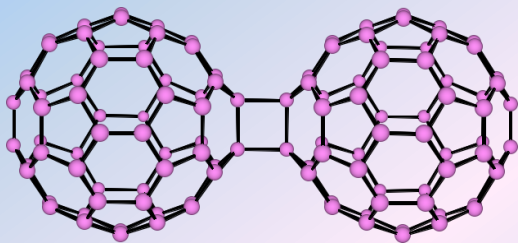


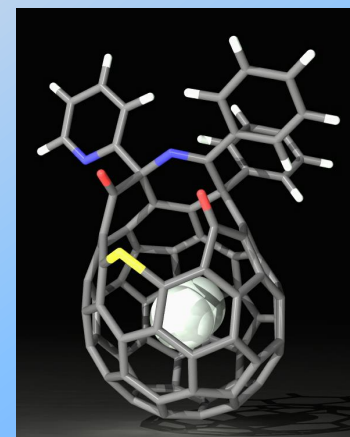
科学カフェ京都 第139回定例会

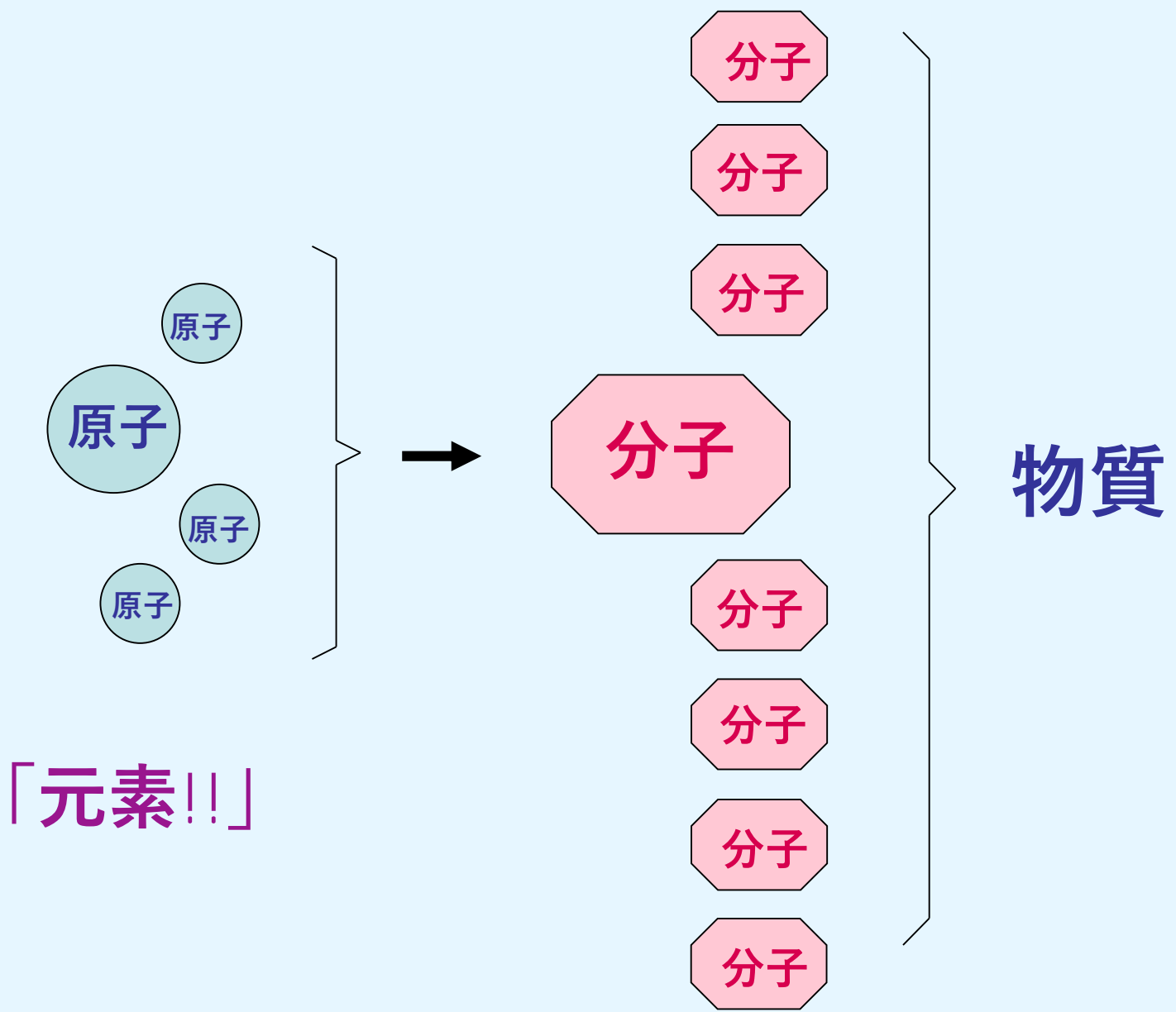
新しい炭素分子、フラーレンの話 --生成から固体反応、分子手術まで--



京都大学名誉教授

小松 紘一





「元素!!!」

物質

元素周期表

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57~71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89~103 アクチノイド	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn		114 Fl		116 Lv		

ランタノイド (57~71)	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
アクチノイド (89~103)	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

元素周期表

元素記号 Fe
 原子番号 26
 元素名 Iron
 元素名 (和名) Iron
 原子量 55.85

表記一覧

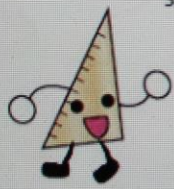
- 色 典型元素
 - 色 遷移元素
 - 色 性質不明
 - 枠 金属
 - 枠 非金属
 - アルカリ金属
 - アルカリ土類金属
 - ハロゲン
 - 希ガス
- 元素記号：固体 元素記号：液体 元素記号：気体

1	1 H 1 水素 Hydrogen 1.008	2	3 Li リチウム Lithium 6.941	4	4 Be ベリリウム Beryllium 9.012	5	11 Na ナトリウム Sodium 22.99	6	12 Mg マグネシウム Magnesium 24.31	7	19 K カリウム Potassium 39.10	8	20 Ca カルシウム Calcium 40.08	9	21 Sc スカンジウム Scandium 44.96	10	37 Rb ルビジウム Rubidium 85.47	11	38 Sr ストロンチウム Strontium 87.62	12	55 Cs セシウム Cesium 132.9	13	88 Ra ラジウム Radium [226]	14	87 Fr フランシウム Francium [223]
---	----------------------------------	---	----------------------------------	---	-------------------------------------	---	-----------------------------------	---	---------------------------------------	---	------------------------------------	---	------------------------------------	---	--------------------------------------	----	-------------------------------------	----	--	----	----------------------------------	----	----------------------------------	----	--------------------------------------

