

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：14202

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350062

研究課題名(和文)ノギス型、ピンセット型キラル分子の合成とナノチューブ、グラフェンの分離への応用

研究課題名(英文) Synthesis of chiral nanocalipers and nanotweezers and their application to separation of nanotubes and graphene

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに検討してきた分子ピンセットは、比較的小さな径(0.7 - 0.9 nm)をもつ単層カーボンナノチューブ(SWNT)の分離には適していたが、より大きな径(>0.9 nm)の分離に不向きであった。より大きな径のSWNTの分離を目指し、2枚のポルフィリンが平行に並んだホスト分子(分子ノギス)を設計、合成した。これによりSWNTを分離した結果、分子設計通りに1 nmより大きな径を有する光学活性SWNTが選択的に得られるとともに、金属的SWNTを選別することが明らかとなった。また、ポルフィリンをピレンに代えたホストでは、金属的SWNTへのより高い選択性が得られた。

研究成果の概要(英文)：We have been developing the methodology to discriminate the handedness and diameter of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) through molecular recognition using chiral diporphyrin nanotweezers. Although relatively small diameters of SWNTs (less than 1.0 nm) were recognized well, nanotweezers were not able to form stable complexes with the SWNTs with the diameters larger than 1.0 nm. In this context, we designed chiral diporphyrin with much larger cavity; namely "nanocalipers". As expected, we obtained optically active SWNTs with more than 1.0 nm in diameter and, unexpectedly, enriched metallic SWNTs over semiconducting ones. The optically active metallic SWNTs are identified for the first time, in addition to the optically active semiconducting SWNTs with such large diameters. Higher selectivity to metallic SWNTs are observed in the case of pyrene-based nanocalipers.

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：フラレン・ナノチューブ 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 分離の戦略であり (図1) 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。

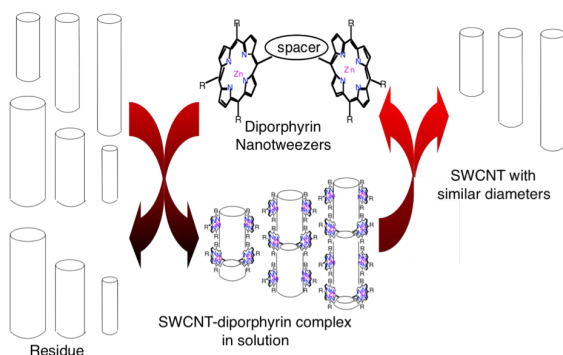


図1 ピンセット型ジポルフィリン化合物を用いた CNT の分離 (概念図)

### 2. 研究の目的

本研究では、ホスト分子の CNT に対する識別能のさらなる向上を目指して、分子ピンセットにおける2枚のポルフィリンを平行に配置し、その面間隔を自在に変えることのできる“分子ノギス”を設計した。これを従来の SWNT の分離に用いるとともに、グラフェンの層構造の分離にも適用する。

### 3. 研究の方法

本研究計画は、ノギス型、ピンセット型ジポルフィリン化合物の合成とそれらの SWNT, グラフェンの分離への応用の2工程からなる。平成23年度は、まず、ノギス型、ピンセット型キラル分子の合成を行う。いずれの分子もこれまでに合成してきた分子と同様

の経路を経ることから、確実に合成できる。その年の後半から次年度以降にかけては、まず、SWNT の分離について検討を行う。シミュレーションの結果から、ノギス型分子は、SWNT を空孔深くまで受け入れることが可能であり、右巻き、左巻き、そして直径に対する高い選択性が期待される。その後、ノギス型ホスト分子を用いたグラフェンの分離を試みる。ノギス型分子の2枚のポルフィリンの成す距離に応じた層数を持つグラフェンが錯形成し、可溶化することで分離を行う。シミュレーション結果から、1~3層のグラフェン (a few layer graphene) が選別されると期待される。

