

C₆₀の正体は？

大澤 映二

Eiji OSAWA

What is C₆₀?

1 はじめに

本誌に解説を書かせて頂くのは始めてである。筆者は有機化学畑の出身で、有機物の主成分元素が炭素であるという因縁からC₆₀のような炭素クラスターに関係するようになったが、鉄とはあまりかかわり合いがなかった。しかし、一般工業材料の典型である鉄を扱う研究者がハイテク材料の代表選手の一つである炭素に興味をお持ちになるのは当然であろう。大学の冶金関係学科には化学者が多いことから判るように、化学と冶金は物質を原子、分子のレベルで扱うという点で共通しているので、化学の言葉で解説しても理解して頂けると考えた。

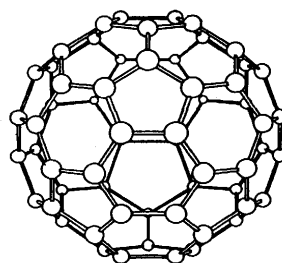
この解説を書くために文献を整理していたら、鉄または鉄を含む試薬がC₆₀と様々な局面で関連している事が分かった。これも有機化学と鉄鋼研究を結び付ける手がかりになるであろう。

2 C₆₀とは何か？

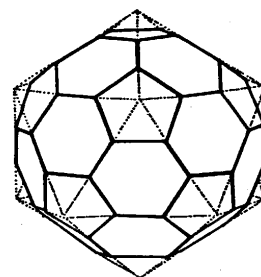
2・1 C₆₀は分子である

C₆₀(1)とは炭素原子60個から成る分子である。C₆₀は炭素クラスターと言われることもあり、クラスターは複数の原子や分子が弱い力で凝集した状態を指すことが多いので、誤解される場合があるかも知れない。しかし、C₆₀は炭素原子が強固に結合して、明確な構造をもつので、化学的にはれっきとした分子である。

その着想(1970年)、発見(1985年)、単離(1990年)にまつわる一連の経緯はさながらドラマを見るような興味深いエピソードに彩られているが、これについては既に幾度



1



2

も語られている^{1)~4)}ので、ここでは繰り返さないことにしよう。

ただし、1は分子として非常に特殊な形をしているので、構造について簡単に触れておきたい。sp²混成炭素原子60個が半径7オングストロームの球面上にほぼ均等に分布した形をとっている。分布のパターンはサッカーボールの表面模様と同じで五角形と六角形だけから成り立っている。この形は幾何学では切頭二十面体として古くから良く知られていて、プラトンの正二十面体(2の点線部分)の12個の頂点をすべて切り落とす事によって得られる(2の実線部分、これは1に対応している)⁵⁾。五角形は互いに隣合わないよう配置していて、これが化学的には1に安定な電子構造を与える要因の一つとなっている。頂点、つまり炭素原子はすべて等価である。稜、すなわち結合は二種類あり(1.39オングストロームと1.45オングストローム)、それぞれ有機化合物におけるCC二重および一重結合に近い。

C₆₀は五、六員環から成っていると言う意味で縮合多環芳香族有機化合物(例えば3)と良く似ているが、分子の構造が後者は平面であるのに対し、1は球形である点が違う。

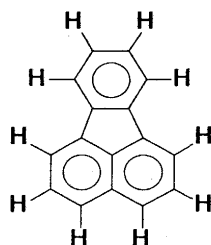
豊橋技術科学大学教授

平成4年6月24日受付 平成4年9月4日受理 (Received on June 24, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992) (依頼解説)

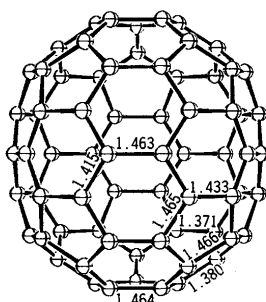
* (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

Key words: fullerene; C₆₀; carbon allotrope; bucky tube; superconductivity; reaction with iron.

