

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4359344号
(P4359344)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C 2 5 D 11/00 (2006.01)

C 2 5 D 11/00 3 0 1

請求項の数 18 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-541221
 (86) (22) 出願日 平成10年3月25日(1998.3.25)
 (65) 公表番号 特表2001-518141(P2001-518141A)
 (43) 公表日 平成13年10月9日(2001.10.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1998/000594
 (87) 国際公開番号 WO1998/044172
 (87) 国際公開日 平成10年10月8日(1998.10.8)
 審査請求日 平成17年2月8日(2005.2.8)
 (31) 優先権主張番号 97/03769
 (32) 優先日 平成9年3月27日(1997.3.27)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者

サントル・ナショナル・ド・ラ・ルシエル
 シュ・シヤンティフィク・(シーエヌアー
 ルエス)
 フランス・エフー75016パリ・リュミ
 シエルアンジュ3

(74) 代理人

弁理士 特許業務法人小田島特許事務所

(74) 代理人

弁理士 小田嶋 平吾

(72) 発明者

ファジュボーム, オリビエ
 フランス・エフー75014パリ・リュエ
 ミールデュボワ9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学過程で表面に有機基による修飾を受けさせた炭素含有材料を製造する方法およびその修飾を受けさせた材料の使用

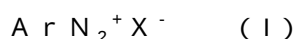
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

場合により電解質の存在下の溶媒中で炭素含有材料を有機ジアゾニウム塩に接触させそして該有機ジアゾニウム塩の溶液にまた接触しているか或は上記塩の溶液から隔離されている電解質溶液に接触している陽極に関係させて該炭素含有材料に負の極性を与えることを含む電気化学還元で表面が有機基で修飾された炭素含有材料を製造する方法であって、該電気化学還元をプロトン溶媒中の酸性媒体中で有機ジアゾニウム塩について実施しそして陰極電位を有機基に相当する中性ラジカル R・が還元されず、かつカルバニオンを与えない値に設定することを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の方法であって、該ジアゾニウム塩が式：



[式中、

Ar は、場合により 1 つ以上の置換基による官能化を受けていてもよい C₆ - C₁₄ 芳香族残基、または場合により 1 つ以上の置換基による官能化を受けていてもよくて酸素、窒素、硫黄および燐から選択されるヘテロ原子を 1 つ以上包含する原子数が 5 から 14 のヘテロ芳香族残基であり、X⁻ は、アニオンである]

に相当することを特徴とする、上記方法。

【請求項 3】

請求項 2 記載の方法であって、該置換基が、場合により二重結合または三重結合を 1 つ以

上含んでいてもよくて場合によりカルボキシル、 NO_2 、二置換保護アミノ、一置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素で置換されていてもよいビニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい線状もしくは分枝脂肪族基、場合によりカルボキシル、 NO_2 、二置換保護アミノ、一置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素で置換されていてもよいビニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基、カルボキシル、 NO_2 、二置換保護アミノ、一置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素で置換されていてもよいビニル基またはハロゲン原子、から成る群から選択されることを特徴とする、上記方法。

10

【請求項 4】

請求項 3 記載の方法であって、該有機基が有機樹脂、生物学的分子、化学的分子および錯化剤から成る群から選択される基質と直接反応し得る 1 つ以上の置換基による官能化を受けているか或は変換後に上記基質と反応し得る 1 つ以上の前駆体置換基による官能化を受けていることを特徴とする、上記方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の方法であって、該有機樹脂と直接反応し得る置換基が $-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 基 [ここで、 n は 0 から 10 の範囲の整数である] から成る群から選択されることを特徴とし、そして変換後に有機樹脂と反応し得る前駆体置換基が NO_2 、 N_2^+ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{COOPr}$ 基 [ここで、 Pr は保護基である]、ならびに $(\text{CH}_2)_n-\text{NHP}'r$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{P}'r)_2$ および $(\text{CH}_2)_n\text{N}=\text{P}''r$ 基 [ここで、 $\text{P}'r$ および $\text{P}''r$ は保護基でありそして n は 0 から 10 の範囲の整数である] から成る群から選択されることを特徴とする、上記方法。

20

【請求項 6】

請求項 4 記載の方法であって、該生物学的分子と直接反応し得る置換基が $(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 基 [ここで、 n は 0 から 10 の範囲の整数である] から成る群から選択されることを特徴とし、そして変換後に生物学的分子と反応し得る前駆体置換基が NO_2 、 N_2^+ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{COOPr}$ 基 [ここで、 Pr は保護基でありそして n は 0 から 10 の範囲の整数である] から成る群から選択されることを特徴とする、上記方法。

30

【請求項 7】

請求項 4 記載の方法であって、該官能有機分子と直接反応し得る置換基が NO_2 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 基 [ここで、 n は 0 から 10 の範囲の整数である]、ならびに SO_2H 、 SO_3H 、 SO_2R および SO_3R 基 [ここで、 R は炭素原子数が 1 から 20 の脂肪族もしくは芳香族炭素を基とする鎖である] から成る群から選択されることを特徴とし、そして変換後に官能有機分子と反応し得る前駆体置換基が NO_2 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{COOPr}$ 基 [ここで、 Pr は保護基である]、 $(\text{CH}_2)_n-\text{NHP}'r$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{P}'r)_2$ および $(\text{CH}_2)_n\text{N}=\text{P}''r$ 基 [ここで、 $\text{P}'r$ および $\text{P}''r$ は保護基である]、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 基 [ここで、 n は 0 から 10 の範囲の整数である]、ならびに SO_2Pr および SO_3Pr 基 [ここで、 Pr は R の意味から選択される保護基である]、から成る群から選択されることを特徴とする、上記方法。

40

【請求項 8】

請求項 1 記載の方法であって、該プロトン溶媒が水、メタノールおよびエタノールから成る群から選択されるか或はそれらの混合物であることを特徴とする、上記方法。

【請求項 9】

請求項 8 記載の方法であって、該プロトン溶媒が非プロトン溶媒との混合物の状態にあり、かつ該混合物がプロトン溶媒の特性を示すことを特徴とする、上記方法。

50

【請求項 10】

請求項 1 記載の方法であって、該酸性媒体が硫酸、塩酸、硝酸、亜硝酸、燐酸およびテトラフルオロホウ酸から選択されることを特徴とする、上記方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかの 1 に記載の方法であって、該溶液の pH が 2 未満であることを特徴とする、上記方法。

【請求項 12】

請求項 1 記載の方法であって、該還元を電解により実施することを特徴とする、上記方法。

【請求項 13】

請求項 1 記載の方法であって、該還元を該ジアゾニウム源が還元を受ける電位範囲の反復サイクリックボルタンメトリーで実施するか或は該ジアゾニウム塩の還元電位よりも負の電位における電解で実施ことを特徴とする、上記方法。