### 4. 研究成果

これまでに検討をしてきた分子ピンセットは、比較的小さな径 (0.7 - 0.9 nm) をもつ SWNT の分離には適していたが、より大きな径 (>0.9 nm) の分離に不向きであった。従って、まず、より大きな径の SWNT の高選択な分離を目指し、2枚のポルフィリンが平行に並んだホスト分子 (分子ノギス) を設計、合成した。図2に示したように、分子ノギス5は分子ピンセット2, 4にくらべ、より大きな径のものをより深く受け入れることができることから、より高い選択性が期待される。この分子ノギス5により SWNT を分離した結果、分子設計通りに1 nm より大きな径を有する光学活性 SWNT が選択的に得られた。さらに、抽出後の SWNT は、金属的 SWNT の割合が大きく増加しており、5は、SWNT の電気的物性も識別することが明らかとなった。この成果は、*J. Am. Chem. Soc.* に掲載されるとともに、アメリカ化学会会員向けの雑誌である *Chemical & Engineering News* (March 25, 2013) にも取り上げられた。

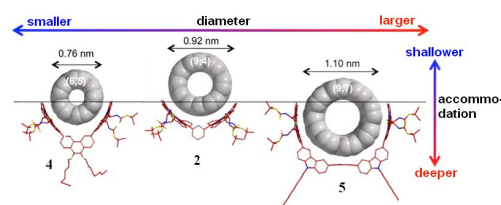


図2 (6,5)-, (9,4)-, (9,7)-SWNTs と分子ピンセット4, 2, 分子ノギス5との錯体構造シミュレーション

分子ピンセットの場合と同様、分子ノギスにおいても、5のポルフィリンをピレンに代えたホスト分子で同様の検討を行ったところ、ジポルフィリン5の場合より、金属的 SWNT へのより高い選択性が得られると同時に、特定の径 (~1.0 nm) への選択性も見られた。この成果は *Chem. Eur. J.* に掲載されるとともに、そのイメージが表紙にも取り上げられた。

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20件)

1. G. Liu, A. F. M. M. Rahman, S. Chanchaiyakul, T. Kimura, Y. Kuwahara, \*N. Komatsu, "Bis(*tert*-butylpyrene) Nanotweezers and Nanocalipers: Enhanced Extraction and Recognition Abilities for Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Eur. J.*, 査読有, 19 (48), 16221-16230 (2013) [highlighted at the front cover]. (DOI: 10.1002/chem.201302799).
2. T. Irie, K. Oda, A. Shiino, M. Kubo, S. Morikawa, N. Urushiyama, S. Aonuma, T. Kimura, T. Inubushi, T. Oohashi, \*N. Komatsu, "Design, synthesis, and preliminary *ex vivo* and *in vivo* evaluation of cationic magnetic resonance contrast agent for rabbit articular cartilage imaging", *Med. Chem. Commun.*, 査読有, in press (DOI: 10.1039/C3MD00229B).
3. G. Liu, F. Wang, S. Chanchaiyakul, Y. Saito, A. K. Bauri, T. Kimura, Y. Kuwahara, \*N. Komatsu, "Simultaneous Discrimination of Diameter, Handedness, and Metallicity of Single-Walled Carbon Nanotubes with Chiral Diporphyrin Nanocalipers", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 135 (12), 4805-4814 (2013) [highlighted in *Chemical & Engineering News*, 91 (12), p. 34, March 25, 2013].
4. Y. Li, A. F. M. M. Rahman, G. Liu, Z. Xiong, K. Koezuka, Z. Xu, N. Komatsu, \*F. Wang, "Enrichment of Large-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) with Metallo-Octaethylporphyrins", *Materials*, 査読有, 6 (8), 3064-3078 (2013).
5. T. Yasumitsu, G. Liu, J.-M. Leveque, S. Aonuma, L. Duclaux, \*T. Kimura, \*N. Komatsu, "A rosette cooling cell: more effective container for solubilization of single-walled carbon nanotubes under probe-type ultrasonic irradiation" *Ultrason. Sonochem.*, 査読有, 20 (1), 37-39 (2013).
6. \*小松直樹, "ナノダイヤモンドの臨床応用を目指して", *New Diamond*, 査読無, 112, 印刷中.
7. \*小松直樹, "ロゼッタ型冷却容器を用いた単層カーボンナノチューブの分散", *ケミカルエンジニアリング*, 査読無, 58 (4), 66-69 (2013).
8. \*小松直樹, "ナノ炭素材料化学における超音波", *超音波テクノ*, 査読無, 25 (1), 10-14 (2013).
9. L. Zhao, T. Chano, S. Morikawa, Y. Saito, A. Shiino, S. Shimizu, T. Maeda, T. Irie, S. Aonuma, H. Okabe, T. Kimura, T. Inubushi, \*N. Komatsu, "Hyperbranched Polyglycerol-Grafted Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Functionalization, Size Separation, Magnetic Properties, and Biological Applications" *Adv. Funct. Mater.*, 査読有, 22 (24), 5107-5117 (2012).
10. \*X. Peng, H. Qin, L. Li, Y. Huang, J. Peng, Y. Cao, N. Komatsu, "Water redissoluble chiral porphyrin-carbon nanotube composites" *J. Mater. Chem.*, 査読有, 22 (12), 5764-5769 (2012).
11. G. Liu, T. Yasumitsu, L. Zhao, X. Peng, F. Wang, A. K. Bauri, S. Aonuma, T. Kimura, \*N. Komatsu, "Preferential extraction of left- or right-handed single-walled carbon nanotubes by use of chiral diporphyrin nanotweezers" *Org. Biomol. Chem.*, 査読

