

モノポルフィリン化合物による単層カーボンナノチューブの可溶化

島脇孝典¹、青沼秀児¹、木村隆英²、小松直樹^{2,*}

¹大阪電気通信大学工学部電子材料工学科、²滋賀医科大学医学部化学教室

Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Monoporphyrins

Takanori Shimawaki¹, Shuji Aonuma¹, Takahide Kimura², Naoki Komatsu^{2,*}

¹Department of Material Science, Osaka Electro-Communication University,

²Department of Chemistry, Shiga University of Medical Science

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were attempted to be solubilized into organic solvent with the following monoporphyrins; 5,10,15,20-tetrakis(octadodecyloxyphenyl)-21*H*, 23*H*-porphyrin (TOPP-H₂), 5,10,15,20-tetrahexylporphyrin (THP-H₂), 5,15-bis(3,5-dioctyloxyphenyl)-2,8,12,18-tetradodecyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (DPP-H₂) and their Zn analogs. Only DPP-Zn solubilized a small amount of SWCNTs, though the rest of the porphyrins did not exhibit almost no solubilizing ability towards SWCNTs. The fact is in marked contrast to the large solubilizing ability of diporphyrins reported by us (N. Komatsu, *et al.*, submitted for publication). The SWCNTs obtained through solubilization were found to be purified, but did not change in the diameter distribution and the ratio between metallic and semiconducting tubes. Although semiconducting SWCNTs were obtained separately through the solubilization with monoporphyrin analogous to TOPP-H₂ (Y-P. Sun, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1014), our attempt to trace the report merely provided almost no extraction of SWCNTs.

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) とは炭素原子のみからなるチューブ状の化合物であり、主にアーク放電法、レーザー蒸発法、および化学蒸着法 (CVD 法) によって合成される。それらの直径は通常約 1–1.5 nm であり、長さは数百 nm から数 cm のものまで知られている。また、SWCNTs は構造により金属的、半導体的な物性を示すことも知られている。^{1,2)} これら SWCNTs の電子デバイスや分子導線等への応用には、その製造に必須である金属触媒や副生する無定形炭素、グラファイト等の不純物を取り除くことが必要である。また、金属的、半導体的な SWCNTs を使い分けること、さらにはバンドギャップの制御された半導体 SWCNTs を用いることも時に必要となる。しかしながら SWCNTs

