

国際共同研究事業
国際化学研究協力事業
平成 25 年度実施計画書

平成 25 年 3 月 4 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

職・氏名 ^(ふりがな) 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・招へい教授	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
安宮 大裕	大阪大学・大学院修士課程学生	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) 小坂 圭亮	大阪大学・大学院修士課程学生	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
(新) 榮永 茉利	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
(新) ARORA Varun	大阪大学・大学院修士課程学生	高圧物理・高圧条件下での環状共役ポリインの重合
(新) 貝出 直大	大阪大学・大学院修士課程学生	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、気液界面重合
Zhaoqi Guo	大阪大学・特任研究員	構造有機化学・環状共役ポリインの固液、気液界面重合
(新) 入谷 康平	大阪大学・大学院修士課程学生	構造有機化学・環状共役ポリインの固液、気液界面重合
(新) 武田 浩志	大阪大学・大学院修士課程学生	構造有機化学・環状共役ポリインの固液、気液界面重合

*新規の共同研究で申請書から新たに参加者を追加する場合、または、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
(新) Simon Kervyn	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
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）へと変換することを目指している。

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。平成 24 年度の成果を踏まえ、25 年度は以下の計画に従って研究を行う。

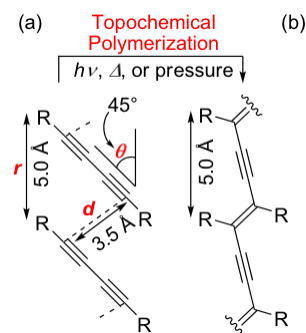


図 1

(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

共同研究先である Rubin グループにより合成された種々の置換基をもつ 24 員環環状ポリインの中で、25 年度も引き続き、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** 的を絞り、結晶状態での重合反応について検討する。宮田-久木グループでは、24 員環環状ポリインの単結晶への加熱、光照射およびガンマ線照射による重合反応の検討を行う。前年度までに、ベンジルカルバマート誘導体 **1** のミリメートルオーダーの単結晶を用いた重合では、立体規則的な重合反応の進行は困難

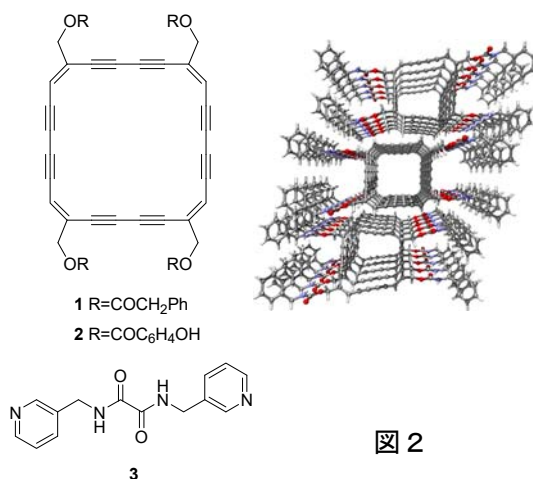


図 2

であることが示唆されている。そこで、重合反応によって発生する構造ひずみを結晶の形状変化によって緩和する目的で、**1** のマイクロ～サブマイクロメートルサイズの微結晶に焦点を絞って、立体規則的な重合反応を検討する。また、異種分子との共結晶の形成により基質分子にトポケミカル重合に適した配置をとらせるという考えに基づき、側鎖にフェノール部位を含む環状ポリイン **2** とビスオキサミド **3** との水素結合性共結晶を作成し、その熱あるいはガンマ線による重合反応について検討する。経費については、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、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、宮田-久木グループで作製する微結晶や共結晶を用いて加圧による重合反応を誘起し、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、高圧実験用の消耗品および基礎有機化学討論会における成果発表の国内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同士の 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

