

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-162790
(P2005-162790A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 73/00	C08G 73/00	4G146
B82B 1/00	B82B 1/00	4J002
C08L 79/00	C08L 79/00	4J043
// CO1B 31/02	CO1B 31/02 I O I F	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2003-400691 (P2003-400691)	(71) 出願人	504143441 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学 奈良県生駒市高山町8916-5
(22) 出願日	平成15年11月28日(2003.11.28)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

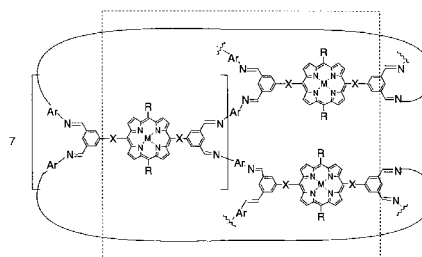
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ複合体

(57) 【要約】

【課題】 溶媒への高い分散性を有するとともに、より優れた電子特性及び光学特性を有するカーボンナノチューブ複合体を提供すること。

【解決手段】 カーボンナノチューブを4官能性イミンポリマーにより修飾してなることを特徴とする。カーボンナノチューブの4官能性イミンポリマーによる修飾は、4つのアルデヒド基又はアミノ基を有する化合物Aと1つ又は2つのアミノ基又はアルデヒド基を有する化合物Bとを、カーボンナノチューブの存在下で反応させることにより行うことができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブを 4 官能性イミンポリマーにより修飾してなることを特徴とするカーボンナノチューブ複合体。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブの 4 官能性イミンポリマーによる修飾は、4 つのアルデヒド基又はアミノ基を有する化合物 A と 1 つ又は 2 つのアミノ基又はアルデヒド基を有する化合物 B とを、カーボンナノチューブの存在下で反応させてなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体。

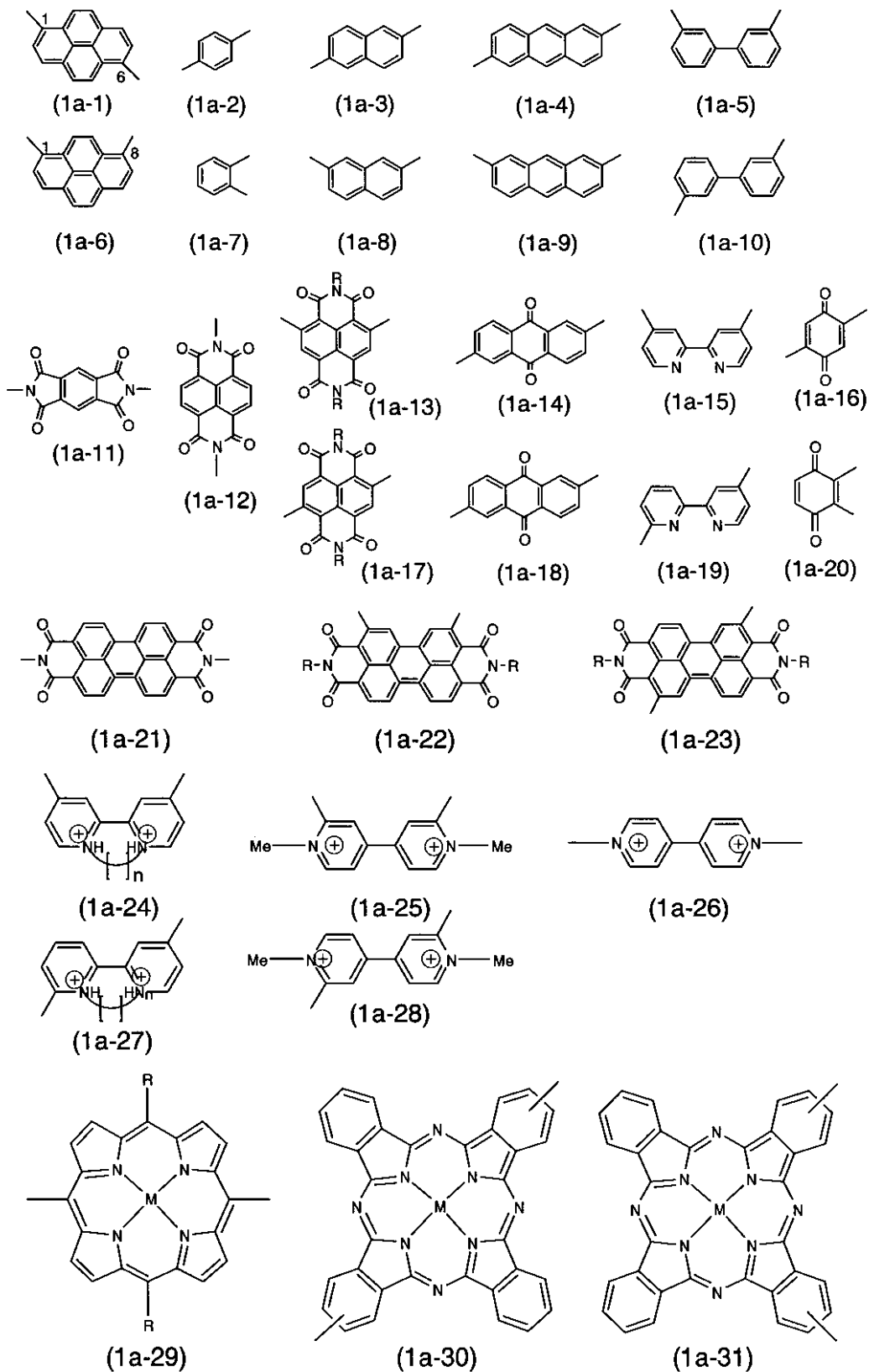
【請求項 3】

前記化合物 A は、下記式 (1) により表わされ、前記化合物 B は、下記式 (2) により表わされることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ複合体。



(式中、A は、下記式 (1a-1) ~ (1a-31) からなる群から選ばれ、A' は、下記式 (1b-1) 又は (1b-2) により表わされる 4 官能性基であり、X は、存在しないか又は、アルキレン、アリーレン、 $(CH_2)_n - O -$ 、 $(CH_2)_n - CO_2 -$ 、及び $(CH_2)_n - O_2C -$ (n は整数) からなる群から選ばれる基である。)

【化 1】



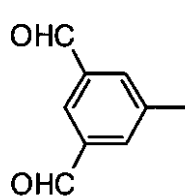
10

20

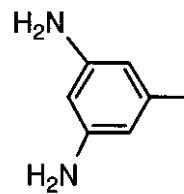
30

40

【化2】



(1b-1)



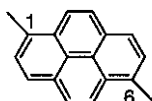
(1b-2)



(式中、Bは、下記式(2-1)~(2-10)からなる群から選ばれ、B'はアミノ基又はアルデヒド基である。)

10

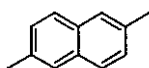
【化3】



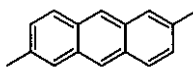
(2-1)



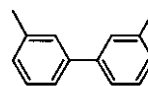
(2-2)



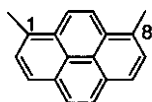
(2-3)



(2-4)



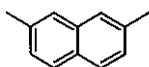
(2-5)



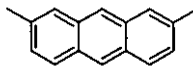
(2-6)



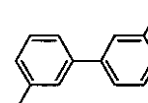
(2-7)



(2-8)



(2-9)



(2-10)

20

【請求項4】

前記化合物Aが4つのアルデヒド基を有する化合物であり、前記化合物Bは、1つ又は2つのアミノ基を有する化合物であることを特徴とする請求項2又は3に記載のカーボンナノチューブ複合体。

【請求項5】

前記化合物Aがポルフィリンテトラアルデヒド又は芳香族テトラアルデヒドであり、前記化合物Bは、芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブ複合体。

30

【請求項6】

前記化合物Aが4つのアミノ基を有する化合物であり、前記化合物Bは、1つ又は2つのアルデヒド基を有する化合物であることを特徴とする請求項2又は3に記載のカーボンナノチューブ複合体。

【請求項7】

前記化合物Aがポルフィリンテトラアミン又は芳香族テトラアミンであり、前記化合物Bは、芳香族ジアルデヒドであることを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブ複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、優れた電子特性及び光学特性を有するとともに、溶媒への分散性に優れたカーボンナノチューブ複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、電子特性に優れており、微細で、かつ高強度であることから、様々な用途における電子材料として有望視されている。カーボンナノチューブ単独を材料として用いる研究は、すでに様々な面で行われているが、今後は、カーボンナノチューブに別の機能性分子を結合させるなどして修飾し、複合材料としての利用法を模索してゆく必要性があると考えられている。

50

【0003】

近年、光機能性材料を用いた技術が急速に発展しており、光機能性材料とカーボンナノチューブの電子特性を組み合わせた新規な複合材料は、特に有望である。一方、現在合成されているカーボンナノチューブは長い繊維が集合した束であり、通常の溶媒への分散性が極めて低い。このことは、複合化に溶液プロセスを使用することができないなど、大きな問題点となっている。従って、カーボンナノチューブを機能性分子によって修飾し、溶媒への分散性を向上させる技術が必要となっている。

【0004】

即ち、束になっているカーボンナノチューブを、単分子や薄膜として取り扱うためには、適当な媒体に分散させる必要がある。これまでカーボンナノチューブの溶媒への分散性を向上させる方法として、カーボンナノチューブを酸化により切断する方法（例えば、非特許文献1参照）、ポリメタフェニレン-ビニレン系ポリマーでラッピングする方法（例えば、非特許文献2参照）などが開発されている。

10

【0005】

これらの方法のうち、酸化により切断する方法は、カーボンナノチューブの表面も同時に酸化され、電子的特性が損なわれてしまうため、電子デバイスに用いるには好ましくない。また、ポリメタフェニレン-ビニレン系ポリマーでラッピングする方法では、光学特性が不十分である。従って、溶媒への高い分散性を有するとともに、より優れた電子特性及び光学特性を有するカーボンナノチューブ複合体が求められている。

【非特許文献1】Chen, J.; Hamon, M.A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Haddon, R.C. Science 1998, 282, 95-98.

20

【非特許文献2】A. Star, J.F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E.W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi, J.R. Heath, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1721-1725.

【非特許文献3】S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley, P.C. Eklund, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 8839-8842.

