

機関番号：14202

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008-2010

課題番号：20350064

研究課題名（和文） ピンセット型ジポルフィリン化合物によるナノ炭素化合物の分子認識と分離精製

研究課題名（英文） Separation of Nanocarbon Materials through Molecular Recognition with Diporphyrin Nanotweezers

研究代表者

小松 直樹（KOMATSU NAOKI）

滋賀医科大学・医学部・准教授

研究者番号：30253008

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ（CNT）は、その構造と物性に相関が見られることから、素材に均質な物性が求められる精緻な応用には、構造の制御されたCNTが必要となる。このような背景において、報告者らは、分子認識を利用したユニークな手法により、単層カーボンナノチューブ（SWNT）の分離を行ってきた。本研究では、2枚のポルフィリンと剛直なスペーサーから成る“分子ピンセット”と呼ばれる分子を用いて、直径とらせん構造（右巻き、左巻き）が高度に制御されたSWNTを得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Since the electrical and optical properties of SWNTs are closely correlated to their structures, structural control of SWNTs is important for their applications. Therefore, we have been developing host-guest methodology to separate single-walled carbon nanotubes (SWNTs). In this study, we designed and synthesized chiral diporphyrin nanotweezers consisting of two chiral porphyrins and rigid spacer in between, and applied them to selective extraction of SWNTs, realizing high selectivity to the diameter and handedness of SWNTs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノチューブ・フラーレン、分子認識、分離

1. 研究開始当初の背景

報告者らは、カーボンナノチューブ（CNT）とピンセット型ジポルフィリン化合物からなる超分子を鍵とする、CNTの可溶化、ならびに、それに伴うCNTの構造選別について検討を行ってきた。報告者らが分子ピンセットと呼ぶ、このジポルフィリン化合物は、有機溶媒に対する溶解性を高めてあることから、本来、あらゆる溶媒に対して不溶であるCNTを、錯形成に伴って溶解することが可能

である。また、分子ピンセットにCNTの径や6員環構造の並び方等を識別できる機能を付与することにより、錯形成の後、遠心分離や濾過といった簡単なプロセスを経ることで、特定の構造をもったCNTのみを溶液として分取することが可能となる。その後、錯体から分子ピンセットを遊離させることにより、構造が制御されたCNTと分子ピンセットを別々に回収することができる。以上が、申請者らのデザインしたCNT分離の戦

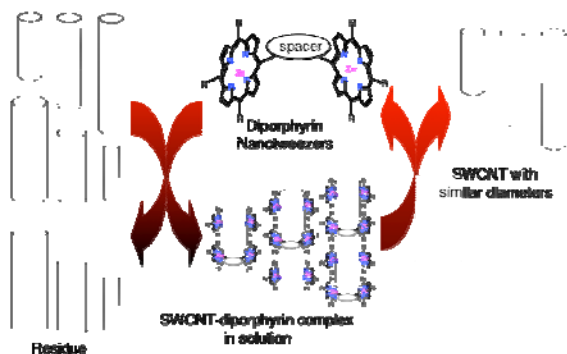


図1 ピンセット型ジポルフィリン化合物を用いたCNTの分離（概念図）

略であり（図1）、ごく最近、この戦略に基づき、キラルなジポルフィリン化合物を用いることにより光学活性単層カーボンナノチューブ（SWNT）を世界ではじめて得ることに成功した。さらに、分子ピンセットの剛直なスペーサー部位をかえることにより、より光学純度の高いSWNTを得ることに成功した。

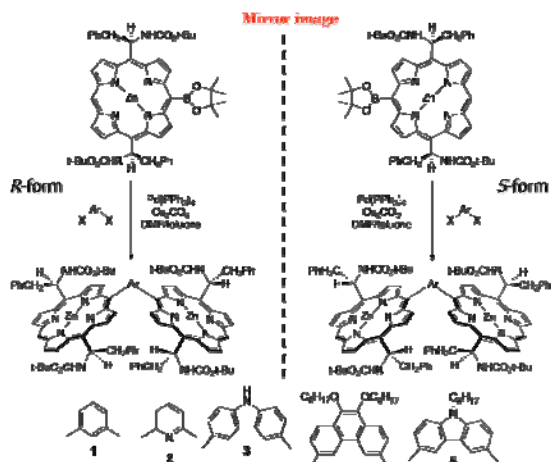
2. 研究の目的

本研究では、ジポルフィリン、およびそれらの類縁体を用い、フラーレン、CNTに対する構造識別能、さらには、形状分離能について検討を行い、最終的には、CNTの単一構造のみをより分ける分離プロセスの構築を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、ピンセット型ジポルフィリン化合物の合成とそれらのナノ炭素化合物に対する識別能、分離能の評価の2工程からなる。