【請求項 14】

請求項 1 記載の方法であって、該ジアゾニウム塩の濃度が 10^{-3} から 10^{-1} モル / l の範囲であることを特徴とする、上記方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれかの 1 に記載の方法による表面が芳香族アミノ基による修飾を受けた炭素含有材料の電気化学の製造方法であって、該芳香族ジアゾニウム塩がニトロ基で置換されていて該ニトロ基がアミノ基に還元されるまで電気化学還元を維持することを特徴とする、上記方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれかの 1 に記載の方法であって、該炭素含有材料が繊維、粉末、フェルト、生地または炭素 / 炭素複合体の形態であることを特徴とする、上記方法。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれかの 1 に記載の方法であって、表面が有機基で修飾されており、かつ、該有機基が 1 つ以上の置換基による官能化を受けている、炭素含有材料の該置換基に次の変換を受けさせることを特徴とする、上記方法。

【請求項 18】

有機化合物のコンビナトリアルケミストリーライブラリーを作り出すための請求項 1 ~ 17 のいずれかの 1 に記載の方法の使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は、電気化学還元で表面に有機基、特に官能化 (functionalized) 有機基による修飾を受けさせた (modified) 炭素含有材料を製造する新規な方法に関し、この方法は、場合により電解質の存在下の溶媒中で該炭素含有材料を有機ジアゾニウム塩に接触させそして上記有機ジアゾニウム塩の溶液にまた接触しているか或は上記塩溶液用の適切な隔離板で隔離されている電解質溶液に接触している陽極に関係させて該炭素含有材料に負の極性を与えること (negative polarization) を包含する。

本発明は、また、上記方法で得られる修飾を受けた炭素含有材料、そしてこのような炭素含有材料を特に複合材料の製造でか或は化学的反應もしくは生物学的反應の実施でか或は金属の錯体形成 (complexation) で用いることにも関する。

電気化学還元で表面に芳香族基、特に官能化芳香族基による修飾を受けさせた炭素含有材料を製造する方法はヨーロッパ特許第 569,503 号に既に記述されている。

上記方法は、該炭素含有材料を非プロトン溶媒に入っている芳香族基含有ジアゾニウム塩の溶液に接触させそして上記ジアゾニウム塩溶液にまた接触している陽極に関係させて上記炭素含有材料に負の極性を与えることを通して上記芳香族基含有ジアゾニウム塩に電気化学還元を受けさせることで芳香族基を上記材料の表面に結合させることにあることを特徴とする。

上記資料には、更に、結果としてジアゾニウム塩の芳香族基が該炭素含有材料の表面に結

10

20

30

40

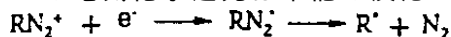
50

合するように上記塩に電気化学還元を受けさせるには上記還元を如何なる求核性化合物も如何なるエチレン系化合物も上記基が上記炭素含有表面に結合する速度よりも速い速度で中性基と反応し得る如何なる種も入っていない非プロトン溶媒中で実施する必要があることが示されている。

ここに、予想外に、そのような方法をプロトン溶媒中の酸性媒体中で用いても結果として有機基が炭素含有材料の表面に結合することを見い出した。

従って、本発明に従う方法は、電気化学還元をプロトン溶媒中の酸性媒体中で有機ジアゾニウム塩について実施することの特徴とする。

この電気化学還元は下記の反応：



[ここで、R は有機残基である]

に従って図式的に描写可能である。

残基 R は炭素含有材料の表面に存在する炭素原子に結合する。生じる共有結合は下記の種類の結合である：炭素含有材料の炭素 - 有機残基の炭素。

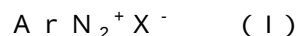
本発明の方法に従い、陰極の電位を、中性のラジカル R $\cdot$ が還元を受けずかつカルボアニオンを与えないような値に設定する。従って、中性ラジカル R $\cdot$ が安定になるように、上記電位をあまりにも高い負の値に調整すべきでない。

用語「残基」はジアゾニウムの有機部分を表すことを特記する。

本発明は、ラジカル形態の残基 R が炭素含有材料の炭素に結合するに十分なほど安定であるところのジアゾニウム塩全部を包含すると理解する。

用語「基 R」は炭素含有材料に結合している残基 R を表し、以下に行う説明に照らして理解されるであろうように、基 R は次に化学変換を受け得ることから残基 R よりも幅広い意味を有すると理解する。

本発明は、特に、ジアゾニウム塩が式：



[式中、

Ar は、場合により置換されていてもよい C₆ - C₁₄ 芳香族残基、または場合により置換されていてもよくて酸素、窒素、硫黄および燐から選択されるヘテロ原子を 1 つ以上包含する原子数が 5 から 14 のヘテロ芳香族 (heteroaromatic) 残基であり、X⁻ は、ハロゲン類、硫酸塩、磷酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、カルボン酸塩およびヘキサフルオロリン酸塩から選択されるアニオンである]

に相当することを特徴とする方法に関する。

用語「芳香族残基」は、本質的に公知の C₆ - C₁₄ の縮合もしくは独立したベンゼン核を 1 つ以上含んで成る全ての残基を意味する。挙げることができる非制限例はフェニル、ナフチルおよびアントリル核、三縮合核 (triple-fused nuclei)、ビフェニル核などである。

用語「ヘテロ芳香族残基」は、N、O、S または P の如きヘテロ原子を 1 つ以上含む全ての芳香族複素環、特に原子を 5 から 14 個含む全ての芳香族複素環を意味する。

実際、本発明は具体的な化合物に限定されず、それとは対照的に、還元を受けて中性ラジカル Ar $\cdot$ を与え得る全てのジアゾニウム塩に及ぶと理解する。

例として挙げることができる芳香族残基は、とりわけ、

- 場合により二重結合を 1 つ以上含んでいてもよくて場合によりカルボキシル、NO₂、二置換保護 (disubstituted protected) アミノ、一置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素で置換されていてもよいビニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい線状もしくは分枝脂肪族基、

- 場合によりカルボキシル、NO₂、二置換保護アミノ、一置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素で置換されていてもよいビニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい

10

20

30

40

50

アリール基、

- カルボキシル、 NO_2 、二置換保護アミノ、一置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素で置換されていてもよいビニル基またはハロゲン原子、

から成る群から選択される置換基を有する芳香族残基である。

場合によりフッ素で置換されていてもよいビニル基に関して、それらはジアゾニウムの意図する反応に適合すべきである。

用語「官能化」は、特に、芳香族もしくはヘテロ芳香族基または脂肪族基（芳香族もしくはヘテロ芳香族基が脂肪族基で置換されている時）が基質と反応し得る置換基を1つ以上含むか或は基質と反応し得る置換基に変化し得る置換基を1つ以上含むことを意味する。従って、そのような置換基は、炭素含有材料の意図する用途に応じて非常に多様であり得る。

10

樹脂、特に有機樹脂と直接反応し得る置換基の中では、とりわけ、例えば $-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 基 [ここで、 n は0から10の範囲の整数である]、そして $-\text{CH}=\text{CH}_2$ および $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 基などを挙げることができる。

