

日米化学研究協力事業  
平成23年度実施計画書

平成23年8月18日

共同研究代表者

所属機関・部局 大阪大学・大学院基礎工学研究科

(ふりがな) とべ よしと

職・氏名 教授・戸部 義人

1. 研究課題名 (和文) 特定の構造をもつ炭素ナノチューブへの有機合成化学的アプローチ

(英文) Synthetic Organic Approaches to Carbon Nanotubes with  
Well-defined Structure

2. 共同研究実施期間

平成23年9月1日～平成26年8月31日(3年0ヶ月)

(注) 本計画書は、受託機関を通して電子データにて提出してください。

5. 共同研究参加者

(1) 日本側参加者\* (代表者を除く)

氏名	所属研究機関・職名	専門及び本研究における役割
宮田 幹二	大阪大学・教授	包摂化学・結晶工学に基づく環状共役ポリインの固相重合
久木 一朗	大阪大学・助教	結晶工学・結晶工学に基づく環状共役ポリインの固相重合
重光 孟	大阪大学・大学院博士後期課程学生	結晶工学・結晶工学に基づく環状共役ポリインの固相重合
加賀山 朋子	大阪大学・准教授	高圧物理・高圧条件下での環状共役ポリインの重合
坂田 雅文	大阪大学・特任研究員	高圧物理・高圧条件下での環状共役ポリインの重合
中瀬 智也	大阪大学・大学院博士前期課程学生	高圧物理・高圧条件下での環状共役ポリインの重合
田原 一邦	大阪大学・助教	構造有機化学・環状共役ポリインの固液界面重合
後藤田 潤	大阪大学・大学院博士前期課程学生	超分子化学・環状共役ポリインの固液界面重合
片山 敬介	大阪大学・大学院博士前期課程学生	超分子化学・環状共役ポリインの固液界面重合
安藤 大地	大阪大学・大学院博士前期課程学生	構造有機化学・環状共役ポリインの合成

\*継続の共同研究で前年度から新たに参加者を追加する場合は、追加する参加者に（新）のマークをつけてください。

(2) 米国側参加者\* (代表者を含む\*\*)

氏名	所属研究機関・職名	専門及び本研究における役割
○Yves Rubin	University of California, Los Angeles, 教授	構造有機化学・環状共役ポリインの設計、合成、重合ならびに研究統括
Mitsuharu Suzuki	University of California, Los Angeles, 大学院博士課程学生	構造有機化学・環状共役ポリインの合成と構造解析および重合
Caitlin Stevens	University of California, Los Angeles, 大学院博士課程学生	構造有機化学・環状共役ポリインの合成
Patrick Tondo	University of California, Los Angeles, 博士 研究員	構造有機化学・環状共役ポリインの合成

\* 継続の共同研究で前年度から新たに参加者を追加する場合は、追加する参加者に（新）のマークをつけてください。

\*\* 米国側代表者の氏名の前に、「○」のマークをつけてください。

## 6. 本年度実施計画の概要

※ 申請書の内容を踏まえて、日本語にて記入してください。

※ 経費との関連がわかるように具体的に記入してください。

本研究では、環状共役ポリイン（アセチレン誘導体）の結晶、ゲル、液晶状態、あるいは固液界面におけるトポケミカル重合を行い、用いる基質によりチューブ状ポリ（ブタジイン）あるいはポリアセンを合成することを目的としている。さらにチューブ状ポリ（ブタジイン）が生成する場合は、その熱分解により置換基の脱離・グラファイト化を行い炭素ナノチューブ（SWNT）へと変換する。

トポケミカル重合反応に適した環状アセチレン前駆体を得るためには、次の相反する要求をともに満足する系の構築が必要とされる。すなわち、(1)ブタジイン誘導体のトポケミカル重合では、隣接する分子の三重結合間の距離だけでなく角度に関して図1のような配置をとることが反応を起こすために必要であることが経験的に解明されている。(2)重合で生じる構造ひずみを緩和するために、分子あるいは結晶格子に自由度を潜在させる。本研究は、結晶状態あるいは固液界面においてこれらの条件を満たす系を構築し、光照射、ガンマ線照射や高圧力といった様々な物理的、化学的刺激を与えることによって、目的を達成しようとするものである。本年度は、以下の計画に従って研究を行う。

