

国際共同研究事業
国際化学研究協力事業
平成26年度実施計画書

平成 26 年 3 月 6 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 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
小坂 圭亮	大阪大学・大学院修士課程学生	合成化学・固体重合に用いる化合物の合成
(新) 中川 祥一	大阪大学・大学院修士課程学生	結晶工学・固体重合に用いる化合物の合成および結晶化
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
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
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
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
(新) 川口 翔	大阪大学・大学院修士課程学生	圧力下重合過程の光学観測
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
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
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
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
(新) Robert Jordan	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。これまでの成果を踏まえ、26年度は以下の計画に従って研究を行う。

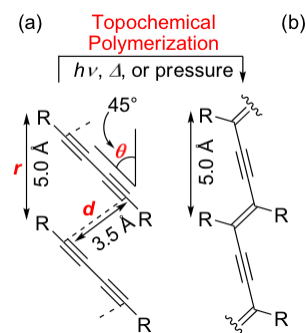


図 1

(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 員環状ポリインについて、たとえばベンジルカルバマート誘導体 **1** のように結晶構造において筒状のチャネル構造 (図 2) を形成する化合物の結晶状態での重合反応について、加熱、光照射、ガンマ線照射、加圧などの条件を用いて検討してきた。また、異種分子との共結晶を用いたトポケミカル重合についても検討したが、いずれも規則的重合が起こった証拠を得るに至っていない。

したがって、この系では共結晶の作製について継続的に検討し、共結晶が得られた場合には圧力下をはじめとする種々の条件下の重合について調査することとし、研究の主軸を 2次元系にシフトする。

経費に関しては、高圧および回折実験用の消耗品が主な内訳である。

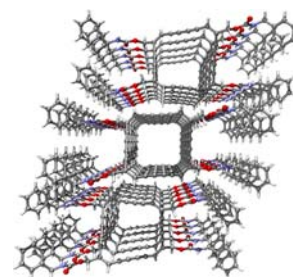
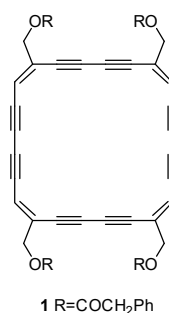


図 2

1-2. 2次元系におけるトポケミカル重合

戸部一田原グループでは、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 員環ポリイン **2a, b** および置換基の位置の異なる **3a, 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、トポケミカル重合に適した edge-on 配置が形成されるかどうかについて検討してきた。これまでのところ、face-on 型配置のみが観測され、安定な edge-on 型集合体を観測するに至っていないが、26年度も継続して π 共役系の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種々の測定条件を変化させて調査する。また、**2a, b** や **3a, b** に限らず、基質として平面的な 18 員環マクロサイクル **4a, b** ならびに大環状マクロサイクル **5a, b** も独自に合成し、固液界面のみならず気液界面での集合体形成とトポケミカル重合について検討する (図 3)。空気と水の気液界面では、**4a, b** や **5a, 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 膜が形成される。その状態あるいはシリコンやマイカなどの固体基板上に転写した Langmuir-Blodgett (LB) 膜について、光照射による重合反応を行う。

経費については、STM 観測用消耗品、LB 膜作製用消耗品、合成用消耗品や成果報告のための外国旅費 (ETH Zürich (スイス) において開催される International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers に参加し招待講演にて成果を発表) が主な内訳となっている。