ピンセット分子の両鏡像異性体は、式1に示した鈴木カップリング反応により合成し



式1 鈴木カップリング反応による(R)-、(S)-ジポルフィリン分子ピンセットの合成とSWNTの分離に供した分子ピンセット

た。これまでに、2枚のポルフィリンを支える剛直なスペーサーを変えることにより、式1に示した5種類の分子ピンセットを合成し、図1に示したSWNTの分離に用いてきた。

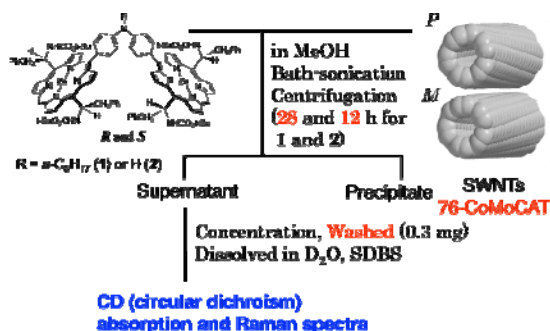


図2 SWNTの分離における実験手順

次のSWNTの分離工程の実験手順を図2に示した。まず、市販のCoMoCATと呼ばれるSWNTを分子ピンセット存在下、メタノール中でバス型超音波照射器を用いてよく分散させた後、遠心により上澄み液を取った。それを濃縮後、THFあるいはピリジンにより洗浄し、ラマンスペクトルにより分析し、さらに、アキラルな界面活性剤であるSDBSにより水に溶解し、吸収、PL、ならびに円二色性（CD）スペクトルにより分析した。

4. 研究成果

各分子ピンセットは、SWNTの直径とらせんの方向（右巻き、左巻き）を同時に識別し、その選択性は、用いたピンセットのスペーサーに大きく依存することが明らかとなった。特にスペーサーを単環（1, 2）から三環性（3-5）に変えることにより、直径に対する選択性が大きく向上した。図3に示したように、3は1, 2に比べ、より深くSWNTを受け入れることが可能であり、これにより、

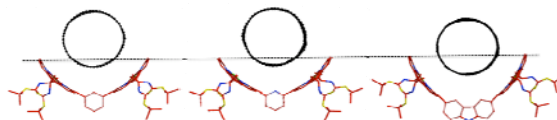


図3 コンピューターシミュレーションにより導出した分子ピンセット1-3と(8,4)-SWNTとの錯体構造

直径に対する識別能が向上したと考えられる。

次に、3での2枚のポルフィリンが成す二面角を更に小さくした4を用いて抽出を行ったところ、(6,5)-SWNTがほぼ単一で得ら

れ、高い選択性を実現した (図 4)。

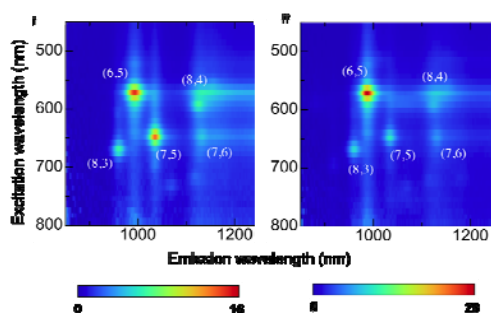


図 4 4 により抽出された SWNT の PL スペクトル (i 抽出前、ii 抽出後)

一方、らせんの巻き方への選択性は、図 5 に示した CD スペクトルにより評価した。ここで、光学活性を示したのは、(6,5)-SWNT のみであり、また、他の手法により得られた光学活性 (6,5)-SWNT の CD 強度から、4 により抽出された SWNT の鏡像異性体過剰率は、67% と推定された。

