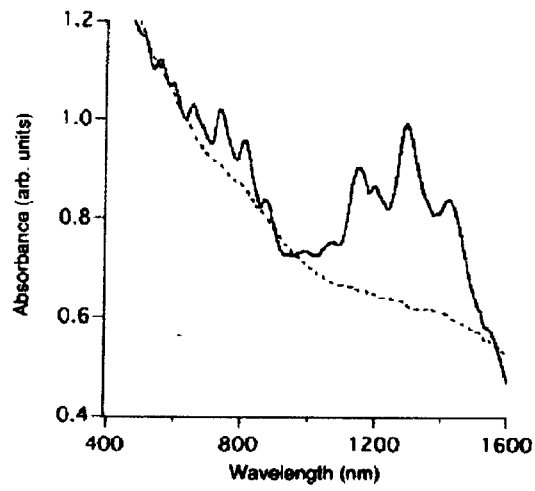
- [請求項7] 有機金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したものから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項2から6のいずれかに記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項8] 有機金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項7に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項9] カーボンナノチューブと、有機ケイ素金属化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブ還元体を得た後、この有機修飾カーボンナノチューブ還元体と、有機ハロゲン化合物とを反応させて有機修飾カーボンナノチューブを得ることを特徴とする請求項1に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項10] 有機ケイ素金属化合物は、有機シリルリチウム化合物であることを特徴とする請求項9に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項11] 有機ケイ素金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したものから選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項9または10に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項12] 有機ケイ素金属化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項11に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項13] 有機ハロゲン化合物は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ヘテロ原子含有基、およびこれらに置換基を導入したもの

から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項9から12のいずれかに記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

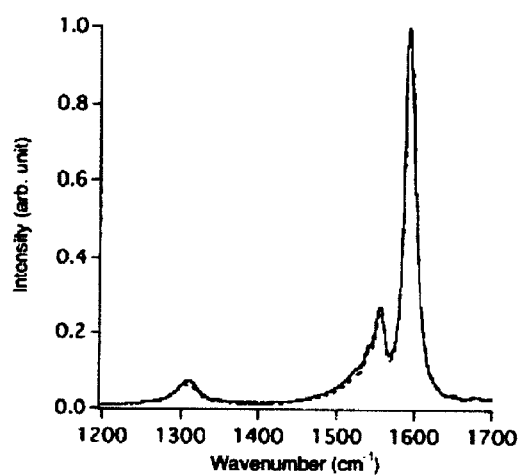
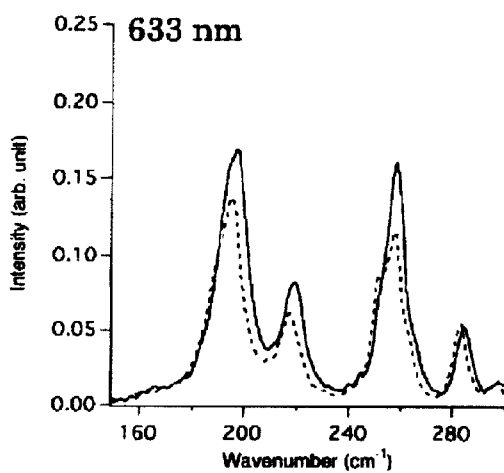
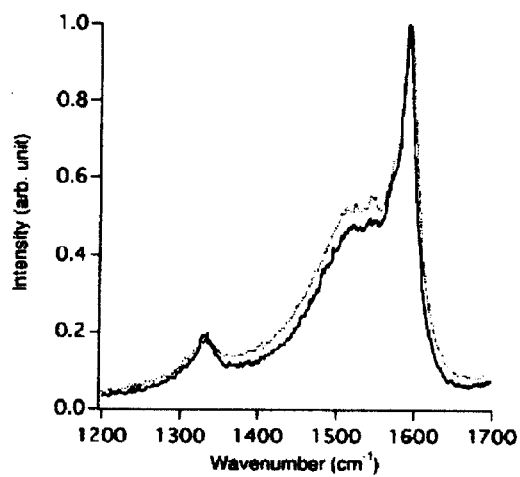
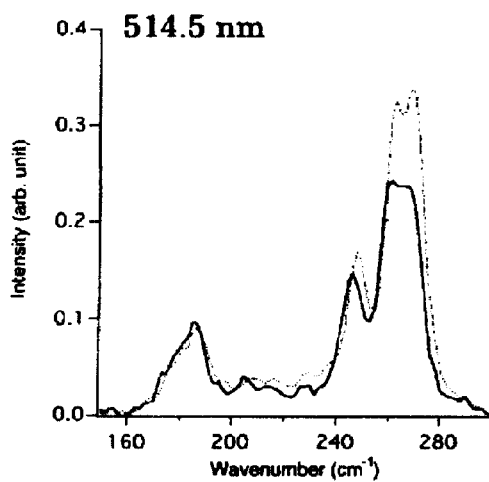
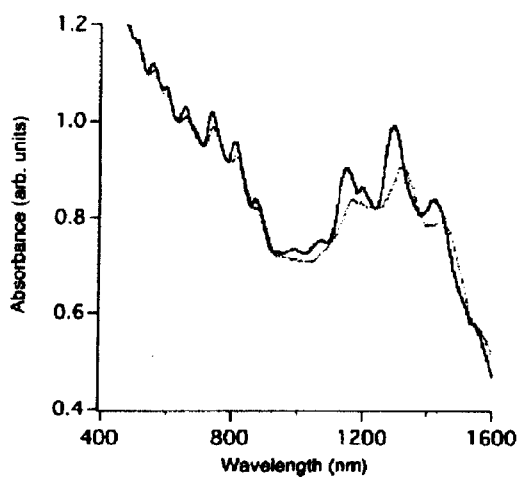
[請求項14]

