



東北大学

世界初：ジグザグ型カーボンナノチューブの化学合成

織り込み構造による有限長カーボンナノチューブ紐状組織化法発見

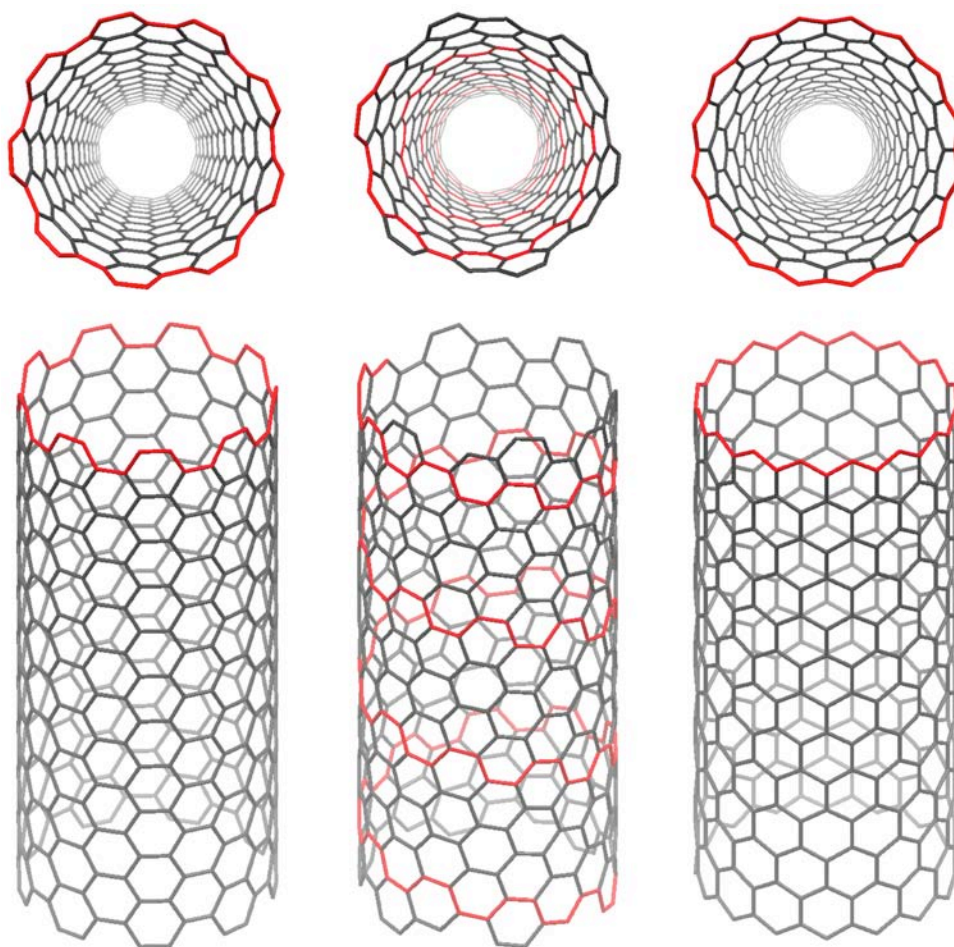


図1. カーボンナノチューブ分類図。左からアームチェア型、らせん型、ジグザグ型。

赤で示した部分が名前の由来となる構造。

アームチェア型、らせん型、ジグザグ型を、カイラル指数で表記するとそれぞれ (n,n) 、 (n,m) 、 $(n,0)$ となる。

今回の研究では、2011年10月の「アームチェア型」「らせん型」の化学合成に続いて、

世界で初めてジグザグ型カーボンナノチューブの化学合成を実現した。



1 発表タイトル **世界初：ジグザグ型カーボンナノチューブの化学合成**

織り込み構造による有限長カーボンナノチューブの紐状組織化法発見

2 発表者 国立大学法人 東北大学

大学院理学研究科 化学専攻 磯部 寛之

3 発表概要

ジグザグ型カーボンナノチューブの、ボトムアップ化学合成に世界で初めて成功しました。2011年10月に発表した「らせん型」「アームチェア型」の有限長カーボンナノチューブに続き、最後に残っていた「ジグザグ型」有限長カーボンナノチューブのボトムアップ化学合成に成功したものです。クリセンと呼ばれる芳香族分子4つをカップリング反応により環状につなげる独自の化学合成法により、これまでに「らせん型」「アームチェア型」を混合物として合成していましたが、今回の合成ではクリセン分子をつなげる位置を変えることで「ジグザグ型」単一種の選択的な化学合成を実現しました。「ジグザグ型」有限長カーボンナノチューブは反応性が高いために、その合成は困難であるという理論的予測がなされていましたが、今回の成果はこの予測を覆すものとなります。さらに、X線を用いた分子構造解析により、これまでに想定されていなかったナノチューブの織り込み構造を発見し、カーボンナノチューブを紐状に並べる新しい方法を見いだしました。

4 発表内容

国立大学法人東北大学大学院理学研究科の磯部寛之教授の研究グループは、ジグザグ型カーボンナノチューブのボトムアップ化学合成に世界で初めて成功しました。有機合成化学を駆使したカーボンナノチューブ製造法の発展に、大きく寄与するものと期待されるのみならず、想定外な紐状組織化法の発見によりナノマテリアルの構築法に新たな展開をもたらすことが期待できる成果です。