変換後に樹脂、特に有機樹脂と反応し得る前駆体置換基の中では、とりわけ、例えば NO_2 、 N_2^+ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{COOPr}$ 基 [ここで、 Pr は保護基である]、そして $(\text{CH}_2)_n-\text{NHP}'r$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{P}'r)_2$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{N}=\text{P}''r$ 基 [ここで、 $\text{P}'r$ および $\text{P}''r$ は保護基でありそして n は0から10の範囲の整数である]などを挙げるができる。

20

生物学的分子と直接反応し得る置換基の中では、とりわけ、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ および $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 基 [ここで、 n は0から10の範囲の整数である]を挙げるができる。

変換後に生物学的分子と反応し得る前駆体置換基の中では、とりわけ、 NO_2 、 N_2^+ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{COPr}$ 基 [ここで、 Pr は保護基でありそして n は0から10の範囲の整数である]を挙げるができる。

官能有機分子と直接反応し得る置換基の中では、とりわけ、 NO_2 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 基 [ここで、 n は0から10の範囲の整数である]、そして SO_2H 、 SO_3H 、 SO_2R および SO_3R 基 [ここで、 R は炭素原子数が1から20の脂肪族もしくは芳香族炭素含有鎖である]を挙げるができる。

30

変換後に官能有機分子と反応し得る前駆体置換基の中では、とりわけ、 NO_2 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{COPr}$ 基 [ここで、 Pr は保護基である]、 $(\text{CH}_2)_n-\text{NHP}'r$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{P}'r)_2$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{N}=\text{P}''r$ 基 [ここで、 $\text{P}'r$ および $\text{P}''r$ は保護基である]、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ 、 $(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ および $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 基 [ここで、 n は0から10の範囲の整数である]、そして SO_2Pr および SO_3Pr 基 [ここで、 Pr は R の意味から選択される保護基である]を挙げることができる。

芳香族もしくはヘテロ芳香族残基は、そのような官能置換基に加えて、反応性を示さない置換基、例えばアルキルまたはアルケニル基などを1つ以上含んでもよい。

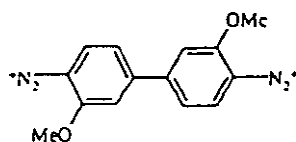
40

用語「アルキル基」または「アルケニル基」は、特に、炭素原子を1から20個含んでいて場合によりヘテロ原子を1つ以上含んでもよくかつ場合により二重結合を1つ以上含んでもよい線状もしくは分枝基を意味する。上記基はまたハロゲン原子を1つ以上含んでもよい。意味を拡張して、上記基はまた環状脂肪族基も包含する。

例として下記のジアゾニウム塩を挙げる：

化合物1：テトラフルオロホウ酸4-ニトロベンゼンジアゾニウム、

化合物2：式：



(ZnCl_2 の分子と一緒に結晶化した Fast Blue B)

で表される二塩化 3, 3' - ジメトキシビフェニル - 4, 4' - ビス (ジアゾニウム)、

化合物 3 : テトラフルオロホウ酸 4 - カルボキシメチルベンゼンジアゾニウム、

化合物 4 : テトラフルオロホウ酸 1, 4 - ベンゼンビス (ジアゾニウム)、

化合物 5 : テトラフルオロホウ酸クロロベンジル - 4 - ジアゾニウム。

本発明で使用可能なジアゾニウム塩の他の例は、 4 - クロロメチルフェニルジアゾニウム

、 4 - ヒドロキシメチルフェニルジアゾニウム、 4 - カルボキシフェニルジアゾニウム、

4 - ホルミルフェニルジアゾニウム、 4 - アセチルフェニルジアゾニウム、 4 - イソチオ

シアナトフェニルジアゾニウム、 4 - N - F M O C - アミノメチルフェニルジアゾニウム

、 4 - (4 - ヒドロキシメチルフェノキシメチル) フェニルジアゾニウム、 4 - (2, 4

- ジメトキシフェニル - N - F M O C - アミノメチル) フェニルジアゾニウム、 4 - (フェ

ニル - N - F M O C - アミノメチル) フェニルジアゾニウム、 4 - (4 - メチルフェ

ニル - N - F M O C - アミノメチル) フェニルジアゾニウムおよび 4 - (4 - ニトロフェ

ニルカルボニル) フェニルジアゾニウム塩、塩化トリチルジアゾニウム、塩化 2 - クロロ

トリチルジアゾニウム、水酸化トリチルジアゾニウム、 9 - N - F M O C - アミノキサン

テン - 3 - イルジアゾニウム、 4 - (2, 4 - ジメトキシフェニルヒドロキシメチル) フェ

ニルジアゾニウム、 4 - (4 - ヒドロキシメチルベンゾイルオキシメチル) フェニルジア

ゾニウム、 4 - (4 - ヒドロキシメチルベンゾイルアミノメチル) フェニルジアゾニウム

、 4 - (4 - ヒドロキシメチル - 3 - メトキシフェノキシメチル) フェニルジアゾニウム

などの塩から選択されるジアゾニウム塩である。

炭素含有材料で構成させる負電極をそれが電子をジアゾニウムに供与し得るような陰極電

位値にすべきである。

この値は、基準電極を基準に測定可能であり、従ってこの電位値はジアゾニウム塩に応じ

て多様であると理解する。

該ジアゾニウム塩の陰極還元を、実際、1つの有利な方法に従い、該ジアゾニウム塩が還

元を受ける電位範囲の反復サイクリックボルタンメトリー (r e p e t i t i v e c y

c l i c v o l t a m m e t r y) でか或は該ジアゾニウム塩の還元電位よりも負の電

位における電解で実施する。

挙げることができるプロトン溶媒は、とりわけ、例えば水、メタノール、エタノール、ま

たはそれらの混合物もしくは非プロトン溶媒、例えばアセトニトリルなどとの混合物であ

り、その結果として生じる混合物はプロトン溶媒の特性を有すると理解する。

1つの好適な態様に従い、上記溶液に場合により電解質、例えば媒体に溶解し得る第四級

アンモニウム塩またはアルカリ金属塩などを含有させることも可能である。

このような塩の中では、とりわけ、第四級アンモニウム塩またはアルカリのハロゲン化物

、酢酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩およびヘキサフルオロリン酸塩、特にテ

トラフルオロホウ酸リチウムまたはテトラフルオロホウ酸 ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) アルキルアンモニウ

ム、例えばテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムなどを挙げることができる。

この電解質は単に塩酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸およびテトラフルオロホウ酸から選択

