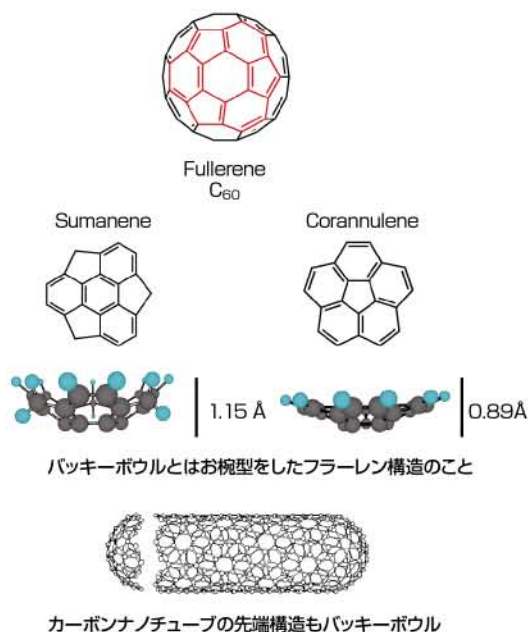


お椀型共役化合物「バッキーボウル」の化学

バッキーボウルってなに？

私たちのグループでは「バッキーボウル(Bucky Bowl)」についての研究を行っています。聞き慣れない言葉ですが、バッキーボール(Bucky Ball)ならばご存じかもしれません。バッキーボールとはいわゆるサッカーボール、化合物でいうとC₆₀などの**フラレン**分子の別称です。ボール(ball)からボウル(bowl)に変わったただけですので、つまりフラレンの一部を切り取った、**お椀型をした分子**のことを指します。また、**カーボンナノチューブ**という物質をご存じでしょうか。そのナノチューブの先端部分を切り取っても、やはりバッキーボウルになります。

フラレンやカーボンナノチューブは**炭素の同素体**であり、全ての骨格は炭素だけでできています。その構造をよく見ると、6角形と5角形が混ざり合っていてできていることがわかります。6角形だけが平面状に連なった分子は「グラファイト」といい、**電気を通す分子**として知られています。その6角形のネットワークに少し小さくて歪んだ5角形が組み込まれると、分子は平面ではいられなくなり、立体構造、つまりお椀状の構造になっていきます。ちなみに、5角形が6個組み込まれると半球に、12個組み込まれると球面が閉じてフラレンの仲間になります(サッカーボールにも5角形が12個ありますので確認してみてください)



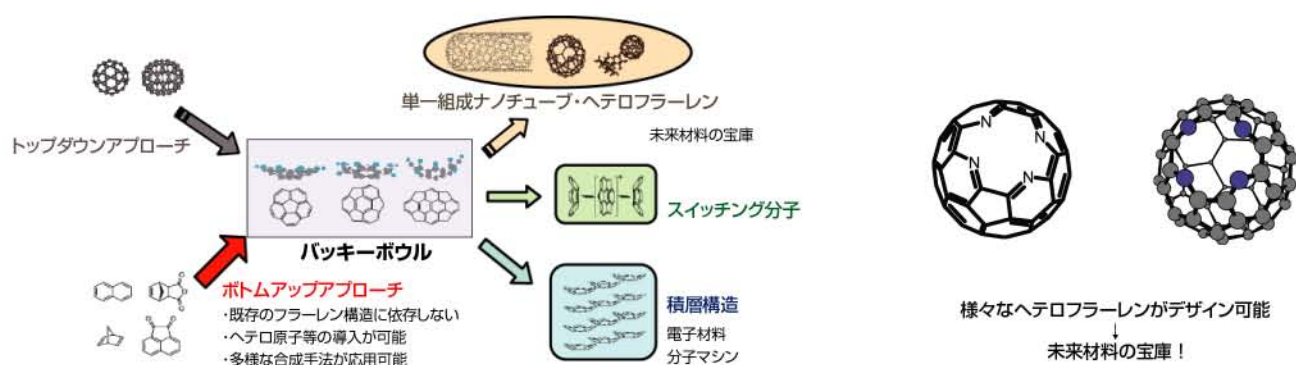
バッキーボウル研究の意義

フラレンやカーボンナノチューブは、これまで知られている他の炭素同素体(ダイヤモンド、グラファイトなど)とは異なる様々な面白い性質を持っていることがわかってきています。そこで、このようなフラレン・ナノチューブを純粋な形で作りたい!あるいは人工的にデザインしたい!といった様々な要求ができます。しかしながら、そのためには6角形ネットワークのある特定の場所に5角形を、狙ったとおりに挿入していく作業が必要となります。