次世代の新材料として期待の高まるカーボンナノチューブ。一方で、現在入手可能なカーボンナノチューブは、実はさまざまな構造体が混ざった状態で作られ、提供されています。カーボンナノチューブの構造は、「アームチェア型」「らせん型」「ジグザグ型」の3種に大別され、それぞれの型のなかに、さらに細かな分類があり、さまざまな太さのものがあるという複雑な構造をもっています。現在入手可能なカーボンナノチューブはさまざまな太さに加え、長さまでも多様なため、極めて多種多様な種類のナノチューブが混ざっています。精密な特性解明や機能開発のためには、当然、明確な構造をもった単一種のカーボンナノチューブが求められており、ごく最近になり、有限の長さのカーボンナノチューブを、一種類の物質としてボトムアップ化学合成・分離しようとする試みが、世界中で始まっています。

磯部寛之教授らは、クリセンと呼ばれる芳香族分子を4つ環状につなげる独自の化学合成法を開発し、昨年10月、「らせん型」と「アームチェア型」の二種の有限長カーボンナノチューブの合成を報告しました。これらの例は、カーボンナノチューブの帯状の構造を再現した、世界で初めての有限長ナノチューブでした。今回の研究で、磯部教授らの研究グループは、クリセン分子をつなげる場所を変えることで、最後に残っていた「ジグザグ型カーボンナノチューブ」を単一種として化学合成することに成功しました。ジグザグ型有限長カーボンナノチューブとしては、これまではシクラセンという分子が想定されてきており、50年以上も前から合成が試みられてきていました。

このシクラセン分子は多くの研究者の挑戦にも関わらず未だ実現しない夢の分子となっています。さらに最近、米国の研究者らにより「シクラセンは化学的に不安定であり合成が非常に困難である」と理論的な予測がなされるまでになっていました。磯部教授らの結果は、有限長ジグザグ型カーボンナノチューブをつくる際に不安定なシクラセンにこだわる必要はなく、クリセン分子をつなげることで安定な分子として存在・合成が可能となることを示したものです。

磯部教授らの研究グループではさらに、ジグザグ型有限長カーボンナノチューブの分子構造解析に成功しました。磯部教授らの有限長カーボンナノチューブの縁（開口端）には脂肪鎖と呼ばれる細い分子鎖が導入されています。今回の構造解析では、この分子鎖が別のナノチューブ分子の内部空間に取り込まれることでナノチューブ分子が互いに織り込まれ、紐状の組織化構造をつくりあげることが発見されました。カーボンナノチューブを組織化することはさまざまに試みられておりますが、これまでに想定されていなかった「織り込み紐状形式」での組織化が可能であることを示す結果です。