【非特許文献4】Takanori Fukushima, Atsuko Kosaka, Yoji Ishimura, Takashi Yamamoto, Toshikazu Takigawa, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida Science 2003; 300: 2072-2074.

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上のような事情の下になされ、溶媒への高い分散性を有するとともに、より優れた電子特性及び光学特性を有するカーボンナノチューブ複合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、ポルフィリン等の光機能性物質と、電子特性の優れたカーボンナノチューブとの複合化について検討を重ね、4官能性を有するポルフィリン等が大きな平面を有していることに着目し、ポルフィリン等とカーボンナノチューブとの相互作用の下でイミンポリマーを形成することにより、光機能性物質をカーボンナノチューブに固定化し得ることを見出した。そして、得られたカーボンナノチューブ複合体が、溶媒への高い分散性を有するとともに、優れた電子特性及び光学特性を有することを見出した。

40

【0008】

本発明は、このような知見に基づくものである。

即ち、本発明は、カーボンナノチューブを4官能性イミンポリマーにより修飾してなることを特徴とするカーボンナノチューブ複合体を提供する。

【0009】

本発明のカーボンナノチューブ複合体において、カーボンナノチューブの4官能性イミンポリマーによる修飾は、4つのアルデヒド基又はアミノ基を有する化合物Aと1つ又は

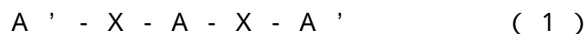
50

2つのアミノ基又はアルデヒド基を有する化合物Bとを、カーボンナノチューブの存在下で反応させることにより行うことができる。

【0010】

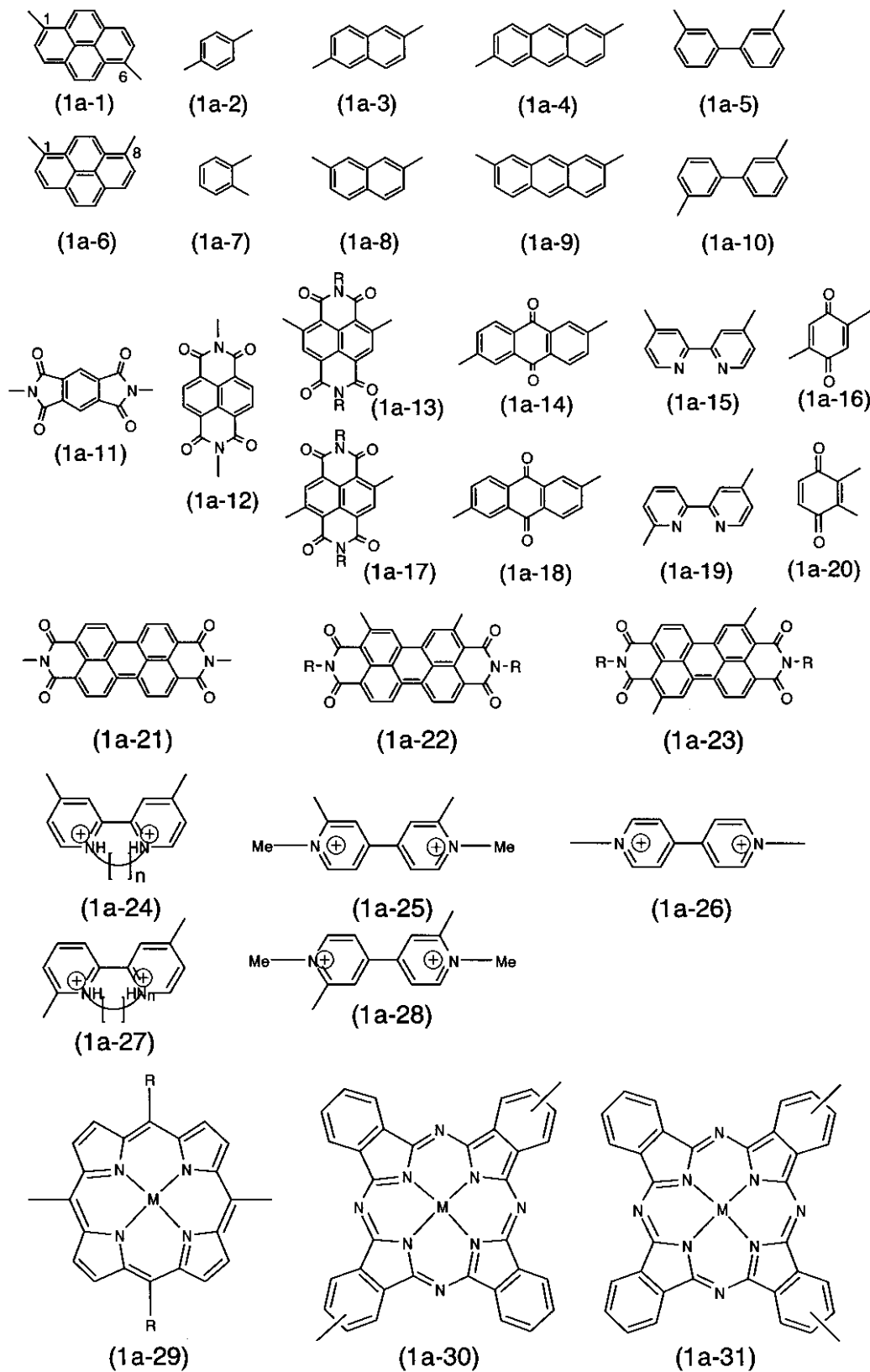
この場合、化合物Aは、下記式(1)により表わされ、化合物Bは、下記式(2)により表わされるものとする事が出来る。

【0011】



(式中、Aは、下記式(1a-1)～(1a-31)からなる群から選ばれ、A'は、下記式(1b-1)又は(1b-2)により表わされる4官能性基であり、Xは、存在しないか又は、アルキレン、アリーレン、 $(CH_2)_n - O -$ 、 $(CH_2)_n - CO_2 -$ 、及び $(CH_2)_n - O_2C -$ (nは整数)からなる群から選ばれる基である。)

【化 4】



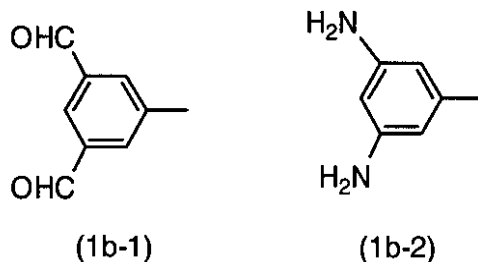
10

20

30

40

【化5】



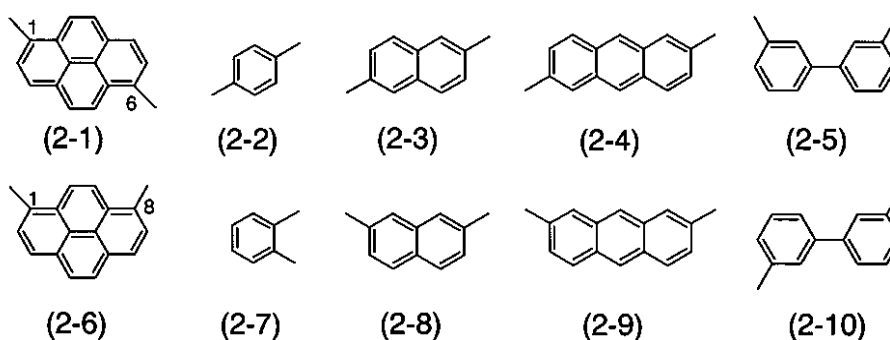
【0013】

10



(式中、Bは、下記式(2-1)～(2-10)からなる群から選ばれ、B'はアミノ基又はアルデヒド基である。)

【化6】



20

【0014】

また、化合物Aが4つのアルデヒド基を有する化合物であり、化合物Bは、1つ又は2つのアミノ基を有する化合物とすることが出来る。

【0015】

この場合、化合物Aがポルフィリンテトラアルデヒド又は芳香族テトラアルデヒドであり、化合物Bは、芳香族ジアミンであることが望ましい。

【0016】

30

更に、化合物Aが4つのアミノ基を有する化合物であり、化合物Bは、1つ又は2つのアルデヒド基を有する化合物とすることが出来る。

【0017】

この場合、化合物Aがポルフィリンテトラアミン又は芳香族テトラアミンであり、化合物Bは、芳香族ジアルデヒドであることが望ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明によると、カーボンナノチューブを4官能性イミンポリマーにより修飾することにより、導電性が高く、分子配線や単分子デバイスとしての応用が期待されるカーボンナノチューブと光機能物質とが複合化され、優れた電子特性及び光学特性を有するカーボンナノチューブ複合体を得ることが出来る。

40

【0019】

このようにして得られたカーボンナノチューブ複合体では、カーボンナノチューブと4官能性イミンポリマーとが、相互作用に基づく非共有結合的相互作用により結合しているため、溶媒への高い分散性を示すとともに、カーボンナノチューブは何ら破壊されないにもかかわらず、溶媒中で剥離することはない。

【0020】

特に、本発明者らが開発したカーボンナノチューブの4官能性イミンポリマーによる修飾方法は、定量的に反応が進行するアルデヒドとアミンの脱水縮合を利用するものであって、非常に簡便かつ効率的な方法であるため、新しい光・電子デバイスの開発に大きく寄

50

与するものと考えられる。例えば、カーボンナノチューブ複合体を1本ずつ制御することで、ナノメートルサイズの光・電子デバイス、ナノ電極として利用すること、及び薄膜として利用することにより光応答性導電フィルムとして利用することが考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、具体的に説明する。

本発明の一形態に係るカーボンナノチューブ複合体は、4つのアルデヒド基又はアミノ基を有する化合物Aと1つ又は2つのアミノ基又はアルデヒド基を有する化合物Bとを、カーボンナノチューブの存在下で反応させることにより、カーボンナノチューブを4官能性イミンポリマーにより修飾してなることを特徴とする。

10

【0022】

カーボンナノチューブとしては、長さ数ミクロンの市販のカーボンナノチューブを、短くすることなくそのまま用いることができる。

【0023】

複合体の形成は、アルデヒドとアミンの脱水縮合を利用するもので、所定のアルデヒドとアミンを、カーボンナノチューブ存在下で加熱するだけで、カーボンナノチューブを傷つけることなく、容易に行うことができる。反応温度は、70～100、反応時間は、3～10時間程度とすることが好ましい。