実はこのように大きな中空球形高対称 (I_h 点群) 分子はこれまで化学においては全く知られていなかった。有名な原子物理学者Edward Tellerをして、“Who would have dreamt of a sphere of 60 carbons?” と言わしめた所以である⁶⁾。



3



4

分子1はほぼ完全な球形なので、C₆₀の結晶中でも分子間の接触は小さく、束縛力も弱い。実際には結晶中の個々のC₆₀分子は毎秒10億回以上という恐ろしい速さで自転している⁷⁾。

2・2 C₆₀は炭素の同素体である

1が縮合多環芳香族有機化合物と違う点もう一つある。それは後者では3に示すように周辺が常に水素で覆われているのに対し、1は周辺部がなく、従って水素がついていないことである。つまり、1は炭素の単体である。これまで知られていた3種類の炭素単体 (ダイヤモンド、グラファイト、ポリアセチレン) に次いで4番目の炭素の同素体が出現したことになる。興味深い事に、C₆₀が発見されるとこれがきっかけとなって炭素の五・六角形の環を単位とする空洞状閉殻構造単体が次々に見出された事である。現在までに以下のような変態が知られていて、フラーレン (Fullerene) と総称されている⁸⁾。

(1) ラグビーボール型フラーレン

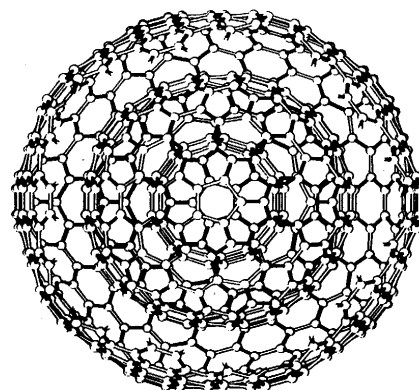
C₆₀製造の際に必ず15~20%のC₇₀(4)が混入してきて、これがラグビーボールのような楕円球型であることが実験的に確かめられている。面白い事にこのほかにもC₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₆といったの「同族体」が少量ずつではあるが副成し、いずれもC₆₀と同程度あるいはそれ以上に安定である。構造も多種多様であるが、いずれもラグビーボール型である。

(2) 大型および巨大フラーレン

C₆₀製造の際に、炭素数100以上の大きなクラスターも多数生成することが質量分析などから分かっている、やはりフラーレン骨格をもっと予想されている。C₆₀の数倍の長さの横長フラーレンが電子顕微鏡で観測されているし、STMでは球形の大きなフラーレンらしいものも見つかった⁹⁾。炭素数数百以上の巨大フラーレンは内部空間が大き過ぎて力学的にも不安定と考えられ、中に順次小さなフラーレン

がいくつも同心円状に重なって詰まっている可能性も指摘されている(5)¹⁰⁾。このような入れ子状炭素をハイパーフラーレンと呼ぶ¹¹⁾。

(3) バッキーチューブ



5

最近日本国内2箇所から相次いで発表され、フラーレン構造を持つのではないかと予想され、注目されている。一つはベンゼンから鉄などの超微粒金属触媒存在下炭素繊維を気相で製造する際、繊維成長の初期に直径数十オングストローム、長さミクロンオーダーの多層中空微小ファイバーが生成する¹²⁾。もう一つは次節で述べる炭素電極間のアーク放電法によるC₆₀製造の際に、陰極上に、同じような大きさのチューブが副成する¹³⁾。

3 C₆₀をどのようにして作るか?

1990年にKrätchmerとHuffman¹⁴⁾が炭素を不活性気体中抵抗加熱法 (Fig. 1) によって気化させて得た煤の中にC₆₀が含まれていると報じたときは、文字どおり世界中が驚倒した。この論文が与えたインパクトは深甚で、長い間幻であったC₆₀がグラム単位で誰にでも作れる事が解って、フラーレン研究が爆発的に盛り上がりフィーバーと言われるきっかけとなった。爾来今日に至る迄一日二報弱のペースでフラーレンの研究論文が発表されている。

