

# 日米化学研究協力事業 平成 23 年度実施報告書

平成 23 年 3 月 26 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

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) とべ よしと  
 戸部 義人
 

1. 事業名 日米化学研究協力事業
2. 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
3. 共同研究実施期間 (全採用期間)  
平成 23 年 9 月 1 日 ~ 平成 26 年 8 月 31 日 ( 3 年 0 ヶ月)
4. 研究参加者  
(1) 日本側参加者 11 名 (2) 米国側参加者 4 名
5. 主要な物品購入状況 (一品又は一組若しくは一式の価格が 50 万円以上のもの)

物品名	仕様 型・性能等	数量	単価(円)	金額(円)	設置研究機関名
高分解能小型試料 用走査型トンネル顕微 鏡システム	ブルッカー AXS 社製 Nanoscope IIIa 型	一式	9,313,500	9,313,500	大阪大学基礎工 学研究科
実体顕微鏡システ ム	オリンパス (株) 製 SZX16-3151	一式	997,920	997,920	大阪大学極限量 子科学研究セン ター
プログラム低温恒 温器	ヤマト科学社製 IQ822	一台	690,900	690,900	大阪大学工学研 究科
カールフィッシャ ー水分計	メトローム社製 831KF クーロメータ型	一式	514,500	514,500	大阪大学基礎工 学研究科
冷凍機用フレキシ ブルホース	クライオメック社製	一式	798,000	798,000	大阪大学極限量 子科学研究セン ター

備考：50 万円以上の物品を購入等した場合のみ記入してください。

6. 人件費使用状況

氏名	金額	雇用期間	専門および本研究における役割

備考： 研究者及び専門技術員・研究補助者を雇用した場合のみ記入してください。  
 雇用期間の欄の記入例：「平成23年6月1日～平成25年5月31日」

7. 渡航実施状況

(a) 当該年度に米国を訪問した日本側参加者の明細

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**
戸部義人・ 教授	大阪	UCLA (ア メ リ カ 合 衆 国 ・ ロ サ ン ゼ ル ス)	3 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	UCLA (ア メ リ カ 合 衆 国 ・ ロ サ ン ゼ ル ス)	3 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	UCLA (ア メ リ カ 合 衆 国 ・ ロ サ ン ゼ ル ス)	3 月 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) 当該年度に米国以外の国を訪問した日本側参加者の明細\*

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

(c) 当該年度に受入れた米国側参加者の明細

出張者 (氏名・職名)	用務先	旅行期間*	用 務

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」

## 8. 研究実施状況

※ 申請書の内容および当該年度実施計画書の「6. 本年度実施計画の概要」と対応させつつ、当該年度の研究の実施状況を簡潔に日本語にて記入してください。

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、以下の研究を行った。

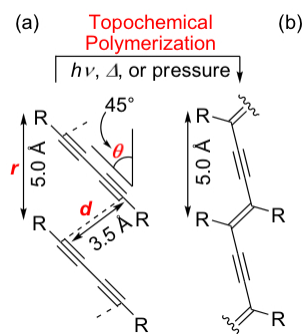


図 1

### (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した。すなわち、宮田-久木グループでは、単結晶への熱、光照射およびガンマ線照射によるトポケミカル重合の可能性について検討した。その結果、光ならびにガンマ線照射では反応が生起しなかったのに対し、70°C という比較的低温で長時間加熱することにより、単黄色から暗色へと結晶の色が変化した。粉末 X 線回折パターンより、出発物質とは異なる物質が生成することがわかった。なお、より高温で反応を行うと、アモルファス炭素に特徴的な広幅の回折ピークが観測されたことから、不規則な重合が起こったものと思われる。低温重合物の構造についてさらに検討を行っている。また、また、図3に示す熱分析ならびにパターンの分析から、室温大気下でも結晶溶媒が結晶から抜けるために、結晶構造に変化が起こる可能性が示唆されたので、結晶溶媒を保持したまま重合を行わせる方法についても検討している。

