

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286003

研究課題名(和文) 分子ノギスを用いた2層カーボンナノチューブの直径分離とグラフェンの層数分離

研究課題名(英文) Diameter-based separation of double-walled carbon nanotubes and thickness-based separation of graphene using nanocalipers

研究代表者

小松 直樹 (Komatsu, Naoki)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・教授

研究者番号：30253008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子ノギスのスペーサー部分をアントラセンからピレンに換え、このを用いて、DWNTの抽出を行なったところ、DWNTの直径範囲が1.25 - 2.75 nm から1.25 - 1.75 nm へと大きく狭まった。また、抽出されたDWNTからからは、円2色性が観測された。以上のことから、この分子ノギスが、DWNTの直径と右左巻きを識別していることが明らかとなった。

分子ノギスによるグラフェンの抽出では、ごく少量ながら抽出されたものの、その層数を決定することが困難であった。しかしながら、2次元ナノ材料の厚みを決める分析技術を確立するため、それらのバルク材料の液相中での剥離を行った。

研究成果の概要(英文)： We demonstrated separation of double-walled carbon nanotubes (DWNTs) by host-guest methodology. New chiral diporphyrin nanocalipers with a longer spacer (~1.9 nm) consisting of carbazole-pyrene-carbazole are rationally designed as a host on the basis of the previous chiral diporphyrin nanocalipers with carbazole-anthracene-carbazole spacer (~1.4 nm). The chiral nanocalipers are found to recognize the diameter of DWNTs to make diameter distribution much narrower. In addition, the extracted carbon nanotubes (CNTs) exhibited circular dichroism (CD) after removal of the chiral nanocalipers and dissolution in water in the presence of achiral surfactant. The host-guest separation of graphene according to the number of layers was failed because of difficulty in determination of the thickness. However, we exfoliated two-dimensional nanosheet, such as graphene, hexagonal boron-nitride, MoS₂, and WS₂, in the presence of exfoliant under sonication or ball milling.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノチューブ グラフェン 超分子化学

1. 研究開始当初の背景

報告者らは、分子認識を利用した、これまでに例のないユニークな単層カーボンナノチューブ (SWNT) の分離法をデザインし、検討を進めてきた。具体的には、ピンセット型ジポルフィリン (分子ピンセット) をホスト分子とする、SWNT との錯形成、可溶化、ならびに、それに伴う SWNT の構造選別である。この方法論において分子ピンセットは、SWNT のらせんの向き (右、左巻き) と直径を同時に識別する。また、ごく最近、ノギス型ジポルフィリン (分子ノギス) を用いることにより、比較的大きな径を有する金属的 SWNT の右、左巻きの分離にも成功した。

2. 研究の目的

分子ノギスを用いた 2 層カーボンナノチューブ (DWNT) の分離を行うとともに、グラフェンの層数に基づく分離を検討し、最終的には 1 ~ 5 層の各グラフェンの厚みに対応する分子ノギスを設計、合成し、望みの層数をもつグラフェンを単離する方法論を確立する。

3. 研究の方法

本研究は、分子ノギスの合成、DWNT の分離、グラフェンの分離の 3 工程からなる。平成 26 年度は、まず、分子ノギスの合成法を確立する。申請者らは、すでに分子ノギス 5, 6 (図 4) の合成を終えており、図 7 に示すように構成要素 (building block) を代えるだけなので、確実に合成法を確立できると考えている。次に、面間隔の広い分子ピンセット 11 (図 6) による DWNT の分離を行う。平成 27 年度以降、分子ノギス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 receptor 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。最終的には、1 ~ 5 層のグラフェンに対応する分子ノギスを合成し、それらの選択的抽出について検討を行う。1 層増えるごとに約 0.3 nm グラフェンの厚みが増すことになるが、SWNT の分子ノギスによる分離では、0.3 nm 以下の直径の差を識別しており、グラフェンの層数に基づく精緻な分離は必ず達成できると考えている。

4. 研究成果

まず、分子ノギスの合成については、DWNT と錯形成を行うため、従来に比べより大きな空孔をもつ分子ノギスを合成した。図 1 に示すように、スペーサー部分をアントラセン (0.6 nm) からピレン (1.0 nm) に換えることで、1.5 nm の直径をもつ DWNT と錯形成が可能となった。