現在でも基本的にはKrätchmerの方法でC₆₀が製造されている。不活性気体として低圧 (1/10気圧程度) のヘリウム、アルゴンなどが用いられ、炭素の気化法としては抵抗加熱以外に接触アーク放電、プラズマ放電およびレーザー照射の3方法が知られている。生成した煤を有機溶媒で抽出すると、上に述べたようにC₆₀を主成分とするフラーレン混合物が得られる。フラーレン混合物の収率は、煤の重量基準で抵抗加熱法の場合1%¹⁴⁾、8%¹⁵⁾、14%¹⁶⁾、アーク放電法で10%¹⁷⁾、5~10%¹⁸⁾、3~4%¹⁹⁾などと報告されており、大体10%程度とみられる。これに比べて、プラズマ放電法 (21~44%)²⁰⁾と改良レーザー照射法 (20%以上)²¹⁾の収率は高

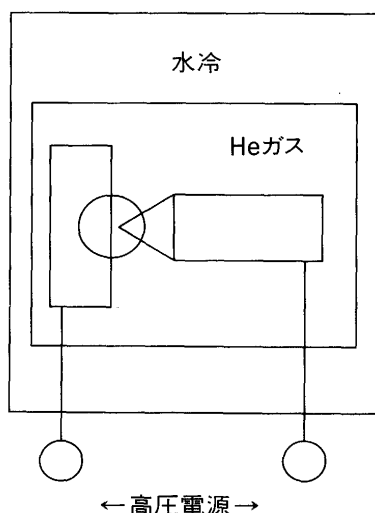


図1 C_{60} を主成分とするフラーレンを約10%含む煤の製造装置概念図

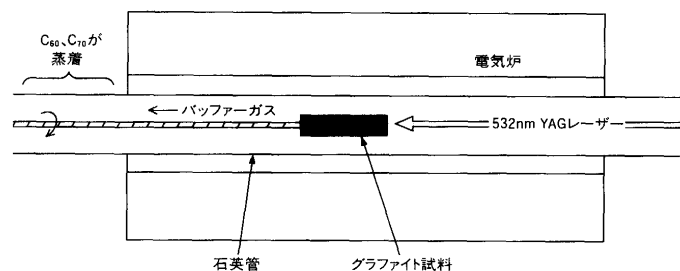


図2 Smalleyが考案した炭素のレーザー気化装置の概念図。無定形炭素を成形して作った棒状試料の先端にYAGレーザーを集光する。生成した煤をキャリアガスによって図の左側に運ぶ。フラーレンを含む成分が炉の外側で冷却されて凝縮する。

い。後者では細いグラファイト棒の断面にたいして長軸と平行な方向からYAGレーザーを集光する (Fig. 2)。

これらの方法では C_{60} の収率は低く、原則的に回分方式であるが、原料が安く操作が簡単なので、エネルギー収支さえ良くなればかなりの程度までスケールアップが可能であろう。ただし、Krätchmer法はアメリカで特許になっているそうである。

酸素の存在下、あるいは空気中で炭素質の煤を作っても C_{60} が含まれるだろうか? 「普通の煤」の中からは C_{60} が検出されないという報告が出た事があったが²²⁾、まもなく酸化炭素の中に C_{60} 、 C_{70} が出来ている事が判り²³⁾、とうとうベンゼンに酸素を混ぜて燃やして作った煤の中にも僅かながら C_{60} が含まれている事が見いだされた²⁴⁾。この方式であれば連続生産が可能であろう。興味深いことに、自動車の排気ガスの中にも C_{60} が微量存在することが報じられた²⁵⁾。とすると、以前から気になっていたが、湾岸戦争でクウェート油田が燃えたときに発生した大量の煤の中にも C_{60} が含まれている可能性がある。この煤が地球上に広く拡散すると C_{60} はどのような影響を与えるだろうか?