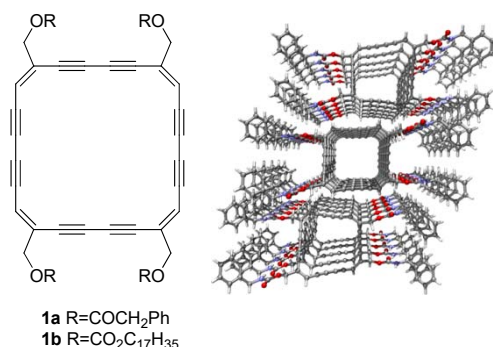
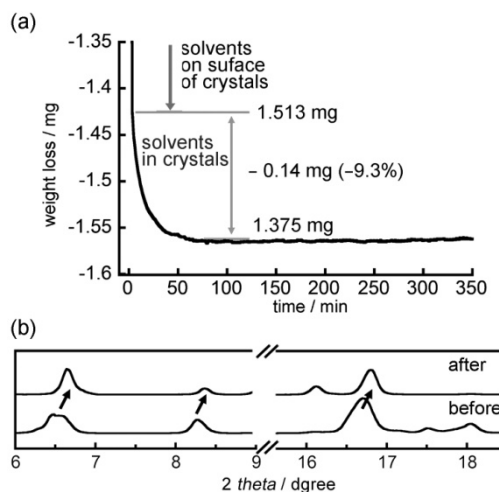


図 2. 化合物 1 の構造式と結晶におけるパッキング様式



加賀山  
グループ  
では、同  
じベンジ  
ルカルバ  
マート 1

Pressure medium : MeOH

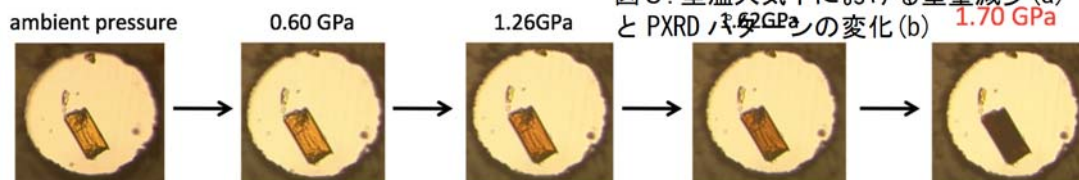


図 4. メタノールを媒体として用いた場合の加圧に伴う化合物 1 の結晶の色の変化

ダイヤモンド

ドアンビルセルならびにピストンを用いた加圧によるトポケミカル重合について検討した。その結果、0.66GP ならびに 1.00GP で加圧することにより結晶の色が赤色から黒色に変化することから重合が起こることを確認した(図 4)。後者の圧力を用いるほうがより穏やかに反応が進行している様子が結晶の色変化の観測から推察された。しかし、赤外分光や電導度の測定からは特定の共役構造をもつ物質の生成を支持する情報は得られていないため、部分的に不規則な重合が起こったものと推測している。今後は結晶溶媒を保持したまま加圧を行うことや、1 と類似のスタッキング型結晶構造を有する 24 員環状ポリインを用いた加圧下でのトポケミカル重合について検討する。

### 1-2. 2次元系におけるトポケミカル重合

戸部-田原グループでは、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、1 次元トポケミカル重合に適した edge-on 配置を形成するための基質ならびに単分子膜の調製条件の検討を行った。用いた基質は、対称置換のエステル **1b**、非対称型のカルバマート **2a, b**、および置換基の位置の異なるカルバマート **3a, b** ならびに対応するエステル **3c, d** である。特にアミド誘導体においては、分子間の水素結合によって、edge-on 型の分子配列が形成しやすくなるものと期待した。

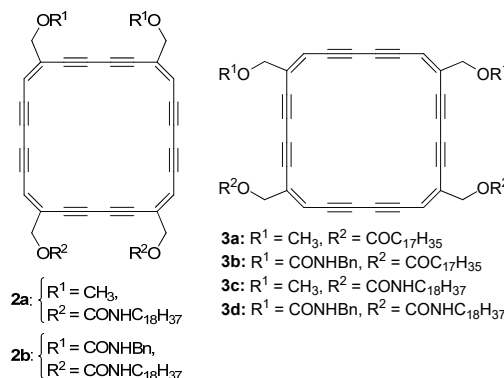
上記の環状ポリインのグラファイト/有機溶媒界面における自己集合単分子膜の STM 観測を行った。有機溶媒にはオクタン酸と 1-フェニルオクタンを用いた。1,2,4-トリクロロベンゼンを用いた場合はほとんどの場合において単分子膜の形成が観測されなかった。結果を表 1 に、単分子膜モデルと代表的な STM 像を図 5 に示す。

表 1. 24 員環状ポリインが固液界面において形成する単分子膜の STM 観測結果

化合物	ネットワークパターン	
	溶媒 ; オクタン酸	溶媒 : 1-フェニルオクタン
<b>1b</b>	ラメラ 1 型	未測定
<b>2a</b>	ラメラ 2 型	ラメラ 2 型
<b>2b</b>	ラメラ 2 型	ラメラ 2 型
<b>3a</b>	ラメラ 3 型	ラメラ 3 型
<b>3b</b>	ラメラ 4 型	ラメラ 4 型
<b>3c</b>	edge-on 型?	edge-on 型?
<b>3d</b>	単分子膜は観測されない	単分子膜は観測されない