される酸であってもよい。

ジアゾニウム塩の濃度および電解質の濃度は、一般に、ジアゾニウム塩に関しては 10^{-3}

モル / l から 10^{-1} モル / l の範囲でありそして電解質に関しては 10^{-2} モル / l から 1

モル / l の範囲である。

この酸は無機酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸またはテトラフルオロホウ酸な

ど、または有機酸から選択可能である。p H を有利には 2 未満にする。

上記修飾を受けた炭素含有材料を回収してその特徴付けをいくつかの方法で行うことが

できる。

10

20

30

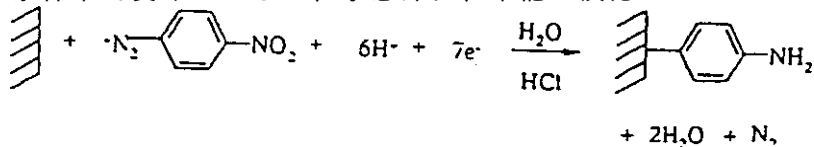
40

50

サイクリックボルタンメトリー、X線光電子分光測定およびタネリングミクロスコピー (tunnelling microscopy) が挙げられる。

測定を行ってAr基が炭素含有表面に結合したことを立証する。Ar基の表面密度は上記基の立体的かさ高さに依存し、従って考慮するAr基に応じて多様である。

例として、ニトロ置換基を1つ以上含む芳香族ジアゾニウム塩に電気化学還元を本発明の条件下で受けさせると、予想外に、下記の反応：



10

に従って芳香族基の結合とニトロ基(類)からNH₂基(類)への変換が直接もたらされることを見出した。

例として、4-ニトロベンゼンジアゾニウム塩を挙げる。

別の変法に従い、表面に本発明に従う方法による修飾を受けさせておいた導電性の炭素含有材料に次の官能置換基変換を受けさせる。例えば、上記置換基に変換をそれが樹脂、生物学的分子または官能有機分子に反応するように受けさせる。

従って、本発明は、本発明に従う方法の後に変換を受けさせた炭素含有材料も包含する。

本発明は、また、本発明に従う方法で入手可能な炭素含有材料にも関する。

1つの変法に従い、そのような修飾を受けさせる炭素含有材料、特にグラファイトまたはガラスカーボン(glass carbon)で作られている材料を繊維、粉末、フェルト、生地、ビードまたは炭素/炭素複合体の形態にする。この材料が繊維の形態の時の1つの有利な用途は、繊維/樹脂(例えばエポキシ樹脂)の改良複合材料を製造することにある。

20

本発明は、また、置換基が金属カチオン、化学的化合物、例えば錯化剤(complexing agents)または生物学的分子、例えば蛋白質、特に酵素などと共有結合し得るように基Rによる修飾を受けさせた炭素含有材料にも関する。

1つの有利な用途に従い、生物学的分子と反応し得る官能有機基を表面に結合させた材料を生物学的反応の実施で用いる。

別の有利な用途に従い、錯体を形成する分子とか或は官能有機分子と反応し得る官能有機基を表面に結合させた材料を上記反応の実施で用いる。

30

より特別な1つの有利な用途は、特に、本発明に従う方法をコンビナトリアルケミストリー(本明細書では、「組み合わせ化学」という場合あり)に適用する用途である。組み合わせ化学は「ライブラリー(library)」として知られる1組の分子の調製として定義可能であり、その数は数種の化合物から数千の化合物に及ぶ範囲に及び得る。組み合わせ合成は、非常に多数の分子を体系的に同時に生じさせて構造-活性の関係を研究する新規な戦略を構成するものである[F. Balkenhohl他, Combinatorial Synthesis of Small Organic Molecules, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 2288-2337頁]。

組み合わせ化学は、通常、固体状支持体を用いて実施される

40

[J. S.

Früchtel and G. Jung, Organic Chemistry on Solid Supports, Angew. Chem.

Int. Ed. Engl., 1996, 35, 17-42頁]。

今日まで最も通常に用いられていた支持体は、ジビニルベンゼンまたはポリスチレン/ポリエチレングリコール(PEG-PS)コポリマーが1-2%組み合わされているポリスチレン支持体である[L. A. Thompson and J. A. Ellman, Sy

50

ynthesis and Application of Small Molecule Libraries, Chem. Rev., 1996, 96, 555 - 600 頁]。従って、本発明の別の主題は、この上で定義した如き電気化学方法に従って得た炭素含有材料を組み合わせ化学で用いる用途、より詳細には官能有機分子と反応し得る有機基を表面に結合させておいた炭素含有材料を用いて有機化合物のライブラリーを作り出す用途である。このような使用は、通常のポリマー支持体の代替を構成する意味で特に有利である。

そのような使用は、実際、本発明の電気化学還元方法に従ってこの上で定義した如き官能化有機基を炭素含有材料に接合させた後に上記有機基をいろいろな官能有機分子と反応させて組み合わせ化学ライブラリーを作り出しそして最後にその得た化合物を上記炭素含有材料の表面から開裂させることにある。

上記炭素含有材料に接合させた有機基と官能有機分子の間の反応は全部本分野の技術者に公知の適合し得る (compatible) 反応である。

より詳細には、組み合わせ化学で使用可能な炭素含有材料は、最適な作業 (working) 表面を持つ材料である。例えばカーボンフェルト (carbon felts) を挙げることができる。

このように本発明に従う方法を組み合わせ化学で用いる具体的なケースにおいて、それが溶媒中の有機ジアゾニウム塩に関することを条件にして、それは特定化合物の接合に限定されないと理解する。従って、炭素含有支持体を基にした組み合わせ化学に適用可能な化合物は数多く存在し得る。例えば下記の塩を挙げることができる：4 - クロロメチルフェニルジアゾニウム、4 - ヒドロキシメチルフェニルジアゾニウム、4 - カルボキシフェニルジアゾニウム、4 - ホルミルフェニルジアゾニウム、4 - アセチルフェニルジアゾニウム、4 - イソチオシアナトフェニルジアゾニウム、4 - N - FMOC - アミノメチルフェニルジアゾニウム、4 - (4 - ヒドロキシメチルフェノキシメチル) フェニルジアゾニウム、4 - (2, 4 - ジメトキシフェニル - N - FMOC - アミノメチル) フェニルジアゾニウム、4 - (フェニル - N - FMOC - アミノメチル) フェニルジアゾニウム、4 - (4 - メチルフェニル - N - FMOC - アミノメチル) フェニルジアゾニウムおよび4 - (4 - ニトロフェニルカルボニル) フェニルジアゾニウム塩、塩化トリチルジアゾニウム、塩化2 - クロロトリチルジアゾニウム、水酸化トリチルジアゾニウム、9 - N - FMOC - アミノキサンテン - 3 - イルジアゾニウム、4 - (2, 4 - ジメトキシフェニルヒドロキシメチル) フェニルジアゾニウム、4 - (4 - ヒドロキシメチルベンゾイルオキシメチル) フェニルジアゾニウム、4 - (4 - ヒドロキシメチルベンゾイルアミノメチル) フェニルジアゾニウム、4 - (4 - ヒドロキシメチル - 3 - メトキシフェノキシメチル) フェニルジアゾニウムなどの塩。

使用可能な他の分子がまた P. H. H. Hermkens 他, Solid - Phase Reactions: A Review of the Recent Literature, Tetrahedron, 1996, 52 巻、4527 - 4554 頁、そして P. H. H. Hermkens 他、Solid - Phase Reactions II: A Review of the Literature Nov 95 - Nov 96, Tetrahedron, 1997, 53 巻、5643 - 5678 頁にも示されている。