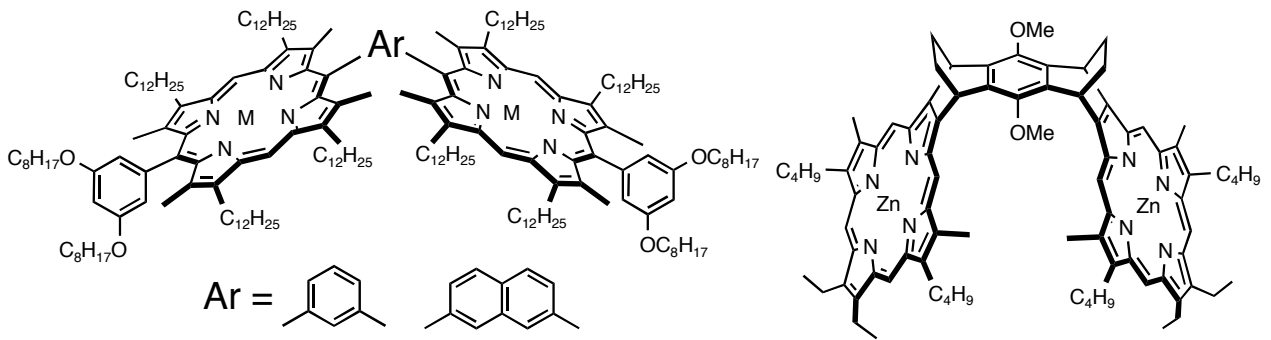
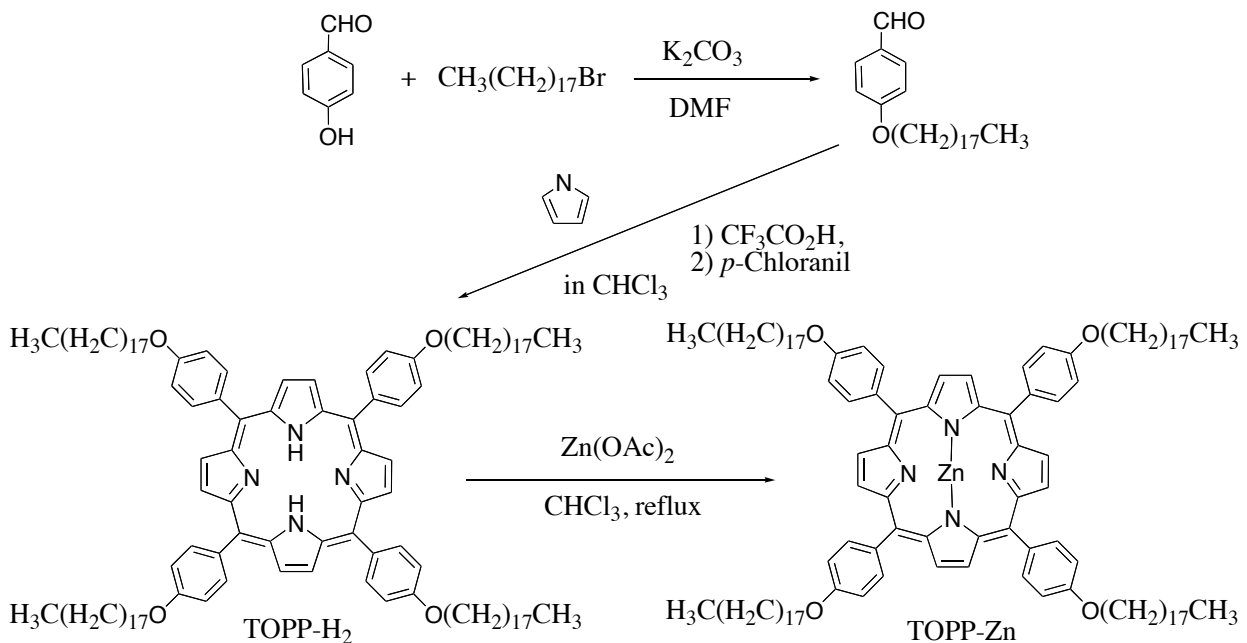


Chart 1. Diporphyrins used for the selective extraction of SWCNTs³⁾

をそれらの電気的な物性や構造に応じて選択的に作り分けることは、実現できていないのが現状である。

このような背景において、我々のグループでは、Chart 1 に示したジポルフィリンを分子ピンセットとして用いた選択的可溶化により、SWCNTs から金属触媒等の不純物を取り除き、さらにある一定の径を持つものを選別することに成功した。³⁾ 本研究では、上記ジポルフィリンと対比して、モノポルフィリンが SWCNTs に対してどのような可溶化挙動を示すかを見る目的で実験を行ったところ、両ポルフィリン間で可溶化能の大きな違いが見られたので報告する。また、本研究で用いたポルフィリンと類似の化合物が、半導体的 SWCNTs と選択的に錯形成を行い、可溶化するという論文がごく最近発表されたので、その追試の結果についても併せて報告する。⁴⁾