ラメラ型 1 では、van der Waals 相互作用を最大化するため、二つのアルキル鎖を左右に突出した形で分子が配列した。これは対称置換パターンの **1b** のみにおいて観測された。ラメラ 2 型では、アル

図 3. 室温大気下における重量減少(a)と PXRD 強度の変化(b) 1.70 GPa



キル鎖以外の置換基が表面に吸着されず溶液中に配向しており、24員環共役系は head-to-head 型で二量体を形成している。このパターンは非対称置換のエステル **2** において観測された。ラメラ3型は各分子から突出した1本のアルキル鎖が隣接分子と van der Waals 相互作用してラメラ構造を形成するパターンであり、アミド **3a** において観測された。環状ポリイン骨格の大きさを考慮すると、アルキル鎖間で強い van der Waals 相互作用をするには環状ポリインが部分的に重なる構造をとる可能性も考えられるが、それを証明するほど鮮明な STM 像は得られていない。ラメラ4型では、2本のアルキル鎖が隣接分子のそれらと組み合わせる形で相互作用しており、アルキル鎖以外の置換基は表面に吸着されず溶液中に露出して24員環コア部分で head-to-head 型の二量体を形成している。このパターンは **3b** においてのみ観測され、アミド間の水素結合が二量体形成に寄与していると考えられる。アミド **3c** の場合、目的とする edge-on 型と思われる STM 像が観測されることがあったが、再現性に乏しくドメインサイズも小さいため、確証を得るに至っていない。しかし edge-on 型の吸着パターンはそもそも不安定であると予想されるため、この結果は目的のパターン形成の可能性を示唆するものである。**3d** の場合は規則性を有する単分子膜が観測されなかった。

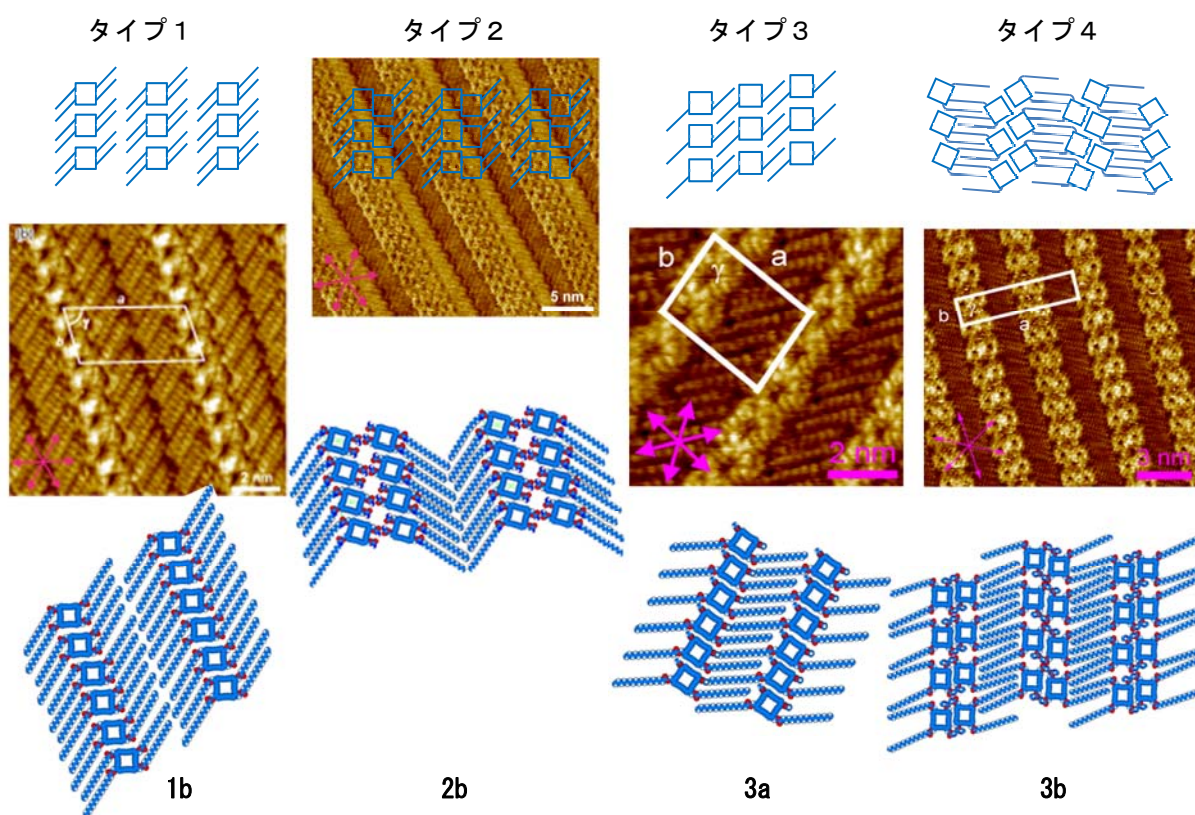
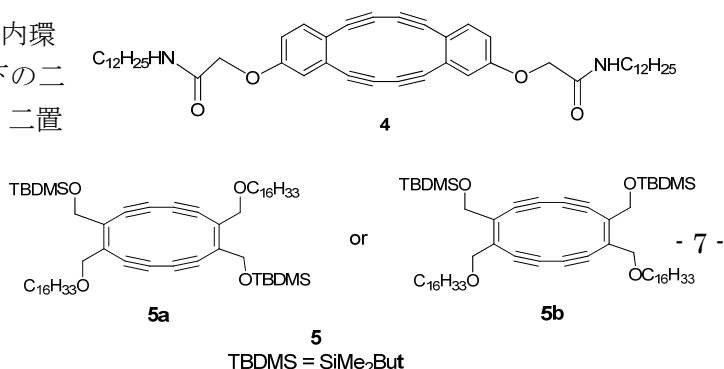