挙げることができる修飾を受けた炭素含有材料は、とりわけ、例えば基 R が式 Ar に相当していて Ar が場合により置換されていてもよい C₆ - C₁₄ 芳香族基または場合により置換されていてもよくて酸素、窒素、硫黄および燐から選択されるヘテロ原子を1つ以上包含する原子数が5から14のヘテロ芳香族基である材料である。

このような基の詳細な説明を本発明の方法の説明部分に示す。

1つの変法に従う基 Ar は SH, SO₂H, SO₃H, SO₂R または SO₃R 基で置換されている。

本発明は、また、特にカーボンブラック、高配向の熱分解グラファイト (HOPG) またはガラスカーボンで作られた炭素含有材料 (これらは1つの変法に従い繊維、粉末、フェ

10

20

30

40

50

ルト、生地、ビードまたは炭素／炭素複合体の形態である）に上記修飾を受けさせたものにも関する。

上記繊維は、好適には、複合材料の形態で上記繊維と一緒にすることを意図する有機樹脂に存在する基と共有的に反応し得る置換基を含めたものである。

言うまでもなく、このような置換基の性質は一般に非常に多様で考慮する有機樹脂に依存する。

本発明は、また、本発明に従う修飾を受けさせた炭素繊維で補強された有機樹脂マトリックスを含んで成る複合材料にも関する。

この複合材料のマトリックスは熱硬化性ポリマー、例えばエポキシ樹脂など、または熱可塑性樹脂、例えばポリアミド、ポリエチレンまたはポリテトラフルオロエチレン樹脂など

10

であってもよい。生物学的分子と直接反応し得る置換基の中では、とりわけ、例として COOH および NH_2 基を挙げることができる。

本発明に従う方法は公知の電解槽、例えばヨーロッパ特許第569,503号の図1および頁8の12から25行の説明（この内容は引用することによって本明細書に組み入れられる）に記述されている電解槽などまたは個別の区分室を含んで成る槽を用いて実施可能である。

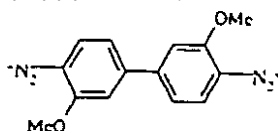
以下に示す実施例で本発明の説明を行う。

本実施例を全部電解槽内で行い、この電解槽に電解溶液と下記のジアゾニウム塩の1つを入れる：

20

化合物1：テトラフルオロホウ酸4-ニトロベンゼンジアゾニウム、

化合物2：式：



（ ZnCl_2 の分子と一緒に結晶化したFast Blue B）

で表される二塩化3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ビス（ジアゾニウム）、

化合物3：ビス（テトラフルオロホウ酸）4-カルボキシメチルベンゼンジアゾニウム、

化合物4：ビス（テトラフルオロホウ酸）1,4-ベンゼンビス（ジアゾニウム）、

30

化合物5：テトラフルオロホウ酸クロロベンジル-4-ジアゾニウム。

溶媒として用いる酸性水媒体は塩酸、硫酸または硝酸の存在下の水である。

たいてい、上記酸を電解質として用いる。

この実験をガラスカーボン（GC）電極を用いて実施する。

説明の一体部分を構成する添付図に、いろいろな化合物を用いて実施する実験のサイクリックボルタモグラム（voltamograms）を示す。

図

図1 aおよび1 b

化合物1を0.1Mの硫酸に入れ、GC電極を用い、0.2V/秒の走査速度で行ったサイクリックボルタンメトリー；化合物1の濃度：1.5mM（図1 a）、1mM（図1 b）；飽和カロメル基準電極（SCE）；20℃の温度。

40

図2

a) 0.1NのHClに入っているテトラフルオロホウ酸4-ニトロベンゼンジアゾニウム1の5mM溶液中で行ったGC電極の接合。

b) 同じ電極をアセトニトリル（ACN）+ 0.1M NEt_4ClO_4 に移した時のボルタモグラム。

c) GC電極を用いて行ったACN + 0.1M NEt_4ClO_4 に入っているニトロベンゼンのボルタモグラム。走査速度0.2V/秒；SCE標準。

図3

a) 0.1NのHCl中で炭素繊維を用いた時のテトラフルオロホウ酸4-ニトロフェニ

50

ルジアゾニウム 1 ($c = 2 \text{ mM}$) のボルタモグラム。

b) 同じ炭素繊維に接合 [波 A) の電位で 1 分間] を受けさせ、濯いだ後、 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M NEt}_4\text{ClO}_4$ 溶液に移した。

図 4

GC 電極を用いて行った 0.1 M の HCl に入っている化合物 2 ($c = 1 \text{ mM}$) のボルタモグラム。走査速度 0.2 V / SCE 。

図 5

アセトニトリルに入っている $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ の塩化 4 - (アミノ) ベンジルジアゾニウム塩 + 0.1 M のテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム + 0.1 M の塩酸から成る溶液中でガラスカーボン電極を用いて行った線形サイクリックボルタンメトリー。走査速度 $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{秒}^{-1}$ 。曲線 1 = 1 番目の走査、曲線 2 = 2 番目の走査。

図 6

ガラスカーボン板 1 のサンプルの X 線光電子分光測定。

図 7

ガラスカーボン板 2 のサンプルの X 線光電子分光測定。

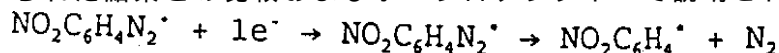
実施例

実施例 1

ジアゾニウム 1 が酸性水媒体 (0.1 M の H_2SO_4 または 0.1 N の HCl) に 1.5 mM の濃度で入っている溶液にこのジアゾニウム塩の還元電位の範囲の反復サイクリックボルタンメトリーを 20° の温度において 0.2 V / 秒 の走査速度で受けさせる。

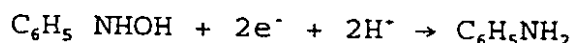
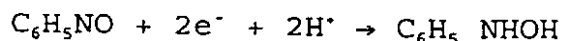
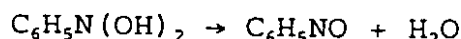
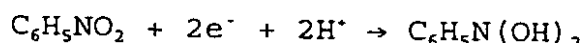
このような条件下で 1 は約 0.1 V / SCE の時に 1 番目の不可逆的波 (A) を示し (図 1 b)、この波は幅広く (中央の高さの幅 160 mV) そしてその高さは 1 電子の移行に相当する (フェロセンの可逆的波と比較することにより)。この波に続いて -0.43 V / SCE の時に 2 番目の不可逆的波 (B) が生じ、これは 6 電子が消費されたことに相当する。戻り走査中、陽極波 (C) が現れ [$E_p(C) = +0.38 \text{ V / SCE}$]、これは 2 番目の走査中の陰極波 (D) に相当する [$E_p(D) = +0.30 \text{ V / SCE}$]。 0.1 N の HCl 中でも同様なボルタモグラムが観察される。 1 電子波 (monoelectronic wave) A は約 -0.14 V / SCE の時に生じそして波 B (6 電子) は約 -0.69 V / SCE の時に生じる。