レアアース

13	14	15	16	17	18												
5 B ホウ素 Boron 10.81	6 C 炭素 Carbon 12.01	7 N 窒素 Nitrogen 14.01	8 O 酸素 Oxygen 16.00	9 F フッ素 Fluorine 19.00	10 Ne ネオン Neon 20.18												
13 Al アルミニウム Aluminum 26.98	14 Si ケイ素 Silicon 28.09	15 P リン Phosphorus 30.97	16 S 硫黄 Sulfur 32.07	17 Cl 塩素 Chlorine 35.45	18 Ar アルゴン Argon 39.95												
4 K カリウム Potassium 39.10	5 Ca カルシウム Calcium 40.08	6 Cr クロム Chromium 52.00	7 Mn マンガン Manganese 54.94	8 Fe 鉄 Iron 55.85	9 Co コバルト Cobalt 58.93	10 Ni ニッケル Nickel 58.69	11 Cu 銅 Copper 63.55	12 Zn 亜鉛 Zinc 65.41	13 Ga ガリウム Gallium 69.72	14 Ge ゲルマニウム Germanium 72.64	15 As ヒ素 Arsenic 74.92	16 Se セレン Selenium 78.96	17 Br 臭素 Bromine 79.90	18 Kr クリプトン Krypton 83.80			
5 Rb ルビジウム Rubidium 85.47	6 Sr ストロンチウム Strontium 87.62	7 Y イットリウム Yttrium 88.91	8 Zr ジルコニウム Zirconium 91.22	9 Nb ニオブ Niobium 92.91	10 Mo モリブデン Molybdenum 95.94	11 Tc テクネチウム Technetium [99]	12 Ru ルテニウム Ruthenium 101.1	13 Rh ロジウム Rhodium 102.9	14 Pd パラジウム Palladium 106.4	15 Ag 銀 Silver 107.9	16 Cd カドミウム Cadmium 112.4	17 In インジウム Indium 114.8	18 Sn スズ Tin 118.7	19 Sb アンチモン Antimony 121.8	20 Te テルル Tellurium 127.6	21 I ヨウ素 Iodine 126.9	22 Xe キセノン Xenon 131.3
6 Cs セシウム Cesium 132.9	7 Ba バリウム Barium 137.3	71 La ランタノイド	72 Hf ハフニウム Hafnium 178.5	73 Ta タンタル Tantalum 180.9	74 W タングステン Tungsten 183.8	75 Re レニウム Rhenium 186.2	76 Os オスミウム Osmium 190.2	77 Ir イリジウム Iridium 192.2	78 Pt 白金 Platinum 195.1	79 Au 金 Gold 197.0	80 Hg 水銀 Mercury 200.6	81 Tl タリウム Thallium 204.4	82 Pb 鉛 Lead 207.2	83 Bi ビスマス Bismuth 209.0	84 Po ポロニウム Polonium [210]	85 At アスタチン Astatine [210]	86 Rn ラドン Radon [222]
7 Fr フランシウム Francium [223]	88 Ra ラジウム Radium [226]	89-103 Ac アクチノイド	104 Rf ラファゾウム Rutherfordium [261]	105 Db ドブニウム Dubnium [262]	106 Sg シーボーギウム Seaborgium [263]	107 Bh ボーリウム Bohrium [272]	108 Hs ハッシウム Hassium [277]	109 Mt マイトネリウム Meitnerium [276]	110 Ds ダムスタジウム Darmstadtium [281]	111 Rg レントゲニウム Roentgenium [280]	112 Cn コペルニシウム Copernicium [285]	113 Uut ウンウントリウム Ununtrium [278]					

57 La ランタン Lanthanum 138.9	58 Ce セリウム Cerium 140.1	59 Pr プラセオジウム Praseodymium 140.9	60 Nd ネオジウム Neodymium 144.2	61 Pm プロメチウム Promethium [145]	62 Sm サマリウム Samarium 150.4	63 Eu ユロピウム Europium 152.0	64 Gd ガドリウム Gadolinium 157.3	65 Tb テルビウム Terbium 158.9	66 Dy ジスプロシウム Dysprosium 162.5	67 Ho ホルミウム Holmium 164.9	68 Er エルビウム Erbium 167.3	69 Tm ツリウム Thulium 168.9	70 Yb イットルビウム Ytterbium 173.0	71 Lu ルテチウム Lutetium 175.0
88 Ac アクチニウム Actinium [227]	90 Th トリウム Thorium 232.0	91 Pa プロトアクチニウム Protactinium 231.0	92 U ウラン Uranium 238.0	93 Np ネプツニウム Neptunium [237]	94 Pu プルトニウム Plutonium [239]	95 Am アメリシウム Americium [243]	96 Cm キュリウム Curium [247]	97 Bk バークリウム Berkelium [247]	98 Cf カリホルニウム Californium [251]	99 Es アインシュタインウム Einsteinium [252]	100 Fm フェルミウム Fermium [257]	101 Md メンデルエヴィウム Mendelevium [258]	102 No ノーベリウム Nobelium [259]	103 Lr ローレンシウム Lawrencium [262]



57-71
89-103

「一家に1枚周期表」 制作コンセプト

伝えたかったこと

- ① 「身の回りのものはすべて化学」
Chemistry is all around us.
私たちの身体も元素でできている。
- ② 20世紀後半の科学技術の進展とその恩恵
できるだけわが国の科学技術の強さを表現

元素周期表

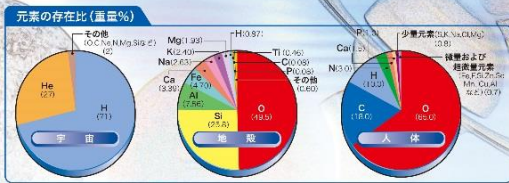
Periodic Table of the Elements

自然も暮らしもすべて元素記号で書かれている



生命体をつくる基本元素
プラスチック、ゴム、合成繊維、炭素繊維
ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、フラーレン
鉛筆、墨、活性炭(浄水器、脱臭剤)