図5. 24員環状ポリインの二次元分子ネットワーク構造モデル、STM像およびそのモデル

以上のように、ほとんどの場合にトポケミカル重合に適さない face-on 型の自己集合膜が形成されることがわかった。しかし **3c** の場合には、edge-on 型のパターンを示唆する STM 像がえられていることから、今後はこの分子に焦点を絞って膜形成条件の検討を行い、安定な単分子膜が得られる条件を探索する予定である。

## (2) ポリアセンの合成

12員環ポリインの固液界面における分子内環化を伴うトポケミカル重合については、以下の二つのアプローチから研究を開始した。(1) 二置換ベンゾ誘導体 **4** を用いて edge-on 型配列を形成しブタジインユニット間にトポケ





ミカル重合に適した配置を取らせる。(2)より重合反応性が高いと期待されるベンゾ縮環のない12員環ポリイン**5**を用いて edge-on 型配列を形成する。**5**において置換基を四つ導入してあるのは、基質や生成するポリアセンに取扱いに問題のない程度の安定性をもたせるとともに、一方では嵩高いシリル基は表面に吸着されないために分子間の距離を狭めることができ edge-on 型配列が形成しやすいという分子設計に基づいている。

今年度は化合物**4**および**5**の合成を行った。それぞれの合成反応式を図6, 7に示す。化合物**4**の合成では段階的に環形成を行うことにより置換基の位置を明確に制御した。一方、化合物**5**の合成では単量体の酸化的二量化により目的物をえるため、**5a**および**5b**の二種類の異性体が生成する可能性がある。実際の合成においては、クロスカップリングによるジクロロエチレン誘導体へのアセチレン基の導入が予想以上に困難であったが、多くの反応条件を試みることにより問題の解決に至った。最後の酸化的二量化では、予想に反して単一の二量体生成物が得られたが、分光学的には**5a**と**5b**の対称性は等しいため構造決定には至っていない。