近い将来、有機合成化学を活用したカーボンナノチューブ化学合成法が進展することで、単一の構造をもつカーボンナノチューブの化学合成が実現されることが期待されています。磯部教授らの成果は、ボトムアップ化学合成によりカーボンナノチューブを自在につくり分けることが可能となることを示したものです。さらに、新たに発見された織り込み紐状組織化構造により、今後の機能性ナノチューブ材料の設計に新しい戦略が導入されることが期待されます。

この研究は、磯部寛之教授、一杉俊平助教、山崎孝史氏（博士前期課程学生）が、文部科学省「科学研究費補助金」などを使って行ったものであり、米国化学会誌で公開されます。

研究者の氏名・所属：

磯部 寛之（いそべ ひろゆき）： 東北大学大学院理学研究科化学専攻 教授

一杉 俊平（ひとすぎ しゅんぺい）： 東北大学大学院理学研究科化学専攻 助教

山崎 孝史（やまさき たかし）： 東北大学理学部理学研究科化学専攻 博士前期課程学生

5 発表雑誌

米国化学会誌 (Journal of The American Chemical Society)

2012年7月16日 公開 (Just Accepted 論文として)

<http://dx.doi.org/10.1021/ja305723j>

論文名: Bottom-up synthesis and thread-in-bead structures of finite $(n,0)$ -zigzag single-wall carbon nanotubes

$(n,0)$ -ジグザグ型単層カーボンナノチューブのボトムアップ化学合成とその織り込み構造

6 問い合わせ先

国立大学法人 東北大学大学院理学研究科 化学専攻 教授 磯部 寛之

Tel: 022-795-6585 Fax: 022-795-6589 Email: isobe@m.tohoku.ac.jp

国立大学法人 東北大学大学院理学研究科 化学専攻 助教 一杉 俊平

Tel: 022-795-6588 Fax: 022-795-6586 Email: hitosugi@m.tohoku.ac.jp

研究室ホームページ: <http://www.orgchem2.chem.tohoku.ac.jp/>

7 用語解説

カーボンナノチューブ

飯島澄男教授(東北大学大学院理学研究科出身、現名城大学)が1991年に発見した、ダイヤモンド、非晶質、黒鉛、フラーレンに次ぐ5番目の炭素材料。グラフェンシートが直径数ナノ(10億分の1)メートルに丸まった極細チューブ状構造を有している。カーボンナノチューブはその丸まり方、太さ、端の状態などによって、電気的、機械的、化学的特性などに多様性を示し、次世代産業に不可欠なナノテクノロジー材料として、現在、世界中で最も注目されている材料である。なお、「らせん型」は、カーボンナノチューブの最初の報告(1991年)において発表された、最初のカーボンナノチューブの型であるが、これまで20年間、ボトムアップ化学合成は実現されていなかった。カイラルインデックスというナノチューブの分類では「ジグザグ型」は $(n,0)$ 、「らせん型」は (n,m) 、「アームチェア型」は (n,n) となる。 $(n \neq m)$

参考情報 [<http://ja.wikipedia.org/wiki/カーボンナノチューブ>]

ボトムアップ化学合成

小さな構造体から、大きな構造体をつくりあげる方法がボトムアップ法と呼ばれる。とくにナノスケールの構造体の構築法に用いられることが多く、なかでも化学的手法を用いた化学合成法に、大きな期待が寄せられている。本研究では、「カップリング反応」という有機合成手法を活用することでボトムアップ化学合成が実現された。

参考情報 [<http://ja.wikipedia.org/wiki/ナノテクノロジー>]

クリセン

ベンゼン環構造をもつ自然界にも存在する芳香族分子の一種。4つのベンゼン環がジグザグ型に連なった構造をもっている。鉱物中などにも見いだされるが、その化学合成に有効な手法は限られていた。

参考情報 [<http://ja.wikipedia.org/wiki/クリセン>]

発表者らの昨年の研究成果は以下の資料に詳しい

2011年10月12日プレスリリース <http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2011/10/press20111006-02.html>