【0024】

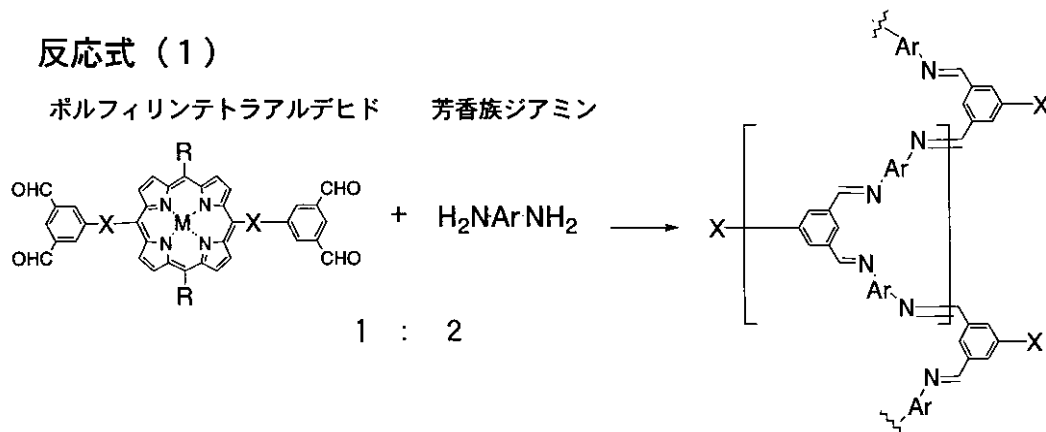
4つのアルデヒド基又はアミノ基を有する化合物Aと1つ又は2つのアミノ基又はアルデヒド基を有する化合物Bとの好ましい反応例として、以下の4つの反応例を挙げることが出来る。

20

【0025】

1. 下記反応式(1)に示すような、ポルフィリンテトラアルデヒドと芳香族ジアミンとの反応

【化7】



30

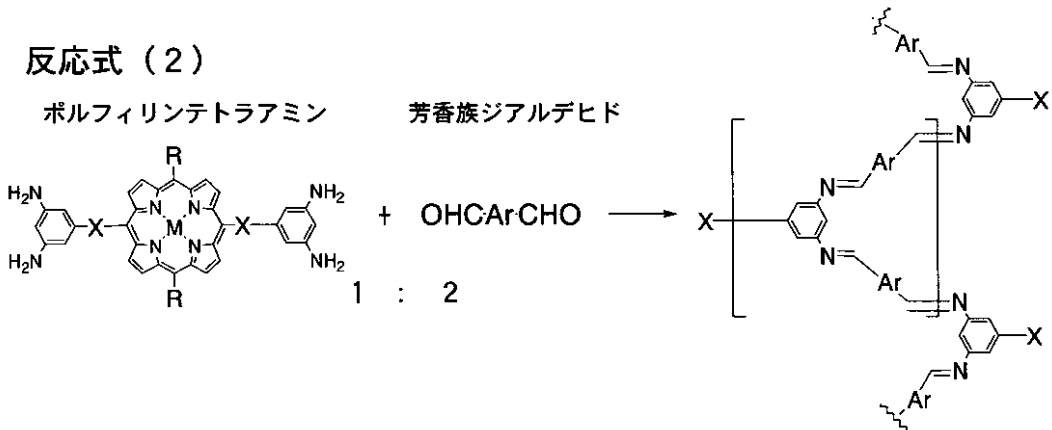
【0026】

(式中、Mは、遷移金属又は典型金属であり、Rは、H、アルキル、アリール、 $-CH_2CH_2CO_2R$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2CH_2O)_nR$ からなる群から選ばれる基であり、Xは、存在しないか又は、アルキレン、アリーレン、 $(CH_2)_n-O-$ 、 $(CH_2)_n-CO_2-$ 、及び $(CH_2)_n-O_2C-$ (nは整数)からなる群から選ばれる基であり、Arはアリーレンである。)

40

2. 下記反応式(2)に示すような、ポルフィリンテトラアミンと芳香族ジアルデヒドとの反応

【化 8】



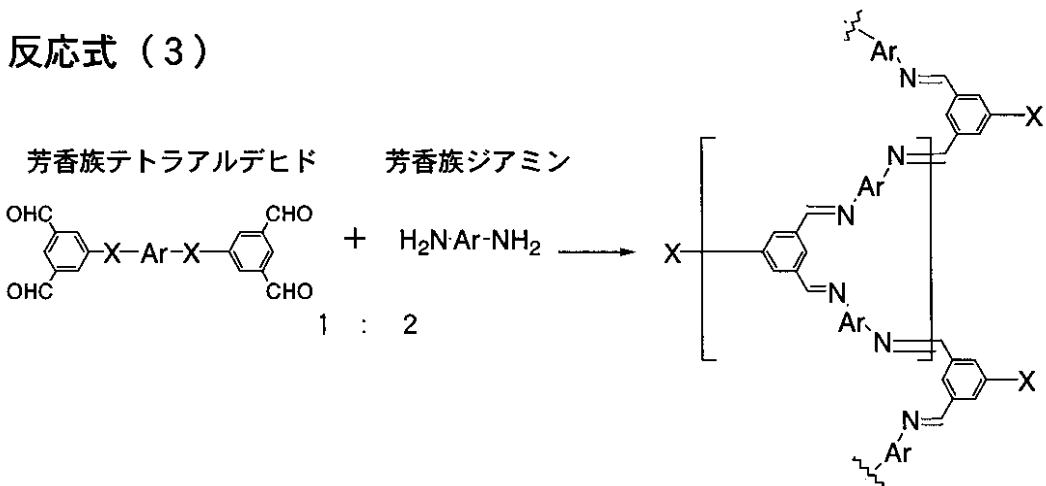
10

【0027】

(式中、M、R、X、Arは、上と同様に定義される。)

3. 下記反応式(3)に示すような、芳香族テトラアルデヒドと芳香族ジアミンとの反応

【化 9】



20

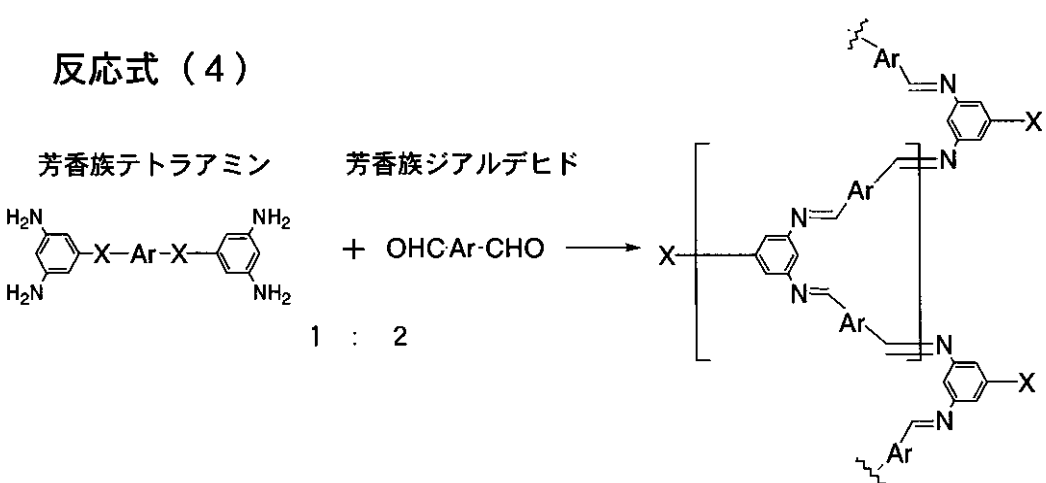
30

【0028】

(式中、M、R、X、Arは、上と同様に定義される。)

4. 下記反応式(4)に示すような、芳香族テトラアミンと芳香族ジアルデヒドとの反応

【化 10】



40

【0029】

50

(式中、M、R、X、Arは、上と同様に定義される。)

以上のような反応により、イミンポリマーが形成されるとともに、このイミンポリマーがカーボンナノチューブを修飾して、カーボンナノチューブ複合体を形成することが出来る。イミンポリマーによるカーボンナノチューブの修飾は、非共有結合的修飾であって、4つのアルデヒド基又はアミノ基を有する化合物の系とカーボンナノチューブの系との相互作用に基づく修飾である。

【0030】

このようなカーボンナノチューブ複合体の具体的構造は、必ずしも明確ではないが、ポルフィリントトラアルデヒド又はポルフィリントトラアミンを用いた場合(反応式(1)又は(2)の場合)、恐らく、図1に示すような構造であることが予想される。

10

【0031】

図1において、破線の部分がカーボンナノチューブであり、その周囲をイミンポリマーが巻き付いている構造である。なお、図1において、[]内のポルフォリン部は、他のポルフォリン部の裏側に位置している。

【0032】

なお、イミンポリマー1分子中のモノマーの数は、好ましくは2~約300であり、特に好ましくは10~20である。

【0033】

以上のような構造を有するカーボンナノチューブ複合体は、有機溶媒、例えばクロロホルムへの良好な分散性を示す。例えば、長さ数ミクロンの長いカーボンナノチューブ複合体であっても、有機溶媒中に均一に分散させることが出来る。

20

【0034】

また、このように溶媒への分散性が高いため、溶媒中でカーボンナノチューブ複合体が凝集することが無く、分散液を基板上に塗布する、滴下する、又は流下させる等を行った後、乾燥することにより、例えば20nm~100nm程度の膜厚の薄膜を形成することが可能である。この場合、傾斜した基板上に分散液を流下させること等により、基板上に形成された薄膜中におけるカーボンナノチューブの方向を制御することも可能である。

【0035】

また、ポルフォリン等を用いたカーボンナノチューブ複合体は、可視光を吸収するため、太陽電池等の、可視光を使った分子デバイスへの応用が可能である。更に、光により伝導度が変化するため、電子デバイスへの応用が可能である。その他、様々な官能基の導入が可能であるため、官能基の機能に応じた様々な機能を有するカーボンナノチューブ複合体を得ることが出来る。

30

【0036】

実施例

以下、ポリフィリントトラアルデヒドの合成、合成されたポリフィリントトラアルデヒドを用いたイミンポリマーによるカーボンナノチューブの修飾、及び得られたカーボンナノチューブ複合体の特性の測定を実験により行った、本発明の具体的実施例について説明する。

