

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 10 日現在

機関番号：12604

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750035

研究課題名（和文） カーボンナノチューブの化学修飾法の開発と機能制御

研究課題名（英文） Development of the chemical functionalization of carbon nanotubes and control of its property

研究代表者

前田 優（MAEDA YUTAKA）

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：10345324

研究成果の概要（和文）：

単層カーボンナノチューブ（SWNTs）の分子変換法の開発と機能制御法の開拓を検討した。還元的付加反応における置換基の立体構造に基づく置換基導入量制御法を見出した。また、保護基を利用することで、分子変換に有効な活性官能基を有するアルキル化 SWNTs の合成を行った。段階的な還元的付加反応によりジアルキル化した SWNTs を Raman スペクトルおよび熱重量分析で分析し、化学修飾率の評価を行った。これらの 2 つの分析法で見積もった化学修飾率の相関関係から SWNTs に導入した 2 種類の異なる官能基の導入比率を評価する方法を見出した。SWNTs と有機硫黄化合物との酸素存在下における光反応によって、電子特性選択的な付加反応が進行することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, development of the chemical functionalization of carbon nanotubes and control of its property were studied. Reductive alkylation of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) was conducted and its results showed significant substituent effects on the degree of functionalization of SWNTs. Addition of reactive substituent was successfully achieved using protection group. Preparation and analysis of di-alkylated SWNTs having various substituents through two-step reductive alkylation were conducted. The degree of the functionalization on SWNTs (Bu-SWNTs-Bu) were determined by the absorption and Raman spectroscopy and the thermogravimetric analysis (TGA) and there is a good relation between Raman spectra and TGA. On the basis of the relation between Raman spectra and TGA, the ratio of  ${}^2R$  to  ${}^1R$  of  ${}^1R$ -SWNTs- ${}^2R$  (formula mass:  ${}^1R \neq {}^2R$ ) was determined. We also developed the chiral-selective photoreaction of SWNTs with organosulfur compounds in the presence of oxygen.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：カーボンナノチューブ・化学修飾

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役系が拡張したフラレン、CNTs、グラフェンといった  $\pi$  共役系ナノ炭素物質は、安価で豊富な炭素から構成され、優れた導電

性や光電子特性、機械的強度を併せ持つことから、元素戦略・ナノテクノロジー戦略の中核の物質群として注目されている。ナノ炭素物質群はサイズや構造の違いにより半導体

にも導体にもなり、幅広い導電性を有する材料を創製し得ることから、合成、精製、物性面での研究が盛んに進められている。現在、これらの優れた特性を利用した電界効果型トランジスタ、電界放出型エミッタ、太陽電池などのグリーンイノベーションに資するナノ炭素物質群の実用化が期待されている。

近年、Heeger らにより、分子変換により電子構造を制御したフラーレン誘導体の有機太陽電池材料としての有用性が報告された。有機化合物を用いた太陽電池は、現在広く用いられているシリコン型の太陽電池にくらべ、製作コストが低く軽量であり、大面積化が可能で、柔軟性の高いセルの作製ができるということから非常に多くの研究が行われている。変換効率およびセルの寿命の向上が課題であり、ナノ炭素物質群の特性を引き出し実用化するためには、分子変換による溶解性制御、配向性制御、電子特性制御が必須であるとされている。CNTs の化学修飾は、その分散性を向上し、新たな機能を発現する手法として注目されている。現在、分散性を向上させた CNTs 誘導体による太陽電池特性の評価や電子移動特性評価が行われている。これらの研究において、CNTs 側面の化学修飾率が CNTs の電子特性に大きな影響を与えることが明らかにされている。適度な化学修飾は機能を付与するために効果的だが、過剰な化学修飾は CNTs の  $\pi$  共役系の消失に伴い特異な電子特性を損失するため、化学修飾率の制御が可能な化学修飾法の開発が必要である。また、ケイ素化合物等の典型元素化合物の導入によって効果的に電子特性を制御し得ることが理論計算により予測されている。

## 2. 研究の目的

### (1)官能基変換が可能な部位を有する CNTs の創製

官能基変換が可能なアルキニル基および水酸基、あるいはカルボキシル基を有する CNTs 誘導体を合成し、さらなる官能基変換反応を試みる。官能基変換の自由度の高い基質の導入に成功すれば、これを基軸とする様々な機能性材料の構築を行うことが可能になる。