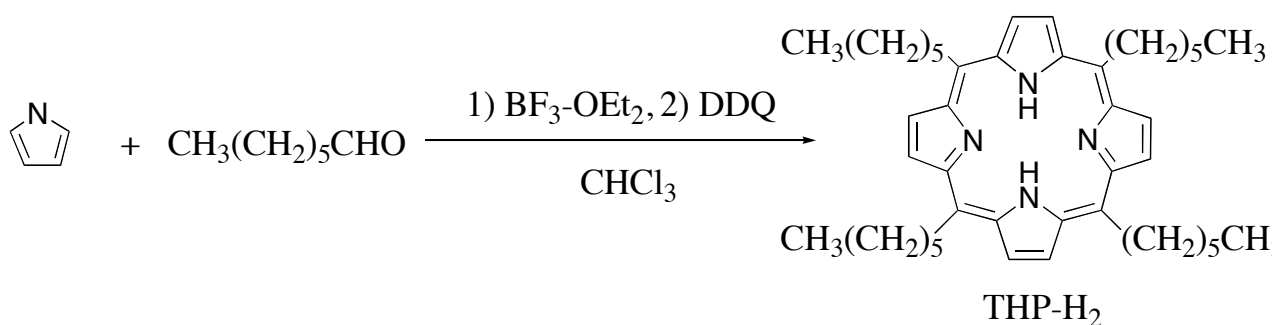


Scheme 1. Synthesis of TOPP-H₂ and TOPP-Zn

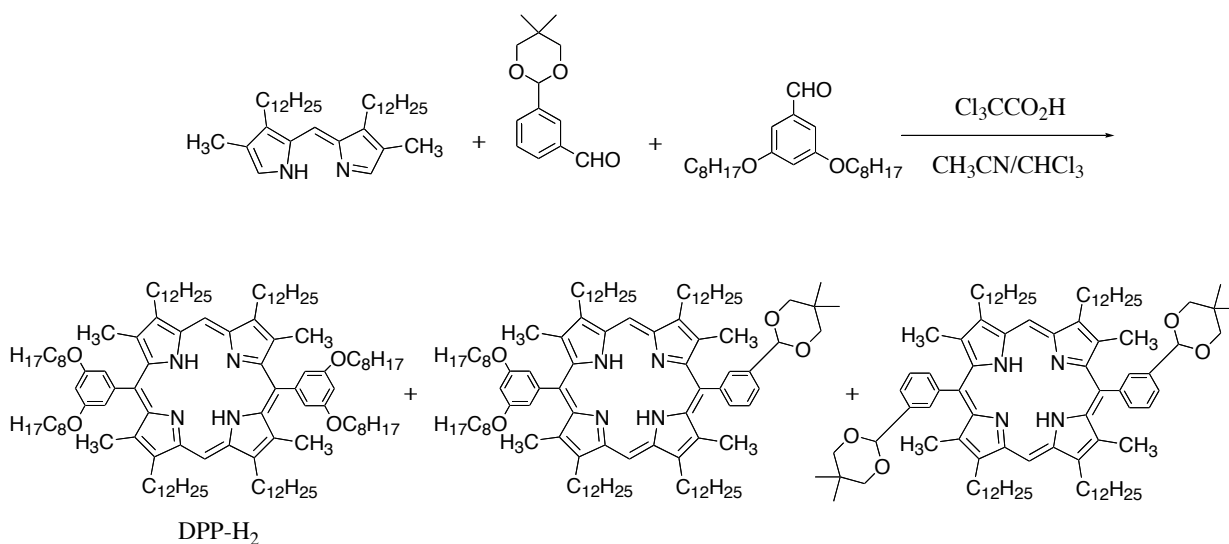
2. 結果及び考察

2-1. モノポルフィリンの合成

俣野善博助教授(京都大学大学院工学研究科)らの手法に従い、5,10,15,20-tetrakis(octadecyloxyphenyl)-21*H*, 23*H*-porphyrin (TOPP-H₂) を Scheme 1 に従い合成した。まず、Williamson 合成により *p*-octadecyloxybenzaldehyde を合成し、それと pyrrole との反応により TOPP-H₂ を合成した。また、5,10,15,20-tetrahexylporphyrin (THP-H₂) は宮地秀和博士(江原大学校、韓国)に合成頂いたものを用い (Scheme 2)、5,15-bis(3,5-dioctyloxy-phenyl)-2,8,12,18-tetradodecyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (DPP-H₂) については A. Ashokkumar 博士(京都大学国際融合創造センター)によるモノアセタール体合成の副生成物として得られたものを用いた (Scheme 3)。