【0037】

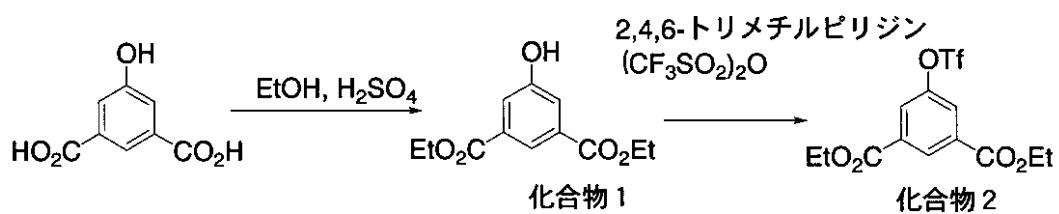
1. ポリフィリントトラアルデヒドの合成例

下記スキーム1、スキーム2、スキーム3に従って、ポリフィリントトラアルデヒドを合成した。

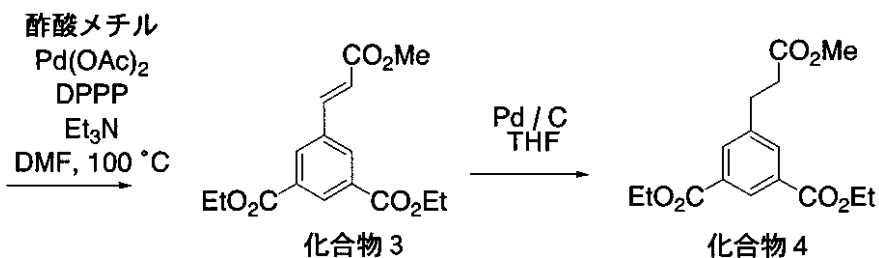
40

【化 1 1】

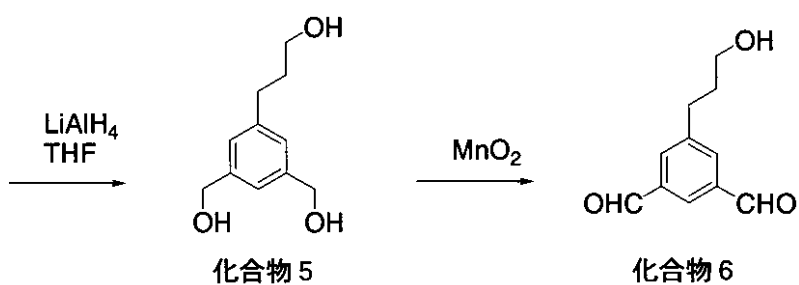
スキーム 1



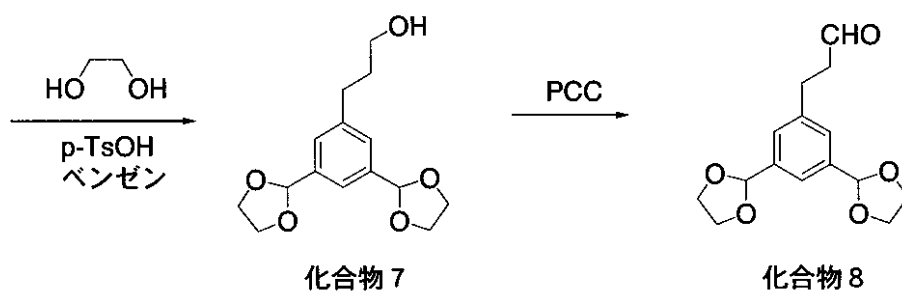
10



20



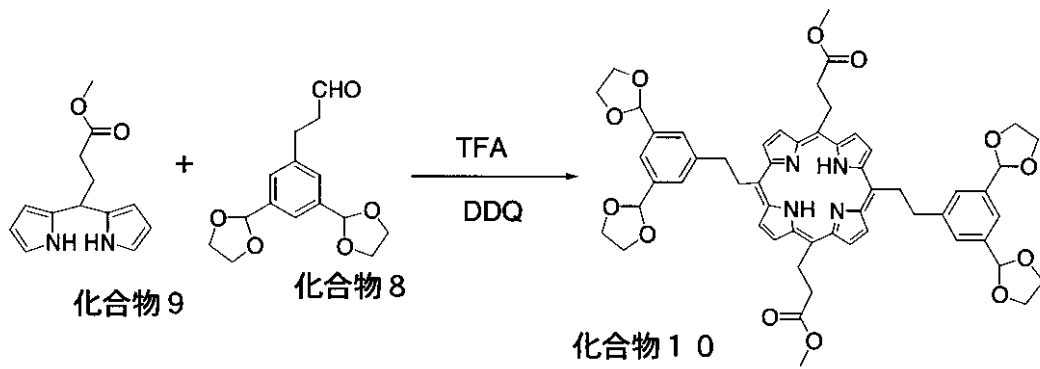
30



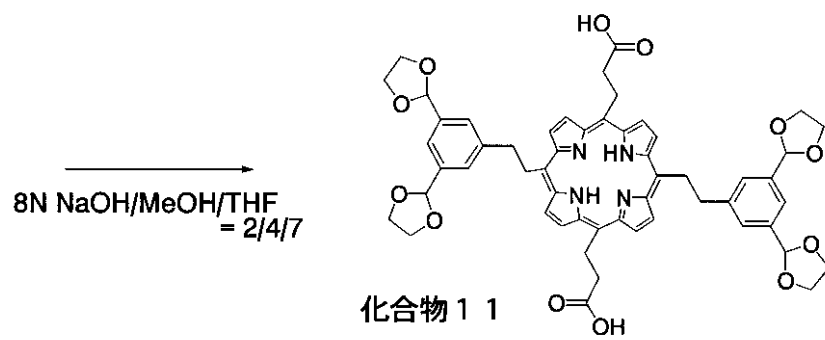
【 0 0 3 8 】

【化 1 2】

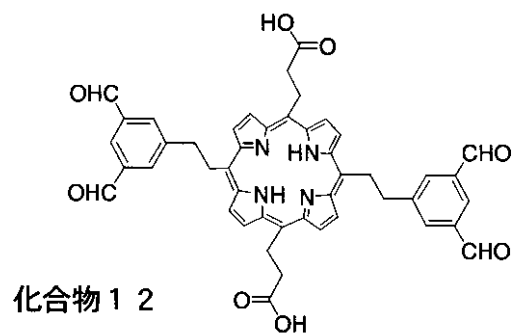
スキーム 2



10



20

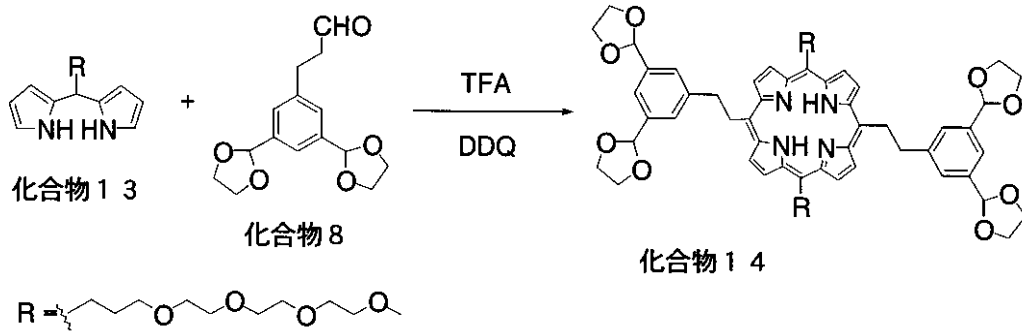


30

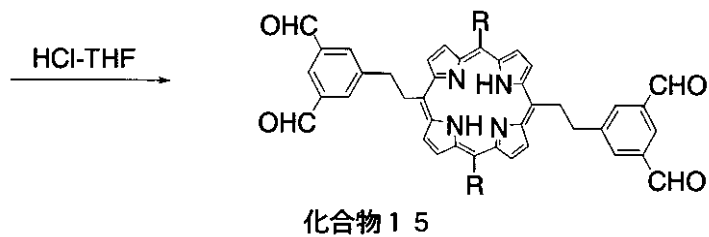
【 0 0 3 9 】

【化 1 3】

スキーム 3



10



20

【 0 0 4 0】

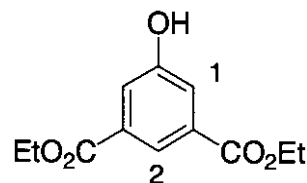
(1) 5 - ヒドロキシイソフタル酸ジエチルエステル (化合物 1) の合成

300 ml のナス型フラスコに、10.5 g (57.5 mmol) の 5 - ヒドロキシイソフタル酸、200 ml のエタノール、3.3 ml の硫酸を収容し、100 で 39 時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、溶媒であるエタノールを留去し、析出した固体を桐山ロート上で蒸留水により洗浄した。洗浄した析出固体を 60 で減圧乾燥し、白色固体を得た (収量: 12.5 g、収率: 93%)

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされる 5 - ヒドロキシイソフタル酸ジエチルエステル (化合物 1) であることが同定された。

30

【化 1 4】



【 0 0 4 1】

TLC Rf=0.5 (ヘキサン/AcOH = 2/1, UV 254 nm 検出)

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) (ppm)

8.26 (1H, s, フェニル H) 2

7.75 (2H, s, フェニル H) 1

4.41 (4H, q, $J=7.0$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

1.41 (6H, t, $J=7.0$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

融点: 98 ~ 100

(2) 3, 5 - ジエトキシカルボニル - 1 - トリフルオロメタンスルホニルオキシベンゼン (化合物 2) の合成

200 ml の三口フラスコに、84 g (35.4 mmol) のジエステル (化合物 1) を収容し、窒素置換した後、60 ml の CHCl_3 (アルミナに於いて安定剤を抜いたもの)、18.7 ml (142 mmol) の 2, 4, 6 - トリメチルピリジンを加え、

40

50

0にして攪拌した。次いで、10g (35.4 mmol) のトリフルオロメタンスルホン酸無水物を滴下し、0で2時間攪拌した後、ゆっくりと温度を上げ、室温にて20時間攪拌した。

