

友 成 安 彦

主論文 多核芳香族分子を用いたカーボンナノチューブ複合体形成および新機能開発 論文内容の要旨

カーボンナノチューブ(CNT)は 1991 年に飯島澄男博士により偶然にして発見された新しい物質であり、ナノテクノロジー・ナノサイエンスの中心素材として大きな注目を集めている。CNT は、円筒面が一層の単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotubes, SWNT)と多層からなる多層カーボンナノチューブが存在する。CNT の内部は真空であるが、両端を開環した CNT の内部にフラーレンを内包した構造をもつ CNT は、フラーレンピーポッドあるいは単にピーポッドと呼ばれる。また、CNT のファミリーとして円錐状のナノカーボンがダリア状に凝集したカーボンナノホーンが知られている。

CNT は、これまでエレクトロニクス、物性・物理分野で先行してきた。これらと比較すると、化学・生化学・医学・薬学分野での研究は立ち遅れている。この理由の一つが、CNT が水にも有機溶媒にも溶けないことにある。“CNT をいかに可溶化させるか”は、化学・生化学・医学・薬学分野のみならず、エレクトロニクスの分野でも極めて重要な課題である。溶媒への可溶化が成功してはじめて、CNT の化学・生化学・医学・薬学分野への展開が開かれる。本論文は、多核芳香族分子(ピレンアンモニウム、ピレンポリマーおよびアントラセンアンモニウム)による SWNT の溶媒への可溶化および可溶化 SWNT のキャラクタリゼーションについて研究を行った成果をまとめたものである。

カーボンナノチューブ(CNT)は、電気伝導性や化学的安定性、さらには力学的特性といったユニークな特性を合わせもつ現在注目されているナノマテリアルである。しかしながら、CNT は水にも有機溶媒にも溶けない。“CNT の強いバンドル構造をほどきいかに溶媒へ可溶化させるか”は、CNT 研究のホットな研究テーマの一つである。なぜなら、CNT の可溶化は機能化と結びつくためである。これまでに、i) SWNT 末端やサイドウォールカルボン酸への化学修飾、ii) SWNT サイドウォールへ直接置換基を導入する、iii) 多核芳香族分子の π - π 相互作用、iv) ポリマーラッピング、さらには v) 1 本鎖および 2 本鎖 DNA による SWNT の可溶化が検討されてきた。本論文は iii) に注目した研究である。すなわち、ピレンやポルフィリンのような多核芳香族分子と SWNT の π - π 相互作用による表面機能設計の可能性が期待できる。

本論文は全 4 章から構成され、以下に各章の概略を示す。

第 1 章では、CNT の性質や応用例さらにはその合成法について記述した。さらに、本論文でも詳細に検討しているが、CNT 可溶化法の歴史的背景と現状についても詳細に記述した。

第 2 章では、まずナノチューブサイドウォールとの親和性を考慮した多核芳香族両親

媒性化合物 trimethyl-(2-oxo-2-phenyl-ethyl)-ammonium bromide (1)、trimethyl-(2-naphthalen-2-yl-2-oxo-ethyl)-ammonium bromide (2)、trimethyl-(2-oxo-2-phenanthren-9-yl-ethyl)-ammonium bromide (3) および trimethyl-(2-oxo-2-pyrene-1-yl-ethyl)-ammonium bromide (4) を分子設計・合成しナノチューブの可溶化および可溶化ナノチューブのキャラクタリゼーションを行った。具体的には、可溶化前後における π - π 相互作用の直接的な証拠を得るために、紫外/可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定を行った。また、可溶化後の精製 SWNT の分散状態を確認するために透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。また、4 を用いてナノチューブの可溶化のメカニズムを詳細に検討した。さらに、ナノチューブ可溶化における多核芳香族分子の核数依存性を検証するため、ピレン基以外にフェニル・ナフタレン・フェナントレン基を有するアンモニウム塩(1-3)を分子設計・合成し、同様のキャラクタリゼーションを行った。また、ピレンアンモニウム塩と市販の界面活性剤を用いて粗 SWNT および精製 SWNT の分散状態を比較した。次に孤立溶解した粗 SWNT 水溶液に近赤外蛍光分光法を適用し、カイラリティ分布測定を行った。界面活性剤分子(ドデシル硫酸ナトリウム, SDS および臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム, HTAB)では、ほぼ文献どおりのカイラリティ分布が得られたのに対し、SWNT/4 ではその分布が明らかに異なった。つまり、カイラルインデックス(7,6) (9,5) (12,1)の強度が強く SDS や HTAB を用いたときよりもカイラリティ分布が狭かった。これは、4 が界面活性剤よりも直径分布の大きい SWNT を可溶化していることが考えられる。

最後に、可溶化後の溶液の分散状態・安定性を考慮するとナノチューブのポリマーラッピングが有力な方法であるため、ピレン基を含むビニルモノマーおよびコポリマーを分子設計・合成しナノチューブの可溶化メカニズムをピレンアンモニウムモノマーとともに比較・検討した。

第 3 章では多核芳香族両親媒性化合物 trimethyl-[10-(anthracen-9-ylmethoxycarbonyl)-decyl]-ammonium bromide (5) および trimethyl-[11-(5-pyren-1-yl-pentanoyloxy)-undecyl]-ammonium bromide (6) を用いた SWNT のカイラルセパレーションについて述べる。ピレンおよびアントラセン基にアルキル長鎖を導入し、界面活性能を持たせナノチューブの分散状態を市販の界面活性剤と比較・検討した。さらに、これらの溶液に近赤外蛍光分光法を適用し SWNT のカイラリティ分布を測定した。また、ナフタレンおよびアントラセン基を含むポリマーにも本手法を適用し比較・検討した。

第 4 章では、本論文を総括し、本研究全般について考察した。