Scheme 2. Synthesis of THP-H₂



Scheme 3. Synthesis of DPP-H₂

2-2. モノポルフィリンによる SWCNTs の可溶化

2-1 で合成したフリーベースポルフィリン TOPP-H₂, THP-H₂, DPP-H₂、および亜鉛ポルフィリン

THP-Zn, DPP-Zn を用いて、アーク法で合成された SWCNTs の可溶化実験を行った。SWCNTs (~10 mg)とモノポルフィリン (~5 mg) を用い、THF 溶媒中、超音波照射により抽出を行った。結果を Table 1 に示す。DPP-Zn で 0.15 mg の SWCNTs が抽出された以外は、ほとんど抽出はなされなかった。この結果は、ジポルフィリン化合物により約 10 ~ 30 % の SWCNTs が抽出されたのとは対照的な結果である。両ポルフィリンとも有機溶媒に対する溶解度は、あまり違いがないと考えられることから、この抽出能の差は、ピンセット分子の SWCNTs に対する高い錯形成能に由来するものと考えられる。

Table 1. Porphyrin (約 5mg) による SWCNT (約 10mg) の抽出

	抽出量 (mg)	残留量 (mg)
THP(H ₂)	none	10.2
DPP(H ₂)	trace	10.5
DPP(Zn)	0.15	10.2
TOPP(H ₂)	none	11.4
TOPP(Zn)	none	11.0

DPP-Zn のみで有為な量が抽出され、その他のモノポルフィリンで抽出がなされなかった理由として、まず、ポルフィリン骨格の構造上の違いが挙げられる。即ち、DPP ではすべてのベータ位はアルキル基で置換され、10, 20 位には置換基を有さない。一方で THP、TOPP は全てのメゾ位がアルキル基、アリール基で置換され、ベータ位には置換基を持たない。アルキル基、アリール基を問わず、4ヶ所あるメゾ位が全て置換されると、SWCNT とポルフィリン平面との相互作用が著しく阻害され、抽出がなされなかった可能性がある。また、DPP のベータ位のアルキル基が SWCNT 表面との CH- π の相互作用をし、錯形成を有利にし、結果的に少量ながらも抽出を可能にしたとも考えられる。また、中心金