### (2)CNTs のケイ素化反応における化学修飾率の制御

シリルリチウムやグリニャール試薬およびクロシランを用いた CNTs のアルキルケイ素化やケイ素化反応を開発する。置換基の電子効果や立体効果を利用することで、CNTs 側面への化学修飾率の制御を試みる。

### (3)CNTs 化学修飾率評価法の構築

一般に CNTs の化学修飾率の評価は、ラマン

スペクトルや吸収スペクトル、熱重量分析により行われている。ラマンスペクトルや吸収スペクトルは簡便に化学修飾率の評価ができる。一方、SWNTs への異なる官能基の導入は、複数の機能を付与するために有効な機能化法であるが、その報告例は少ない。原因の一つに、導入する官能基の割合の制御が困難であること、また、導入した官能基毎の化学修飾率の評価法が確立されていないことが上げられる。そこで、2つの異なる置換基を導入した CNTs の化学修飾率評価法を開発する。

## 3. 研究の方法

本研究では、SWNTs の化学修飾を行い、誘導体の合成を行った。得られた誘導体はラマンスペクトル、吸収スペクトル、発光スペクトル、熱重量分析、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、導電性測定、X線光電子分光、電子スピン共鳴等により分析し、構造と物性の解明を行った。反応機構や分子構造に関する知見を得る目的で、フラーレンを用いた同様の反応についても検討を行った。

## 4. 研究成果

種々の分子構造を有するハロゲン化アルキルによる SWNTs の還元的アルキル化反応を検討したところ、アルキル基の立体構造に基づき SWNTs のアルキル基化学修飾率が制御できることを見いだした。導入するアルキル基に官能基変換に有効な置換基を付与することで、機能性の付与が容易となる。そこで、ヒドロキシ基を保護したハロゲン化アルキルを用いた SWNTs の機能化も検討した。酸性条件下で容易に脱保護できるので、アルキル基の置換基効果により SWNTs の化学修飾率を制御して機能化することができるばかりではなく、導入したヒドロキシ基を利用した段階的な機能化を行うことができる。

理論計算により、シリル基の導入により SWNTs のバンド構造を効果的にチューニングできることを見出し、光ケイ素化反応によりケイ素化することで FET や電界放出特性が大きく影響を受けることを明らかにしている。ケイ素化の程度は、SWNTs の電子特性に大きな影響を与えると予想されることから、ケイ素化反応における化学修飾率制御について検討した。化学還元した SWNTs とシリルハライドの化学反応と化学修飾率における置換基効果の評価を行ったところ、化学修飾率はシリル基上のアルキル基の置換基効果によって制御し得ることが明らかとなった。

SWNTs への異なる官能基の導入は、複数の機能を付与するために有効な機能化法であるが、その報告例は少ない。原因の一つに、導入する官能基の割合の制御が困難である

こと、また、導入した官能基毎の化学修飾率の評価法が確立されていないことが上げられる。既に、有機金属化合物とアルキルハライドを用いた2段階のSWNTsのアルキル化反応において、導入するアルキル基の置換基効果による化学修飾率の制御ができることを見いだしている。そこで、本法により得られたR-SWNTs-R'の官能基導入比率の解明を検討した。まず立体構造の異なるブチル基を段階的に導入した種々のBu-SWNTs-Buを合成し、Ramanスペクトルおよび熱重量分析により化学修飾率を評価し、これらの2つの分析方法から得られた化学修飾率の相関関係を明らかにした。この相関関係を用いて、式量の異なるアルキル基を導入したR-SWNTs-R'の化学修飾率および導入した官能基の比率を明らかにすることに成功した。本法は、他の二官能基化SWNTsの化学修飾率評価にも適応可能である。

SWNTsと有機硫黄化合物の酸素雰囲気下における光反応を検討したところ、カイラリティ選択的反応が進行した。元素分析など、種々の分析により、SWNTs表面への酸化反応が起こっていること、本反応が光誘起電子移動を経て進行していることを明らかにした。本反応は、SWNTsの特性制御、分離法に活用し得る。

#### 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5件)

1) Helicity Selective Photoreaction of Single-walled Carbon Nanotubes with Organosulfur Compounds in the Presence of Oxygen

Y. Maeda, J. Higo, Y. Amagai, J. Matsui, K. Ohkubo, Y. Yoshigoe, M. Hashimoto, K. Eguchi, M. Yamada, T. Hasegawa, Y. Sato, J. Zhou, J. Lu, T. Miyashita, S. Fukuzumi, T. Murakami, K. Tohji, S. Nagase, T. Akasaka