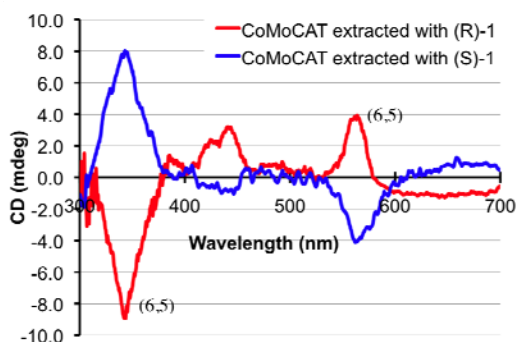


図 5 4 により抽出された SWNT の PL スペクトル

以上、67% ee の (6,5)-SWNT が非常に高い純度で得られたことより、最終目標である単一構造体には、かなり近づいたと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

1. F. Wang, K. Matsuda, A. F. M. M. Rahman, T. Kimura, and N. Komatsu,* "Improved selectivity in discriminating handedness and diameter of single-walled carbon nanotubes with N-substituted 3,6-carbazoylene-bridged chiral

diporphyrin nanotweezers" *Nanoscale*, in press, 査読有

2. A. F. M. M. Rahman, F. Wang, K. Matsuda, T. Kimura, and N. Komatsu,* "Diameter-based separation of single-walled carbon nanotubes through selective extraction with dipyrrene nanotweezers" *Chem. Sci.*, 2 (5), 862-867 (2011), 査読有
3. L. Zhao, T. Takimoto, M. Ito, N. Kitagawa, T. Kimura, and N. Komatsu,* "Chromatographic Separation of Highly Soluble Diamond Nanoparticles Prepared by Polyglycerol Grafting" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (6), 1388-1392 (2011), 査読有
4. J.-M. Leveque, M. Fujita, A. Bosson, H. Sohmiya, C. Petrier, N. Komatsu, and T. Kimura* "Secondary sonochemical effect on Mo-catalyzed bromination of aromatic compounds" *Ultrason. Sonochem.*, 18 (3), 753-756 (2011), 査読有
5. D. Pal, M. Furukawa, N. Komatsu, H. Uno,* and S. Bhattacharya,* "Photophysical insights into supramolecular interaction of a designed bisporphyrin with fullerenes C60 and C70", *Spectrochimica Acta A*, 78 (1), 185-190 (2011), 査読有
6. 小松直樹, "バイオテクノロジーにおける炭素材料の未来", *New Diamond*, 100 号記念号、68-70 (2011), 査読無
7. X. Peng,* Y. Huang, C. Gao, J. Peng, N. Komatsu, A. Osuka, and Y. Cao, "Macroscopic films of porphyrin nanowell-arrays via solvent diffusion-induced self-assembly", *J. Phys. Chem. C*, 114 (43), 18449-18454 (2010), 査読有
8. F. Wang, K. Matsuda, A. F. M. M. Rahman, X. Peng, T. Kimura, and N. Komatsu,* "Simultaneous Discrimination of Handedness and Diameter of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) with Chiral Diporphyrin Nanotweezers Leading to Enrichment of Single Enantiomer of (6,5)-SWNTs", *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (31), 10876-10881 (2010), 査読有
9. T. Takimoto, T. Chano, S. Shimizu, H. Okabe, M. Ito, M. Morita, T. Kimura, T. Inubushi, N. Komatsu, "Preparation of Fluorescent Diamond Nanoparticles Stably Dispersed under a Physiological Environment through Multi-Step Organic Transformations", *Chem. Mater.*, 22 (11), 3462-3471 (2010), 査読有
10. N. Komatsu,* "Stereochemistry of Carbon Nanotubes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, special issue, 49 (2), 02BC01 (2010), 査読有

