

国際共同研究事業  
国際化学研究協力事業  
平成 25 年度実施報告書

平成 26 年 4 月 4 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) 教授・戸部 義人

1. 事業名 国際共同研究事業国際化学研究協力事業
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 12 名 (2) 米国側参加者 3 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
紫外・可視・近赤外 分光光度計	(株) 島津製作所製 UV-3600	一式	2,999,850	2,999,850	大阪大学基礎工 学研究科
不活性ガス循環精 製装置	グローブボックスジャ パン (株) 製 GBJPWS1	一式	1,480,500	1,480,500	大阪大学工学研 究科

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
Guo Zhaoqi	5,723,258 円	平成 25 年 4 月 1 日～ 平成 26 年 3 月 31 日	超分子化学・環状共役ポリイン の固液、気液界面重合

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 25 年 6 月 1 日～平成 27 年 5 月 31 日」

7. 渡航実施状況

(a) 日本側参加者（代表者を含む）の国内出張

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・ 教授	大阪	学 習 院 大 学 (東京)	9 月 4～7 日、4 日間	第 24 回基礎有機化学討論 会・共同研究に関わる情報 収集を行った。	有り
田原一邦・ 助教	大阪	学 習 院 大 学 (東京)	9 月 5～7 日、3 日間	第 24 回基礎有機化学討論 会・共同研究に関わる情報 収集と研究発表を行った。	有り
Guo Zhaoqi	大阪	学 習 院 大 学 (東京)	9 月 5～7 日、3 日間	第 24 回基礎有機化学討論 会・成果発表を行った。	有り

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること

(b) 当該年度に米国を訪問した日本側参加者

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	UCLA (ア メ リ カ 合 衆 国・ロサ ンゼルス)	3 月 13～15 日、3 日間	UCLA・Prof. Y. Rubin との 共同研究全般に関わる打 ち合わせ。	有り

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること

(c) 当該年度に米国以外の国を訪問した日本側参加者\*

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10～19日、10日間」

\*\*\* 本経費使用予定の有無を記入すること

(d) 当該年度に受入れた米国側参加者

出張者 (氏名)	用務先	旅行期間*	用 務

\* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、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。

本課題では、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研究を行った。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た。

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と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印加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。

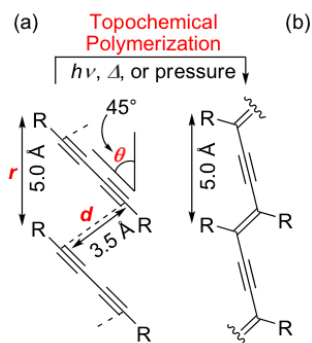


図1

### (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

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** に的を絞って、結晶状態での重合反応について検討した。宮田-久木グループでは、反応の進行に伴う結晶のひずみを解消する目的で **1** のサブミクロメートルオーダーの微結晶を用いた重合について検討するため、種々の条件でのナノ結晶の作製を試みたが、得られた微粒子はいずれも結晶性を示さないアモルファス

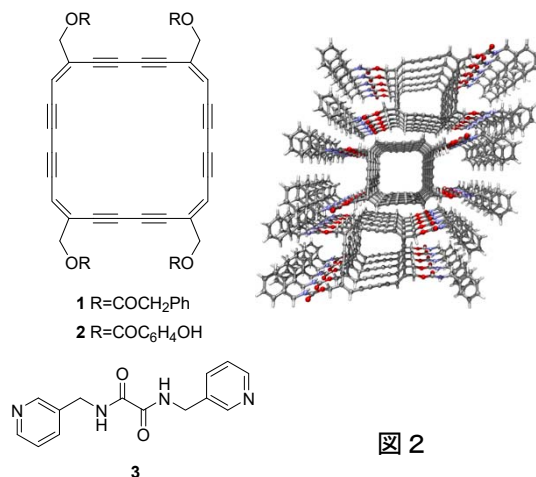


図2

状態の固体であった。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発想に基づき、Rubin グループで合成された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の作製を検討したが、共結晶を得るには至っていない。加賀山グループでは、微結晶や共結晶の加圧による高圧下での重合反応の検討を予定していたが、結晶の提供ができなかったため、この課題に関する実験は行っておらず、(2)のポリアセンの圧力印加による合成に関する実験を行った。