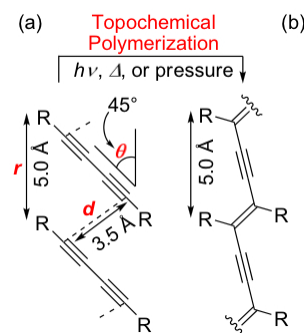


図 1

### (1) 炭素ナノチューブ（SWNT）の合成

#### 1-1. 3次元系におけるトポケミカル重合

Rubinグループにより合成された種々の置換基をもつ24員環状ポリインの中で、結晶構造において分子がスタックし、筒状のチャンネル構造（図2）を形成することがわかっているベンジルカルバマート誘導体 **1** に的を絞り、結晶状態での重合反応について検討する。すなわち、宮田-久木グループでは、単結晶への光照射に対する結晶の異方性の効果の検討およびガンマ線照射による重合を検討する。また、重合で発生する構造ひずみを結晶の形状変化（格子定数の変化）によって緩和する目的で、通常用いられるミリメートルオーダーの大きな単結晶ではなく、マイクロ～サブマイクロメートルサイズの結晶の作成を行う。経費については、微結晶作成ための設備備品として高温インキュベーターならびにプログラム低温恒温器を導入する。そのほかの経費は、ガンマ線照射施設使用料、結晶作成用消耗品、研究打合せのための渡航費と成果発表のための旅費が主な内訳である。加賀山グループでは、同じベンジルカルバマート **1** に対して主にピストンを用いて加圧することで重合を誘起し、生成するポリマーの構造について、回折法やラマン分光法を用いて分析を行う。経費に関しては、高圧実験用の消耗品と成果発表のための旅費が主な内訳である。

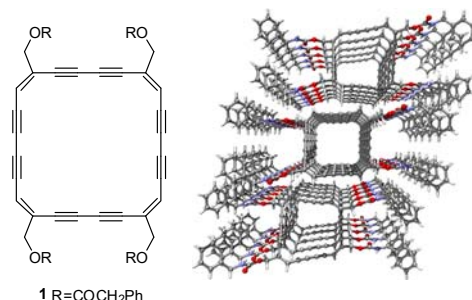
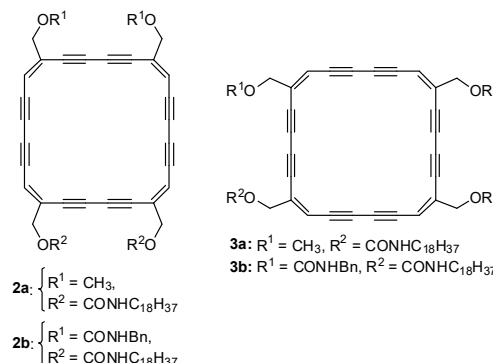


図 2

#### 1-2. 2次元系におけるトポケミカル重合

長鎖アルキル置換された平面構造の分子（主としてパイ共役系）はグラファイト基板を用いる固液界面においてアルキル鎖どうしの van der Waals 力により自己集合し、周期的な超分子構造（2次元結晶）を形成する。通常は、平面パイ電子系は基板との弱い相互作用のため基板に対して平行な形で吸着されるが（face-on型）、アルキル鎖の途中に水素結合ができる相互作用部位を導入すると、パイ電



子系が基板に対して斜めに立った配置 (edge-on 型) をとることが知られている。24 員環ポリインが edge-on 型で固体表面に自己集合すれば、光照射や STM 短針からのパルス電圧の印加によりトポケミカル重合が起こることが期待される。戸部一田原グループでは、本年度は Rubin グループで合成された長鎖アルキル置換基を有する 24 員環ポリイン **2a, b** および置換基の位置の異なる **3a, b** を用いて、グラファイト-液体界面における自己集合単層膜の構造を STM 観測し、置換基やその導入位置の効果を調査し、edge-on 配置を形成するための知見を蓄積する。なお、予備実験として、アルキルカルバマート基をもつ 24 員環ポリイン **2a, b** のグラファイト/有機溶媒界面における自己集合体形成とその STM 観測を行っているが、これらの場合は face-on 型の集合体のみが観測されている (図 3)。経費については、より効率的に STM 観測を推進するため、新たに STM 装置の導入をする。これに加えて STM 観測用消耗品、合成用消耗品や共同研究推進のための運営的経費 (研究打合せ、成果発表等) が主な内訳となっている。

