

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Templated Synthesis of One-dimensional Diamond Nanostructures inside Carbon Nanotubes from Diamondoid Molecules**

(ダイヤモンドイド分子を前駆体としたカーボンナノチューブ
鑄造法によるダイヤモンドの1次元ナノ構造の創製)

氏 名 中西 勇介

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はカーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) の内部空間を鑄型にした新奇1次元ナノダイヤモンドの合成・構造評価と, CNT 内部にフラーレンを内包させた複合物質 (フラーレン・ピーポッド) の構造・物性評価を分子モデリングにより行ったものである。第一章では CNT に関する研究の背景が, その内部空間を利用した研究に主眼を置いて論じられている。第二章では CNT のモデル分子であるシクロパラフェニレン (Cycloparaphenylene, CPP) の合成と CPP と金属内包フラーレンのホスト-ゲスト化学について記述されている。第三章では CNT を鑄型にした直径数ナノメートルの直鎖状ナノダイヤモンドの創製と透過型電子顕微鏡法 (Transmission electron microscopy, TEM) などによる構造評価, さらにその生成機構の考察について記述されている。続く第四章ではダイヤモンドの部分骨格に相当する分子 (ダイヤモンドイド) の誘導体を用いたダイヤモンドイド・ピーポッドの高収率合成と, それを出発原料にした新奇ナノダイヤモンドの探索研究について述べられている。

CNT は, その内部にさまざまな原子や分子を内包することができる。これらの CNT 複合物質 (ピーポッド) は内包物の影響により, 本来の CNT と異なる電子物性を示す。さらに内包された原子や分子は CNT を鑄型にすることで特異な化学反応を起こし, 通常では見られない1次元ナノ物質を形成する。これまでさまざまなピーポッドの研究が行われ, ユニークなデバイス特性や磁気物性が明らかにされているが, それらの起源についての実験的研究はほとんどされていない。また, CNT を鑄型にした新奇1次元ナノ物質の合成研究も十分に進んでいるとは言い難い。申請者はこの現状を鑑みて, 以下で述べる研究に取り組んだ。

申請者はまず, 11 個のベンゼン環がパラ位を通して環状に連結した[11]CPP を合成し, 代表的な金属内包フラーレンである $M_x@C_{82}$ ($x = 1, 2$) を中心にしたホスト-ゲスト化学の研究を行った。[11]CPP はアームチェア型[11, 11]CNT の最小部分骨格に相当する構造を

もつ分子である。種々の分光分析の結果から、その結合定数は内包金属の種類や個数（表面電荷）に関わらず、フラーレンのサイズのみ依存することが明らかになった。特に、[11]CPP と合致したサイズを有する $M_x@C_{82}$ は、他のホスト分子との会合では見られないきわめて高い相互作用が確認された。このようなサイズ依存性は実際のフラーレン・ピーポッドでも確認されており、本研究は CPP の錯体がピーポッドのモデルとして機能することを実証している。さらにこの強力な相互作用を利用し、合成した金属内包フラーレンの混合試料（金属を内包していない空フラーレンや、さまざまな大きさの金属内包フラーレンを含む）からガドリニウムを内包した金属内包フラーレン $Gd@C_{82}$ を抽出することにも成功した（第2章）。

その一方で、CNT の内部空間を鋳型に利用した新たな一次元ナノダイヤモンドの合成研究を行っている。第3章の研究ではダイヤモンドの一種であるコングレサンの臭化物を昇華することで、コングレサンが直鎖状に連結したダイヤモンド・ナノワイヤーを合成している。TEM による観察では二層 CNT に等間隔で並んだ点の列が確認され、その中心間距離 (0.64 nm) は前駆体が一系列に並んだ場合 (>1 nm) よりもずっと小さい。この間隔は密度汎関数法で予想される値とよく一致する。また、赤外分光法や TEM を用いた組成分析では生成物の構造がコングレサンの分子骨格に由来することが明らかになった。さらに複数の比較実験を通して、本反応が CNT 表面に付着した鉄ナノ粒子 (CNT 合成時の触媒の残渣) に起因することも突き止めた。昇華した前駆体が鉄ナノ粒子と接触した際に臭素を脱離し、ラジカルが発生する。このラジカル中間体が CNT 内部で重合し、ナノワイヤーを形成したと考えられる (第3章)。

第4章ではダイヤモンドを CNT に内包したダイヤモンド・ピーポッドの高収率合成について記述されている。表面を水素で終端されたダイヤモンドは CNT の内壁との相互作用が弱く、元来、フラーレンなどの芳香族分子と比較するとピーポッドの収率は低い。ピーポッドの収率を向上させることは、続く融合反応で得られる1次元ナノダイヤモンドの高収率合成につながる。実験ではコングレサンに2つのヒドロキシ基を導入した誘導体を前駆体に用いた。これにより、未修飾のコングレサンでは収率の低い内包条件でも、高収率でピーポッドが合成されることが示された。赤外分光法による解析では、CNT の内部でコングレサンの誘導体間に水素結合が形成していることが明らかになった。本研究を通して、内包された分子間の相互作用がピーポッドの収率に影響することが初めて示唆された。さらに続く高圧高温 (High-pressure high-temperature, HPHT) 実験では、ダイヤモンドの有無により、生成物が異なることも明らかになった。単体の CNT の場合と比較して、ダイヤモンド・ピーポッドはグラファイトに変化しにくい。また HPHT 環境にさらしたダイヤモンド・ピーポッドの一部は、未知のダイヤモンド構造に変化する可能性も示唆された。この知見は本研究で初めて見出されたものであり、今後、ダイヤモンド科学の新たな研究領域を切り拓く可能性を秘めている。