

国際化学研究協力事業  
平成24年度実施計画書

平成24年3月2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	包接化学・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
(新) 安宮 大裕	大阪大学・大学院博士前期課程学生	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
(新) Zhaoqi Guo	大阪大学・特任研究員	超分子化学・環状共役ポリインの固液、気液界面重合
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、気液界面重合
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
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と構造解析および重合
(新) Huan Nguyen	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
(新) Joshua Cohen	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

\* 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、気液界面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。24年度は、以下の計画に従って研究を行う。

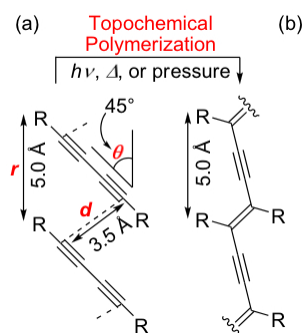


図 1

### (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。最近報告された類似の系にお

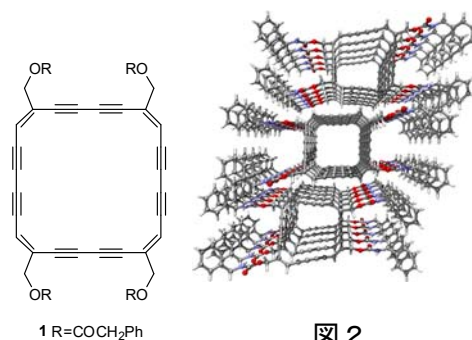


図 2

ける反応に倣い、低温での長時間加熱についても検討する。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、結晶の低温での長時間加熱を安定に行うための設備備品として真空検体乾燥機を導入する。そのほかの経費は、ガンマ線照射施設、固体NMR測定装置および顕微ラマン分光測定装置の使用料、結晶作成用消耗品や重合物の分離や精製を行うためのHPLC分取用カラムの購入費、研究打合せならびにUCLAにて実験を行う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、圧力下での結晶観察に用いる顕微鏡付属品やラマン分光測定装置のレーザー光源、高圧実験用の消耗品および成果発表のための旅費が主な内訳である。

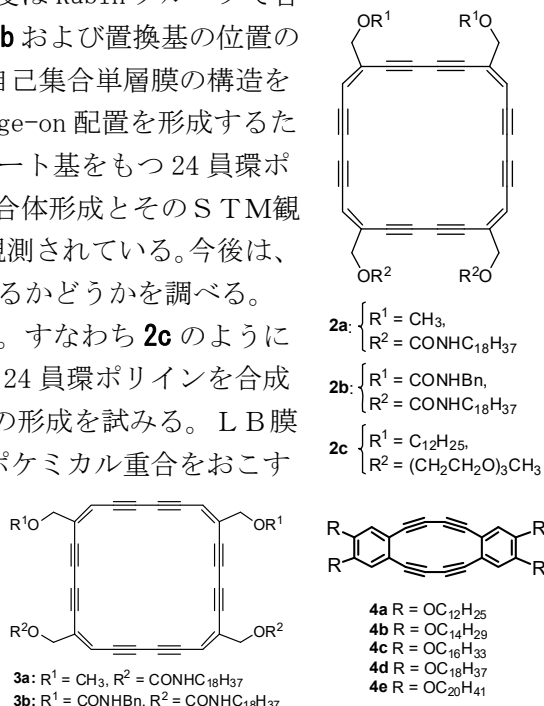
#### 1-2. 2次元系におけるトポケミカル重合

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-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。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観測を行ったが、これらの場合はface-on型の集合体のみが観測されている。今後は、薄膜の調整条件について検討してedge-on配列が形成されるかどうかを調べる。

一方、気液界面での分子配列についても研究を開始する。すなわち**2c**のように分子の上下の位置に親水性・疎水性の置換基が導入された24員環ポリインを合成し、空気と水の界面におけるLangmuir-Blodgett(LB)膜の形成を試みる。LB膜において24員環がスタックするように配置されれば、トポケミカル重合をおこす可能性がある。

経費については、初年度にSTM装置を導入したので、研究員の雇用(人件費)、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。