*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6356-6362

査読有

2) Mechanistic Study of the Diels-Alder Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene: Reaction of La@C<sub>82</sub> with 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene

S. Sato, Y. Maeda, J.-D. Guo, M. Yamada, N. Mizorogi, S. Nagase, T. Akasaka,

*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5582-5587

査読有

3) Analysis of Functionalization Degree of Single-Walled Carbon Nanotubes Having Various Substituents

Y. Maeda, K. Saito, N. Akamatsu, Y. Chiba, S.

Ohno, Y. Okui, M. Yamada, T. Hasegawa, M. Kako, T. Akasaka

*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18101-18108

査読有

4) Interaction of Single-walled carbon Nanotubes with amine

Y. Maeda, M. Yamada, T. Hasegawa, T.

Akasaka, J. Lu, S. Nagase

*NANO: Brief Reports and Reviews* **2012**, *7*,

1130001-1 1130001-10

査読有

5) Oxygen Atom Transfer from Peroxide Intermediates to Fullerenes

Y. Maeda, Y. Niino, T. Kondo, M. Yamada, T.

Hasegawa, T. Akasaka

*Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1431-1433

査読有

[学会発表] (計8件)

1. 異なる置換基を有する単層カーボンナノチューブの化学修飾率の評価、石本清視・齊藤和磨・山田道夫・前田優・長谷川正・赤阪健、第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀)、2013年3月22日-25日

2. 活性酸化種を用いたフラーレンの酸化反応、前田優・山田道夫・長谷川正・赤阪健、第39回有機典型元素化学討論会、いわて県情報交流センター(岩手)、2012年12月6日~8日(ポスター)

3. Selective Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, Y. Maeda, Y. Amagai, J. Higo, J. Matsui, M. Yamada, T. Hasegawa, J. Lu, S. Nagase, T. Akasaka、第43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、東北大学(宮城県)、2012年9月5-7日、(口頭)

4. 金属内包フラーレンとアジリジンの反応、前田優、上田ちひろ、菊地徹、山田道夫、長谷川正、赤阪健、第38回有機典型元素化学討論会、石川県立音楽堂邦楽ホール(石川県)、2011年12月7-9日(ポスター)

5. A Role of Heteroatom in Chemistry of Single-walled Carbon Nanotubes、前田優、The 3rd Tsukuba International Mini-symposium on Hybridization between Main Group Element Chemistry and  $\pi$ -Electron Chemistry — ICHAC-10 Pre-symposium in Tsukuba —筑波大学(茨城県)、2012年5月18日(招待講演)

6. カーボンナノチューブのハロゲン化アルキルによる還元的化学修飾、齊藤和磨・千葉友莉子・赤松範久・山田道夫・前田優・長谷川正・赤阪健、第22回基礎有機化学討論会、つくば国際会議場(茨城県)、2011年9月21-23日(ポスター)
7. Dispersion, separation, and functionalization of single-walled carbon nanotubes、前田優、筑波大学戦略イニシアティブ(A) 機能物質創製研究拠点第1回国際シンポジウム、筑波大学(茨城県)、2011年12月17-18日(招待講演)
8. カーボンナノチューブ透明導電性膜における長さとヘリシティの影響、小森谷一記・浦野裕貴・山田道夫・前田優・長谷川正・赤阪健、第5回関東支部大会、東京農工大学(茨城県)、2011年8月30-31日(ポスター)

[図書] (計3件)

- 1) 「金属内包フラーレンの $\pi$ 電子化学」  
前田 優、赤阪 健  
カレントレビュー No. 12「未来材料を創出する $\pi$ 電子系の科学」、赤阪 健、磯部 寛之、岩澤伸治、山口茂弘編、化学同人出版、pp. 61-69 (2013).
- 2) “Endohedral Metallofullerene Functionalization”  
Y. Maeda, T. Akasaka, S. Nagase  
*Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications*, N. Tagmatarchis, Ed.; Pan Stanford Publishing, 2012; pp. 269-298.
- 3) 「カーボンナノチューブへのカルボキシル基導入とその官能基変換」  
前田 優、赤阪 健、山田道夫、長谷川正 pp. 61-71  
「アミンによる単層カーボンナノチューブの分散と分離」  
前田 優、赤阪 健、山田道夫、長谷川正 pp. 51-60  
炭素表面処理、技術情報協会出版(2011).

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

前田 優 (MAEDA YUTAKA)  
東京学芸大学・教育学部・准教授  
研究者番号：10345324