これまで、フラレンやナノチューブの合成には、**燃焼法**や**アーク放電法**などの非常に**過酷な条件**が必要で、しかもその場合様々な形や大きさの混合物で得られてきてしまいます。そのため、さらに混ざりものの中から、欲しい分子を選別する作業が必要です。最近では技術進歩により、C₆₀などの代表的なフラレンは大量に合成できるようになってきましたが、それでも効率の面ではまだまだ改良が必要です。ナノチューブに関しては、まだ完全に単一組成のナノチューブを純粋に得ることはほぼ不可能な状態です。そこで、もしバッキーボウルを足がかりにフラレンやナノチューブを作ることができたら、一通りの分子しかできないので、はじめから純粋な形で取り出すことができるようになります。

またフラレンやナノチューブを構成している炭素原子の一部を窒素や他の原子で置き換えた分子をそれぞれ「ヘテロ」の頭文字をつけて、「**ヘテロフラレン**」「**ヘテロナノチューブ**」と呼びます。これらの分子は、全てが炭素の分子とはまた異なる性質を示すことが期待されており、いわば「**夢の物質**」です。バッキーボウルから積み上げて作る方法では(このような手法を**ボトムアップ法**と呼びます)これらのヘテロフラレンなどの合成も可能になるかもしれません。

このように、バッキーボウル分子を自由自在に合成し、これらこれらバッキーボウルを足がかりにボトムアップ法で様々なフラレン、ナノチューブ類を作ることは、「**ものづくりの科学**」のひとつの挑戦分野です。



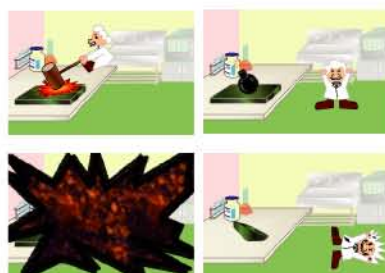
バッキーボール合成のこれまでのアプローチ

残念ながら、様々な形、大きさ、原子のフラーレン・ナノチューブを自由にデザイン通りに作る技術はまだ夢の話です。それどころか、実はその出発物質であるバッキーボールですら、まだ一部の分子しか合成できないのです。

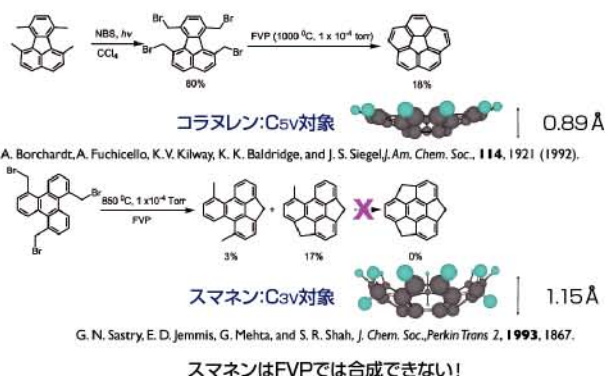
例えば、「スマネン」と呼ばれる化合物があります。このバッキーボールは、 C_{3v} 対称の高い対称性を持つとてもシンプルな構造で、六角形4個と五角形3個、炭素数21個でできています。横からみた形がお釈迦様が座っている蓮の花の形に似ていることから、サンスクリット語の花 (suman) から名付けられました。一見とても簡単な形に見えますが、この「スマネン」は2003年に初めての合成を報告するまで、誰も合成することができなかったのです。それはどうしてでしょう？