次に、この分子ノギスを用いて、DWNT の抽出を行なったところ、抽出前の DWNT の直径範囲が 1.25 - 2.75 nm であったのに対し、抽出後は 1.25 - 1.75 nm へとその直径範囲が大きく狭まっていた。また、抽出され

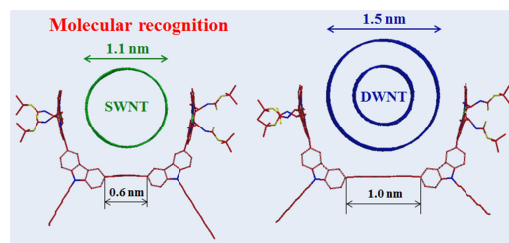


図1 アントラセン (左) 及びピレン (右) をスペーサーに含む分子ピンセットと SWNT, DWNT との錯体

た DWNT からキラルなホスト分子を除いた後の分散液からは、円二色性 (CD) が観測された。以上のことから、この分子ノギスが、DWNT の直径と右左巻きを識別していることが明らかとなった。

最後に、分子ノギスによるグラフェンの抽出を行なった。ごく少量ながら抽出されたものの、抽出されたグラフェンの層数を決定することが困難であり、未だ、分子ノギスが層数を認識したかどうかについては、明確な結論は得られなかった。しかしながら、2 次元ナノ材料の厚みを決める分析技術を確立するため、それらのバルク材料の液相中での剥離を行い、いくつかの論文を発表した。

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 12 件)

1. G. Liu, Y. Miyake, N. Komatsu* "Nanocalipers as novel molecular scaffolds for carbon nanotubes " Org. Chem. Front., 4 (5), 911-919 (2017).
2. G. Liu, N. Komatsu* "Readily available "stock solid" of MoS₂ and WS₂ nanosheets through solid phase exfoliation for highly concentrated dispersion in water" ChemNanoMat, 2 (6), 500 - 503 (2016) [highlighted at the front cover and spotlights on our sister journals in Angew. Chem. Int. Ed., 35 (33), 9467 (2016)].
3. G. Liu, N. Komatsu* "An efficient and scalable production of 2D material dispersions using hexahydroxytriphenylene as a versatile exfoliant and dispersant" ChemPhysChem, 17 (11), 1557-1567 (2016) [highlighted at the front cover and the cover profile].
4. L. Zhao, H. Yang, T. Amano, H. Qin, L. Zheng, A. Takahashi, S. Zhao, I. Tooyama, T. Murakami, N. Komatsu* "Efficient Delivery of Chlorin e6 into Ovarian Cancer Cell with Octalysine Conjugated

- Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle for Effective Photodynamic Therapy" *J. Mater. Chem. B*, 4(47), 7741-7748 (2016).
5. Qin, K. Maruyama, T. Amano, T. Murakami, N. Komatsu,* "Hyperbranched polyglycerol-grafted titanium oxide nanoparticles: Synthesis, derivatization, characterization, size separation, and toxicology" *Mater. Res. Express*, 3 (10), 105049 (2016).
 6. G. Liu, H. Qin, T. Amano, T. Murakami, and N. Komatsu,* "Direct Fabrication of the Graphene-Based Composite for Cancer Phototherapy through Graphite Exfoliation with a Photosensitizer" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (42), 23402-23406 (2015).
 7. L. Zhao, A. Shiino, H. Qin, T. Kimura, and N. Komatsu,* "Synthesis, Characterization, and Magnetic Resonance Evaluation of Polyglycerol-Functionalized Detonation Nanodiamond Conjugated with Gadolinium(III) Complex", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15 (2), 1076-1082 (2015).
 8. Gang Liu, Yukie Saito, Daisuke Nishio-Hamane, Ajoy K Bauri, Emmanuel Flahaut, Takahide Kimura and Naoki Komatsu* "Structural Discrimination of Double-Walled Carbon Nanotubes by Chiral Diporphyrin Nanocalipers", *J. Mater. Chem. A*, 2 (44), 19067-19074 (2014).
 9. N. Komatsu, "Separation of left- and right-handed carbon nanotubes", *Symmetry: Culture and Science*, 25 (2), 87-90 (2014).
 10. L. Zhao, Y.-H. Xu, H. Qin, S. Abe, T. Akasaka, T. Chano, F. Watari, T. Kimura, N. Komatsu,* and X. Chen* "Platinum on Nanodiamond: A Promising Prodrug Conjugated with Stealth Polyglycerol, Targeting Peptide, and Acid-Responsive Antitumor Drug" *Adv. Funct. Mater.*, 24 (34), 5348-5357 (2014) [highlighted at the inside front cover].
 11. L. Zhao, Y.-H. Xu, T. Akasaka, S. Abe, N. Komatsu, F. Watari, and X. Chen* "Polyglycerol-coated Nanodiamond as a macrophage-evading platform for selective drug delivery in cancer cells" *Biomaterials*, 35 (20), 5393-5406 (2014).
 12. 小松直樹, "超音波で分離した環状カーボンナノチューブ", *空気清浄*, 52 (1), 57 (2014).
- [学会発表](計48件)
国際学会招待講演(9件)
1. Naoki Komatsu, "Diporphyrin Nanotweezers and Nanocalipers for Optical Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes", July 8, 2016, International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP9), Nanjing, China
 2. Naoki Komatsu, "Surface Chemistry of Nanodiamond for Biomedical Application", March 30, 2016, MRS Spring Meeting (Symposium NT5: Nanodiamonds-Fundamentals and Applications), Phoenix, USA
 3. Naoki Komatsu, "Supramolecular chemistry of graphene and carbon nanotube", November 17, 2015, 6th International Collaborative and Cooperative Chemistry Symposium (ICCCS-6), Seoul, Korea
 4. Naoki Komatsu, "Biomedical application of nanodiamond through surface chemical functionalization", September 10, 2015, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Bad Homburg, Germany
 5. Naoki Komatsu, "Functionalization of Nanoparticles and Their Biomedical Applications as an Imaging Probe and a Drug Carrier (Keynote)", August 16, 2015, ICMB2015 (International Conference on Medicine and Biopharmaceutical, Guilin, China
 6. Naoki Komatsu, "Optical Resolution of Carbon Nanotubes through Molecular Recognition", July 8, 2015, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-16), Madrid, Spain
 7. Naoki Komatsu, "Functionalization, Characterization and Biomedical Application of Nanodiamond", October 20, 2014, The International Workshop on Novel Carbons, Enshi, China
 8. Naoki Komatsu, "Polyglycerol grafting on various nanoparticles for in vivo applications as a drug carrier and an imaging probe", September 23, 2014, EMN east meeting, Chengdu, China
 9. Naoki Komatsu, "Biomedical application of nanocarbons", September 17, 2014,

Japan-Korea Joint Symposium on Semiconductor Physics and Technology, Sapporo, Japan

国内招待、依頼講演（2件）

10. 小松直樹、"ナノダイヤモンドの機能化と有機化学（基調講演）"、平成27年11月18日、第29回ダイヤモンドシンポジウム、東京理科大、東京
11. 小松直樹、"ナノ粒子の機能化とイメージングプローブ、ドラッグキャリアへの応用"、平成27年2月5日、メディカルジャパン、インテックス大阪、大阪

学会口頭発表（17件）

12. Maruyama Kyouhei, Komatsu Naoki, "Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride Nanosheet with Chlorin e6 and Application of the Composite to Cancer Photodynamic Therapy", 日本化学会第97春季年会、2017年3月16日、川崎
13. 名倉康太・諸永知里・武元佑紗・下野智史・内田幸明・椎野顯彦・谷垣健二・天野創・吉野芙美・加藤立久・小松直樹・田村類、"ニトロキシドラジカルと疎水性抗癌剤を内包した純有機磁性ナノエマルション粒の調製とその性質"、日本化学会第97春季年会、2017年3月16日、川崎
14. Gang Liu, Hongmei Qin, Naoki Komatsu, "Direct Fabrication of the Graphene-Based Composite for Cancer Phototherapy through Graphite Exfoliation with a Photosensitizer", 第3回ナノカーボンバイオンシンポジウム、2015年9月6日、北九州国際会議場
15. H. Qin, K. Nakamura, G. Liu, T. Kimura, N. Komatsu, "Synthesis of polyglycerol-functionalized graphene and SWNTs, and their application to carrier of a photosensitizer in photodynamic therapy", The sixteenth international conference on the science and application of nanotubes, June 28-July 3, 2015, Nagoya University
16. Gang Liu, Naoki Komatsu, Takahide Kimura, "カーボンナノチューブの光学分割"、モレキュラー・キラリティー2015、平成27年6月12日、早稲田大学
17. Li Zhao, Xiao Chen, Tokuhiko Chano, Naoki Komatsu, "Selective Delivery of Platinum-Based Anticancer Drug into Cancer Cells Using Polyglycerol-Coated Nanodiamond as a Carrier", 9th