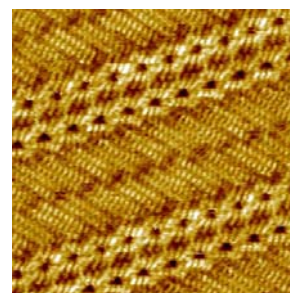


図 3

## (2) ポリアセンの合成

我々はベンゾ縮環の 12 員環アセチレン化合物 **4a-e** を固液界面に edge-on 型で整列することができれば、そのブタジイン部分の分子内環化とトポケミカル重合が同時に起こり、ポリアセンが生成する可能性があると考えた (図 4)。しかし、アルコキシ置換体 **4a-e** は固液界面において face-on 型の分子配列を形成し、トポケミカル重合は起こらなかった。23 年度の研究では、水素結合により分子配列間の距離が縮まり edge-on 型で配列することが期待される化合物としてアミド誘導体 **4f** の合成を行い、そのグラファイト-液体界面における自己集合膜の形成とトポケミカル重合について検討する。

ベンゾ縮環は原料である 12 員環アセチレンや得られるポリアセンの安定化には寄与するが、トポケミカル重合の観点からは立体障害を及ぼす可能性がある。このため、さらに高反応性が期待されるベンゾ縮環がない 12 員環アセチレン化合物についても、固液界面におけるトポケミカル重合について検討する。2 置換の反応基質 **5a-e** は 24 員環アセチレンと同一の合成中間体から誘導できるが、かなり不安定であると予想されるため、その安定の評価を行う。一方、安定性を考慮して立体保護の効果のある 4 置換化合物 **6a-e** の合成を行う。アルキル置換基については、はじめは単純なアルコキシ基からはじめ、必要に応じてベンゾ縮環系と同様にアミド部位を含む誘導体 **6f** の合成も検討する。経費については、上の項目 1-2 と基本的には同じであるが、この課題については特に合成用の消耗品 (試薬や溶媒、ガラス器具など) をより多く必要とする。

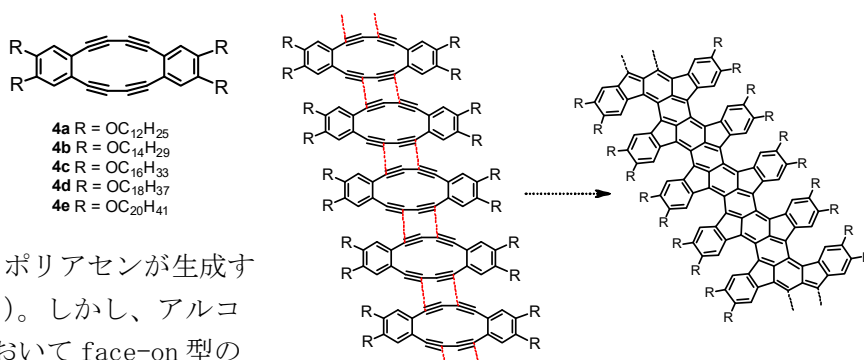
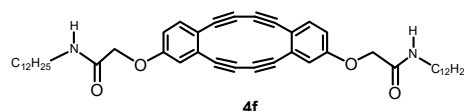
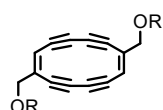


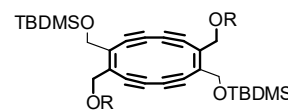
図 4



4f



5a R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  
 5b R = OC<sub>14</sub>H<sub>29</sub>  
 5c R = OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>  
 5d R = OC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>  
 5e R = OC<sub>20</sub>H<sub>41</sub>  
 5f R = OCH<sub>2</sub>CONHC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>



6a R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  
 6b R = OC<sub>14</sub>H<sub>29</sub>  
 6c R = OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>  
 6d R = OC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>  
 6e R = OC<sub>20</sub>H<sub>41</sub>  
 6f R = OCH<sub>2</sub>CONHC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  
 TBDMS = SiMe<sub>2</sub>Bu<sup>t</sup>

7. 本年度経費総額 18,520 千円

(単位：千円)

設備備品費	消耗品費	旅費等		人件費・ 謝金等	その他経 費	事務委託 手数料	外国旅 費・人件 費・謝金等 に係る消 費税*
		国内旅費	外国旅費				
11,520 千円	4,080 千円	200 千円	600 千円	200 千円	200 千円	1,680 千 円	40 千円

\* 外国旅費・人件費・謝金等に係る消費税を本経費から支出しない場合は、その理由等を「外国旅費・人件費・謝金等に係る消費税」欄に記入してください。

\* 委託費の総額の上限は、2,000 万円/年度です。

翌年度所要見込額	翌々年度所要見込額	3年度後所要見込額
17,000 千円	16,000 千円	8,480 千円

左の欄は該当する場合のみ記入してください。  
(単位：千円)