有機ケイ素ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種の試薬は、有機基として飽和脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種を有することを特徴とする請求項13に記載の有機修飾カーボンナノチューブの製造方法。

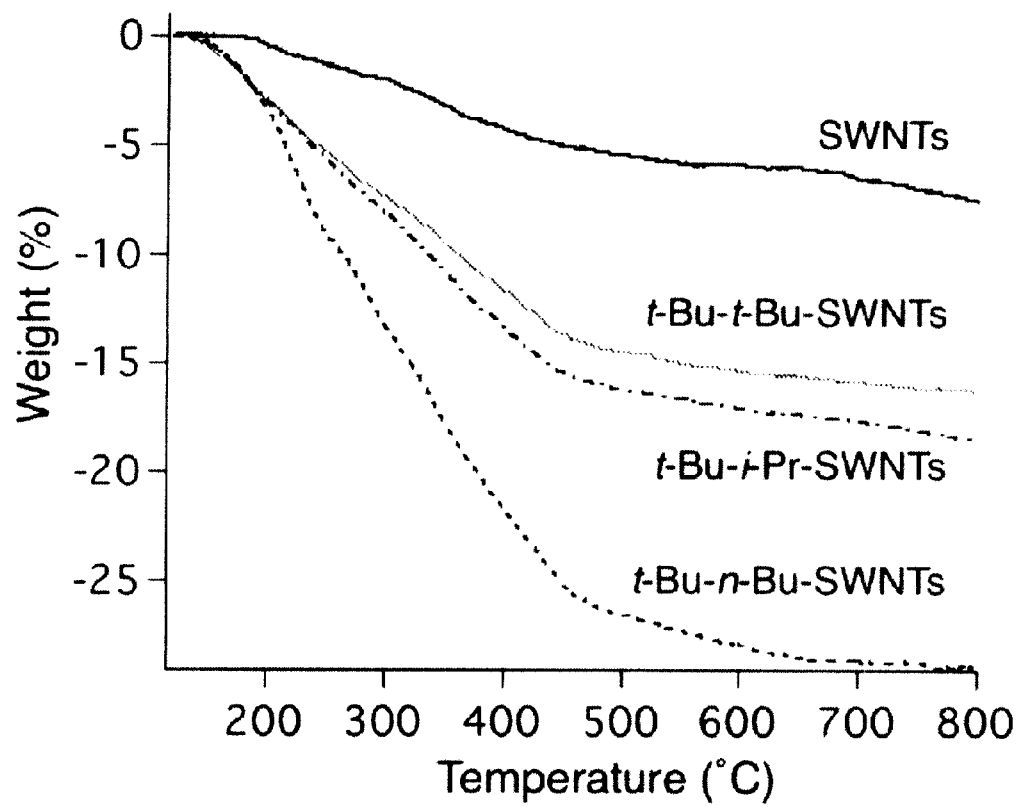
[Fig. 1]