International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2015), 平成27年5月24-28日、静岡

18. G. Liu, T. Kimura, N. Komatsu, "Simultaneous Discrimination of Diameter, Handedness, and Metallicity of SWNTs with Chiral Diporphyrin Nanocalipers", 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2015), 平成27年5月24-28日、静岡
19. Gang Liu, Takahide Kimura, Naoki Komatsu, "Hexahydroxytriphenylene and its derivatives for graphene exfoliation in aqueous and organic media", 第48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、平成27年2月23日、東京大学
20. Keisuke Nakamura, Li Zhao, Hongmei Qin, Shuji Aonuma, Tsukuru Amano, Yoko Niwa, Takahide Kimura, Takashi Murakami, Naoki Komatsu, "Polyglycerol-functionalized SWNTs: size separation, toxicological study and biomedical application", 第2回ナノカーボンバイオンシンポジウム、平成27年2月20日、東京大学
21. Li Zhao, Xiao Chen, Xiao Chen, 茶野徳宏, 小松直樹, "ポリグリセロールで被覆したナノダイヤモンドをキャリアとするプラチナ製剤のがん細胞選択的送達"、平成26年11月20日、第28回ダイヤモンドシンポジウム、東京電機大学
22. Naoki Komatsu, Toku Yasuda, Li Zhao, Gang Liu, Shuji Aonuma, Takahide Kimura, "Water-soluble graphene through polyglycerol grafting for application as a drug carrier", 第1回ナノカーボンバイオンシンポジウム、平成26年9月2日、名古屋大学
23. Li Zhao, Xiao Chen, Fumio Watari, Naoki Komatsu, "Targeted delivery of doxorubicin into cancer cells using polyglycerol-coated nanodiamond as a carrier", 第1回ナノカーボンバイオンシンポジウム、平成26年9月2日、名古屋大学
24. Naoki Komatsu, Li Zhao, Hongmei Qin, Takahide Kimura, "Synthesis, characterization, and biomedical applications of polyglycerol-functionalized nanodiamond", May 26-30, 2014, EMRS SPRING meeting, Lille, France

25. Naoki Komatsu, Li Zhao, Hongmei Qin, Takahide Kimura, "Qualitative and quantitative analyses of functionalized diamond nanoparticle for precise characterization", May 26-30, 2014, EMRS SPRING meeting, Lille, France
26. Naoki Komatsu, Li Zhao, Tokuhiko Chano, Akihiko Shiino, Takahide Kimura, "Diamond nanocolloid: synthesis, characterization, and biomedical applications", May 26-30, 2014, EMRS SPRING meeting, Lille, France
27. Naoki Komatsu, Gang Liu, "Diporphyrin and Dipyrene Nanocalipers for Discrimination of Diameter and Metallicity in Single-Walled Carbon Nanotubes", May 12-16, 2014, ECS Meeting, Orlando, US
28. Li ZHAO, Tokuhiko CHANO, Takahide KIMURA and Naoki KOMATSU, "Surface Functionalization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for High Aqueous Solubility and Targeted Cell Uptake", 平成 26 年 5 月 2 日、第 8 回 ナノ・バイオメディカル学会大会、ホテルグランヴィア和歌山

その他、ポスター発表 (2 0 件)

〔図書〕(計 3 件)

1. N. Komatsu, "Polyglycerol-Functionalized Nanoparticles for Biomedical Imaging" Carbon Nanoparticles and Nanostructures; N. Yang, X. Jiang, D.-W. Pang, Eds.; Springer: Chapter 5, pp. 139-159 (2016).
2. L. Zhao, and N. Komatsu,* "Surface Functionalization of Nanodiamond for Biomedical Applications: Polyglycerol Grafting and Further Derivatization" Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications; V. K. Thakur and M. K. Thakur, Eds.; CRC Press: Chapter 28, pp. 650-663 (2015).
3. 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).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

(日本語)

<http://www.komatsu.h.kyoto-u.ac.jp/index.html>

(英語)

<http://www.komatsu.h.kyoto-u.ac.jp/en/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小松 直樹 (KOMATSU NAOKI)

京都大学・人間・環境学研究科・教授

研究者番号 : 30253008

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

Gang Liu (JSPS 外国人特別研究員、京都大学外国人共同研究者)

Emmanuel Flahaut (CNRS, France)