- 有, 10 (30), 5830-5836 (2012) [highlighted at the inside front cover].
12. L. Zhao, T. Takimoto, M. Ito, N. Kitagawa, T. Kimura, \***N. Komatsu**, "Chromatographic Separation of Highly Soluble Diamond Nanoparticles Prepared by Polyglycerol Grafting" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 50 (6), 1388-1392 (2011) [highlighted at back cover].
  13. A. F. M. M. Rahman, F. Wang, K. Matsuda, T. Kimura, \***N. Komatsu**, "Diameter-based separation of single-walled carbon nanotubes through selective extraction with dipyrone nanotweezers" *Chem. Sci.*, 査読有, 2 (5), 862-867 (2011) [highlighted at the inside front cover].
  14. F. Wang, K. Matsuda, A. F. M. M. Rahman, T. Kimura, \***N. Komatsu**, "Improved selectivity in discriminating handedness and diameter of single-walled carbon nanotubes with N-substituted 3,6-carbazolylene-bridged chiral diporphyrin nanotweezers" *Nanoscale*, 査読有, 3 (10), 4117-4124 (2011) [highlighted at the inside front cover].
  15. \*M. Dubois, K. Guerin, N. Batisse, E. Petit, A. Hamwi, **N. Komatsu**, H. Kharbache, P. Pirotte, \*F. Masin, "Solid State NMR study of nanodiamond surface chemistry" *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 査読有, 40 (4), 144-154 (2011).
  16. L. Zhao, T. Takimoto, T. Kimura, \***N. Komatsu**, "Polyglycerol functionalization of ZnO nanoparticles for stable hydrosol in physiological media" *J. Indian Chem. Soc.*, 査読有, 88, December, 1787-1790 (2011).
  17. J.-M. Leveque, M. Fujita, A. Bosson, H. Sohmiya, C. Petrier, **N. Komatsu**, \*T. Kimura, "Secondary sonochemical effect on Mo-catalyzed bromination of aromatic compounds" *Ultrason. Sonochem.*, 査読有, 18 (3), 753-756 (2011).
  18. D. Pal. M. Furukawa, **N. Komatsu**, \*H. Uno, \*S. Bhattacharya, "Photophysical insights into supramolecular interaction of a designed bisporphyrin with fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>", *Spectrochimica Acta A*, 査読有, 78 (1), 185-190 (2011).
  19. \***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*, 査読無, 100号記念号, 68-70 (2011).
- [学会発表](計62件)  
国際学会招待講演
1. **小松直樹**, 劉剛, "Diporphyrin and Dipyrone Nanocalipers for Discrimination of Diameter and Metallicity in Single-Walled Carbon Nanotubes", May 13, 2014, 225th ECS meeting, Orlando, US
  2. **小松直樹**, Li Zhao, "Functionalization of Nanodiamond for Biomedical Applications", September 16, 2013, JSAP-MRS Joint Symposia, Kyotanabe, Japan
  3. **小松直樹**, "Functionalization of Nanodiamond for Biomedical Applications", September 9, 2013, EMN east meeting, Beijing, China
  4. **小松直樹**, "Separation of Left- and Right-Handed Carbon Nanotubes", August 2, 2013, Symmetry Festival 2013, Delft, Netherlands
  5. **小松直樹**, 劉剛, "Chiral Diporphyrin Nanocalipers: New Host Molecule Next to Nanotweezers for Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes", May 13, 2013, 223rd ECS meeting, Toronto, Canada
  6. **小松直樹**, 劉剛, "Simultaneous Discrimination of Diameter, Handedness, and Metallicity of Single-Walled Carbon Nanotubes by Chiral Diporphyrin Nanocalipers", May 13, 2013, 223rd ECS meeting, Toronto, Canada
  7. **小松直樹**, "Optical Resolution of Carbon Nanotubes through Molecular Recognition", 平成24年12月8日, Bangladesh Chemical Congress 2012, Dhaka, Bangladesh
  8. **Naoki Komatsu**, Li Zhao, Tokuhiko Chano, "Nanodiamond-based fluorescent probe for