【0042】

次に、 CHCl_3 を留去し、50mlの蒸留水を加え、ヘキサン/エーテル (= 2 / 1) 溶液で抽出した後、有機層を CuSO_4 水溶液で洗浄することにより、2, 4, 6-トリメチルピリジンを除去した。

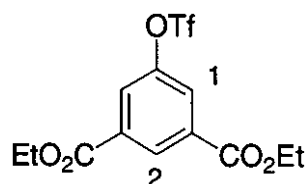
【0043】

その後、有機相層を蒸留水で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥し、溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：ヘキサン/エーテル = 9 / 1 ヘキサン/エーテル = 6 / 1)を用い、TLCにて、 $\text{RF} = 0.7$ (展開溶媒：ヘキサン/ $\text{AcOH} = 2 / 1$)の成分を分取した。そして、溶媒を留去することで針状結晶を得た(収量：8.3g、収率：64%)

10

得られた生成物は、TLC及びNMRにより、下記式により表わされる3, 5-ジエトキシカルボニル-1-トリフルオロメタンスルホンニルオキシベンゼン(化合物2)であることが同定された。

【化15】



20

【0044】

TLC $\text{Rf} = 0.7$ (ヘキサン/ $\text{AcOH} = 2 / 1$, UV 254 nm検出)

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) (ppm)

8.70 (1H, s, フェニル H) 2

8.10 (2H, s, フェニル H) 1

4.45 (4H, q, $\text{J} = 7.0$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

1.43 (6H, t, $\text{J} = 7.0$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

30

融点：42 ~ 43

(3)メチル3-(3, 5-ジエトキシカルボニルフェニル)-2-プロペノエート(化合物3)の合成

100mlの三口フラスコに、84mg (0.38 mmol)の酢酸パラジウム及び160mg (0.39 mmol)のビス-(ジフェニルホスフィノ)-プロパンを収容し、窒素置換した後、15mlのDMFを加え、室温にて攪拌した。更に、15mlのDMFに溶解した、8.3g (23 mmol)の化合物2、3.0ml (34 mmol)のアクリル酸メチル、及び9.4ml (68 mmol)のトリエチルアミンを加え、100で23時間加熱し、攪拌した。

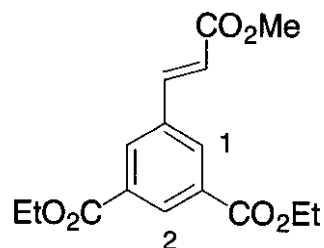
【0045】

40

反応後、セライトろ過によりPd触媒を取り除き、ろ液に蒸留水を加え、析出した固体を桐山コート上で蒸留水及びメタノールで洗浄した。これを真空乾燥することにより、淡黄色の固体を得た(収量：5.0g、収率：72%)

得られた生成物は、TLC及びNMRにより、下記式により表わされるメチル3-(3, 5-ジエトキシカルボニルフェニル)-2-プロペノエート(化合物3)であることが同定された。

【化 1 6】



【 0 0 4 6】

TLC Rf=0.6 (ヘキサン / AcOH = 2 / 1, UV 254 nm 検出)

10

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) (ppm)

8.67 (1H, t, J=1.6 Hz, フェニル H) 2

8.36 (2H, d, J=1.6 Hz, フェニル H) 1

7.75 (2H, d, J=16 Hz, メチルエステル H)

6.59 (2H, d, J=16 Hz, メチルエステル H)

4.43 (4H, d, J=7.0 Hz, -OCH₂CH₃)

3.83 (3H, s, -COOCH₃)

1.43 (6H, t, J=7.0 Hz, -OCH₂CH₃)

融点 : 107 ~ 111

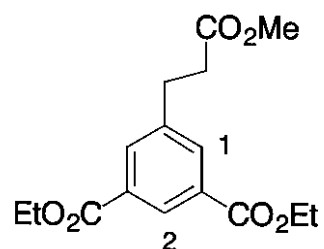
(4) メチル 3 - (3 , 5 - ジエトキシカルボニルフェニル) プロペノエート (化合物 4) の合成 20

200 ml のナス型フラスコに、5.0 g (16 mmol) の化合物 3、及び 80 ml の THF を収容し、更に 150 g のパラジウム / 炭素 (10 %) を加えた。反応器内を充分窒素置換した後、1 atm 下で水素置換し、室温にて 18 時間攪拌した。反応液をセライトろ過し、ろ液から溶媒を留去することで、黄色の固体を得た (収量 : 5.0 g、収率 : quant.)

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされるメチル 3 - (3 , 5 - ジエトキシカルボニルフェニル) プロペノエート (化合物 4) であることが同定された。

【化 1 7】

30



【 0 0 4 7】

TLC Rf=0.6 (ヘキサン / AcOH = 2 / 1, UV 254 nm 検出)

40

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) (ppm)

8.53 (1H, t, J=1.6 Hz, フェニル H) 2

8.07 (2H, d, J=1.6 Hz, フェニル H) 1

4.40 (4H, q, J=7.0 Hz, -OCH₂CH₃)

3.68 (3H, s, -COOCH₃)

3.06 (2H, t, J=7.8 Hz, メチルエステル H)

2.69 (2H, t, J=7.8 Hz, メチルエステル H)

1.42 (6H, t, J=7.0 Hz, -OCH₂CH₃)

融点 : 49 ~ 53

(5) 3 - (3 , 5 - ジヒドロキシメチルフェニル) プロパン - 1 - オール (化合物 5) の合成

50

500 ml の三口フラスコに、1.14 g (24 mmol) の LiAlH_4 、50 ml の THF を収容し、窒素雰囲気下、60 °C にて加熱攪拌した。これに、2.5 g (8.1 mmol) の化合物 4 を 25 ml の THF に溶解したものを 2 時間かけて滴下し、70 °C にて 3 時間攪拌した。次いで、1.2 ml の蒸留水を加え、10 分間攪拌し、また 1.2 ml の 12 N NaOH を加えて 10 分間攪拌し、更に 3.6 ml の蒸留水を加えた後、バス温を 60 °C にして 3 時間攪拌した。

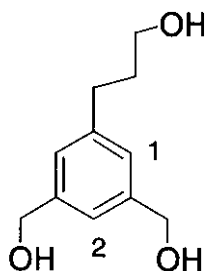
【0048】

加熱を終了した後、 MgSO_4 を加えて乾燥させ、反応液をセライトろ過し、溶媒を留去することで、粘度の高い 5.16 g の黄色液体を得た。

【0049】

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされる 3-(3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン-1-オール(化合物 5)であることが同定された。

【化18】



【0050】

TLC $R_f=0.6$ (Hexane/AcOH = 2/1, UV 254 nm 検出)

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOH}=1/1$) (ppm)

7.16 (1H, s, フェニル H) 2

7.11 (2H, s, フェニル H) 1

4.67 (3H, s, -OH)

4.61 (4H, s, フェニル CH_2OH)

3.58 (2H, t, $J=6.5$ Hz, フェニル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

2.70 (2H, t, $J=8.1$ Hz, フェニル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

1.86 (2H, m, フェニル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

(6) 3-(3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン-1-オール(化合物 6)の合成
200 ml のナス型フラスコに、3.2 g の化合物 5、15 g の活性二酸化マンガン(メルク社製)、50 ml の THF を収容し、超音波を 1.5 分かけた後、室温にて 24 時間攪拌した。セライトろ過により不溶の固体を取り除き、ろ液を蒸発させた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/AcOEt = 1/1 AcOEt のみ)を用い、TLC において $R_f = 0.5$ (展開溶媒: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$)の成分を分取し、ここから溶媒を留去することで、粘度の高い淡黄色液体 1.53 g を得た。

【0051】

この時、カラムで $R_f = 0.35$ (展開溶媒: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$)のモノアルデヒド体 0.9 g が回収された。これを再度 20 ml の THF 中活性二酸化マンガン 5 g と 10 時間反応させ、同様にセライトろ過、カラム精製を行うことで、粘度の高い淡黄色液体 0.62 g を得た(収量: 2.15 g、収率: 69% : 2 steps)

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされる 3-(3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン-1-オール(化合物 6)であることが同定された。

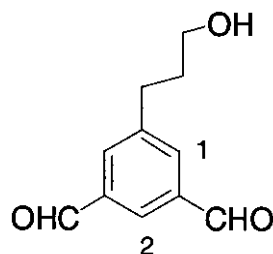
10

20

30

40

【化19】



【0052】

TLC Rf=0.5 (CHCl₃/MeOH = 9/1, UV 254 nm 検出)

10

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) (ppm)

10.10 (2H, s, アルデヒド H)

8.21 (1H, t, J=1.6 Hz, フェニル H) 2

8.00 (2H, d, J=1.6 Hz, フェニル H) 1

3.70 (2H, t, J=5.7 Hz, フェニルCH₂CH₂CH₂OH)

2.90 (2H, t, J=8.1 Hz, フェニルCH₂CH₂CH₂OH)

1.96 (2H, m, フェニルCH₂CH₂CH₂OH)

(7) 3 - { 3, 5 - ジ (1, 3 - ジオキサ - 2 - 2シクロペンチル) } プロパン - 1 - オール (化合物 7) の合成

100 ml のナス型フラスコに、2.15 g (11.2 mmol) の化合物 6、4 ml (71.7 mmol) のエチレングリコール、50 ml のベンゼン、スパチュラ 2 杯分の p - トルエンスルホン酸一水和物を収容し、ディーンスターク管を用いて、100 にて 4.5 時間加熱攪拌した。

20

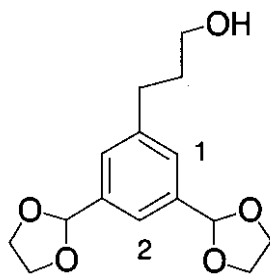
【0053】

反応液を飽和重曹水で洗浄し、エーテルで抽出した後、有機層を一緒にして、蒸留水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた有機層から溶媒を留去し、粘度の高い淡黄色液体を得た (収量 : 2.6 g、収率 : 83%)

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされる 3 - { 3, 5 - ジ (1, 3 - ジオキサ - 2 - 2シクロペンチル) } プロパン - 1 - オール (化合物 7) であることが同定された。

30

【化20】



【0054】

40

TLC Rf=0.5 (CHCl₃/MeOH = 9/1, UV 254 nm 検出)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) (ppm)

7.43 (1H, s, フェニル H) 2

7.33 (2H, s, フェニル H) 1

5.80 (2H, s, アセタール H)