これらのボルタモグラムは下記のように解釈可能である：非プロトン溶媒を用いた時に得られた結果との比較およびポーラログラフィーで説明される結果により、波 A は反応：



に起因し得る。

一方、波 B は、以下に記述する標準的な機構に従い、ニトロベンゼンからアニリンへの還元がプロトン媒体中で起こったことに起因し得る：



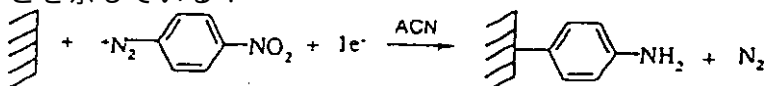
この試験したケースのシグナル (signal) は溶液中で生じたニトロベンゼンおよび表面に接合したニトロベンゼン基の両方に相当する。 C / D 系はフェニルヒドロキシルアミン / ニトロソベンゼン対に起因し得る。 2 番目の走査 [図 1 (b)、曲線 2] を行っている間にテトラフルオロホウ酸 4 - ニトロフェニルジアゾニウムの波 A (ジアゾニウム官能の還元に対応する) が見えなくなった。このような現象はジアゾニウム塩の還元を非プロトン媒体中で行っている間にも既に観察されており、炭素表面への接合が起こる時にはいつも観察される。また、連続走査中に起こる波 B の減少も注目され、これは、表面に接合した 4 - ニトロフェニル基が次第に 4 - アミノフェニル基 (還元波を全く示さない) に

還元されることを示している。

0.1 N の HCl に入っているテトラフルオロホウ酸 4 - ニトロベンゼンジアゾニウムの 5 mM 溶液中でガラスカーボン電極の電位を - 0.25 V / SCE [波 A) のそれよりもずっと陰極的] に 1 分間保持し [図 2 (a)]、上記電極を水で洗浄し、アルコールで洗浄しそしてアセトンで洗浄 (各溶媒を超音波タンクに入れて、その中で 5 分間) することでそれを徹底的に洗浄した後、それを ACN + 0.1 M NEt_4ClO_4 の溶液に移すと [図 2 (b)]、約 $E^\circ = - 1.15 \text{ V} / \text{SCE}$ の時、即ちニトロベンゼン自身のそれと同じ電位の時に 4 - ニトロフェニル基の可逆的シグナルが観察される [図 2 (c)]。このような可逆的系は連続走査を行っている間に減少する (恐らくは溶液中の残存プロトン供与体によってニトロベンゼンのラジカルアニオンがプロトン化を受けることに従う)

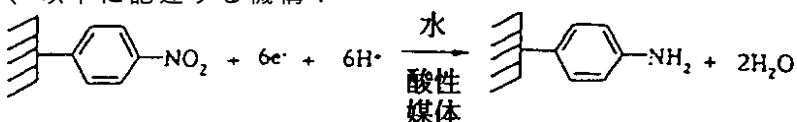
10

この組の結果は、下記の如き 4 - ニトロフェニル基の接合が酸性水媒体中で観察されることを示している：



上記電極を ACN + 0.1 M NEt_4ClO_4 に移すと、その接合した 4 - ニトロフェニル基により、接合を ACN 媒体中で実施した時に観察された可逆的ボルタモグラムと同じ可逆的ボルタモグラムが観察される。他方、上記電極を酸性水媒体に入れたままにすると、以下に記述する機構：

20



に従い、陰極走査中にニトロ基が 6 電子還元を受けてアミノ基が生じることが観察される。

この接合は X 線光電子分光測定 (XPS) で立証可能である。表 1 に、処理を受けさせていない純粋な GC 板の XPS 分析、同じ板に電解を 0.1 N の HCl に入っているテトラフルオロホウ酸 4 - ニトロベンゼンジアゾニウムの 5 mM 溶液中で - 0.1 V / SCE で受けさせた後に水、エタノールそしてアセトン (各溶媒を超音波タンクに入れて、その中で 5 分間) で徹底的に濯いでおいた板の XPS 分析を示す。

30

表 1

GC板のXPS分析

元素	C%	O%	N%	N%	Cl%
ピーク(eV)	285	533	400	406	201
純粋な板	95	5	0.2	0	0
0.1NのHCl中で 接合を受けさせた板	84	10	2.6	2.4	0
接合を受けさせた後に エピクロロヒドリンで 処理した板	81	15	1.6	0.8	1.2

純粋な板および接合を受けさせた板の間では、接合した NO_2 基に相当するピーク406 eVが現れかつまた NH_2 基に相当するピーク400 eVも現れることが観察される。後者の上昇は、 -0.1 V / SCE の時に NO_2 基のいくらかが既に NH_2 に還元されたことを示しており、これは図1bを調べることで予想可能なことである[この図では、ニトロ基の還元波の足部が既に -0.1 V / SCE に到達している]。

炭素繊維を用いても同様な結果を得ることができる。繊維を数本含有するロック(lock)を用いてサイクリックボルタンメトリーを0.1NのHCl中で行うと(図3a)、(A)にジアゾニウムの1番目の波が約 -0.1 V / SCE の時に観察される。上記繊維のロックに接合を上記電位で1分間受けさせ、この上と同様に超音波タンク内で濯いだ後、 $\text{ACN} + 0.1\text{ M NEt}_4\text{ClO}_4$ 溶液に移す。その時点で4-ニトロフェニル基に相当する不可逆的波が現れる(図3b)(この波の不可逆性は恐らくは繊維の表面に酸性度が残存することによるものであろう)。連続走査を行っている間に4-ニトロフェニル基の波が見えなくなる(GC電極で既に示したように)。

10

20

30

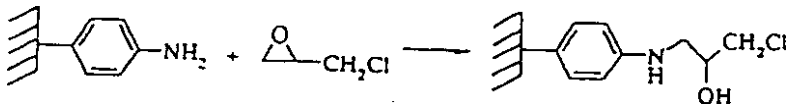
表 2

炭素繊維の X P S 分析

元素	C%	O%	N%	N%	Cl%
ピーク(eV)	285	533	400	406	201
純粋な板	80	20	0	0	0
0.1NのHCl中で 接合を受けさせた板	86	10.5	2	1	0
接合を受けさせた後に エピクロロヒドリンで 処理した板	73	23	1.2	0.1	3.7

400 eVの時にNH₂に相当する窒素のピークおよび406 eVの時にNO₂に相当する窒素のピークが現れることがXPSで観察される(表2)。

1の電解を酸性水媒体中を行うことで接合を受けさせた(接合中にニトロ基の少なくともいくらかが還元を受けてアミノ基になっている)GC板および炭素繊維をエピクロロヒドリンで処理すると、実際、反応：



に従って、上記アミノ基がエポキシ基と反応し得ることが分かる。

炭素含有表面のXPSスペクトルにCl 2pシグナル[スピン軌道結合が理由で2つのピークの形態で現れる]を容易に識別することができるはずである。実際、0.1MのHCl中で前以て接合を受けさせておいた板または繊維を沸騰エピクロロヒドリンで10時間処理すると、Cl 2pに相当する2つのピークが現れることが観察される。