- in vivo imaging: Derivatization and Characterization", 平成 2 4 年 9 月 1 9 日, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland
9. 小松直樹, "Optically Active Single-Walled Carbon Nanotubes", 平成 2 4 年 5 月 8 日, 221st ECS meeting, Seattle, USA
  10. 小松直樹, "Diporphyrin Nanotweezers for Discrimination of the Diameter and Handedness of Single-Walled Carbon Nanotubes", 平成 2 4 年 5 月 9 日, 221st ECS meeting, Seattle, USA
  11. 小松直樹, 木村隆英, "Sonochemistry for carbon nanotubes", 平成 2 3 年 1 月 4 日, The International Workshop on Advanced Sonochemistry 2011, 名古屋大学
  12. 小松直樹, "Diameter-Based Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes with Dipyrrene Nanotweezers", 平成 2 3 年 5 月 2 日, 219th ECS meeting, Montreal, Canada

#### 国内招待、依頼講演

1. 小松直樹, "ナノ炭素材料の水溶化、サイズ分離と生物医療応用", 平成 2 5 年 8 月 7 日, 第 45 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 大阪大学, 大阪
2. 小松直樹, "医療応用を目指したダイヤモンドナノ粒子の表面化学修飾", 平成 2 5 年 3 月 1 4 日, 旭ダイヤモンド工業(株)技術研究所, 千葉
3. 小松直樹, "ナノダイヤモンドのドラッグキャリア、イメージングプローブへの応用", 平成 2 4 年 1 2 月 1 2 日, 日油、武豊工場, 愛知
4. 小松直樹, "拡張性、柔軟性、汎用性を兼ね備えた生体用イメージングプローブの開発", 平成 2 4 年 8 月 1 日, 大阪大学タンパク研究所セミナー、大阪大学タンパク研究所, 大阪
5. 小松直樹, "フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、ナノダイヤモンドを分ける", 平成 2 3 年 1 月 2 7 日, 特定領域研究合同研究会"炭素系物質科学の現状と今後", 東京理科大学、東京

#### 国際学会口頭発表

1. Naoki Komatsu, Li Zhao, Tatsuya Takimoto, "Precise and Facile Characterization of the Surface Functionalities of Diamond Nanoparticles in Their Organic Transformations", Sep. 18, 2012, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland
2. Naoki Komatsu, Li Zhao, Tokuhiro Chano, "Nanodiamond-based fluorescent probe for in vivo imaging", Sep. 17, 2012, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland
3. Naoki Komatsu, Li Zhao, Tokuhiro Chano,