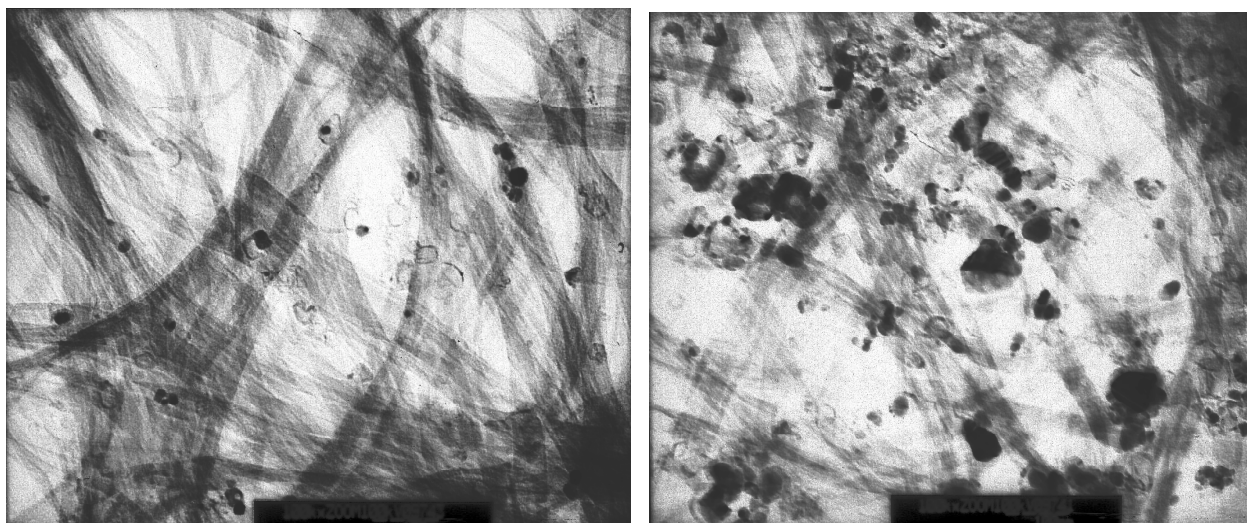


Figure 1. TEM images of the extracted (left) and the residual (right) SWCNTs

属として Zn を持つ DPP はフリーベースより高い抽出能を有することが明らかとなった。理由として、中心金属のない DPP-H₂ に比べ、Zn の入った DPP-Zn では、よりポルフィリンの平面性が高いことが期待され、このことが錯形成に有利に働いた可能性がある。以上のことをより明らかにするには、メゾ位、ベータ位に種々の置換基を有するポルフィリンを合成し、各種金属錯体にして検討を行う必要がある。

次に、DPP-Zn によって抽出された SWCNTs と残留物を TEM、吸収スペクトル、ラマンスペクトルにより分析、比較した。まず、TEM により両者の純度の違いを比較した (Figure 1)。所々に黒い塊が見られるが、これは不純物である金属やグラファイト、無定形炭素である。抽出物には若干の不純物が存在するものの、残留物に比べ明らかに不純物が少ないことがわかった。

吸収スペクトルでは、金属的、半導体的 SWCNTs の量比が見積もれるが、Figure 2 に示すように抽出物、残留物の間で量比に著しい違いは見られなかった。このことは、本抽出によって金属的、半導体的 SWCNTs の分離はなされていないということを示している。即ち、DPP-Zn は、金属的、半導体的 SWCNTs を識別する能力を持ち合わせていないということである。

ラマンスペクトルにおいても、抽出物、残留物の間に違いは見られなかった。Figure 3 には、Radial Breathing Mode におけるスペクトルを示しているが、この領域におけるピークの波数 (ωcm^{-1}) と SWCNT の直径 ($d\text{ nm}$) とは、 $d = 248/\omega$ という式で関連づけられてお