#### 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

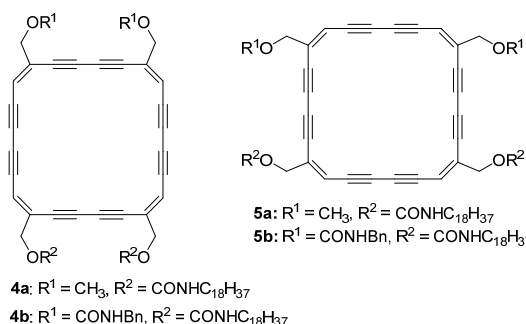


図3

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) をとる可能性がある。戸部-田原グループでは、昨年度に続いて 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 **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 を用いて観測し、edge-on 配置の形成について検討したが、安定な edge-on 型集合体を観測するには至らなかった (図 3)。この原因を考察するため、24 員環ポリインにおける  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによる分子間相互作用の大きさを量子化学計算に基づいて見積もり、edge-on 型配向の形成が困難である一因は 24 員環ポリイン分子間のスタッキング相互作用が小さいためであると考えた。すなわち、環のフレキシビリティの制御よりも芳香環の導入等による分子間相互作用を強くすることが edge-on 型配向の形成には重要であるという結論に至った。

上記の考察にも関連して、Rubin グループでは 24 員環ポリインに代わる前駆体としてナフタレン環をもつ環状ポリイン **6** の合成に着手

している (図 4)。環状構造の周囲に取り付けた置換基の性質により、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が期待される分子である。戸部-田原グループでも以前にアルキルエステル側鎖を有し、ベンゼンあるいはピリジン環を含む環状ポリインを合成しているが、ゲル形成や気液界面あるいは固液界面でのスタッキング会合体形成を目指して、マクロ

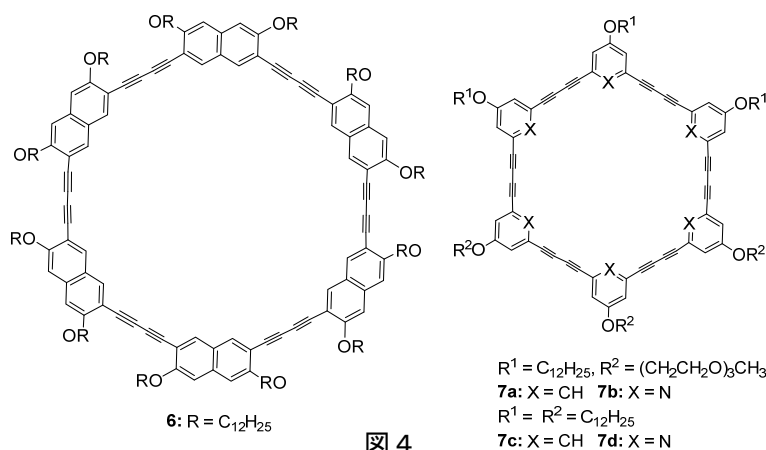


図 4

サイクル **7a-d** の合成に着手し、アルキル置換基のみを有するピリジン誘導体 **7d** の合成を達成した。その溶液中での会合挙動や固液界面での集合体形成について検討している。

空気と水の気液界面での分子配列の形成とそれを利用した環状ポリインのトポケミカル重合については、三角形ポリイン **8** が空気と水の界面で Langmuir 膜を形成することを昨年度までに見出していたが、今年度は気液界面あるいは石英表面上に転写した Langmuir-Brodgett (LB) 膜における光照射による規則的重合について検討した (図 5)。しかし、吸収スペクトルの測定からはポリブタジイン構造の形成を示す証拠は得られなかった。膜における分子間の距離や反応点間の空間配置が最適化されていないためであると考えられる。LB 膜を用いたトポケミカル重合については、(2) のポリアセンの合成でより詳細に検討した。

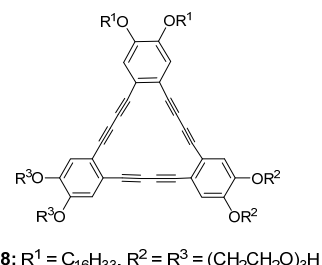


図 5

## (2) ポリアセンの合成

本課題におけるトポケミカル重合によるポリアセンの合成計画は、ベンゾ縮環の 12 員環ポリイ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。25 年度は、上記の 2 次元分子集合系だけでなく、(1) の炭素ナノチューブの合成に関連して、3 次元 (結晶、ゲル) 系におけるトポケミカル重合についても検討した。