11. 小松 直樹, "ナノ炭素材料 (カーボンナノチューブ、ナノダイヤモンド) を仕分ける", 粉体技術, 2 (11), 28-36, (2010), 査読無
 12. X. Peng, F. Wang, A. F. M. M. Rahman, A. Bauri, and N. Komatsu,* "Optical Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition with Chiral Diporphyrin Nanotweezers", Chem. Lett. (Highlight Review), 39 (10), 1022-1027 (2010), 査読有
 13. N. Komatsu, and F. Wang, "A Comprehensive Review on Separation Methods and Techniques for Single-Walled Carbon Nanotubes", Materials, 3 (7), 3818-3844 (2010), 査読有
 14. X. Peng, F. Wang, T. Kimura, N. Komatsu,* A. Osuka, "Optical Resolution and Diameter-Based Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes through Simultaneous Recognition of Their Helicity and Diameter with Chiral Monoporphyrin", J. Phys. Chem. C., 113 (21), 9108-9113 (2009), 査読有
 15. Marc Dubois,* Katia Guerin, Elodie Petit, Nicolas Batisse, Andre Hamwi, Naoki Komatsu, Jerome Giraudet, Pascal Pirotte, Francis Masin,* "Solid State NMR Study of Nanodiamonds Produced by Detonation Technique", J. Phys. Chem. C. 113 (24), 10371-10378 (2009), 査読有
 16. 瀧本竜哉、森田陽一、門田直樹、青沼秀児、木村隆英、小松直樹, "医療応用を目指したナノダイヤモンドの表面官能基化とサイズ分離", ケミカルエンジニアリング, 54 (12), 947-951 (2009), 査読無
 17. 小松直樹, "ナノダイヤモンドの医学的応用", 機能材料, 29 (6), 23-29 (2009), 査読無
 18. 小松直樹, "生物・医療応用を目指したナノダイヤモンド粒子のサイズ分離と表面化学修飾", 表面科学, 30 (5), 273-278 (2009), 査読無
 19. N. Komatsu, "Novel and Practical Separation Processes for Fullerenes, Carbon Nanotubes and Nanodiamonds" J. Jpn. Petrol. Inst., 52 (3), 73-80 (2009), 査読有
 20. Y. Morita, T. Takimoto, H. Yamanaka, K. Kumekawa, S. Morino, S. Aonuma, T. Kimura, N. Komatsu,* "A Facile and Scalable Process for Size-Controllable Separation of Nanodiamond as Small as 4 nm", Small, 4 (12), 2154-2157 (2008), 査読有
 21. X. Peng, N. Komatsu,* T. Kimura, A. Osuka, "Simultaneous Enrichments of Optical Purity and (n, m) Abundance of SWNTs through Extraction with 3,6-Carbazolyene-Bridged Chiral Diporphyrin Nanotweezers", ACS Nano, 2 (10), 2045-2050 (2008), 査読有
 22. S. Bhattacharya,* M. Hashimoto, A. Fujimoto, T. Kimura, H. Uno, and N. Komatsu, "Photophysical properties of a novel Ni(II)-Diporphyrin in Presence of Fullerenes: Insights from Experimental and Theoretical Studies", Spectrochimica Acta A, 70 (2), 416-424 (2008), 査読有
 23. N. Komatsu, "Separation of Nanocarbons by Molecular Recognition" J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 61, 195-216 (2008), 査読有
 24. 小松直樹, "光学活性カーボンナノチューブ", New Diamond, 88, 26-27 (2008), 査読無
- 〔学会発表〕 (計 4 1 件)
国際学会招待講演
1. 小松直樹, "Diameter-Based Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes with Dipylene Nanotweezers", 2011 年 5 月 2 日, 219th ECS meeting, Vancouver, Canada
 2. 小松直樹, "Optical Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition with Chiral Diporphyrin Nanotweezers" 2010 年 1 2 月 9 日、International Conference on Fundamental & Applications of Nano Science & Technology (ICFANT 2010), Kolkata (Calcutta), インド
 3. 小松直樹, "Synthetic Organic Chemistry Performed on the Surface of Diamond Nanoparticles" 2010 年 6 月 7 日, European Materials Research Society (EMRS) spring meeting, Strasbourg, France
 4. 小松直樹, "Optically Active Carbon Nanotubes", 2010 年 4 月 2 7 日, 217th ECS meeting, Vancouver, Canada
 5. 小松直樹, "Optical Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition", 2009 年 1 1 月 2 6 日, The 10th Youngnam-Kinki Joint Symposium on Organometallic Chemistry, 大邱、韓国
 6. 小松直樹, "Separation of SWNTs by selective extraction with chiral monoporphyrin through simultaneous recognition of their chemical and electronic structures", 2009 年 6 月 1 7 日, The Annual World Conference on Carbon (Carbon 2009), ビアリッツ, フランス
 7. 小松直樹, "Preparation of Fluorescent