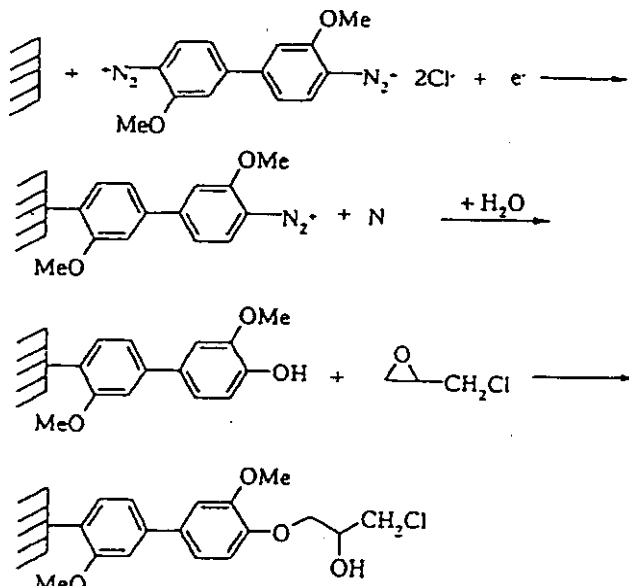
実施例2：ピス(ジアゾニウム)塩の接合

この反応は下記の様式で図式的に表される：

10

20

30



10

化合物 2 のサイクリックボルタンメトリー

化合物 2 は $ACN + 0.1 M \text{ } NEt_4ClO_4$ 中で $-0.1 V / SCE$ の時に非常に幅広い波 (中央の高さの所の幅 $300 mV$) を示し、これは 2 電子の移行に相当する。この幅広い 2 電子波は、近いが相殺する 2 つの電位で 2 つのジアゾニウム官能が連続的に還元を受けたとして解釈可能である。 $0.1 M$ の HCl 中でも同様なボルタモグラムが観察され、これは約 $-0.3 V / SCE$ の所にピークを伴う (図 4)。

20

接合が起こった時にはその各々で観察されるように、上記波は 2 番目の走査で見えなくなる (図 4、曲線 2)。芳香族基が炭素の表面に存在することを確認する目的で、ガラスカーボン電極をニトロ化用混合物 (濃 $HNO_3 +$ 濃 H_2SO_4) で処理した。この場合、上記電極を徹底的に濯いで $ACN + 0.1 M \text{ } NEt_4ClO_4$ に移した後、 $-1.35 V / SCE$ の時にピークが観察され、この位置はニトロアリアル基のそれに匹敵する (例えば 4-ニトロアニソールに還元を同じ条件下 $-1.25 V / SCE$ で受けさせる)。化合物 2 の接合を通して上記電極に前以て修飾を受けさせておかないと上記シグナルが現れないことが立証された。

GC 板の接合はまた XPS でも監視可能である (表 3) :

30

表 3

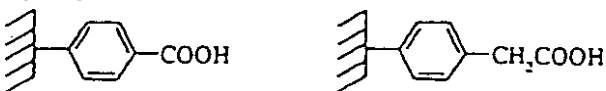
化合物 2 を接合させた G C 板の X P S 分析

元素	C%	O%	N%	Cl%
ピーク(eV)	285	533	400	201
純粋な板	94	5	0.6	0.1
0.1NのHCl中で 接合を受けさせた板	85	13	1.5	0.2
接合を受けさせた後に エピクロロヒドリンで 処理した板	80	17.5	0.8	1.7

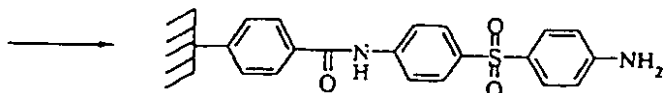
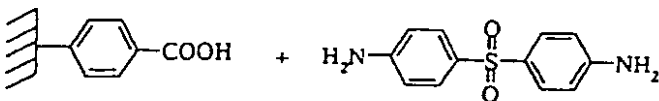
純粋な板に接合を 0.1 N の H C l 中で 30 分間受けさせ、この上と同様に徹底的に濯いだ後、沸騰エピクロロヒドリンで 10 時間処理した。化合物 2 を接合させている間に窒素のピークが高くなることが観察されたが、それと同時に、酸素のピークが高くなることも観察され、このことは、明らかに、この処理中に接合しなかったジアゾニウム官能が少なくともある程度加水分解を起こしたことを示している。エピクロロヒドリンと反応させている間、塩素に相当するピークがかなり高くなることが観察され、このことは、そのような反応が実際に起こったことを示している。

実施例 3：アリールカルボキシル基の接合

また、フェニルカルボキシル基の接合もフェニル酢酸基の接合も起こり得ることも示されている：

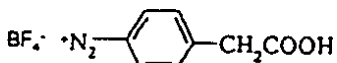


このようなカルボキシル基は下記の反応に従って樹脂硬化剤（例えばジアミノジフェニルスルホン：D D S）のアミノ基と反応し：



その末端アミノ基が今度は樹脂のエポキシ官能と反応し得る。

0.1 N の塩酸に入っている 4 - フェニル酢酸のテトラフルオロホウ酸ジアゾニウム 3 のボルタモグラムは約 - 0.8 V / S C E の時に還元で不可逆的ピークを示す。



実施例 4：化合物 5 の接合試験

繰り返しボルタンメトリーによる接合試験

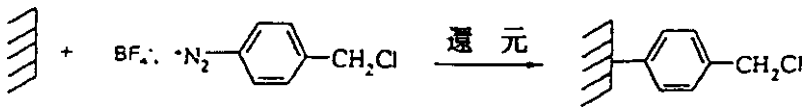
アセトニトリルに入っている 2×10^{-3} M の塩化 4 - (アミノ)ベンジルジアゾニウム塩

+ 0.1 M のテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム の溶液中で走査速度 $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{秒}^{-1}$ で行ったガラスカーボン電極 (注意深く磨いた後にアセトンそして次にエタノールを用いて超音波で濯いでおいた) のボルタモグラムをプロットする。この曲線にはピーク電位値 $E_p = -0.53 \text{ V} / \text{SCE}$ を伴う不可逆的波が含まれており、この波は 2 番目の走査後から見えなくなる (図 5) 。