[2]

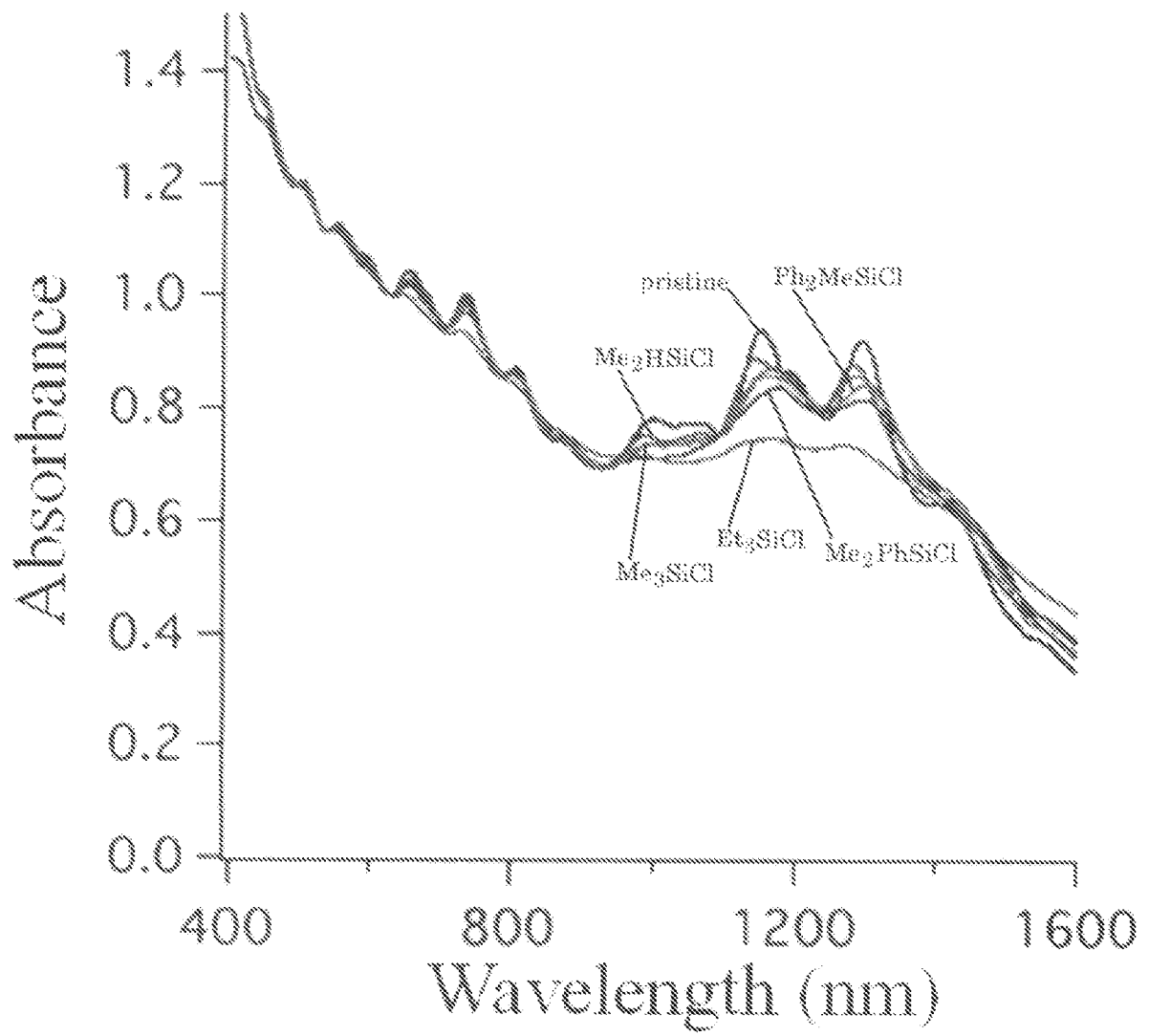


[圖3]