- Nanodiamond and its Application to Biological in vivo Imaging", 2008年5月28日, 2nd Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2008)、台北
8. 小松直樹、"Optically Active Single-Walled Carbon Nanotubes", 2008年2月13日、International Conference on Soft Systems-2008 (ICSS-2008), Kolkata (Calcutta), インド

国際学会口頭発表

1. L. Zhao, T. Takimoto, M. Ito, N. Kitagawa, T. Kimura, N. Komatsu, "Chromatographic Separation of Highly Soluble Nanodiamond Prepared by Polyglycerol Grafting", May 18, 2011, NDNC2011, Matsue, Japan
2. Naoki Komatsu, and Takimoto Tatsuya, "Preparation of Fluorescent Diamond Nanoparticles Stably Dispersed under Physiological Environment through Multi-Step Organic Transformations", May 4, 2011, 219th ECS meeting, Montreal, Canada
3. Naoki Komatsu, Feng Wang, Xiaobin Peng, and Takahide Kimura, "Rationally designed chiral diporphyrin nanotweezers to enrich one helical structure of chiral single-walled carbon nanotubes with specific (n, m) structure", 2010年9月8日、Diamond 2010, Budapest, Hungary
4. Naoki Komatsu, Xiaobin Peng, Feng Wang, Takahide Kimura and Atsuhiko Osuka, "Optically Active Single-Walled Carbon Nanotubes through Preferential Extraction with Chiral Mono- and Diporphyrins", 2009年9月9日、Diamond 2009, Athens, Greek
5. Naoki Komatsu, Tatsuya Takimoto, Naoko Nishimura, Sawako Shimizu, Takahide Kimura, Tokuhiro Chano, Masahito Morita, Toshiro Inubushi, "Preparation of fluorescently and magnetically visualized nanodiamond stably dispersed under physiological environment for their practical use as a biological multi-modal imaging probe", 2009年9月8日、Diamond 2009, Athens, Greek
6. Naoki Komatsu, "Optical Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition", 2009年6月11日、International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE), 松島
7. Naoki Komatsu, Xiaobin Peng, Takahide Kimura, Atsuhiko Osuka, "Toward Separation of Single Species of SWNTs by

- Molecular Recognition: Simultaneous Enrichments of Optical Purity and (n, m)-Abundance of SWNTs", 2008年9月10日、Diamond2008、Sitges, Spain
8. Naoki Komatsu, Xiaobin Peng, Takahide Kimura, Atsuhiko Osuka, "Optical Resolution of SWNTs through Extraction with Chiral Diporphyrin Nanotweezers", 2008年7月18日、Carbon 2008、長野
 9. Naoki Komatsu, Tatsuya Takimoto, Takahide Kimura, Masahito Morita, Toshiro Inubushi "Chemical Modification of Nanodiamond Surface Aiming at Medicinal and Biological Applications", 2008年7月14日、Carbon 2008、長野

その他、国際学会ポスター発表9件、国内学会発表15件

[図書] (計1件)

1. N. Komatsu, "Heterocyclic Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes" Topics in Heteroatom Chemistry; K. Matsumoto, Ed.; Springer: Heidelberg, Germany, pp 161-198 (2008)

[その他]

ホームページ等

<http://www.shiga-med.ac.jp/~nkomatsu/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 直樹 (KOMATSU NAOKI)

滋賀医科大学・医学部・准教授

研究者番号：30253008

(2) 研究分担者

宇野 英満 (UNO HIDEMITU)

愛媛大学・総合科学研究支援センター・教授

研究者番号：20168735

(3) 連携研究者

Ajoy・Kumar Bauri (AJOY・KUMAR BAURI
オジョイ・クマー バウリ)

滋賀医科大学・医学部・非常勤職員 (教務補佐員)

研究者番号：60467371