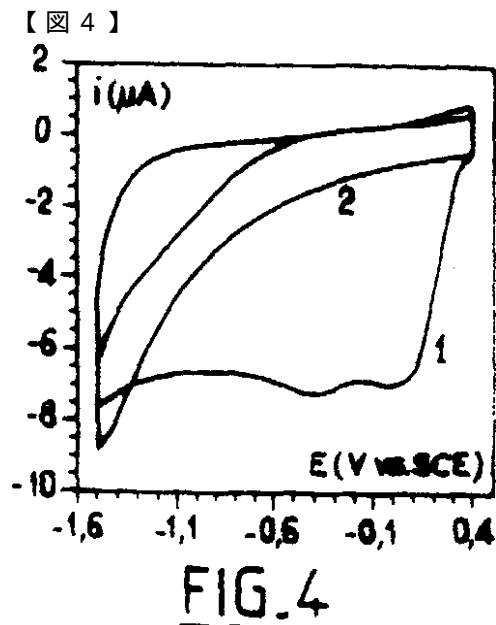
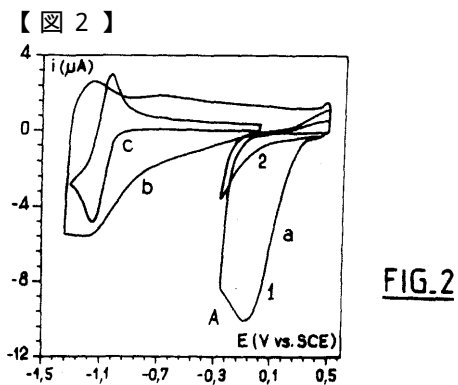
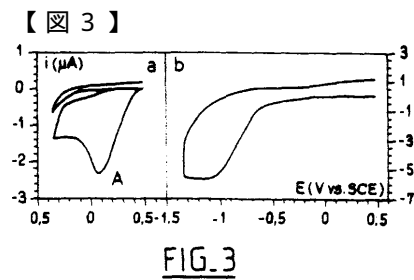
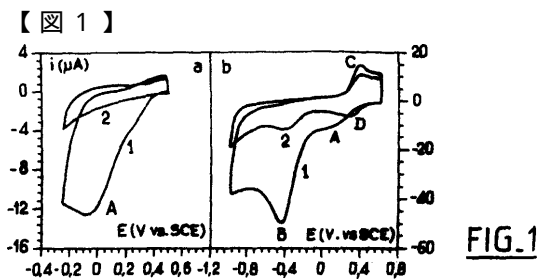
ガラスカーボン板への接合試験

塩化 4 - (アミノ) ベンジルジアゾニウム塩の還元による接合を受けさせたガラスカーボン板のサンプルを下記のようにして 2 つ調製する。ガラスカーボン板の各々を注意深く磨きそしてアセトンそして次にエタノールを用いて超音波で洗浄した後、これらの各々に接合をアセトニトリルに入っている $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ の塩化 4 - (アミノ) ベンジルジアゾニウム塩 + 0.1 M のテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム + 0.1 M の塩酸から成る溶液中で 5 分間 $-0.53 \text{ V} / \text{SCE}$ の電位で受けさせる。

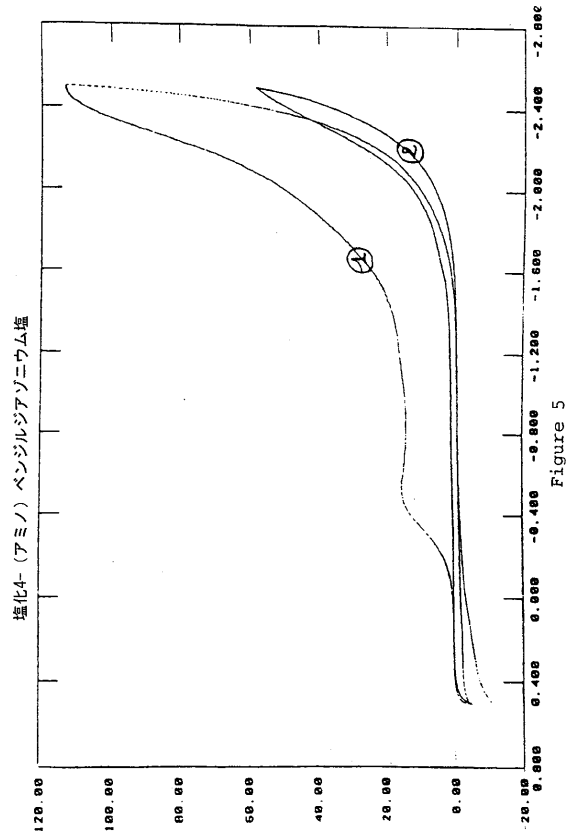
次に、この接合を X 線光電子分光測定で特徴づける (図 6 および 7) 。サンプルの表面は、接合後、炭素含有量が 91 % で酸素含有量が 6.4 % で塩素含有量が 2.6 % であることを示している。この結果は、下記の図式：



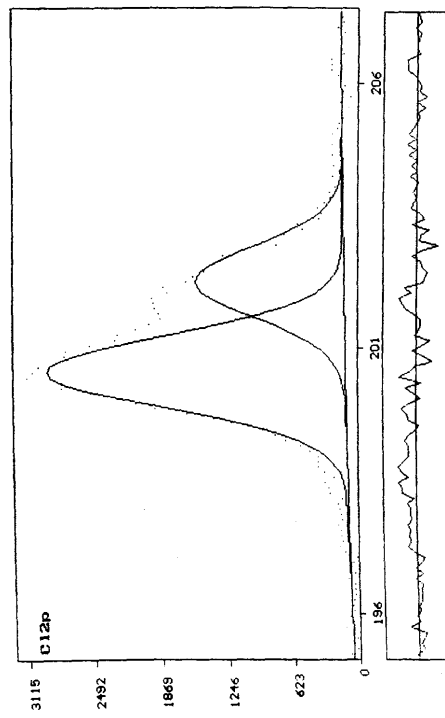
に従って塩化 4 - (アミノ) ベンジルジアゾニウム塩の接合が実際に起こったことを示している。



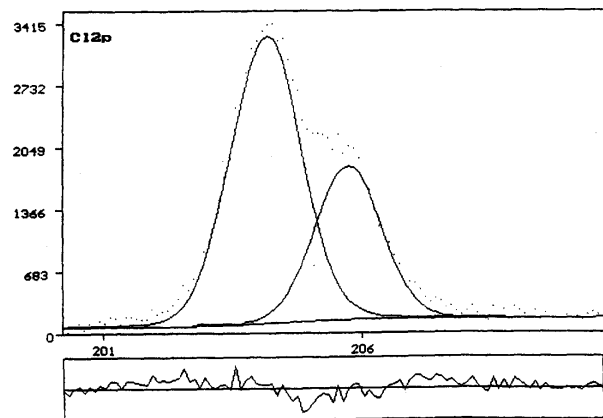
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 パンソン, ジャン
フランス・エフー 9 4 1 2 0 フォントネスーボワ・リュデュルガール 1 4
(72)発明者 サベアン, ジャン - ミシエル
フランス・エフー 7 5 0 1 3 パリ・リュブリヤサバラン 7 3

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特表平 0 6 - 5 0 5 5 3 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C25D 13/00 ~ 21/22
C25D 5/00 ~ 7/12
C25D 9/00 ~ 9/12
C25D 13/00 ~ 21/22
C01B 31/00 ~ 31/36
C25B 1/00 ~ 9/04
C25B 13/00 ~ 15/08