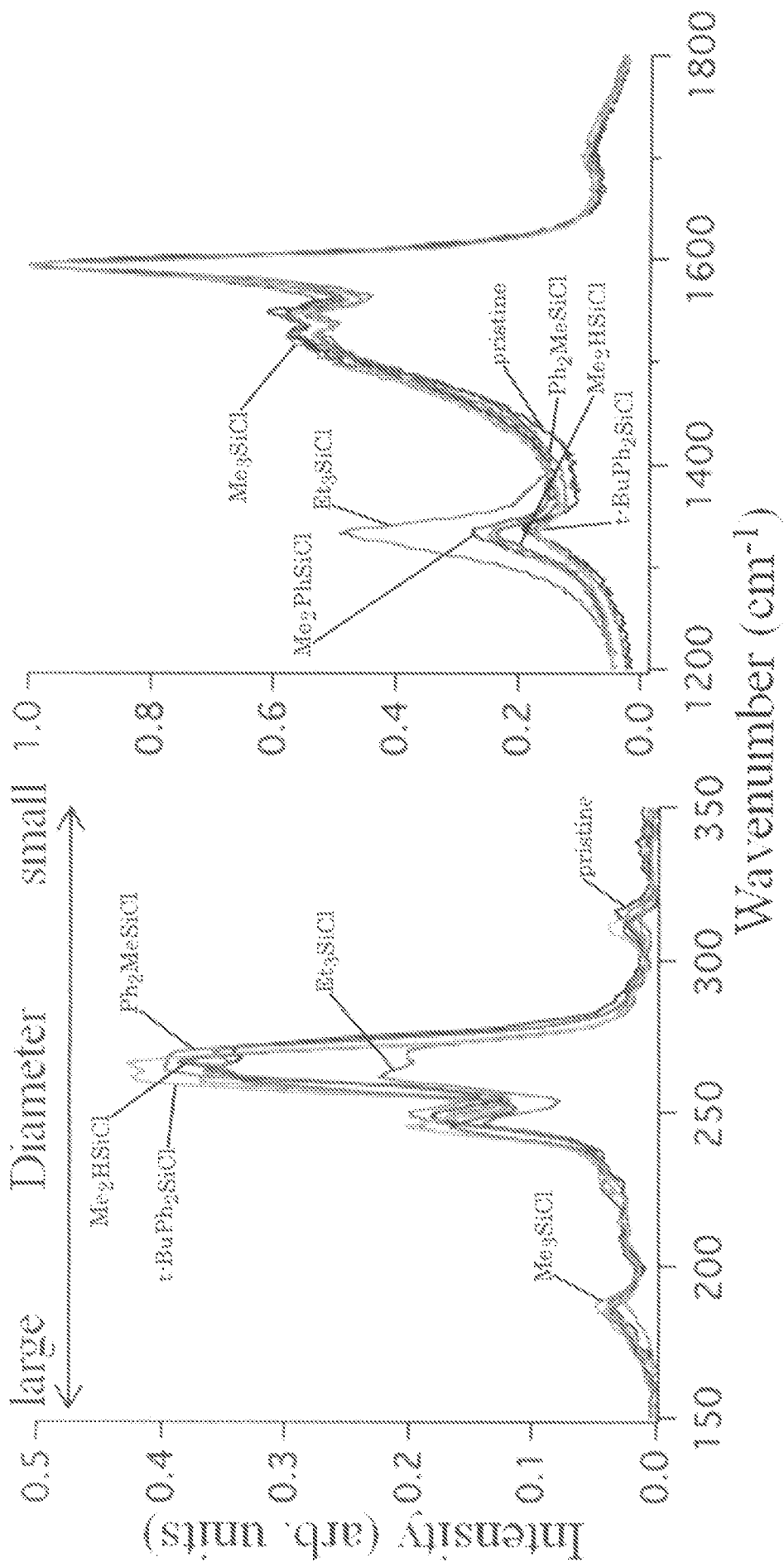