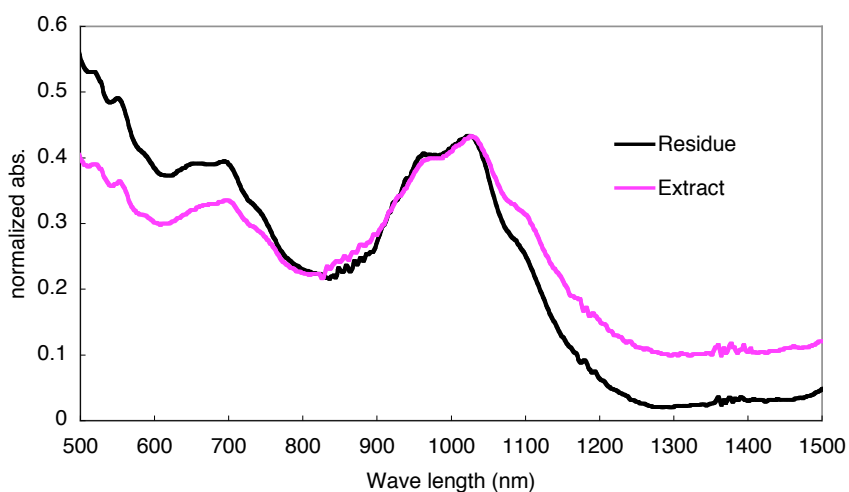


Figure 2. Absorption spectra of extracted and residual SWCNTs

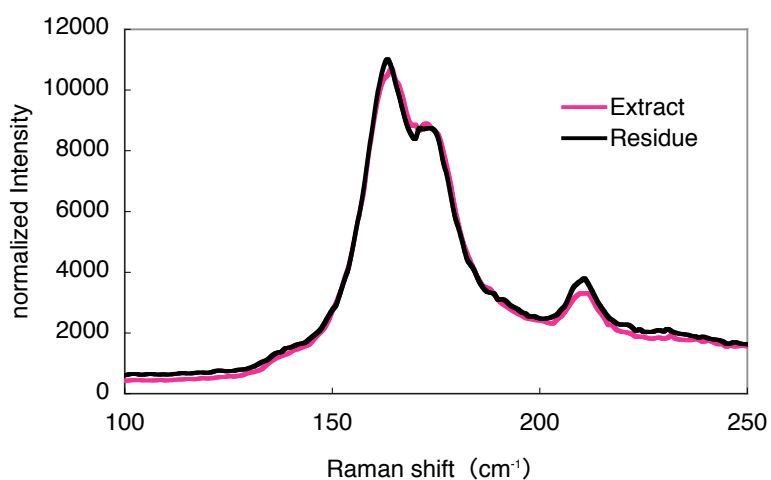


Figure 3. Raman spectra of extracted and residual SWCNTs in the range of radial breathing mode

り、¹⁾ Figure 3 のように両スペクトルが全く同一であるということは、抽出物、残留物の径の分布が全く一致している、ということを示している。

以上、DPP-Zn による SWCNTs の抽出では、不純物を取り除くことは出来たものの、電気的物性や形状に基づく分離は一切なされない、ということが明らかとなった。

一方、TOPP-H₂ の類縁体であるルキル鎖が炭素 2 つ分短い

5,10,15,20-tetrakis(hexadodecyl-oxyphenyl)-21*H*, 23*H*-porphyrin (THPP-H₂) は半導体的 SWCNTs と選択的に錯形成を行い、可溶化することが Sun らにより報告されており、⁴⁾ その手順 (Scheme 4) に従い、同様の実験を行ったところ、ごく微量の抽出物しか得られず、彼らの結果を再現することが出来なかった。そもそも THPP-H₂ には 4 枚のメゾ位のフェニル基がポルフィリン平面と直交、あるいはそれに近い角度で存在し、これがナノチューブ表面とポルフィリン平面との直接的な相互作用を阻害しているものと考えられる。従って Sun らが予想するポルフィリン平面が金属的、半導体的 SWCNT の表面の電子状態を精緻に識別しているというモデルに対しては疑問を呈せざるを得ない。

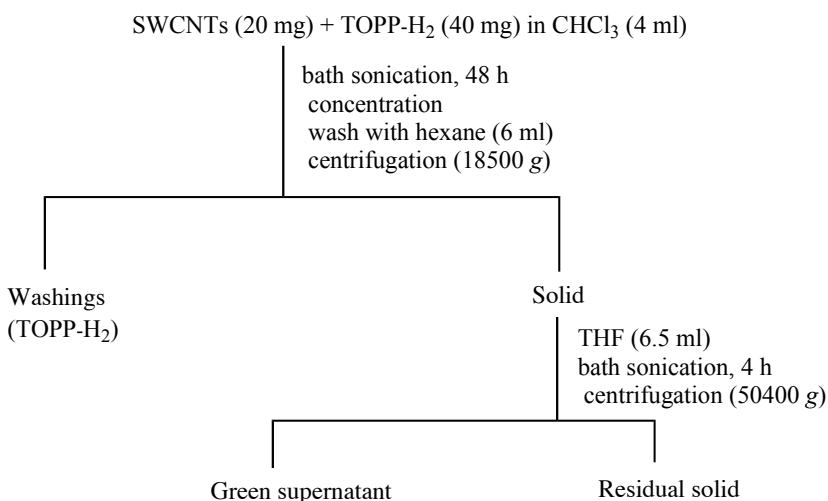
3. 結論

本研究により以下のことが明らかとなった。

- 1) モノポルフィリンの SWCNTs に対する可溶化能は、ジポルフィリンのそれに比べて著しく劣っていた。
- 2) モノポルフィリンの可溶化を経ることで、SWCNTs の純度が向上した。
- 3) モノポルフィリンは、SWCNTs の径や電気的物性に対してなんら識別能を有さない。

4. 謝辞

モノポルフィリン TOPP-H₂ の合成法をご教授頂いた俣野善博助教授 (京都大学大学院工学研究科)、THP-H₂, DPP-H₂ を合成頂いた宮地秀和博士 (江原大学校、韓国)、A. Ashokkumar 博士 (京都大学国際融合創造センター)、SWCNTs を合成、粗精製頂き、精製後の SWCNTs のラマンスペクトルを測定頂いた立藺信一様 (日立粉末冶金株式会社)、SWCNTs の可溶化法についてご教授頂いた中嶋直敏教授