4.07 (8H, m, エチレン H)

3.66 (2H, t, J=5.7 Hz, フェニルCH₂CH₂CH₂OH)

2.74 (2H, t, J=7.6 Hz, フェニルCH₂CH₂CH₂OH)

1.91 (2H, m, フェニルCH₂CH₂CH₂OH)

(8) 3 - { 3, 5 - ジ (1, 3 - ジオキサ - 2 - 2シクロペンチル) } プロパナール 50

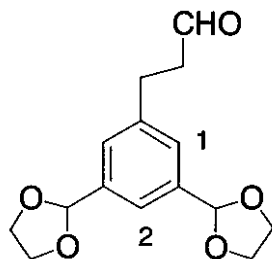
(化合物 8) の合成

20 ml のナスフラスコに、50 mg (0.178 mmol) の化合物 7、77 mg (0.356 mmol) のピリジニウムクロクロメート、29 mg (0.356 mmol) の酢酸ナトリウム、2 ml の CHCl_3 (アルミナカラム 2 cm に通し、安定剤を除いたもの)、4 オングストロームのモレキュラーシーブを収容し、室温にて 30 分間攪拌した。反応液にエーテルを加え、ショートカラム (充填剤: Florisil + Silicagel、溶離液: エーテル) に通した後、溶媒を留去し、無色透明の液体を得た (収量: 27 mg、収率: 55%)。

【0055】

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされる 3 - { 3 , 5 - ジ (1 , 3 - ジオキサ - 2 - シクロペンチル) } プロパナル (化合物 8) であることが同定された。

【化 2 1】



【0056】

TLC $R_f=0.65$ (AcOEt, I_2 発色)

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) (ppm)

9.82 (1H, s, アルデヒド H)

7.45 (1H, s, フェニル H) 2

7.32 (2H, s, フェニル H) 1

5.80 (2H, s, アセタール H)

4.05 (8H, m, エチレン H)

2.99 (2H, t, $J=7.6$ Hz, フェニル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$)

2.80 (2H, t, $J=7.6$ Hz, フェニル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$)

(9) 5, 15 - ビス (メトキシカルボニルエチル) - 10, 20 [3 - { 3 , 5 - ビス (1 , 3 - ジオキサ - 2 シクロペンチル) フェニル } エチルポルフィリン (化合物 10)] の合成

100 ml のナス型フラスコに、32 ml の CHCl_3 、86 mg (309 μmol) の化合物 8、9.72 g (309 μmol) のメソ - (メトキシカルボニルエチル) ジピロメテン (化合物 9)、310 mg の 4 オングストロームのモレキュラーシーブを収容し、 N_2 によるバブリングを 10 分間行い、これに 12 μl (155 μmol , 0.5 当量) の TFA を加えた。

【0057】

24 時間攪拌した後、140 mg (618 mmol, 2 当量) の 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシクロ - 1, 4 - ベンゾキノン (DDQ) を加え、1 時間攪拌した。更に、50 μl のトリエチルアミンを加えた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CHCl_3 / CHCl_3 / アセトン = 10 / 1) にてタール成分を除去し、再びシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: CHCl_3 / アセトン = 30 / 1 / CHCl_3 / アセトン = 10 / 1) を用いて、 $R_f = 0.5$ (展開溶媒: CHCl_3 / アセトン = 10 / 1, UV long) の成分を分取した。溶媒を留去した後、エーテル中で超音波照射し、固体をメンブランフィルター (ミリポア, Durapore: 細孔径 0.1 μm) にてろ取し、乾燥させた後、紫色固体を得た (収量: 84 mg、収率: 2.8%)

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされる 5, 15 - ビス

10

20

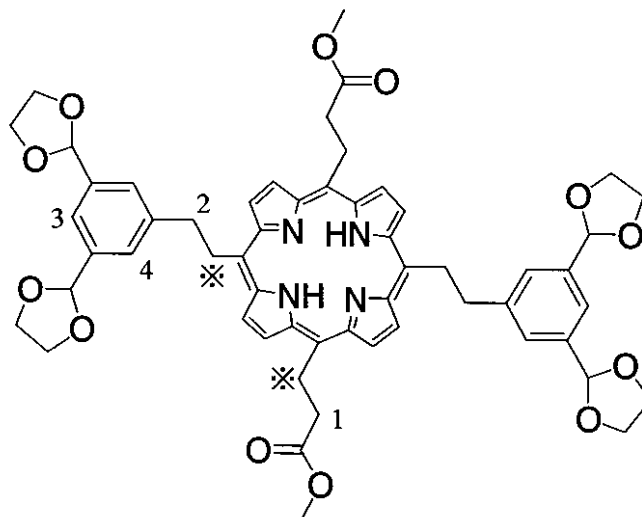
30

40

50

(メトキシカルボニルエチル) - 10, 20 [3 - {3, 5 - ビス(1, 3 - ジオキサ - 2シクロペンチル)フェニル}エチル]ポルフィリン(化合物10)であることが同定された。

【化22】



10

【0058】

TLC Rf=0.5 (CHCl₃/アセトン=10/1, UV 365 nm 検出)

20

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) (ppm)

9.50 (8H, d, J=4.2 Hz, ピロール H)

7.67 (4H, s, フェニル H) 4

7.57 (2H, s, フェニル H) 3

5.88 (4H, s, アセタール H)

5.33 (4H, t, J=8.4 Hz, エステル H 又は エチレン H)

5.23 (4H, t, J=8.4 Hz, エステル H 又は エチレン H)

4.04 (16H, m, エチレン H)

3.85 (4H, t, J=8.4 Hz, エチレン H) 2

3.80 (6H, s, COOMe)

30

3.53 (4H, t, J=8.4 Hz, エステル H) 1

2.71 (2H, s, インナー H)

MALDI TOF-Mass (Dithranol)

ターゲット : m/z = 979 [M]⁺, Cal. (C₅₆H₅₈N₄O₁₂) = 979

フラグメント : m/z = 935 [M - OCH₂CH₂]⁺, m/z = 891 [M - OCH₂CH₂ × 2]⁺

(10)5, 15 - ビス(カルボキシエチル) - 10, 20 [3 - {3, 5 - ビス(1, 3 - ジオキサ - 2シクロペンチル)フェニル}エチル]ポルフィリン(化合物11)の合成

20 ml のナスフラスコに、4 ml の 8 N - NaOH / MeOH / THF = 2 / 4 / 7 (容積比) 溶液、及び 4.8 mg (4.9 μmol) の化合物 10 を収容し、窒素雰囲気下、室温にて 45 分攪拌した。これに酢酸を加えて pH 6 にし、蒸留水 5 ml を加え、CHCl₃ / MeOH = 2 / 1 により抽出した。

40

【0059】

溶媒をエバポレーターで留去した後、蒸留水を加え、超音波照射した。固体をメンブランフィルター(ミリポア, ジュラポア: 細孔径 0.1 μm) 上で蒸留水を用いて洗浄したのち、CHCl₃ / MeOH / AcOH = 3 ml / 1 ml / 5 滴の混合溶液に溶解し、溶媒を留去した。

【0060】

次いで、残留した固体に CHCl₃ を加え、超音波を照射して、可溶性の物質をメンブランフィルター(ミリポア, ジュラポア: 細孔径 0.1 μm) を用いて分離した。最後に

50

残留した固体を $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH} / \text{AcOH} = 3 \text{ ml} / 1 \text{ ml} / 5 \text{ 滴}$ の混合溶液に溶解し、溶媒を留去することで、紫色固体を得た (収量: 4.1 mg、収率: 88%)。

【0061】

TLC Rf=0.4 ($\text{CHCl}_3 / \text{アセトン} = 1/1$, UV 365 nm 検出)

MALDI TOF-Mass (Dithranol)

ターゲット: $m/z = 952 [M^+ + 1]$, Cal. ($\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}$) = 951

フラグメント: $m/z = 908 [M - 44]^+$ 、 $m/z = 715$, $[M - 237]^+$

(11) 5, 15 - ビス(カルボキシエチル) - 10, 20 - ビス{2 - (3, 5 - ジホルミルフェニル)エチル}ポルフィリン(化合物 12) の合成

20 ml のナスフラスコに、4.1 mg (4.3 μmol) の化合物 11、3 ml の THF, 15 ml の 3 N - HCl を収容し、窒素雰囲気下、室温にて 30 分間攪拌した。氷浴中で、反応液に 3 N - NaOH 水溶液を加えて中和した後、更に酢酸を加え、pH 6 にした。

10

【0062】

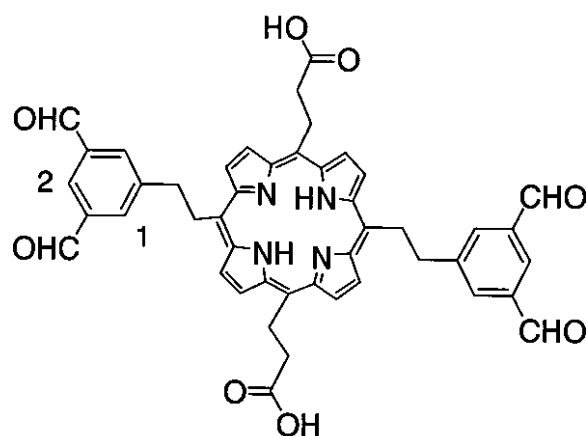
目的のポルフィリンは、DMF に可溶であるが、水には難溶であり、弱酸性条件下ではクロロホルムに可溶であるという性質を利用して、以下のように精製を行なった。即ち、pH 6 に調整した反応液に、5 ml の CHCl_3 及び 5 ml の蒸留水を加え、よく混合し、水層をピペットアウトした。目的物のポルフィリンを含むクロロホルム層を濃縮した後、蒸留水を加え、超音波照射することにより更に洗浄を行なった。固体をメンブランフィルター(ミリポア, フルオロポア: 細孔径 1 μm) 上にあげ、蒸留水で洗浄した後、フィルター上の固体を DMF に溶解した。この溶液にエーテルを加えて目的ポルフィリンを再沈殿させ、メンブランフィルター(ミリポア, フルオロポア: 細孔径 1 μm) 上にあげ、エーテルで洗浄した。同様に、DMF / エーテル系から再沈殿を更に 2 回繰り返して、紫色固体を得た (収量: 3.0 mg、収率: 90%)。