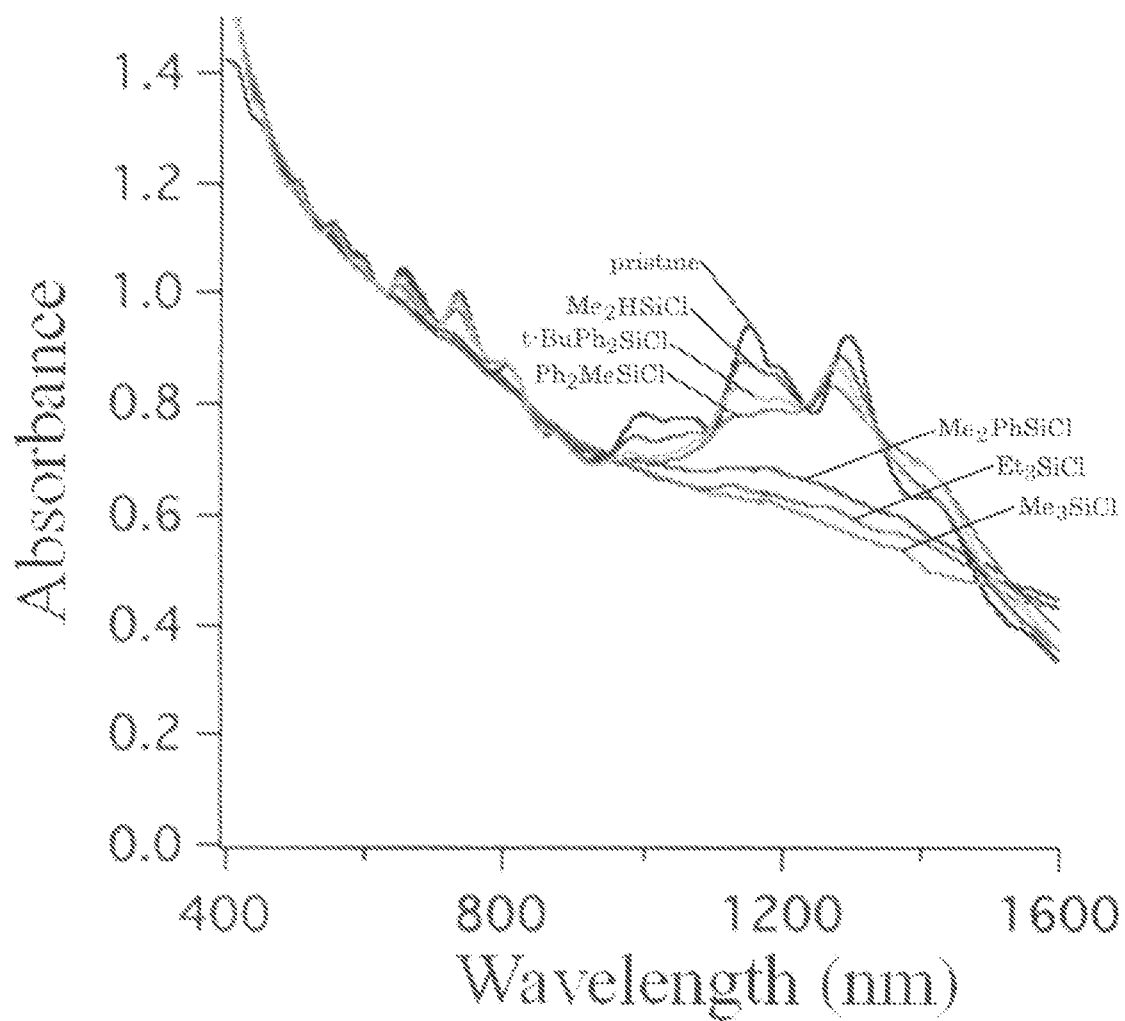
[図4]