Scheme 4. Extraction of SWCNTs with TOPP-H₂ according to the reported method⁴⁾

(九州大学工学研究院)、村上裕人助教授(長崎大学工学部)に心より感謝申し上げます。使用した分析機器の多くは滋賀医科大学実験実習支援センター所有のものであり、その中でも特に TEM 分析でお世話になった山元武文技官に感謝申し上げます。最後に、大須賀篤弘教授(京都大学大学院理学研究科)には、多くの有用なご助言をいただいた。深く感謝申し上げます。

5. 実験

5-1. 分析機器

SWCNTs、あるいは合成した化合物に対する分析は、本研究室、もしくは滋賀医科大学実験実習支援センター所有の以下の装置を用いて行った。なお、ラマンスペクトルについては、日立粉末冶金株式会社、立蘭信一様に測定頂いた。

超音波照射機 bath type: BRANSON 2510 (100W, 42kHz) tip type: MISONIX (550W, 20kHz)

遠心分離機 centrifugation: TOMY MRX-152

high centrifugation: BECKMAN J2-21M

ultra centrifugation: BECKMAN TL100E

NMR JEOL JNM-GX200

UV SHIMADZU UV3100PC

MALDI-TOF-MS Applied Biosystems Voyager RP

TEM Hitachi H-500

ラマンスペクトル RENISHAW

5-2. 試薬

以下の試薬を用い、モノポルフィリンの合成を行った。

TFA: 和光特級 99%

Bromooctadecane: Aldrich 96%

Pyrrole: Alorich 98%

Chloroform: 佐々木化学一級 99%

K₂CO₃: 和光

DMF: nakalai tesque 95%

TLC: Silica gel 60F₂₅₄

Aluminium oxide 60F₂₅₄ neutral

カラムクロマトグラフィー: Silicagel 60(70-230mesh)

Aluminium oxide 90(70-230mesh)

SWCNTs の可溶化は、THF（和光、脱水安定剤不含）を用いて行った。なお、SWCNTs は、アーク法により合成し、塩酸洗浄と炉での燃焼による粗精製を行ったものを日立粉末冶金株式会社より頂いた。

5-3. モノポルフィリンの合成

5-3-1. *p*-Octadecyloxybenzaldehyde の合成

モレキュラーシーブスを用いて常圧蒸留した DMF 中に *p*-hydroxybenzaldehyde 9.53g (75.0mmol)と 1-bromooctadecane 50.26g(150mmol)を入れ、炭酸カリウム 50.01g を加えアルゴン雰囲気中で 140℃, 30 時間加熱した。加熱を止めた後、炭酸カリウム等の固体をデカンテーションで取り除き溶液を乾固した。それに H₂O 250ml, Hexane 200ml を加えたところ不溶の白色固体が水層に存在した。この白色固体を濾過により取り除き、その一部を TLC で分析したところ、出発物質である *p*-hydroxybenzaldehyde、1-bromooctadecane とともにそれらとは異なる R_f 値を持つスポットも見られた。これを hexane でできるだけ溶かし、ひだ折り濾紙で濾過した後、先ほどの分液で得られた有機層とを合わせて乾固した。¹H-NMR の結果、出発物質である bromooctadecane を含むことが明らかとなった。*p*-hydroxybenzaldehyde のピークは目的物である *p*-octadecyloxybenzaldehyde とほぼ同じ位置に見られるのでどちらの化合物が含まれているか特定することはできなかった。出発物質を除くため hexane で再結晶や洗浄を試みたが純度が上がらなかったため、シリカゲルカラム(展開溶媒 hexane: ethyl acetate= 2:1)で精製し、目的物である *p*-octadecyloxybenzaldehyde を得た。

収率 26.8%

白色固体 7.535g (20.1mmol)