4 C_{60} の性質

C_{60} は熱力学的には安定で、室温空气中で長期間保存することができる。その原因は次のようである。球形ではあるが、半径7オングストロームと有機分子としてはかなり大きいので、骨格構造にはさしたる歪はかかっていない。また、一種の縮合多環芳香族であることから予想されるように、 π 電子構造も閉殻型 (closed shell) で安定である。 π 電子一個あたりの共鳴安定化エネルギー (REPE) は 0.0274β

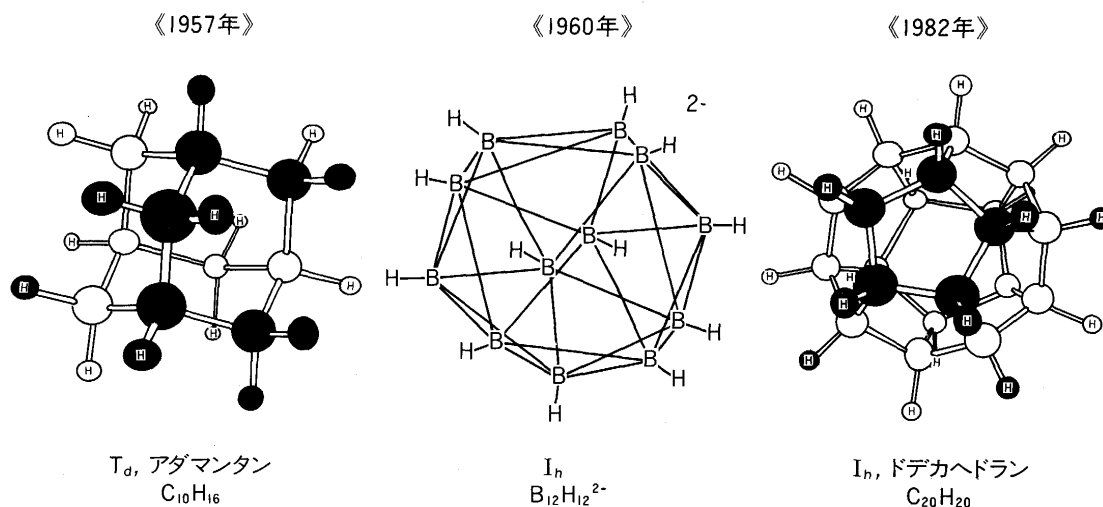


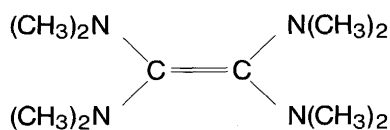
図3 化学の世界では良く知られているカゴ型化合物の例。これらの構造は内側に空洞を持つという点において C_{60} と似ているが、水素原子が分子表面をおおっているために試薬の接近が妨げられて化学的に不活性である。この点が反応性に富む C_{60} と対照的である。

と推定されており²⁶⁾、これは典型的な芳香族であるベンゼン REPE値0.0454 β の六割に達する。

都合の良い事には、C₆₀は限定されてはいるがある種の化学反応を受ける。この際に次の二つの特徴がある。まず、反応に与る π 電子(またはその軌道)がむき出しである。そのために試薬の作用を受け易い。このことは、有名なアダマンタンやドデカヘドラン (Fig. 3) などが、1と一見似た形をしているにも拘らず、周りを完全に水素原子で覆われているために反応性に極めて乏しく、その意味では興味が薄いことと対照的である。また1においてはC=C結合が球面上にあるために、面外変形を受けていて、反応性がそれだけ高まっていると考えられよう。

4・1 物理的性質

C₆₀単分子としての性質は既に良く調べられていて²⁷⁾、最近では興味を中心はむしろC₆₀集合系に移りつつある。幸いな事にC₆₀は容易に薄膜となるので、新しい工業用炭素材料として電気伝導、磁性、光伝導などの電子および光物性が多大の関心をもって研究されている。アルカリ金属をドーブしたフィルムに超伝導が発見されたことは良く知られている²⁸⁾。この場合にはカリウム原子などから電子がC₆₀に与えられるが、電子供与体としてアルカリ金属の代わりに有機分子6 [TDAE、tetrakis(dimethylamino)ethylene]を用いると電子が一つC₆₀に移り、このときに強磁性が現われる。C₆₀と6の比が1:1の場合、キューリー温度は16.1Kと低いが、甚だ興味深い。結晶構造は単斜晶系で(C₆₀およびそのアルカリ金属ドーブ体は立方晶系)、最短C₆₀分子間距離は9.98オングストロームと非常に短いことは注目に価する²⁹⁾。