2012年5月 東京化学同人社発行 「現代化学」 5月号 紹介記事

8 添付図版

* 電子ファイルのご要望は報道機関名とともに isobe@m.tohoku.ac.jp までご連絡ください

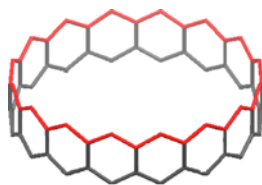


図2. 「夢の分子」シクラセン。50年に亘り合成化学者の挑戦を拒んできている。近年では、とくにカーボンナノチューブの部分構造として再注目されているが、理論研究からその化学合成は大変困難であると予測されている。

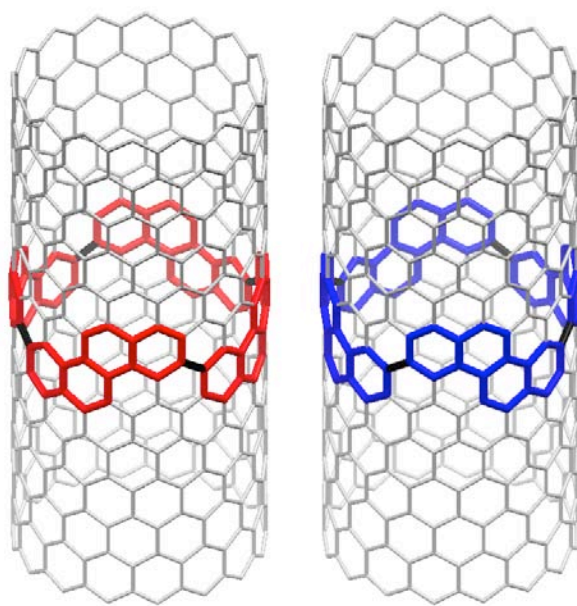


図3. ボトムアップ化学合成されたジグザグ型有限長カーボンナノチューブ（着色部分）と、その延長構造をもつカーボンナノチューブ（灰色部分）。赤と青は互いに鏡像体の関係にある。両者ともカイラル指数は(16,0)となる。