\* 委託費の総額の上限は、2,000 万円/年度です。

研究計画全体必要額
60,000 千円

2年度目以降の場合は、前年度までの執行済額も含めて記載してください。  
(単位：千円)

8. 設備備品費、消耗品費、人件費・謝金等、その他経費

	細目	金額	積算内訳
設備備品費	走査型プローブ顕微鏡 (大阪大学基礎工学研究科)	10,000 千円	ブルッカーAXS 社製 Nanoscope 型・一式
	高温インキュベーター (大阪大学工学研究科)	780 千円	テックジャム MIR-262 型 260 千円 (単価) × 3 個
	プログラム低温恒温器 (大阪大学工学研究科)	740 千円	ヤマト科学 IQ822 型・一式
	計	11,520 千円	
消耗品費	ガラス器具	300 千円	有機合成化学用ガラス器具
	溶媒・試薬	600 千円	有機合成化学用試薬および溶媒
	固体基板	210 千円	HOPG (ZYB grade) 35 千円 × 6 個
	探針用 Pt/Ir ワイヤ	70 千円	0.2φ Pt/Ir ワイヤ、15 m
	回折実験消耗品	500 千円	キャピラリー 15 千円 × 12 個 = 180 千円、Microloops 8 千円 × 13 個 = 104 千円、Micromeshes 8 千円 × 12 個 = 96 千円、MicroGrippers 6 千円 × 10 個 = 60 千円、 Spring 8 消耗品 60 千円
	ダイヤモンドアンビル セル	500 千円	1 個
	ダイヤモンドアンビル	1,200 千円	400 千円 × 3 対
	蛍光分光用ファイバー	200 千円	1 個
	パルスチューブ冷凍機	500 千円	1 本
	循環ガス用フレキシブルホース		
計	4,080 千円		
人件費・謝金等	実験補助	200 千円	2 人 × 2 月
	計	200 千円	
その他経費	機器修繕費	100 千円	不定期
	ガンマ線源使用料	50 千円	一時間あたり 1 千円、50 時間
	論文投稿費	50 千円	1 編
	計	200 千円	

備考：

- ① 細目は設備備品費、消耗品費、人件費・謝金等、その他経費（「通信費（切手・電話等）」「運搬費」「印刷費」等（手引 8-9 参照）の別に記入してください。
- ② 設備備品費、消耗品費、人件費・謝金等、については、「積算内訳」の欄に品名または人物名、単価および数量を明記してください。

## 9. 交流計画

### (a) 日本側参加者の米国への渡航計画

出張者 (氏名・職名)	出発地	用務先 (都市名)	旅行期間*	用 務	経費負担**
戸部義人・ 教授	大阪	ロサンゼ ルス	11月頃 5日間	共同研究全般に関わる打ち合わせ。特に、2次元系におけるトポケミカル重合に関する共同研究打ち合わせ	有り
田原一邦・ 助教	大阪	ロサンゼ ルス	11月頃 5日間	2次元系におけるトポケミカル重合に関する共同研究打ち合わせ	有り
久木一郎・ 助教	大阪	ロサンゼ ルス	11月頃 5日間	3次元系におけるトポケミカル重合に関する共同研究打ち合わせ	有り

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」

\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること



## (b) 日本側参加者の米国以外の国への渡航計画\*

出張者 (氏名・職名)	出発地	用務先 (国名・都 市名)	旅行期間**	用 務	経費負担***

\* 外国出張の渡航先は原則として、米国のみを渡航先とします。ただし、当該共同研究の研究成果発表を目的とする学会等への出席や、フィールドワーク等で当該第三国へ行くことが必須である研究上の理由がある場合限り、米国以外の国を訪問することは可能です。

\*\* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」

\*\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること

## (c) 米国側研究者の来日計画

出張者 (氏名・職名)	用務先	旅行期間*	用 務
Yves Rubin・教授	大阪大学	3月、10日間	日本側研究チームとの炭素ナノチューブ(SWNT)の合成に関わる共同研究打合せ
Mitsuharu Suzuki・大学院博士課程学生	大阪大学	10月、2週間	固液界面、固相および高圧における環状ポリインの重合実験
Caitlin Stevens・大学院博士課程学生	大阪大学	3月、4週間	固液界面および固相における環状ポリインの重合実験

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」