### 2-1. 3次元系におけるトポケミカル重合

久木グループでは加賀山グループと共同して、12 員環ポリインの結晶多形や包摂溶媒の違いにより生じる擬多形の形成と、光照射や圧力印加による重合反応について検討し、結晶中における分子配列と重合反応性との相関について検討した。具体的には、ポリイン共役系に対して垂直に突き出た四つのフェニル基をもつテト

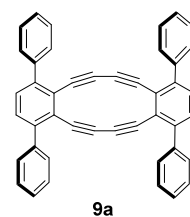


図 6

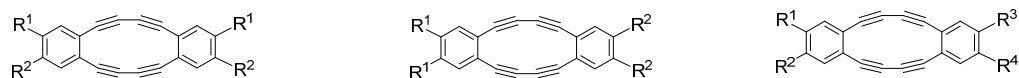
ラフェニル置換体 **9a** を合成し、フェニル基の作る空間を利用した結晶構造の制御を目指した。その結果、包摂される溶媒分子の違いにより図7に示す4種類の結晶型(I, II, III, IV) が形成されることを見出した。I は結晶溶媒を含まずポリイン間の相互作用がない構造 (図 7a)、II はクロロホルムを含み共役系が edge-to-face 配置をとる構造であり (図 7b)、III (図 7c) と IV (図 7d) はジクロロメタンや酢酸エチルを含む結晶で、III はジグザグ状に IV は1次元状に共役系がスタックした構造をもっており、それぞれ黄色とオレンジ色のケイ光発光を示す。

酢酸エチルから得られた結晶型 IV の結晶を用いて 0.5 GPa から 13.2 GPa まで圧力印加したところ、もともと黄色であった結晶の色は徐々に濃くなり 5.1 GPa でほとんど光を透過しなくなった。ラマンスペクトルの測定を行ったところ、5.1 GPa まで圧力印加すると  $2200\text{ cm}^{-1}$  に観測されていた三重結合のピークは消失したが、そのほかには  $1300\text{ cm}^{-1}$  のダイヤモンドのラマンシフト以外にはピークが観測されなくなり、規則的な重合が起こっていないことがわかった。IV 型結晶については、このほか加熱、光照射、ガンマ線照射も行ったが、規則的重合物の生成を確認するに至っていない。予備的実験としてジクロロメタンから得られた III 型と IV 型結晶の混合粉末の加圧下における X 線回折の観測も行ったが、新たなピークの観測はされなかった。重合が起こった場合の構造変化が大きく、規則的な反応が進行しなかったと考えられる。

後述のジアルコキシエステル型 12 員環ポリイン **9h** は複数の溶媒中でゲルを形成し、NMR スペクトル測定中においても黒色のゲルに変化した。しかし、黒色ゲルの IR、ラマンおよび XRD 測定からは規則的重合が起こっている証拠は得られなかった。これは **9h** が形成するゲルでは、**9h** が規則的重合に適した配置をとっていないためにランダムな重合が起こったためであると思われる。

## 2-2. 固液界面における自己集合単分子膜形成

アミド基を有する 2 本のアルキル鎖をもつ 12 員環ポリイン **9b** が、グラファイトと有機溶媒の固液界面において face-on 型分子配列のみを形成することを 24 年度の研究において明らかにしていた。25 年度は、まずアミド基に加えてメトキシメトキシ基をもつ **9c** ならびにアルキル鎖中に尿素基をもつ **9d** を用いて分子間水素結合をより強固にすることで edge-on 型分子配列を形成し STM を用いて調査する計画であった (図 8)。しかし、**9c** は約 10 段階の反応を経て合成できたものの、**9d** は溶解度が著しく低いため合成を断念した。**9c** は 1-フェニルオクタン/グラファイト界面において edge-on 型分子配列を形成することがわかった (図 9)。図 9 に左から順に STM 像、高さプロファイル、分子配列モデルを示す。分子配列は face-on 型配列に比べて明るく観測された。ユニットセルならびに高さ情報に基づき、これが edge-on 型配列であると結論した。そこで、種々の条件で光照射ならびに STM 探針からのパルス照射を行い、トポケミカル重合反応が起こるかどうかを調べた。しかし、外部刺激を与えても反応が誘起されないか分子配列が破壊されることが多く、規則的な重合反応性生物を明確に観測することはできなかった。アルキル基による分子配列の束縛が強いため、規則的重合が起こった場合の構造変化を緩和できないためだと考えられる。