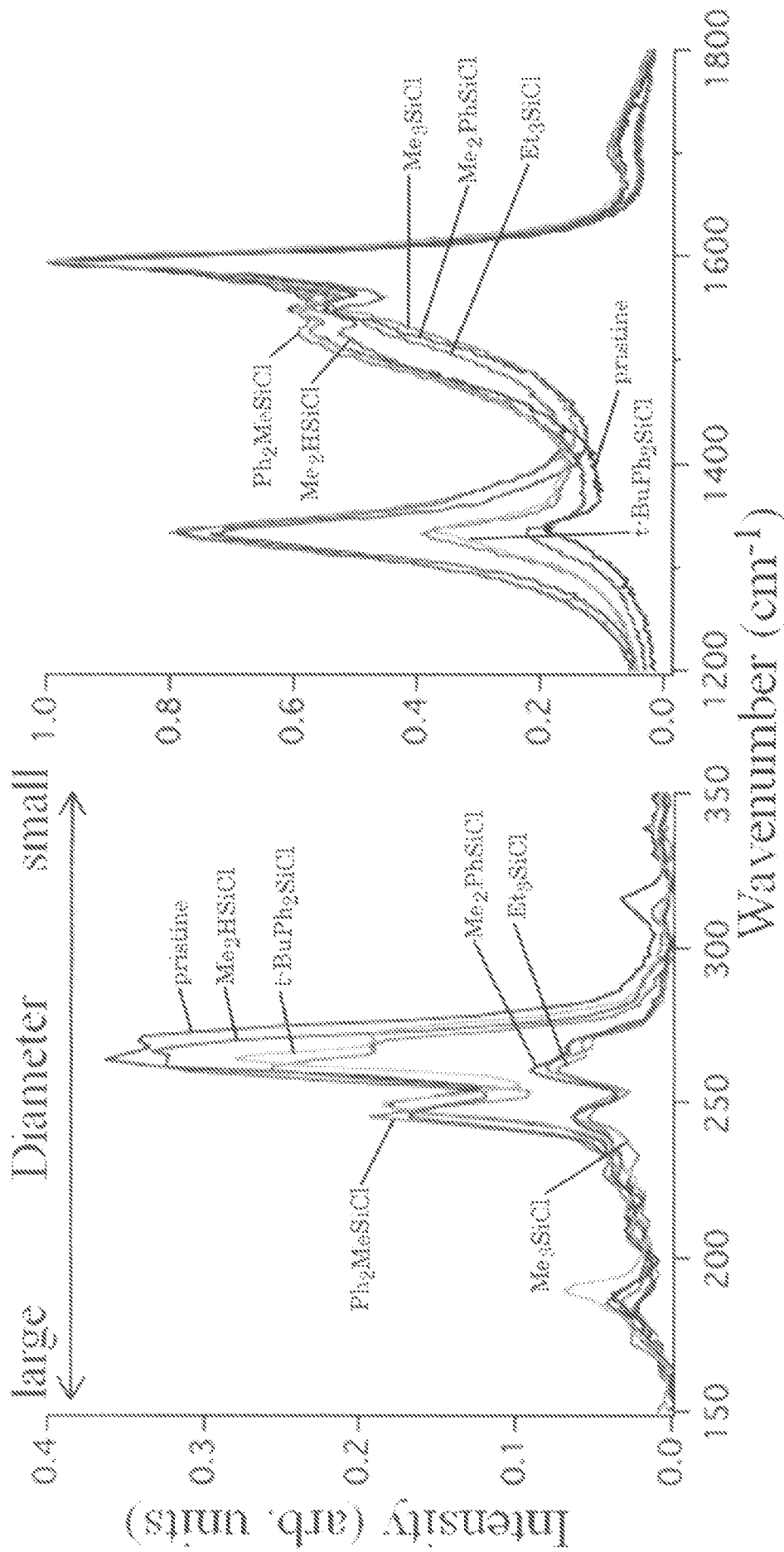
[圖5]