20

【0063】

得られた生成物は、TLC 及び NMR により、下記式により表わされる 5, 15 - ビス(カルボキシエチル) - 10, 20 - ビス{2 - (3, 5 - ジホルミルフェニル)エチル}ポルフィリン(化合物 12) であることが同定された。

【化 23】



30

40

【0064】

TLC Rf=0.35 ($\text{CHCl}_3 / \text{アセトン} = 10/1$ 5 ml + AcOH 1 滴, UVライト 365 nm)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) (ppm)

10.18 (4H, s, CHO)

9.88 (4H, d, $J=3.8 \text{ Hz}$, ピロール H)

9.76 (4H, d, $J=3.8 \text{ Hz}$, ピロール H)

8.49 (2H, s, フェニル H) 2

8.40 (4H, s, フェニル H) 1

5.67 (4H, t, $J=8.0 \text{ Hz}$, カルボン酸 H)

50

5.43 (4H, t, J=8.4 Hz, ethylene H)
 4.02 (4H, t, J=8.0 Hz, カルボン酸 H)
 3.88 (4H, t, J=8.4 Hz, エチレン H)
 -2.12 (2H, s, inner H)

MALDI TOF-Mass (Dithranol)

ターゲット : $m/z = 775 [M^+]$, Cal. ($C_{56}H_{58}N_4O_{12}$) = 775

UV-Vis スペクトル (溶媒 : ピリジン)

max/nm (吸光度) : 421 (0.5992), 521 (0.0291), 555 (0.0168), 601 (0.0089), 659 (0.0102)

モル吸光係数 : $1.4 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (421 nm)

蛍光スペクトル (溶媒 : ピリジン, λ_{EX} : 421 nm, Abs = 0.0849)

λ_{EM} /nm (蛍光強度) : 661 (210.3), 733 (69.84)

10

(12) メソ - メトキシエトキシエトキシプロピルジピロメタン (化合物 13) の合成

100 ml のナス型フラスコに、0.9 g (3.84 mmol) の 4 - (メトキシエトキシエトキシエトキシ) ブタナール及び 10.5 ml (153 mmol) のピロールを収容し、窒素ガスを 2 分間吹き込んだ。そこに 29 ml (0.384 mmol) のトリフルオロ酢酸を加え、室温で 2 時間半攪拌した。

【0065】

反応液に飽和重曹水を加え、クロロホルムで抽出した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン 50% - 80%) で目的化合物を単離した (収量 : 0.79 g、収率 : 59%)。

20

【0066】

得られた生成物は、NMRにより、メソ - メトキシエトキシエトキシプロピルジピロメタン (化合物 13) であることが同定された。

【0067】

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) d 8.35 (br, 2H, NH), 6.64-6.61 (m, 2H, ピロール 5), 6.13-6.08 (m, 2H, ピロール 4), 6.02-5.97 (m, 2H, ピロール 3), 4.11 (t, J = 8.1 Hz, 1H, CH), 3.68-3.44 (m, 14H, CH_2O), 3.32 (s, 3H, MeO), 2.12-2.01 (m, 2H, CH_2), 1.65-1.55 (m, 2H, CH_2).

30

(13) 5, 15 - ビス (メトキシエトキシエトキシプロピル) - 10, 20 [3 - {3, 5 - ビス (1, 3 - ジオキサ - 2シクロペンチル) フェニル} エチル] ポルフィリン (化合物 14) の合成

50 ml の枝付フラスコに、100 mg のモレキュラーシーブ 4A (MS4A)、50 mg (0.18 mmol) の化合物 8、及び 63 mg (0.18 mmol) の化合物 13 を収容し、18 ml の CHCl_3 に溶解した。これに 6.9 μl (0.09 mmol) のトリフルオロ酢酸を加え、窒素雰囲気下、室温で 2 時間攪拌した。

【0068】

2 時間後、82 mg (0.36 mmol) の DDQ を加え、さらに 2 時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン 0.2 ml を加え、10 分攪拌した後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (2 - プロパノール / 酢酸エチル 0% - 30%) で目的化合物を得た (収量 : 10 mg, 収率 : 9%)。

40

【0069】

得られた生成物は、NMRにより、5, 15 - ビス (メトキシエトキシエトキシプロピル) - 10, 20 [3 - {3, 5 - ビス (1, 3 - ジオキサ - 2シクロペンチル) フェニル} エチル] ポルフィリン (化合物 14) であることが同定された。

【0070】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) d 9.57 (d, J = 4.4 Hz, 4H, b ピロール), 9.51 (d, J = 4.4 Hz, 4H, b ピロール), 7.64 (s, 4H, Ar), 7.57 (s, 2H, Ar), 5.91 (s, 4H, O-CH-O), 5.30-5.24 (m, 4H), 5.12-5.06 (m, 4H), 4.14-3.33 (m, 54H), 2.82-2.78 (m, 4H), -

50

2.65 (s, 2H, NH)

(14)5, 15 - ビス(メトキシエトキシエトキシプロピル) - 10, 20 [3 - {3, 5 - ビス(1, 3 - ホルミル)フェニル}エチル]ポルフィリン(化合物15)の合成

20 ml のナスフラスコ中に、10 mg の化合物14を収容し、4 ml のTHFに溶解した。これに2 ml の3N - HClを加え、室温で24時間攪拌した。重曹水を加えて弱アルカリ性にした後、クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0071】

溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(2 - プロパノール/酢酸エチル5% - 10%)で目的化合物を得た(収量: 2.8%)。

10

【0072】

得られた生成物は、NMRにより、5, 15 - ビス(メトキシエトキシエトキシプロピル) - 10, 20 [3 - {3, 5 - ビス(1, 3 - ホルミル)フェニル}エチル]ポルフィリン(化合物15)であることが同定された。

【0073】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.96 (s, 4H, CHO), 9.57 (d, J=4.4 Hz, b ピロール), 9.41 (d, J=4.4 Hz, b ピロール), 8.26 (s, 2H, Ar), 8.06 (s, 2H, Ar), 5.30 (t, 4H, J=8.0 Hz, CH₂), 5.08 (t, 4H, J=8.0 Hz, CH₂), 3.95 (t, 4H, J=8.0 Hz, CH₂), 3.88-3.82 (m, 8H), 3.78-3.71 (m, 12H), 3.69-3.67 (m, 4H), 3.56-3.52 (m, 4H), 3.33 (s, 6H, MeO), 2.82-2.76 (m, 4H), -3.3 (s).

20

2. イミンポリマーによるカーボンナノチューブの修飾

(1) イミンポリマーによりカーボンナノチューブを修飾する手順に使用される各溶液を以下のように調製した。

【0074】

(a) カーボンナノチューブ分散液(NT溶液)の調製

単層カーボンナノチューブ(SWNT)(ライス大学より入手: Trinton X)を、文献(Chen, J.; Rao, A. M.; Lyuksyutov, S.; Itkis, M. E.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Cohn, R. W.; Eklund, P. C.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; Haddon, R. C.; J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 2525-2528.)に記載の方法に従って前処理した。

【0075】

即ち、カーボンナノチューブの懸濁液10 mlを5 Mの硝酸10 mlに加え、110で1時間加熱した。室温に冷却した後、ポリカーボネート製メンブレンフィルター(孔径1.2 μm)上に反応混合物をあけ、水でよく洗浄した後、真空乾燥した。得られた黒色固体にオクタデシルアミン3 gを加え、メノウ乳鉢で均一にすり潰した。混合物を不活性ガス雰囲気下、130にて5日間加熱した。反応後、熱エタノールを加えて過剰のオクタデシルアミンを溶解し、不溶のカーボンナノチューブをポリカーボネート製メンブレンフィルター(孔径1.2 μm)にて濾取した。この操作を5回以上繰り返し、過剰のオクタデシルアミンを除いた後、真空乾燥することにより、30 mgのカーボンナノチューブ/オクタデシルアミン塩を得た。

30

【0076】

このように前処理したSWNTの3.4 mgを、6 mlのo - C₆H₄Cl₂に分散させた。以下これをNT溶液と呼ぶ。

40

【0077】

(b) ポルフィリン溶液の調製

化合物12(ポルフィリンテトラアルデヒド)をピリジンに溶解し、1.3 mmol溶液を調製した。以下、これを化合物12溶液と呼ぶ。また、化合物15(ポルフィリンテトラアルデヒド)をクロロホルムに溶解し、1.3 mmol溶液を調製した。以下、これを化合物15溶液と呼ぶ。

【0078】

(c) ピレン溶液の調製

50

1 - アミノピレン、1, 6 - ジアミノピレン、及び 1, 8 - ジアミノピレンを文献 (Y. Hashimoto, K. Shudo, Chem. Pharm. Bull. 1984, 32, 1992-1994.) に記載された方法に従って合成した。

【0079】

1 - アミノピレンをエタノールに溶解し、2.6 mmol 溶液を調製した。以下これを 1 - Py 溶液と呼ぶ。また、1, 6 - ジアミノピレンをエタノールに溶解し、2.6 mmol 溶液を調製した。以下これを (1, 6 - Py) 溶液と呼ぶ。同様に、1, 8 - ジアミノピレンをエタノールに溶解し、2.6 mmol 溶液を調製した。以下これを (1, 8 - Py) 溶液と呼ぶ。

【0080】

(2) カーボンナノチューブの修飾

20 ml のナシ型フラスコに、0.2 ml の NT 溶液、0.25 ml (1.3 mmol, 1 当量) の化合物 12 溶液、及び 3 ml のエタノールを収容し、超音波を 2 分間かけた。これに 0.25 ml (2.6 mmol, 2 当量) の (1, 6 - Py) 溶液及び 1 ml のエタノールを加え、超音波を 30 秒間かけた後、N₂ 雰囲気下、75 °C で 3.8 時間加熱攪拌した。

【0081】

その結果、化合物 12 (ポルフィリンテトラアルデヒド) と 1, 6 - ジアミノピレンとの反応によりイミンポリマーが形成されるとともに、SWNT との π-π 相互作用に基づく非共有結合的修飾が行われ、カーボンナノチューブ複合体が得られた。

【0082】

SWNT と相互作用しなかった過剰の化合物 12 及び 1, 6 - ジアミノピレンを除去するために、反応液に 5 ml のエタノールを加え、メンブランフィルター (ミリポア, ジュラポア: 細孔径 0.1 µm) 上で、それぞれ 15 ml のクロロホルム、メタノール、及びエタノールで洗浄した。