- "Hyperbranched Polyglycerol-Grafted Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle for Biological Application", Sep. 18, 2012, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland
4. Naoki Komatsu, Gang Liu, "Optical Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition with Chiral Diporphyrin Nanotweezers", Sep. 18, 2012, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland
  5. Naoki Komatsu, Xiaobin Peng, Feng Wang, Ajoy Bauri, A. F. M. Mustafizur Rahman, and Gang Liu, "Separation of Left- and Right-Handed Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition", Jun. 12, 2012, International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE), Nagoya, Japan
  6. Naoki Komatsu, and Takimoto Tatsuya, "Chromatographic Separation of Highly Soluble Nanodiamond Prepared by Polyglycerol Grafting", May 10, 2012, 221st ECS meeting, Seattle, USA
  7. Naoki Komatsu, "Optical Resolution of Carbon Nanotubes through Molecular Recognition", Aug. 10, 2011, World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis 2011, Beijing, China
  8. Naoki Komatsu, Li Zhao, Tatsuya Takimoto, Masaaki Ito, Naoko Kitagawa, Takahide Kimura, "Chromatographic Separation of Highly Soluble Nanodiamond Prepared by Polyglycerol Grafting", Jul. 25, 2011, Carbon 2011, Shanghai, China
  9. Naoki Komatsu, Feng Wang, Xiaobin Peng, Takahide Kimura, "Optical Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition with Chiral Diporphyrin Nanotweezers", Jul. 25, 2011, Carbon 2011, Shanghai, China
  10. Naoki Komatsu, Tatsuya Takimoto, Li Zhao, Naoko Kitagawa, Takahide Kimura, "Preparation of Fluorescent Nanodiamond Stably Dispersed under a Physiological Environment and Its Application to Cellular Imaging", Jul. 27, 2011, Carbon 2011, Shanghai, China
  11. 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
  12. 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

その他、ポスター発表20件、口頭発表13件

〔図書〕(計2件)

1. L. Zhao, and N. Komatsu,\* "Synthesis, Size Separation, Characterization and Surface Engineering of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications" *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Physicochemical Properties and Role in Biomedicine*; N. P. Sabbas, Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: New York, pp. 95-111 (2014).□
2. G. Liu, F. Wang, X. Peng, A. F. M. M. Rahman, A. K. Bauri, \*N. Komatsu, "Separation of Left- and Right-Handed Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes through Molecular Recognition" *Handbook of Biomedical Applications of Carbon Nanomaterials*; K. M. Kadish and F. D'souza, Eds.; World Scientific: vol. 3, pp. 203-232 (2012)、査読無.

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

1. “抗癌剤が担持されたナノ粒子” 特願2014-019704、出願人：滋賀医科大学、発明者：小松直樹、趙利、平成26年2月4日出願
2. " Minute Diamond Powder, Method for Collecting the Same and Slurry Comprising the Same in Suspension", US 2011/0052915, Youichi Morita, Tatsuya Takimoto, Naoki Komatsu, Hiroshi Yamanaka, Hisao Shirasawa, Hiroshi Ishizuka, March 3, 2011.
3. “蛍光ナノダイヤモンド” 特願2011-071312(特開2012-206863)、出願人：滋賀医科大学、(株)イオンテクノセンター、発明者：小松直樹、長町信治、平成23年3月29日出願

取得状況(計7件)

1. ”ナノダイヤモンド”特許5346427、出願人：小松直樹、トーマイダイヤ(株)、発明者：小松直樹、門田直樹、木村隆英、平成25年8月23日登録
2. “表面修飾ナノダイヤモンド及びその製造法” 特許5275088、出願人：ダイセル化学工業(株)、発明者：小松直樹、伊藤雅章、平成25年5月24日登録
3. " Surface Modified Nanodiamond and Its Producing Method", USP 8410196, Naoki Komatsu, Masaaki Ito, April 2, 2013、登録
4. “カーボンナノチューブの環状集合体の製造方法および製造装置” 特許5001544、出願人：京都大学他、発明者：小松直樹、木村隆英、平成24年5月25日登録
5. “ダイヤモンド微細粉の捕集方法” 特許5276995、出願人：石塚博、小松直樹、発明者：小松直樹、森田陽一他、平成24年5月24日登録
6. ”MR 画像法に利用する生体標識用ナノダイヤモンド” 特許4874751、出願人：(株)イオンテクノセンター、発明者：犬伏俊郎、小松直樹、森田将史、長町信治、佐々木玄、平成23年12月2日登録
7. “カーボンナノチューブの精製方法” 特許4868490、出願人：京都大学他、発明者：小松直樹、大須賀篤弘、磯田正二、中嶋直敏、村上裕人、平成23年11月25日登録

〔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・理工学研究科・教授

研究者番号：20168735

(3)連携研究者

森重樹(MORI SHIGEKI)

愛媛大学・総合科学研究支援センター・助教

研究者番号：30572028