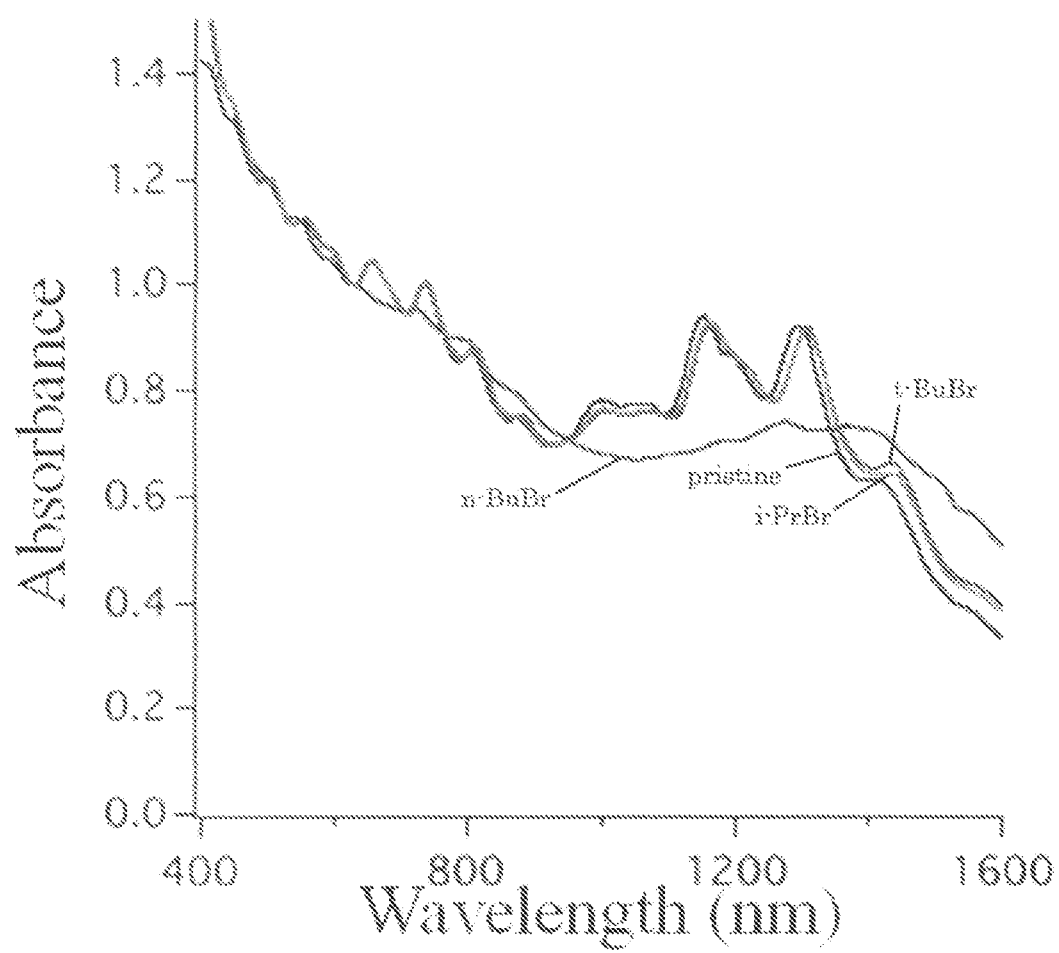
[圖6]