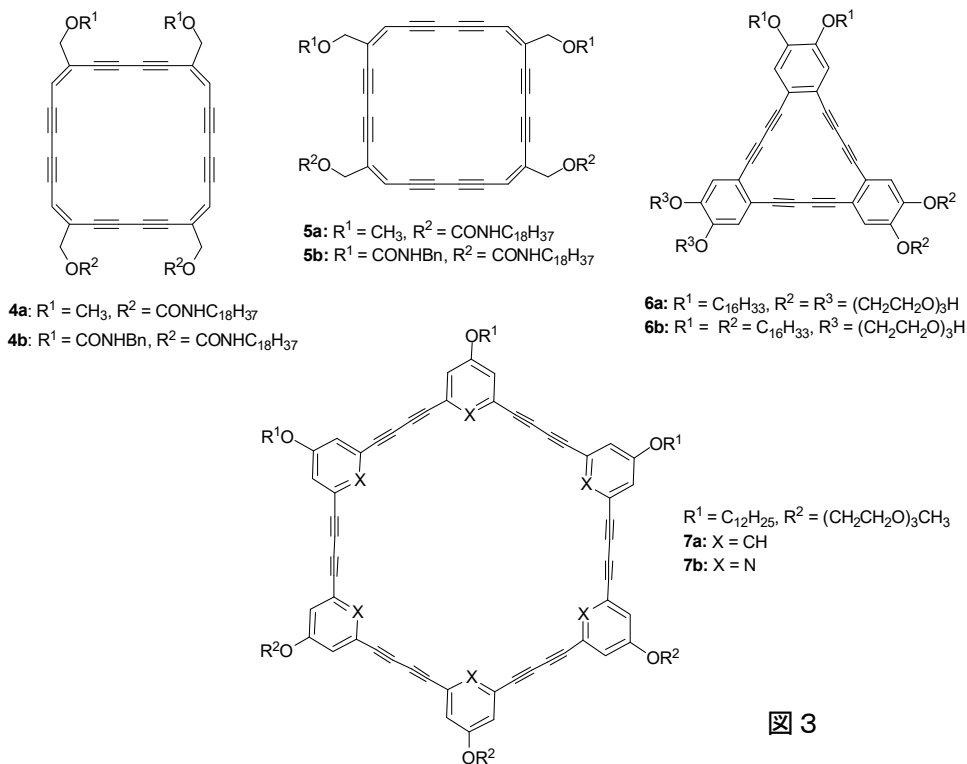


図 3

（edge-on 型）をとる可能性がある。戸部-田原グループでは、これまで 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 員環ポリリン **4a, b** および置換基の位置の異なる **5a, b** などがグラファイト-液体界面において形成する自己集合単層膜の構造を STM 観測し、edge-on 配置の形成について検討してきたが、ほぼ全ての場合に face-on 型配置が観測され、安定な edge-on 型集合体を観測するに至っていない。この結果を踏まえ、25 年度は π 共役系の構造的平面性と置換基の両親媒性の観点から edge-on 型配置の形成について検討する。そのため、基質として平面的な 18 員環マクロサイクル **6a, b** ならびに大環状マクロサイクル **7a, b** を用いることにした（図 3）。

固液界面においては、オクタン酸のような極性溶媒を用いることにより **6a, b** や **7a, b** の長鎖アルキル基がグラファイト表面に吸着されるのに対し、トリエチレングリコール鎖は溶液中に配向し、 π 平面がグラファイトから立ち上がった edge-on 配向の形成が期待される。

一方、24 年度から予備的に開始した空気と水の気液界面での分子配列についても継続して研究を行う。この場合、**6a, b** や **7a, b** のトリエチレングリコール鎖が水中に配向するのに対し、長鎖アルキル基は大気中に配向し Langmuir-Blodgett (LB) 膜が形成される。LB 膜の形成は、分子占有面積と表面圧の関係（ π -A 曲線）の測定ならびに Brewster 角顕微鏡による表面モルフォロジーの観測により確認する。さらに LB 膜が形成された場合は、シリコンやマイカなどの固体基板上に転写し、光照射による重合反応を行う。

経費については、研究員 (Dr. Zhaoqi Guo) の雇用 (人件費)、STM 観測用消耗品、LB 膜観測用消耗品、合成用消耗品、UCLA (ロサンゼルス) での研究打ち合わせ旅費や成果報告・情報収集のための国内旅費 (基礎有機討論会、有機 π 電子系シンポジウム) が主な内訳となっている。

(2) ポリアセンの合成

我々のトポケミカル重合を用いるポリアセンの合成計画の模式図を図 4 に示す。ここではベンゾ縮環の 12 員環アセチレン化合物を固液界面あるいは気液界

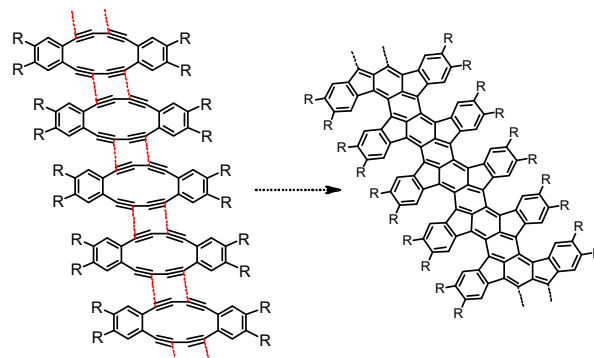
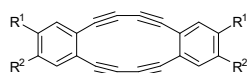
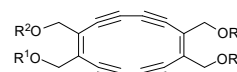