**9b:**  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OCH}_2\text{CONHC}_{12}\text{H}_{25}$

**9c:**  $R^1 = \text{OCH}_2\text{OCH}_3, R^2 = \text{OCH}_2\text{CONHC}_{12}\text{H}_{25}$

**9d:**  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHC}_{10}\text{H}_{33}$

**9e:**  $R^1 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}, R^2 = \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$

**9f:**  $R^1 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}, R^2 = \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$



**9g:**  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CO}_2\text{H}, R^3 = R^4 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$

**9h:**  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3, R^3 = R^4 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$

**9i:**  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CO}_2\text{H}, R^3 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}, R^4 = \text{H}$

**9j:**  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CO}_2\text{H}, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$

図 8

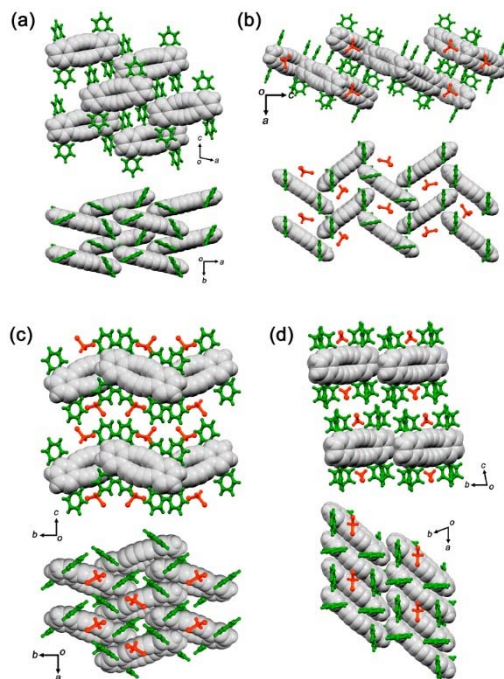


図 7

次に、カルボキシ基間の水素結合を分子間配列の駆動力のひとつとして用いることを考え、次節で述べる気液界面での LB 膜形成を主な目的として合成した両親媒性化合物 **9i**, **9j** について、固液界面における分子集合体の STM 観測を行った。その結果、予備的知見ではあるが、**9i** の場合にはやや変形ではあるものの、これらがともに edge-on 型配列を形成することが明らかとなった。現在、その分子配列からのトポケミカル重合の可能性について検討している。

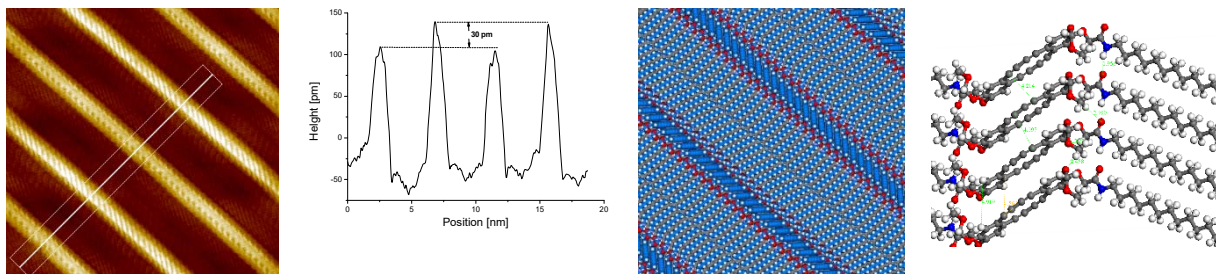


図 9

### 2-3. 気液界面における自己集合単分子膜形成

気液界面で Langmuir 膜を形成することが期待される両親媒性 12 員環ポリインとして、アルキル鎖とトリエチレングリコール鎖を異なる位置に導入した **9e**, **9f**、アルキル鎖とカルボキシ基をもつ **9g**, **9i**, **9j** をいずれも約 10 段階の反応を経て合成した (図 8)。これらの化合物が空気と水の界面で形成する膜の表面圧-分子面積等温曲線および Brewster 角顕微鏡観察に基づき、膜の均一性を評価した。一例として **9e** の表面圧-分子面積等温曲線と Brewster 角顕微鏡写真を図 10 に示す。いずれの化合物も Langmuir 膜の形成を示唆する等温曲線を示し、膜の均一性も良好であったが、膜を石英板上に転写して光照射を行ったところ、**9i** の場合を除いて吸光度の減少が見られるだけであった。**9i** の場合には、680 nm 付近に新たな吸収が現れたが、IR およびラマンスペクトルでは新たな吸収は見られなかったため、分子構造に大きな変化が生じたという確かな証拠を得るには至っていない。さらに、膜の転写法などについて検討する予定である。