実は、バッキーボールの多くは六角形のユニット、つまりベンゼン環と言われるユニットで構成されており、有機化合物の分類上は、「芳香族化合物」と呼ばれる化合物群に属します。この芳香族化合物の多くは、グラファイトのような平面状の構造を持っています。つまりバッキーボールには、「平面状の物質をお椀状に曲げたもの」というイメージがあるのです。そこで、これまでの化学者たちは、バッキーボールを合成するときには、まず「平面状」の出発物質を作り、それを「お椀状」に曲げて作ろうとしたわけです。ところが、もともと平面状にできた化合物は強固で安定です。それを無理矢理曲げようというのですから、それには大きなエネルギーが必要です。そこで、「瞬間真空熱分解法 (Flash Vacuum Pyrolysis: FVP)」と呼ばれる方法で、要は熱でばらばらにしてお椀状に曲げていたのです。

確かに、このFVPという方法によって、多くのバッキーボールの合成が成功しました。しかしこの方法にはいくつかの大きな問題点があります。そもそも私たちは、狙った分子を狙ったとおりに合成することを目的としています。しかし、このような熱分解条件では、普通の有機分子は様々な形で分解を繰り返してしまいますので、狙った経路以外の反応も沢山起きてしまいます。また、そもそも熱に不安定な部分を持つ分子は合成することはできません。事実、「スマネン」はFVPでは合成できなかった、という報告がなされています。



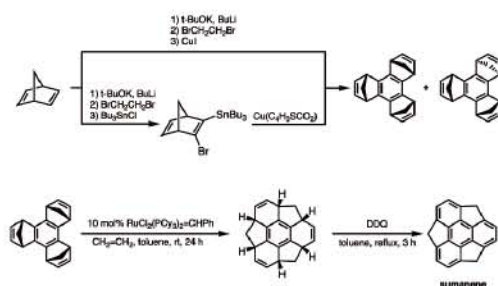
熱分解は荒っぽい方法



バッキーボールの新たな合成戦略



新しい合成戦略は陶芸の手法に近い



Science 2003, 301 1878.

スマネン合成に初めて成功

それでは、バッキーボールを自由自在に合成するにはどうすればいいのでしょうか？実はその答えは、私たちの専門分野である「有機合成化学」の最も得意な技術に隠されていました。「有機合成化学」というのは、文字通り「有機分子」をどのように作るか、その方法を編み出し、体系化していく学問です。有機分子というのは、先程から示している「平面状」の物質はむしろごく一部で、タンパク質やDNAを例にするまでもなく、ほとんどが3次元の立体構造です。現在開発されている医薬、農業などももちろんほとんどが3次元構造であり、世界中の化学会社・製薬会社などにより、日々複雑な構造の有機分子が合成されています。つまり有機合成化学はもともと3次元物質を作ることを得意としているのです。

そこでバッキーボール合成にも発想の転換が必要だったのです。元来有機合成が得意である3次元構造、つまりお椀構造をはじめに作り上げておいて、最後に「芳香化」したらどうか、少し専門的に言うと、適当な位置に sp^3 炭素を導入してお椀構造を構築し、最後に酸化反応により sp^3 炭素を sp^2 炭素に変換してバッキーボールにする、というアイデアです。つまり従来とは完全に逆転の発想です。

以上のような着想に基づき、世界ではじめて「スマネン」の合成に成功しました。このルートでは、ノルボルナジエンという3次元構造を持つ安価な物質から、わずか3~4工程でスマネンを合成することができます。しかも熱分解などの過酷な条件は必要とせず、すべていわゆるフラスコ反応です。多少知識のある人ならば、すぐに合成できる非常に簡単な工程です。

バックキーボウルの将来像

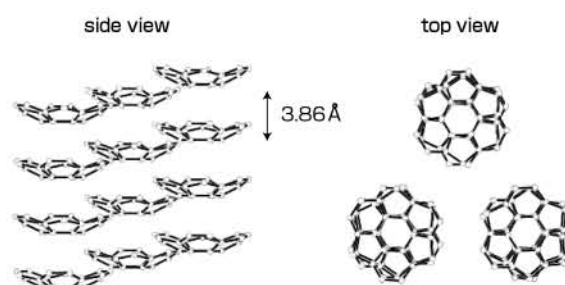
化学という学問の面白いところは、実際にものづくりをしてみると、いろいろな発見があるところです。スマネンも、机上の物質から実際に手に取ることができるようになって、単なるフラレン・ナノチューブの前駆体としてだけでなく、「お椀構造」に由来する様々な面白い性質を持っていることがわかってきました。