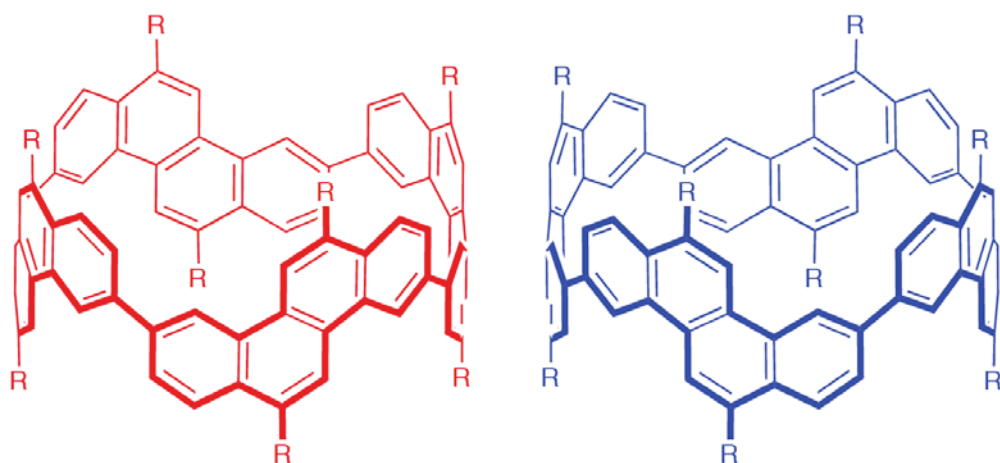


図4. 図3の構造の化学構造式

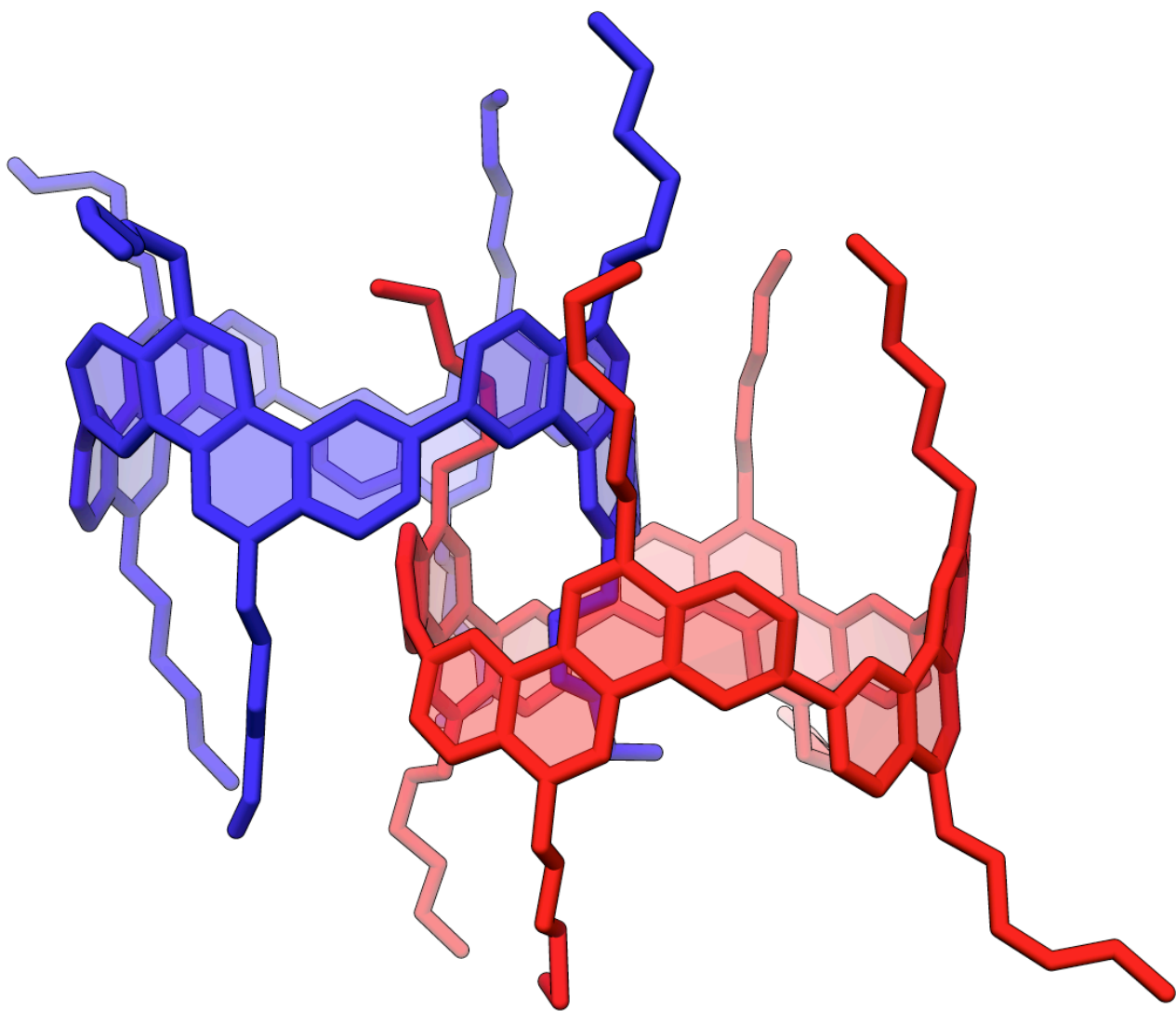


図5. ボトムアップ化学合成されたジグザグ型有限長カーボンナノチューブの結晶構造解析からの分子構造。二つの鏡像体が脂肪鎖を介して絡まり合う構造が発見された。