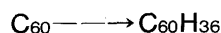
6

フィルムの非線形光学特性も有望で、3次の非線形光学テンソル成分 χ_{xxxx} ⁽³⁾が 10^{-11} esu近くに達する³⁰⁾。そのほかに最近目についた興味深い性質として、光センサー保護のための光エネルギー吸収剤 (optical limiter) として優れている事³¹⁾、乾式複写機用の光誘起放電剤としてこれまで知られているいかなる材料 (ポリビニルカルバゾールなど) よりも優れている事³²⁾などが報告されている。少し以前に報告された室温下C₆₀のダイヤモンドへの転移、C₇₀表面からのダイヤモンド成長なども興味深い。

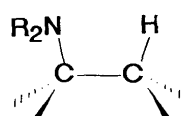
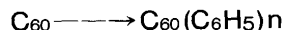
4・2 化学反応性

C₆₀の化学反応例は多くないが増えつつある。まず、陽性の分子や原子から電子を容易に奪って陰イオンC₆₀ⁿ⁻ (n=1~6) となり易く、また陽イオン、ラジカルも作る事が出来る。このためにC₆₀を一つの新しい元素と考えると良いと言う人もある。

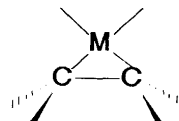
C₆₀は容易にBirch還元を受けてC₆₀H₃₆を与える。これは五員環一個当たり一つづつC=C結合が残ったものに相当すると考えられている³³⁾。



フッ素化は完全に進行してC₆₀F₆₀を与えるが³⁴⁾、残念な事にこのものは不安定である。C₆₀のC=C結合には一級および二級アミンのN-H結合が付加してN置換体(7)を与え³⁵⁾、また酸素が付加するとエポキシサイドC₆₀Oを与える³⁶⁾。塩化第二鉄を触媒とするフリーデルクラフツ反応がベンゼンとC₆₀の間で起きて、ポリフェニル誘導体となるという報告がある³⁷⁾。



7

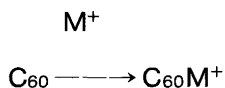


8

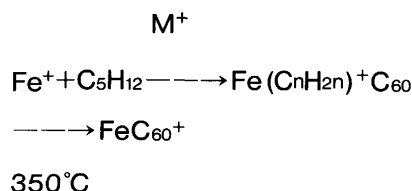
C₆₀は白金、パラジウム、ニッケル、イリジウムを含む有機金属分子と直接反応して結晶性の良いオレフィン型 π 錯体(8)を作る³⁸⁾。四酸化オスミウムとはオレフィンとして反応し、C₆₀シスジオールオスミレートを与える³⁹⁾。その結晶性誘導体のx線解析がC₆₀構造の最初の直接的証明となった。パラジウムのケトンとの錯体(Pdは0価)でC₆₀を処理すると黒色の不溶性固体が出来る。これは一種のポリマーでC₆₀とPdの比が1:3の場合三次元錯体となると考えられている⁴⁰⁾。

C₆₀はコバルト、ニッケル、銅、ロジウム、ランタン、バ

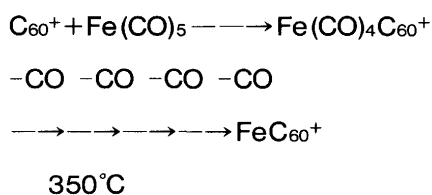
ナジウムなどの一価カチオン（金属にレーザー照射して得る）と気相中で反応して MC_{60}^+ を与える事が質量分光分析によって認められている⁴¹⁾。



M=Feの場合は次のような間接法でイオン錯体を得る事が出来る。すなわち、 Fe^+ イオンを予め低圧気相ペンタンなどと反応させて $Fe(C_nH_{2n})^+$ ($n=2-5$) としておいて、これを350°Cに加熱した固体 C_{60} と配位子交換にかけると FeC_{60}^+ が得られるそうである⁴²⁾。