みなさんは、お茶碗やお皿を食器棚にしまうときに、どのように並べるでしょう？おそらく縦に積み上げて置くのではないのでしょうか。スマネンも結晶状態、つまりぎっしりと詰まった状態においては、お椀を積み上げたような構造をとることがわかりました。しかも積み上がった方向も全て揃っています。このようなきれいに揃った構造になると、これだけ小さな分子ではありますが、わずかながら電気を通すようになります。電導性物質などいろいろな機能性物質への応用が期待できます。しかもその物性を決定づけているのは「お椀構造」ですので、様々な分子デザインを考えることができそうです。

また、電極などの金属と電子材料である有機分子の接合部分、つまり本来はくっつけにくい部分をいかにデザインするかが、ナノメートルサイズの回路デザインにおいては非常に重要なテーマになってきました。バックキーボールはそのお椀分子の特徴で、金属表面と規則的に接合することが期待されており、新しい「糊」分子としての役割を果たすかもしれません。



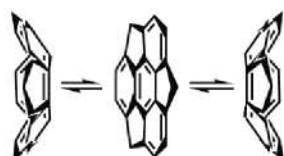
積み重ねることのできるお椀はコンパクトに片付けやすい



スマネンの結晶構造。同じ方向に揃って積み重なっている



柔らかいお椀は、反転運動を引き起こす



次は、もう少し柔らかいお椀、例えばソフトテニスボールやバランスポールを半分に切ったものなどを想像してみてください。どのような動きをしましょうか？このような柔らかいお椀になると、お椀の凸面と凹面がひっくり返る動き（ボール反転運動と呼びます）が可能となります。スマネンも溶液に溶かした状態、つまり先程の結晶状態より動きやすくなった状態においては**ボール反転運動**をするようになります。その頻度を測定してみると、室温付近でおよそ1秒間に1回あるかないかというとてもゆっくりしたスピードで反転していることが明らかになりました。ボール反転とは、お椀の内側と外側が**リバーシブル**ということですので、**スイッチ分子**などこちらも様々な応用が期待できそうです。

まとめ:現在の研究対象

このように、お椀型芳香族分子「バックキーボール」は、フラレン・カーボンナノチューブ合成のための出発物質として、またお椀構造に由来した様々な特異な物性から、極めて興味深い物質群であるといえます。またその合成研究は当に始まったところであり、今後、多くのバックキーボールが合成されると、その数だけ面白い発見があると信じています。私たちは、「自由自在にものを作る」という合成化学の夢の実現へ向けて、この「バックキーボール」の化学を立ち上げ、牽引していきたいと考えています。

現在は主に以下の3種類のバックキーボールをターゲットに研究を進めています。興味のある方は是非ご照会下さい。

1) より深いバックキーボール

五角形部分をより多く有する(五角形が6個で半球構造)新しいバックキーボールの合成経路を考案し、実際の合成を行っています。

2) ヘテロバックキーボール

炭素骨格の一部を窒素などの他の原子に置き換えると、様々な特徴を示すことが期待されています。また、ヘテロフラレンを合成するためには必須の技術となります。そこで、特に窒素原子を導入したヘテロバックキーボールを対象とした研究を行っています。

3) キラルバックキーボール

一部のバックキーボールは、お椀構造自体にキラリティ(左手と右手の関係)を有しています。これらのキラルなお椀の片方だけを作り分けることができれば、将来、カーボンナノチューブの左巻き、あるいは右巻きだけを選択的に作り分けることができるようになります。またお椀構造のホモキラル体は、例えば分子回転の方向性や、磁性などにおいても特異な性質を示すことが期待されます。現在、このようなキラルバックキーボールの不斉合成について検討を行っています。