炭素 12.01 6 Carbon



族 1族
2族
3族
4族
5族
6族
7族
8族
9族
10族
11族
12族
13族
14族
15族
16族
17族
18族

1周期
2周期
3周期
4周期
5周期
6周期
7周期

一家に1枚周期表

科学者情報
● 1869年、ロシアの化学者メンделееフが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1911年、ドイツの物理学者ラザルス・ソディが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1925年、オランダの物理学者アインシュタインが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1935年、アメリカの物理学者オットー・ロジウムが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1945年、アメリカの物理学者エドワード・テラーが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1955年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1965年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1975年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1985年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 1995年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 2005年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 2015年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。● 2025年、アメリカの物理学者リチャード・フェルマンが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を完成させた。その後、各国の化学者が、この表を改良し、現在に至るまで、この表が広く用いられている。

化学物質

無機化合物

例えば、**鉱物（金属）**（**固体、液体、気体**）

炭素以外の元素でできている

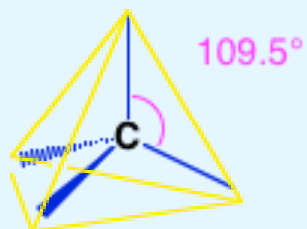
有機化合物

例えば、**動物・植物**（**生物に由来する化合物**）

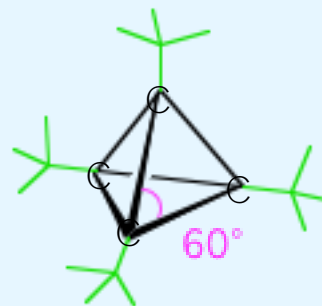
炭素原子が基本になっている

炭素 (${}^6\text{C}^{12.01}$)

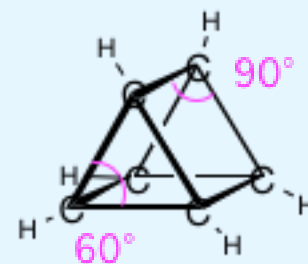
飽和炭素



単結合 (シグマ結合)



テトラヘドラン

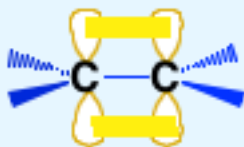
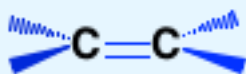


プリズマン

不飽和炭素

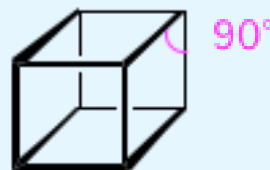
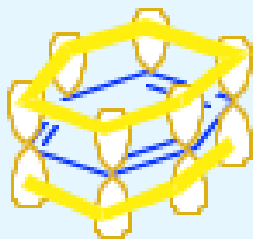
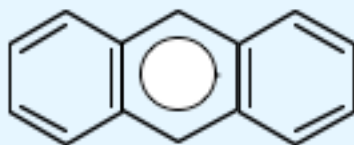
二重結合、

三重結合

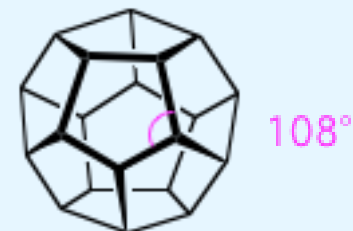


パイ電子

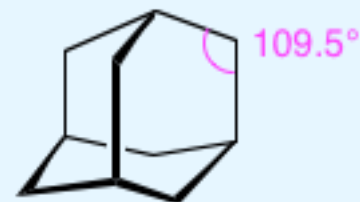
パイ結合



キューバン



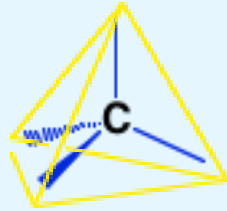
ドデカヘドラン



アダマンタン

炭素同素体

飽和炭素

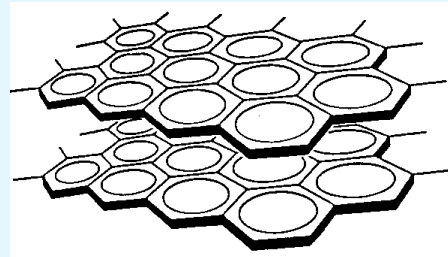
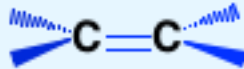