鉄供給源として $Fe(CO)_5$ を用いると、予め作っておいた C_{60}^+ と速やかに反応して、主として $Fe(CO)_4C_{60}^+$ を与える⁴³⁾。これらの MC_{60}^+ 型錯体はいずれも8型の構造を持つと考えられているが、衝突解離条件下におくと解離して C_{60} を再生する。



C_{60}^+ はニッケルと反応して亜鈴型の2:1錯体 $(C_{60})_2Ni^+$ を作ることが同様に質量分析によって認められている⁴⁴⁾。

最後に鉄と C_{60} の直接固相反応について最近インドの研究グループが注目すべき結果を発表した⁴⁵⁾。ただし、この論文の結果はまだ再現されていないようであるのでここでは紹介を差し控えておく。

5 C_{60} の応用の可能性

今の所、工業的応用はまだ始まっていないが、時間の問題であろう。国内の民間企業で相当熱心な開発研究が始ま

っている事を示す兆しが出ている。用途としては、誰が考えても同じような予想になるが、電気伝導体、半導体、潤滑剤、触媒、発光素子、電池、医薬、磁石、乾式コピー機用の光伝導素子、非線形光学素子、ポリマー等々可能性の範囲は広い。

応用が始まる前に C_{60} の製造コストを下げるのが先決問題ではないかという議論もあろう。しかし、これは鶏と卵がどちらが先かという論争と似ていて、良い用途が開発されれば製造法の改良も加速される筈である。 C_{60} はフラーレン中でも極めて特殊な存在であることから考えて、これだけを定量的に作り出す方法が必ず見つかると思われている。その意味で生成機構の解明が待たれる。 C_{60} の試薬としての価格もひと頃は1gあたり150万円したが、まもなく40万円台に下がる見込みである。

C_{60} の製造に関しては、原料涸渇や地域偏在を心配しなくてもよいことは有り難い。

6 おわりに

紙面の都合で現在最も注目されている金属内包フラーレンについて述べる事が出来なかったが、この他にも書ききれなかったトピックが非常に多く、心残りである。例えば、科学における最大の謎の一つと言われているフラーレン生成機構、フラーレン薄膜表面の原子レベル分解能顕微鏡による観察、炭素以外の元素(B、N、Vなど)からなるフラーレン型クラスターの可能性、フラーレンおよび集合体の動的挙動のコンピュータシミュレーション、負の曲率をもつフラーレンの可能性、天体化学との関連などである。どである。

また次の機会にもっとくわしい解説をまとめてみたいが、世界中の科学技術者が、 C_{60} によって代表されるフラーレンを最も有望な研究対象およびハイテク材料候補と考え日夜をわかたぬ研究を競っている現状を眺めると、フラーレンの科学は驚くほど早く進んで、次に書くときにもやはり最近の出来事の一部をまとめるのが精一杯ということになるのではないだろうか？

最後になったが、図、式の作成を手伝って頂いた大学院生吉田満帆、松本高志君に感謝する。

文 献

- 1) H.Kroto: Chem.Rev., **91** (1991), p.1213; Angew.Chem.Int.Ed. Engl., **31** (1992), p.111
- 2) E.Culotta and D.E.Koshland, Jr.: Science, **254** (1991), p.1706
- 3) R.E.Smalley、大澤映二(対談): 現代化学253号(1992)4月号、p.28; 大澤映二: OHM, **79** (1992), p.96; 大澤映二: パリティ、**6** (1991), p.58
- 4) 平山 祐: 化学, **46** (1991), p.818
- 5) 細矢治夫: 現代化学201号(1987)12月号、p.36