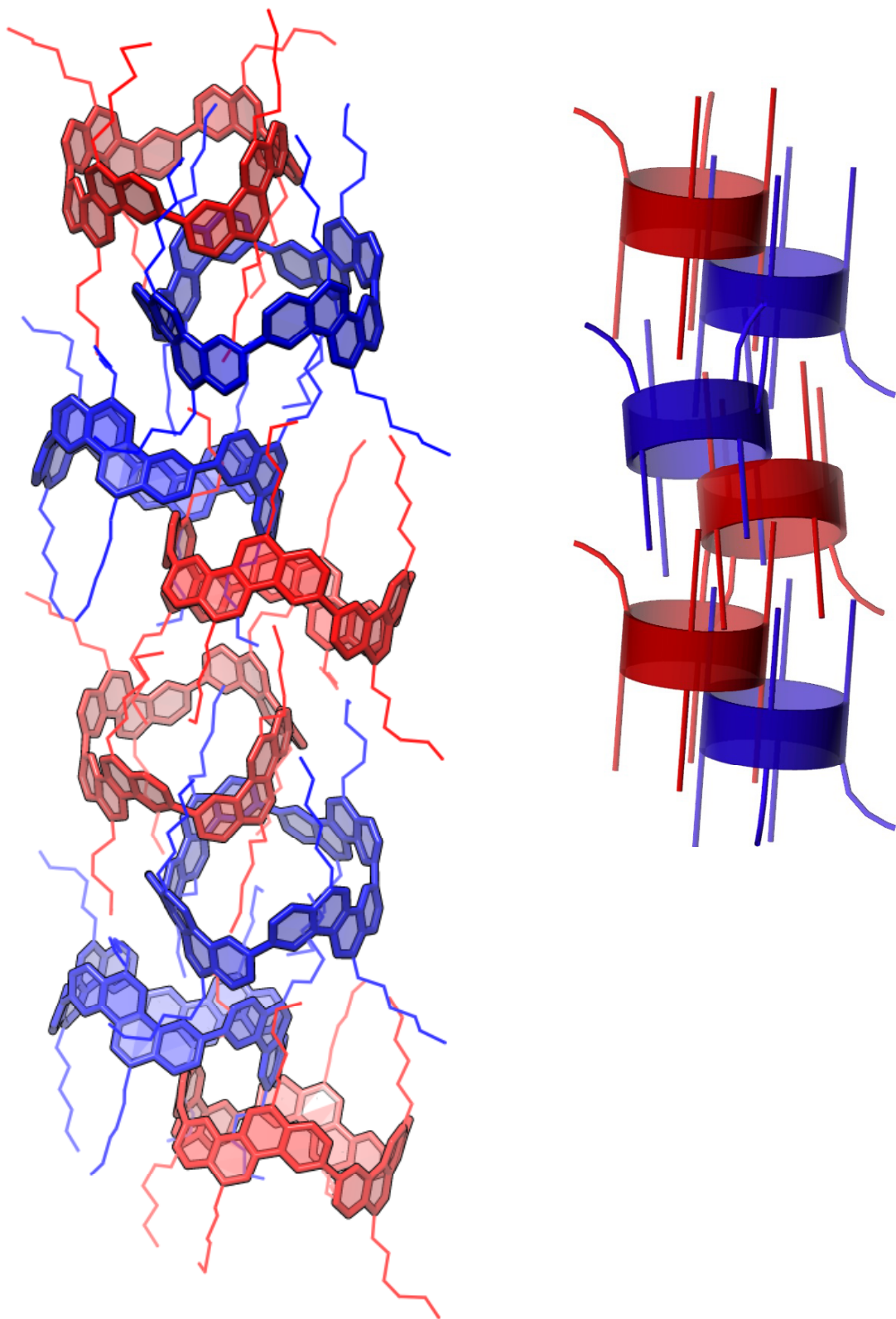


図6．ボトムアップ化学合成されたジグザグ型有限長カーボンナノチューブの紐状組織化構造。結晶構造解析からナノチューブが絡まり合うことで紐状に連なる構造が発見された。右は紐状組織化構造の模式図。