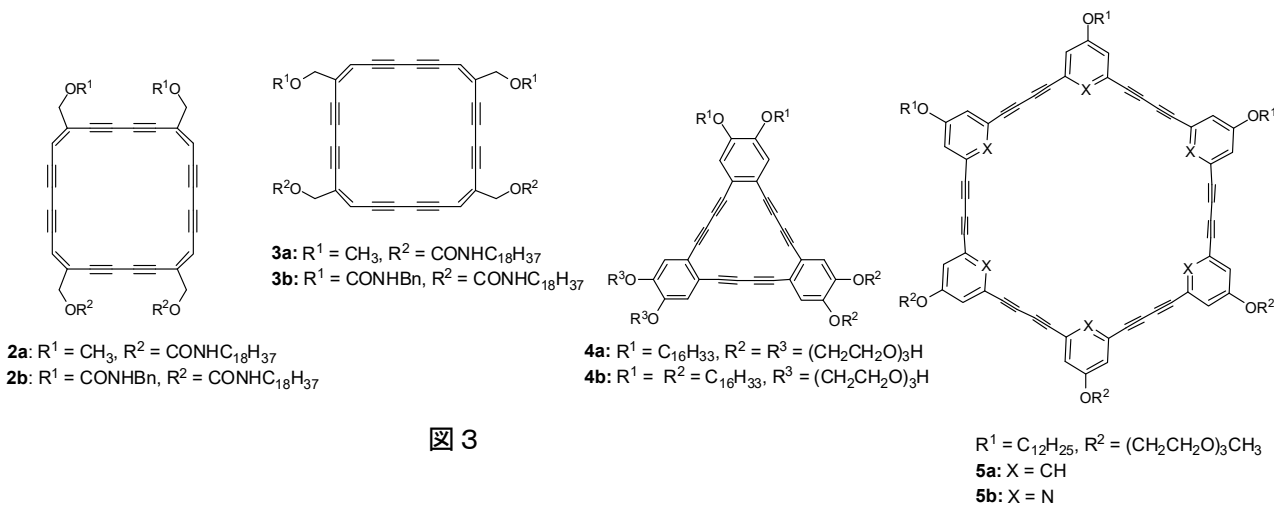


図 3

(2) ポリアセンの合成

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体を得るというものである。戸部一田原グループにおけるこれまでの研究から、一連のベンゾ縮環 12 員環マクロサイクルのなかでアミド基とメトキシメトキシ基の両方を有する化合物 **6a** が、固液界面において edge-on 型分子配列を形成にすることがわかった。

また気液界面での集合体形成を主な目的として合成したカルボキシ基とアルキル基を持つ非対称置換分子 **6b** も、固液界面で主に 6 量体からなる edge-on 配列を形成することが明らかになった。26 年度はこれらの化合物の集合体のトポケミカル重合について検討する (図 5)。

またカルボン酸 **6b** は気液界面においても Langmuir 膜を形成し、石英表面に転写できる可能も明らかになりつつある。26 年度はこの LB 膜形成とそれを用いた規則的ポリマーの生成について検討する。

1-1 の 3 次元系におけるトポケミカル重合に関連して、久木グループでは加賀山グループと共同して、12 員環および 14 員環の化合物が形成する結晶構造の系統的な調査と、トポケミカル重合に適した配列をもつ結晶に対する圧力印加による重合反応の生起について検討する。具体的に用いる化合物は、12 員環テトラエステル **6c** およびテトラフェニル誘導体 **6d**、14 員環のジエステル **7a-c** である (図 5)。

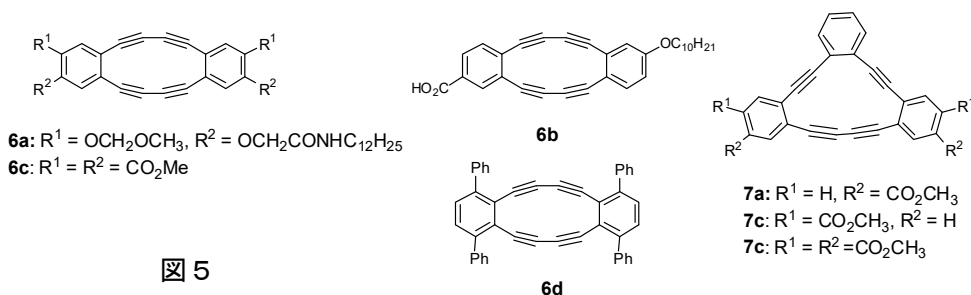


図 5

経費については、STM 観測用消耗品、LB 膜作製用消耗品、合成用消耗品、高圧および回折実験用の消耗品や成果報告のための外国旅費（ETH Zürich（スイス）において開催される International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers に参加し招待講演にて成果を発表）が主な内訳である。

なお、同国際会議は、本研究課題と密接な関係があるため、関連する研究分野の研究者が多く参加するとともに、合成だけでなく構造評価の専門家も参加するため、情報・意見交換を通じて本研究にとって有益な情報が得られると期待される。

研究発表資料の作成のため、アルバイト雇用費用を計上した。

最後に、研究成果の取りまとめを行い、3次元および2次元的な分子配列とジアセチレン官能基の規則的重合の関係について考察する。

7. 本年度経費総額 8,480 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				
0	6,700	0	650	200	100	68	762

- * 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	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	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)
60,000 千円	

- * 研究計画全体必要額の上限は申請書記載の額とします。

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			
	計	0千円	
消耗品費	ガラス器具	1,100千円	有機合成化学用または結晶作成用ガラス器具
	溶媒・試薬	3,300千円	有機合成化学用試薬および溶媒
	グラファイト基板	175千円	HOPG (ZYB grade) 35千円 × 5個
	探針用 Pt/Ir ワイヤ	75千円	0.2φ Pt/Ir ワイヤ (15 m) 75千円 × 1個
	シリコン基板	60千円	SiO ₂ /Si 20千円 × 3個
	回折実験消耗品	100千円	Microloops, 10千円 × 10個 = 100千円
	ダイヤモンドアンビル	760千円	190千円 × 2個 × 2セット = 760千円
	ガスケット材(レニウム)	230千円	230千円 × 1個
STM スキャナー	900千円	HD-8I × 1個	
	計	6,700千円	
人件費・謝金等	アルバイト雇用	200千円	時給 950円 × 42時間 × 5名 (未定)
	計	200千円	
その他経費	論文投稿費	100千円	50千円 × 2回
	計	100千円	

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**

* 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**

* 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***
戸部義人・ 教授	大阪	スイス・チ ューリッ ヒ	6月頃 5日間	ETH Zürich・共同研究の成 果発表を二次元ポリマー に関する国際会議 (International Symposium on Synthetic Two- Dimensional Polymers)で 行うため。	有り

* 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)

* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」