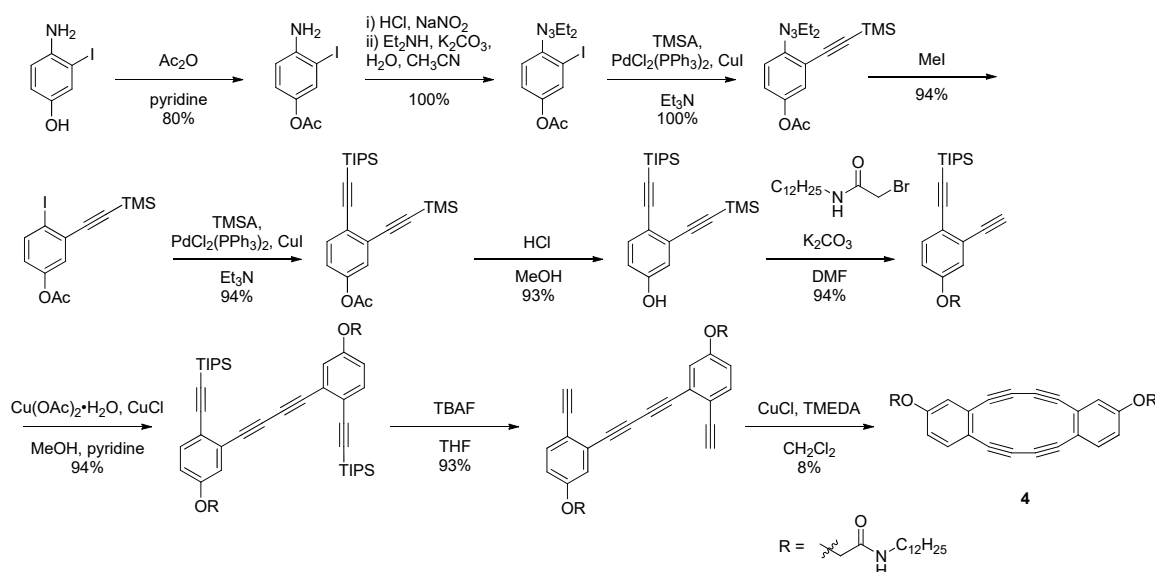


図6. 12員環状ポリイン**4**の合成

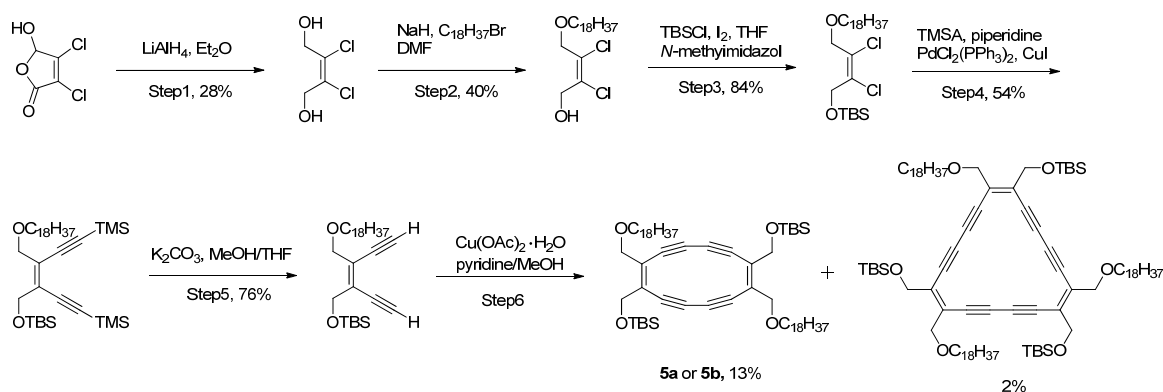


図7. 12員環状ポリイン**5a**または**5b**の合成

以上のように、固液界面におけるトポケミカル重合に用いる基質の合成を達成したところである。今後は単分子膜形成のSTM観測と物理的刺激による規則的重合ならびに生成物の同定に着手する。

なお、24年3月に、戸部、田原、久木が共同研究先であるUCLAに出向いて、Rubin教授およびそのグループメンバーと本課題について検討する機会を設けた。これは今度の方針を固めるうえで非常に有意義であった。特に、UCLA側の研究メンバーの入れ替えがあったことや、日本側研究グループにおいても直前に24年度予算の内示があり博士研究員が雇用できる見通しが確定したことから、個々の課



題における担当者の分担の明確化、ならびに日米の共同研究分担者どうしが互いに顔を合わせる事による相互信頼の構築は、今後の研究の円滑化に寄与するものと期待される。

研究発表（平成 23 年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計 (0) 件    うち査読付論文 計 (0) 件

著者名	論文標 題			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
			⋮ ⋮ ⋮	

著者名	論文標 題			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
			⋮ ⋮ ⋮	

著者名	論文標 題			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
			⋮ ⋮ ⋮	

〔学会発表〕 計 (1) 件    うち招待講演 計 (1) 件

発表者名	発表標 題		
中瀬智也	Dehydro[24]annulene誘導体の圧力有機重合化		
学会等名	発表年月日	発表場 所	
第52回高圧討論会	11月9日	沖縄キリスト教学院	

発表者名	発表標 題		
学会等名	発表年月日	発表場 所	

〔図 書〕 計 ( ) 件

著者名	出 版 社		
書 名	発行年	総ページ数	
	⋮ ⋮ ⋮		