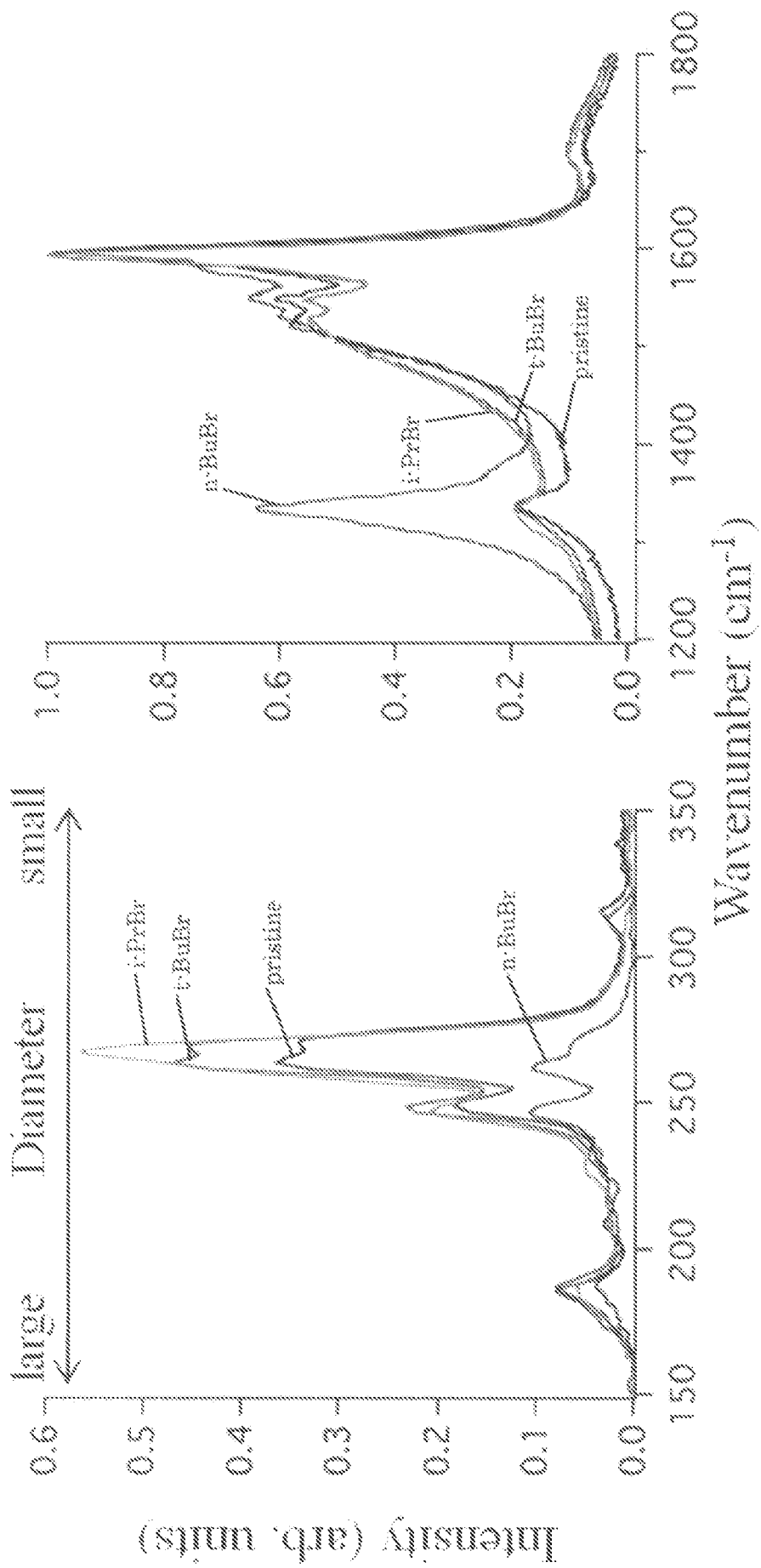
[7]



[圖8]



[圖9]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B31/02 (2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B31/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/067079 A1 (INDUSTRIAL RESEARCH LTD.), 14 June 2007 (14.06.2007), the entire description (Family: none)	1-14
A	WO 2004/046031 A1 (RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE), 03 June 2004 (03.06.2004), the entire description & US 2006/0252853 A1	1-14
A	Shimou CHEN et al., A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups, Chemical Physics Letters, 2005, Volume 402, pp. 312-317	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 March, 2010 (24.03.10)		Date of mailing of the international search report 25 May, 2010 (25.05.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/054137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jason J. STEPHENSON et al., Highly Functionalized and Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes by Reductive Alkylation and Arylation: The Billups Reaction, Chemistry of Materials, 2006, Volume 18, pp. 4658-4661	1-14



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B31/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/067079 A1 (INDUSTRIAL RESEARCH LIMITED) 2007.06.14, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2004/046031 A1 (RENSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 2004.06.03, 明細書全体 & US 2006/0252853 A1	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24.03.2010	国際調査報告の発送日 25.05.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岡田 隆介 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3442

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Shimou CHEN et al., A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups, Chemical Physics Letters, 2005, Volume 402, pp. 312-317	1-14
A	Jason J. STEPHENSON et al., Highly Functionalized and Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes by Reductive Alkylation and Arylation: The Billups Reaction, Chemistry of Materials, 2006, Volume 18, pp. 4658-4661	1-14