図 4

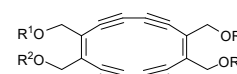
面に edge-on 型で配列させ、そのブタジイン部分の分子内環化とトポケミカル重合を同時に進行させることによりポリアセン型の重合物を得るというものである。24年度は、アミド基を有するベンゾ縮環 12員環マクロサイクル **8a** とアルキル鎖をもつベンゾ縮環 12員環マクロサイクル



- 8a:** $R^1 = H, R^2 = OCH_2CONHC_{12}H_{25}$
8b: $R^1 = H, R^2 = OCH_2CH_2NHCONHC_{16}H_{33}$
8c: $R^1 = OC_{10}H_{21}, R^2 = O(CH_2CH_2O)H$



- 9a:** $R^1 = H, R^2 = C_{18}H_{37}$
9b: $R^1 = H, R^2 = CH_2CONHC_{12}H_{25}$



- 10a:** $R^1 = H, R^2 = C_{18}H_{37}$
10b: $R^1 = H, R^2 = CH_2CONHC_{12}H_{25}$

図 5

9a, 10a について、固液界面における

edge-on 型分子配列の形成について STM 観測に基づく検討を行った。しかし、ほとんどすべての場合において、face-on 型の分子配列が形成され、トポケミカル重合は観測されていない。この結果を踏まえ、25年度の研究では、ベンゾ縮環系についてはより強固な分子間水素結合により edge-on 型配列を形成することが期待される尿素誘導体 **8b**、ベンゾ縮環のない系では同様に水素結合形成が期待されるアミド誘導体 **9b, 10b** を合成し、edge-on 配列の形成とそのトポケミカル重合について検討する (図 5)。

一方、炭素チューブ系の合成計画と同様に、両親媒性分子の気液界面における LB 膜形成についても検討するため、新たな基質として **8c** を設計した。25年度はこれらの合成と LB 膜形成にも取り組む。経費については上記の項目 1 - 2 と同様に、人件費、STM 観測用消耗品、LB 膜観測用消耗品、合成用消耗品、UCLA (ロサンゼルス) での研究打ち合わせ旅費や成果報告のための国内旅費 (基礎有機討論会) が主な内訳である。

7. 本年度経費総額 16,000 千円

(単位：千円)

研究経費							業務委託手数料
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				
1,850 千円	4,340 千円	500 千円	1,300 千円	5,900 千円	300 千円	360 千円	1,450 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。

* 委託費の上限は申請額に基づき、次のとおりとします。

- ・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
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)

* 委託費の上限は申請額に基づき、次のとおりとします。

- ・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

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 (単位：千円)	積算内訳
設備備品費	不活性ガス循環精製装置 (大阪大学工学研究科)	1,600千円	GBJPWS1 (グローブボックス・ジャパン) 1,600千円 (単価) × 1
	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	1,850千円	
消耗品費	ガラス器具	400千円	有機合成化学用ガラス器具
	溶媒・試薬	1,250千円	有機合成化学用試薬および溶媒
	グラファイト基板	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
	シリコン基板	200千円	Optical grade 20千円 × 10個
	マイカ基板	40千円	グレード1 一箱 (100枚) 40千円
	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
	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	4,340千円		
人件費・謝金等	特任研究員雇用費	5,700千円	Dr. Zhaoqi Guo 雇用 475千円 (月額) × 12月 給与 421千円 (月額) 保険料 54千円 (月額)
	実験補助謝金	200千円	時給 950円 × 105時間 × 2名 (未定)
計	5,900千円		
その他経費	機器修繕費	100千円	光反応装置修理
	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 8-8 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）の国内出張計画

出張者 (氏名)	出発地 (都市名)	用務先 (都市名)	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)	経費負担**
戸部義人	大阪	東京	9月頃 3日間	東京・第24回基礎有機化学討論会での情報収集	有り
田原一邦	大阪	東京	9月頃 3日間	東京・第24回基礎有機化学討論会で成果発表	有り
Zhaoqi Guo	大阪	東京	9月頃 3日間	東京・第24回基礎有機化学討論会で成果発表	有り
戸部義人	大阪	群馬	12月頃 2日間	群馬・第7回有機 π 電子系シンポジウムでの情報収集	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）の米国への渡航計画

出張者 (氏名)	出発地	用務先 (都市名)	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)	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

* 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) 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)	出発地	用務先 (国名・都 市名)	旅行期間**	用 務 (用務先・用務内容)	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に限り、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

(d) 米国側研究者の来日計画

出張者 (氏名)	用務先	旅行期間*	用 務 (用務先・用務内容)
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

* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」