¹H-NMR (CDCl₃, 270MHz) 9.88(s, 1H), 7.84-7.81(d, 2H), 7.00-6.97(d, 2H), 4.06-4.01(t, 8H),

1.69-1.26(m, 32H), 0.90-0.86(t,3H)

5-3-2. 5,10,15,20-Tetrakis(octadodecyloxyphenyl)porphyrin (TOPP-H₂) の合成

モレキュラーシーブスを用いて常圧蒸留した Chloroform(560ml)中に *p*-octadecyloxybenzaldehyde 6.37g(17mmol)と pyrrole 1.15ml(17mmol)を入れ、30 分アルゴンガスでバブリングをした。Trifluoroacetic acid(2.4ml)を加え 3 時間攪拌し、*p*-chloranil(4.2g)を加え 12 時間攪拌した。そのまま乾固させた後、Chloroform 25ml に溶かし、アルミナのカラム(展開溶媒 hexane: chloroform= 1:1)により精製した。シリカゲルの TLC(展開溶媒 hexane: chloroform= 1:1)で R_f 値=0.7 を示すフラクションを集め、乾固した後、再び Chloroform 27ml に溶かし、シリカゲルカラム(展開溶媒 hexane: chloroform = 1:1)による精製を行った。

収率 6%

紫色固体 1.66g

¹H-NMR (CDCl₃, 270MHz) 8.85(s, 8H), 8.10-8.07(d, 8H), 7.27-7.24(d, 8H), 4.26-4.22(t, 8H), 1.99-1.94(m, 8H), 1.61-1.52(m, 8H), 1.65-1.23(s, broad, 112H), 0.88-0.84(t, 12H), -2.75(s, 2H)

MALDI-TOF: 1703 (calcd. 1689)

5-3-3. TOPP-Zn の合成

TOPP-H₂ 213.9mg を chloroform 50ml に溶解し、zinc acetate の飽和 MeOH 溶液 10ml を加え、24 時間アルゴンガス中で攪拌しながら還流した。攪拌後 H₂O 25ml を加えて分液し、水層を chloroform 50ml で 2 回抽出した後 chloroform 層を乾固した。TLC で分析したところ、TOPP-Zn のスポットがテーリングしたのでシリカゲルカラム(展開溶媒 hexane: ethyl acetate= 2:1)で精製した。シリカゲルの TLC(展開溶媒 hexane: chloroform= 2:1)で R_f 値=0.8 を示すフラクションを集め、濃縮した。¹H-NMR による分析の結果、不純物が入っていることが判明した。これは、TOPP-Zn がシリカゲルカラムの途中で分解したためと考えられる。不純物を取り除くために hexane を加えて濾過した。濾液と濾紙上に残ったものを¹H-NMR で分析すると濾液は純度が悪く、濾紙上に残ったものは精製されていたので、これを回収した。

収率 33.3%

紫色固体 73.8mg

¹H-NMR (CDCl₃, 270MHz) 8.88(s, 8H), 8.02-7.99(d, 8H), 7.17-7.14(d, 8H), 4.15-4.10(t, 8H), 1.93-1.83(m, 8H), 1.53-1.47(m, 8H), 1.81(s, broad, 112H), 0.88-0.84(t, 12H)

¹³C-NMR (CDCl₃, 270MHz) 158.67, 150.39, 135.28, 131.77, 120.75, 112.54, 68.36, 32.02, 29.81, 26.36, 22.80, 14.22

MALDI-TOF: 1752 (calcd. 1752)

6. 文献

- 1) R. Bruce Weisman, Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, *Science*, **2002**, 298, 2361-2366
- 2) R. C. Haddon, M. A. Hamon, M. E. Itkis, S. Niyogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11292-11293
- 3) N. Komatsu, A. Ashokkumar, K. Tominaga, S. Tachizono, M. D. Milton, T. Shimawaki, N. Kadota, T. Yamao, K. Yoshida, S. Aonuma, S. Fujita, S. Isoda, T. Kimura, H. Uno, A. Osuka, submitted for publication
- 4) Y-P. Sun, H. Li, B. Zhou, L. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1014-1015