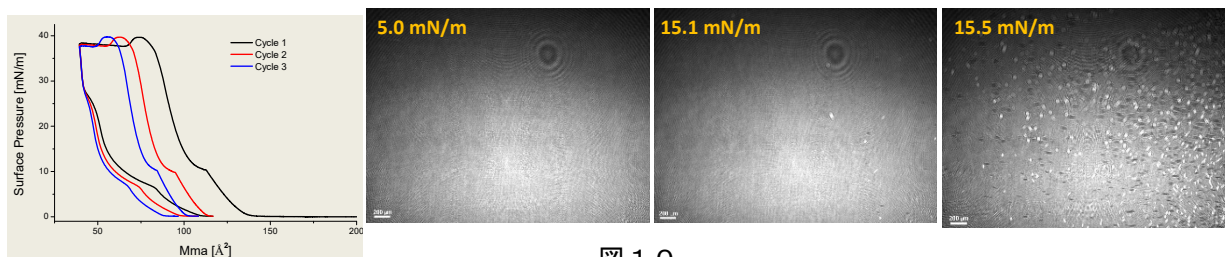


図 10

なお、26 年 3 月に、戸部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関する情報と意見を交換した。互いの研究の進捗を確認するとともに、有益な情報交換を行うことができた。特に、UCLA 側で行っているジアセチレン架橋芳香族化合物の合成に関して、当グループで行っている 12 員環ポリインの自己集合を利用するポリアセン合成の研究に関する情報を提供し、有益な助言を与えることができた。さらに最終年度に向けて、双方で取り組む内容についても確認した。



9. 研究発表（平成 25 年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計 (1) 件    うち査読付論文 計 (1) 件

著者名	論文標題			
Hisaki, I.; Miyata, M. et al.	Effect of <i>ortho</i> -Phenyl Substitution on Molecular Arrangements of Octadecahydrodibenzo[12]annulene			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Bull. Chem. Soc. Jpn.	有り	87	2014	323-333
相手国研究代表者との共著の有無*				
無し				

〔学会発表〕 計 (7) 件    うち招待講演 計 (2) 件

発表者名	発表標題		
Kazukuni Tahara	Two-Dimensional Self-Assemblies of Octadecahydro[12]annulenes at the Liquid/solid Interfaces		
学会等名	発表年月日	発表場所	
15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds	2013年7月30日	Taipei, Taiwan	

発表者名	発表標題		
郭 兆琦	オクタデヒドロジベンゾ[12]アヌレン誘導体のエッジオン型二次元自己集合		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第24回基礎有機化学討論会	2013年9月6日	学習院大学、東京	

発表者名	発表標題		
久木 一朗	Solid-State Supramolecular Assemblies Based on Dehydrobenzoannulene		
学会等名	発表年月日	発表場所	
China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures	2013年10月27日	Soochow Univ. China	

発表者名	発表標題		
久木 一朗	Construction of Dehydrobenzoannulene-Based Functional Crystalline Materials		
学会等名	発表年月日	発表場所	
International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS) XXI	2013年8月6日	Oxford University, UK	

発表者名	発表標題		
久木 一朗	ひずみ環状ブタジインの積層構造制御		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第62回高分子学会年次大会	2013年5月29日	京都国際会議場、京都	

発表者名	発表標題		
小坂 圭亮	オルト位をアリール置換したオクタデヒドロジベンゾ[12]アヌレン誘導体の超分子集合とその物性		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第94日本化学会春季年会	2014年3月27日	名古屋大学、名古屋	

発表者名	発表標題		
久木 一朗	Crystalline Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第94日本化学会春季年会 (アジア国際シンポジウム)	2014年3月29日	名古屋大学、名古屋	

〔図 書〕 計 (0) 件

著 者 名	出 版 社		
書 名		発 行 年	総ページ数
		⋮ ⋮ ⋮	
相手国研究代表者との共著の有無*			

\*相手国研究代表者との共著がある場合は○、相手国研究代表者との共著であり論文内に事業名を明記している場合は◎と記入した上で、明記されている箇所（頁、巻頭、巻末等）を記入。