【0083】

フィルター上に残留するカーボンナノチューブ複合体は、洗浄後すぐに 10 ml のクロロホルムに加え、超音波を 5 秒間かけ、フィルターから剥離した。フィルターを除去して、ピリジンをパスツールピペットで 3 滴加え、複合体サンプルとした。なお、ピリジンは、クロロホルムからの酸の発生を防ぐために加えた。

【0084】

また、他の 1 - アミノピレン、1, 8 - ジアミノピレン、化合物 15 を用いて、同様の操作により複合体サンプルを得た。作成したサンプルの一覧を下記表に示す。

【表 1】

サンプル名	ポルフィリン	ピレン
サンプル1	化合物12	(1,6-Py)
サンプル2	化合物12	(1,8-Py)
サンプル3	化合物12	1-Py
サンプル4	化合物15	(1,6-Py)

【0085】

3. カーボンナノチューブ複合体の特性の測定

(1) 紫外・可視・近赤外吸収スペクトル

作成した複合体サンプルをクロロホルムで 4 倍に希釈し、吸収スペクトルの測定を行った。その結果を図 2 及び図 3 に示す。図 2 において、実線はサンプル No. 1、破線はサンプル No. 2 の紫外・可視吸収スペクトルを示し、図 3 は、サンプル No. 1 の紫外・可視・近赤外吸収スペクトルをそれぞれ示す。

【0086】

図2及び図3に示すように、ポルフィリンとカーボンナノチューブに特有のスペクトルが観測された。410nm付近に見られるポルフィリンのスペクトルはブロード化しているが、カーボンナノチューブに特徴的な1500nm付近の半導体性バンドに変化はなかったことから、カーボンナノチューブの壁には破壊が生じていないことがわかる。

【0087】

また、同一の手順で作成したサンプルについても、同様のスペクトルが得られたことから、ポルフィリンとカーボンナノチューブの比がほぼ等しい複合体が、再現性よく安定的に得られることがわかる。

【0088】

なお、サンプル3及び4についても同様に吸収スペクトルの測定を行った結果、サンプル1及び2と同様の結果が得られた。

【0089】

(2)分散性

サンプル1をクロロホルムで4倍に希釈した分散液を10分間静置したが、沈殿は全く求められなかった。これにより、サンプル1におけるカーボンナノチューブ複合体の溶媒への分散性は、非常に優れていることがわかる。

【0090】

次に、同様にサンプル1をクロロホルムで4倍に希釈した分散液の2 μ lを、シリコン基板上に形成されたシリコン酸化膜上に2回滴下し、乾燥した。その結果、カーボンナノチューブ同士はそれほど凝集せず、薄膜を形成することが出来た。得られた薄膜をAFMにより観察した。図4にその写真図を示す。図4に示すように、サンプル1に係るカーボンナノチューブ複合体は、基板表面にほぼ均一に分散されていることがわかる。

【0091】

また、同様のサンプル1に係る分散液の2 μ lを、傾斜したシリコン基板上に形成されたシリコン酸化膜上に滴下して流下させ、乾燥し、AFMにより観察した。図5にその写真図を示す。図5に示すように、カーボンナノチューブ複合体は、分散液の流下方向に沿って配向している。このことから、カーボンナノチューブ複合体の分散性が良好であることがわかる。

【0092】

(3)光電流測定

1000nmの間隔の2端子電極間のギャップにサンプル4(溶液15/1,6-Py)を滴下して乾燥し、ギャップ間をカーボンナノチューブ複合体薄膜により架橋した。複合体薄膜に波長532nm(54mW/cm²)のレーザー光を照射して、電極間に流れる光電流を測定した。即ち、電極間に7Vの電圧を印加しつつ、複合体薄膜に光照射/非照射を繰り返して、電極間に流れる電流を測定したところ、図6に示す結果を得た。図6のグラフから明らかなように、光照射のON/OFFに対応して電流値の増減が観測され、本実施例により得たカーボンナノチューブ複合体は、優れた光応答性を有することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明に係るカーボンナノチューブ複合体は、微細であり、溶媒への溶解性に優れているとともに、優れた電子特性及び光学特性を有するため、様々な光・電子デバイスに適用することが出来る。例えば、カーボンナノチューブ複合体を1本ずつ制御することで、ナノメートルサイズの光・電子デバイス、ナノ電極として利用すること、薄膜として利用することにより光応答性導電フィルムとして利用することが考えられるなど、その応用範囲は非常に広い。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】本発明の一形態に係るカーボンナノチューブ複合体の一例の化学構造を示す図。

【図2】本発明の一実施例に係るカーボンナノチューブ複合体分散液サンプルの紫外・可

視吸収スペクトルを示す特性図。

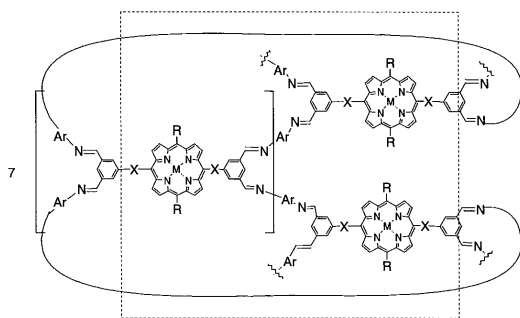
【図3】本発明の一実施例に係るカーボンナノチューブ複合体分散液サンプルの紫外・可視・近赤外吸収スペクトルを示す特性図。

【図4】本発明の一実施例に係るカーボンナノチューブ複合体分散液サンプルを用いて水平な基板上の薄膜のAFM写真図。

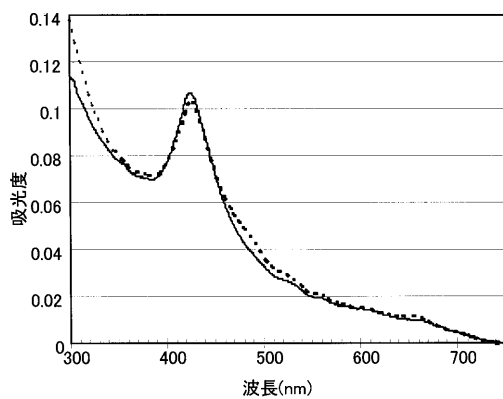
【図5】本発明の一実施例に係るカーボンナノチューブ複合体分散液サンプルを用いて基板を傾斜させて得た薄膜のAFM写真図。

【図6】本発明の一実施例に係るカーボンナノチューブ複合体分散液サンプルを用いて得た薄膜の光電流の測定結果を示す特性図。

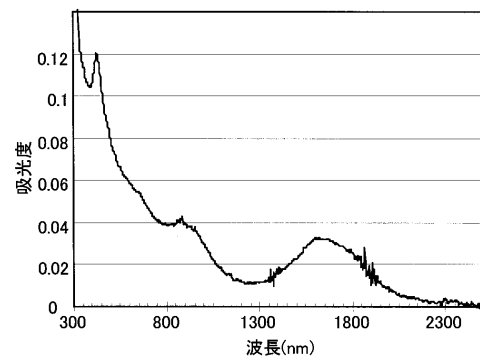
【図1】



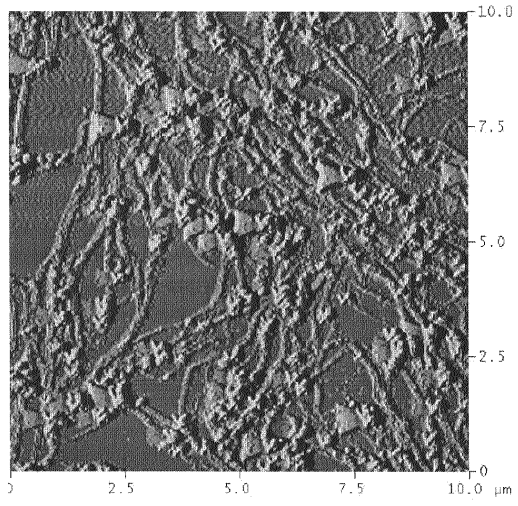
【図2】



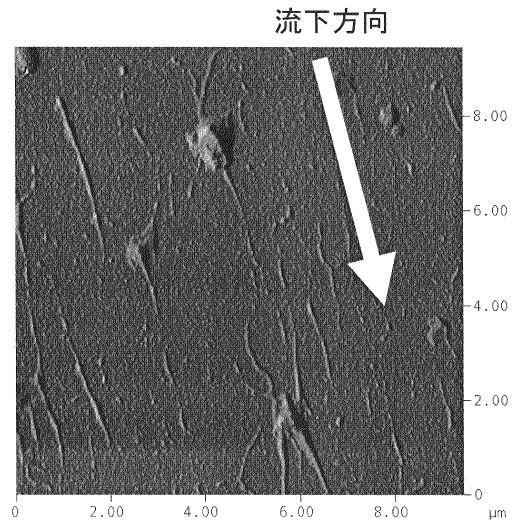
【図3】



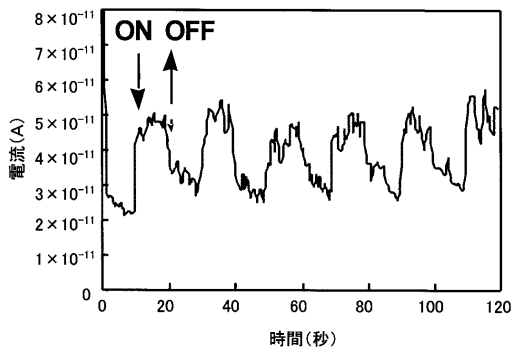
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 小夫家 芳明

奈良県生駒市高山町 8 9 1 6 - 5 大学宿舎 D - 1 0 7

(72)発明者 佐竹 彰治

奈良県生駒市高山町 8 9 1 6 - 5 大学宿舎 A - 5 0 4

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA15 AD22 AD24 AD28 BA04 CB22 CB35

4J002 CM011 DA036 GP00

4J043 PA02 PA13 QB44 RA03 SA06 SB01 TA09 TB01 UA121 UA122

UA131 UA132 UA251 UA252 UA261 UA262 UA282 UA332 UA342 UA422

UB122 UB162 XA15 XA31 YA03 ZA21 ZA51 ZB21