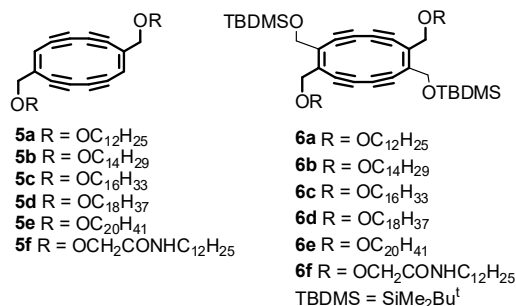
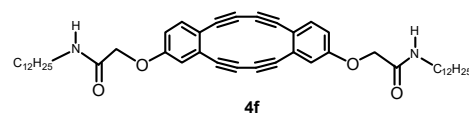
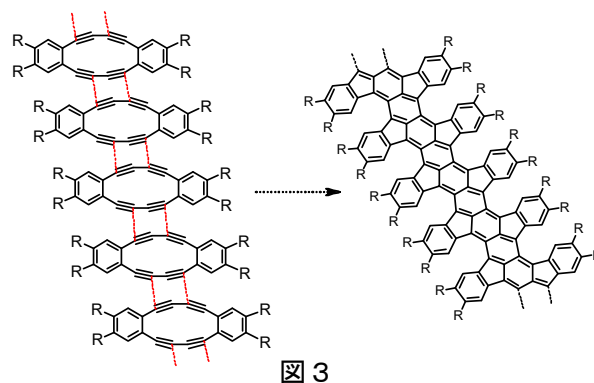
## (2) ポリアセンの合成

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3)。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。24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。

なお、この系においても**2c**のように分子の両端に親水性・疎水性置換基をもつ誘導体を合成し、LB膜の形成について検討する。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。



7. 本年度経費総額 17,000 千円

(単位：千円)

研究経費							事務委託手数料
設備備品費	消耗品費	旅費等		人件費・謝金等	その他経費	外国旅費・人件費・謝金等に係る消費税*	
		国内旅費	外国旅費				
1,440	5,910	500	1,300	5,700	300	350	1,500

\* 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、次のとおりです。

- ・平成 23 年度以前の採択課題・・・2,000 万円/年(うち事務委託手数料は、研究経費に対し 10%以内)
- ・平成 24 年度以降の採択課題・・・研究経費 1,500 万円/年に、研究経費に対し 10%以内の事務委託手数料を加えた額

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
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	真空検体乾燥機 (大阪大学工学研究科)	540 千円	石井理科機器製作所 HD-15D 270 千円 (単価) × 2 個
	固体レーザー (大阪大学極限量子科学研究センター)	650 千円	Edmund Optics 社 Solid State Laser 532 nm グリーン 650 千円 (単価) × 1 個
	顕微鏡用デジタルカメラ (大阪大学極限量子科学研究センター)	250 千円	マイクロネット株式会社 NY-60D スーパーシステム 250 千円 (単価) × 1 個
	計	1,440 千円	
消耗品費	ガラス器具	500 千円	有機合成化学用ガラス器具
	溶媒・試薬	1,760 千円	有機合成化学用試薬および溶媒
	固体基板	350 千円	HOPG (ZYB grade) 35 千円 × 10 個
	探針用 Pt/Ir ワイヤ	140 千円	0.2φ Pt/Ir ワイヤ (15 m) 70 千円 × 2 個
	回折実験消耗品	260 千円	キャピラリー 15 千円 × 12 個 = 180 千円、Microloops 8 千円 × 10 個 = 80 千円
	リサイクル分取用 HPLC カラム	1,200 千円	日本分析工業 JAIGEL-1H 600 千円 × 1 個 = 600 千円、 同社 JAIGEL-2H 600 千円 × 1 個 = 600 千円
ダイヤモンドアンビル セル	500 千円	500 千円 × 1 対	
ダイヤモンドアンビル	1,200 千円	400 千円 × 3 対	
計	5,910 千円		
人件費・謝金等	特任研究員雇用費	5,450 千円	Dr. Zhaoqi Guo (1 年)
	実験補助	250 千円	2 人 × 2 月
	計	5,700 千円	
その他経費	機器修繕費	100 千円	不定期
	測定装置使用料	100 千円	ガンマ線源使用料 1 千円×30 時間、固体 NMR 測定装置 使用量 1 千円×50 時間、顕微ラマン測定装置使用 量 1 千円×20 時間
	論文投稿費	100 千円	50 千円 × 2 回
	計	300 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（代表者を含む）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
久木一朗・ 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
重光孟・博士 後期課程学 生	大阪	ロサンゼ ルス	11月頃 4週間	環状ポリイン化合物の合 成を UCLA にて実施するた め	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（代表者を含む）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	6月下旬頃、 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
Patric Tondo・博士研究員	大阪大学	10月頃、3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

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」