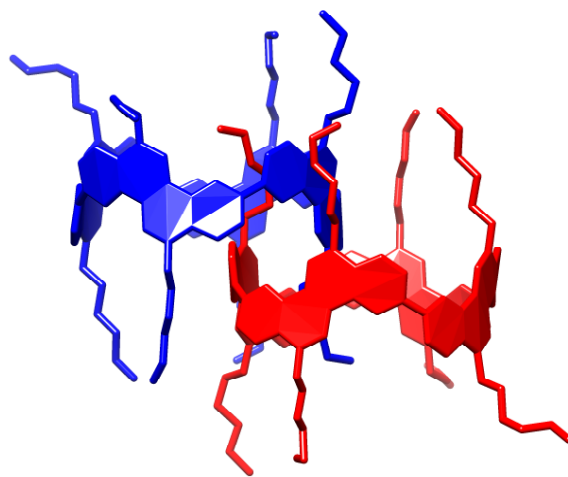
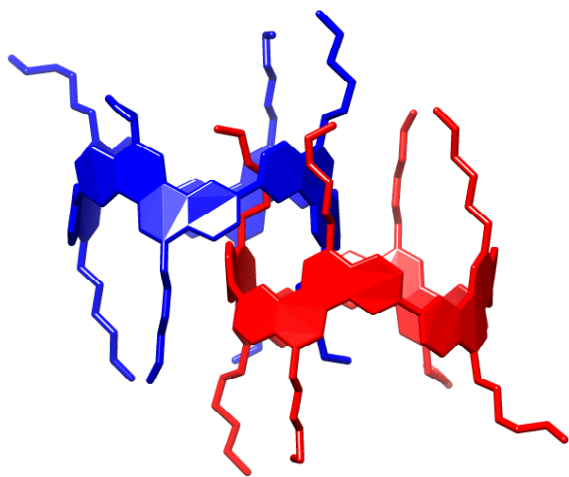


図7. ステレオ図-1

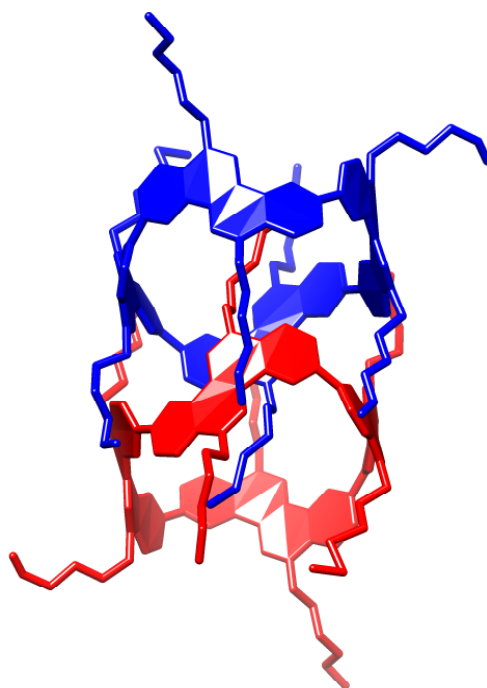
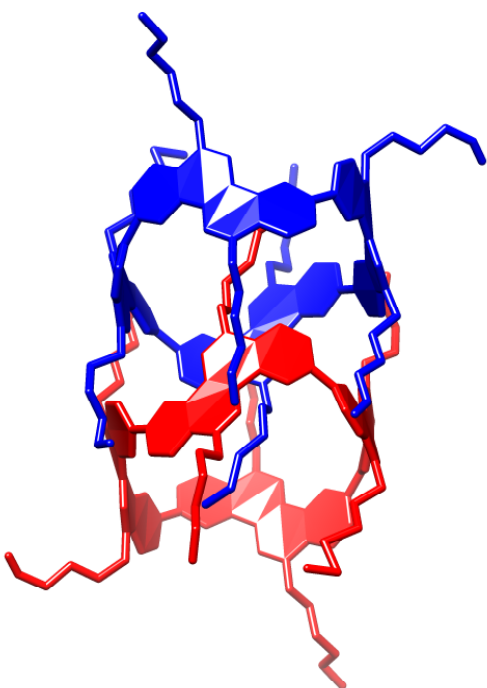


図8. ステレオ図-2