- 6) E.Teller : Spectrochim.Acta, **48A** (1992)、p.1
- 7) C.S.Yannoni et al. : J.Phys.Chem., **95** (1991)、p.9
- 8) ドーム建築方式の創始者であり、数学者、デザイナー、技術者、文明批評家、作家、発明家でもあったR.B.Fuller (アメリカ) にちなんで名付けられた。
- 9) L.D.Lamb et al. : Science, **255** (1992)、p.1413
- 10) M.Yoshida and E.Ösawa : Fullerene Sci. Technol., **1** (1993)、p.55
- 11) R.F.カール、R.E.スモーリー : 日経サイエンス、(1991) 12月号、p.36
- 12) 遠藤守信、藤原秀之、福永栄治 : 第二回C₆₀総合シンポジウム講演要旨集 (1992年1月)、p.101
- 13) S.Iijima : Nature, **354** (1992)、p.58
- 14) W.Krätchmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos and D.R.Huffman : Nature, **347** (1990)、p.354
- 15) R.Taylor, J.P.Hare, A.Abdul-Sade and H.W.Kroto : J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1990)、p.1423
- 16) H.Ajie et al. : J.Phys.Chem., **94** (1990)、p.8630
- 17) R.E.Haufler et al. : J.Phys.Chem., **94** (1990)、p.8634
- 18) J.P.Hare, H.W.Kroto and R.Taylor : Chem.Phys.Lett., **177** (1991)、p.394
- 19) A.S.Koch, K.C.Khemani and F.Wudl : J.Org.Chem., **56**(1991)、p.4543
- 20) D.H.Parker et al. : J.Am.Chem.Soc., **113** (1991)、p.7499
- 21) R.E.Smalley : Acct.Chem.Res., **25** (1992)、p.98
- 22) R.Malhotra and D.S.Ross : J.Phys.Chem., **95** (1991)、p.4599
- 23) J.B.Howard et al. : Nature, **352** (1991)、p.139
- 24) J.B.Howard et al. : Nature, **352** (1991)、p.352
- 25) 吉田喜孝 : 第二回C₆₀総合シンポジウム講演要旨集(1992年1月)、p.88
- 26) 相原惇一 : Scientific American, **266** (1992) 3、p.62
- 27) 間瀬一夫 : バウンダリー (1992) 3月号、p.52
- 28) R.C.Haddon : Acct.Chem.Res., **25** (1992)、p.127
- 29) P.M.Allemand et al. : Science, **253**(1991)、p.302 ; P.W.Stephens et al. : Nature、印刷中
- 30) Z.F.Kafafi et al., Chem.Phys.Lett., **188** (1992)、p.492
- 31) L.W.Tutt and A.Kost, Nature, **356** (1992)、p.225
- 32) Y.Wang, Nature, **356** (1992)、p.585
- 33) R.E.Haufler et al., J.Phys.Chem., **94** (1990)、p.8634
- 34) J.H.Holloway et al. : J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1991)、p.966
- 35) A.Hirsch, Q.Li and F.Wudl : Angew.Chem.Int. Ed.Engl., **30** (1991)、p.1309
- 36) K.M.Creegan et al. : J.Am.Chem.Soc., **114** (1992)、p.1103
- 37) S.H.Hoke, II, et al. : Rapid Commun.Mass Spectrometry, **5** (1991)、p.472
- 38) P.J.Fagan, J.C.Calabrese and B.Malone : Acct.Chem.Res., **25** (1992)、p.134
- 39) J.M.Hawkins : Acc.Chem.Res., **25** (1992)、p.150
- 40) H.Nagashima et al. : J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1992)、p.377
- 41) Y.Haung and B.S.Freiser : J.Am.Chem.Soc., **113**(1991)、p.9418
- 42) L.M.Roth et al. : J.Am.Chem.Soc., **113** (1991)、p.6298
- 43) Q.Jiao, Y.Huang, S.A.Lee, J.R.Gord and B.S.Freiser : J.Am.Chem.Soc., **114** (1992)、p.2726
- 44) Y.Huang and B.S.Freiser : J.Am.Chem.Soc., **113**(1991)、p.8186
- 45) T.Pradeep, G.U.Kulkarni, K.R.Kannan, T.N.G.Row and C.N.R.Rao : J.Am.Chem.Soc., **114** (1992)、p.2272