ダイヤモンド

無色透明

絶縁体

不飽和炭素



グラファイト

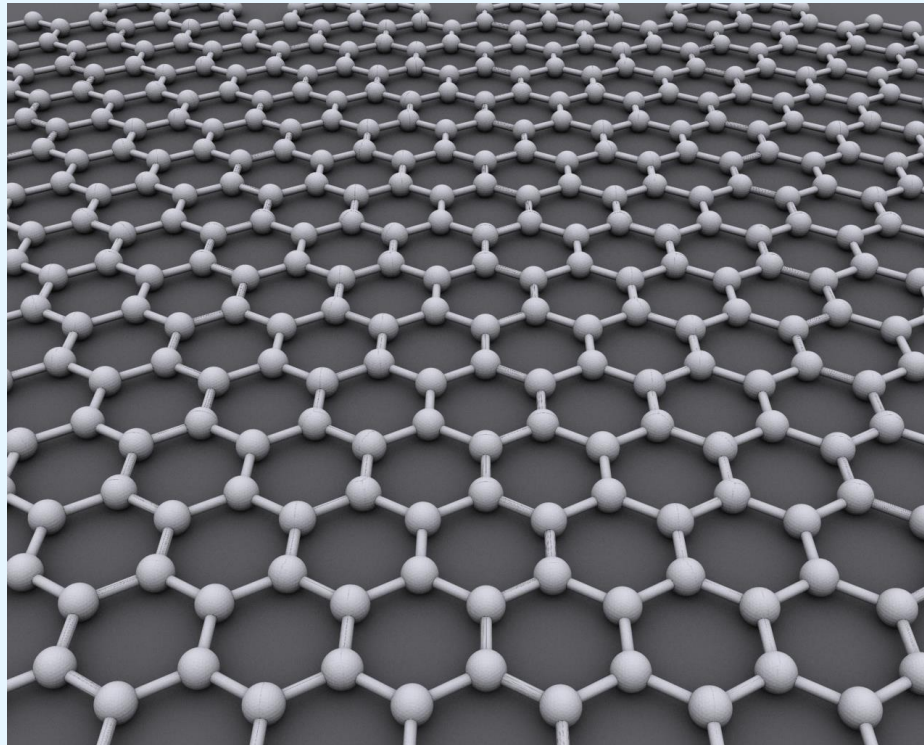
黒色

導電体

グラフェン (グラファイトの単層)

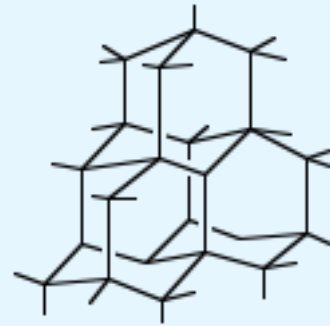
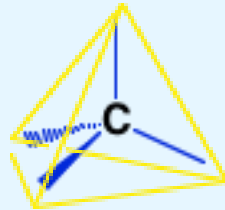
(2004年発見)

(2010年 ノーベル賞、ガイム博士・ノヴォセロフ博士)



炭素同素体

飽和炭素

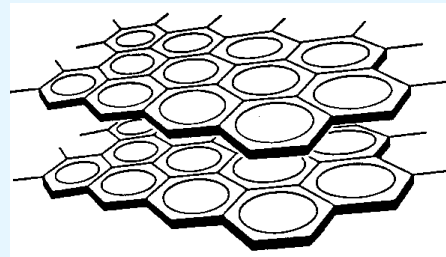
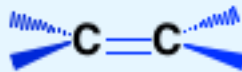


ダイヤモンド

無色透明

絶縁体

不飽和炭素

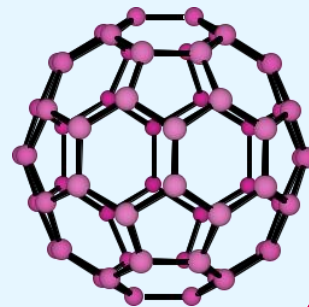


グラファイト

黒色

導電体

第3の炭素同素体 !!



1985年

C₆₀

フラーレン

黒褐色

絶縁体

半導体

超伝導体

フラーレンの名前の由来

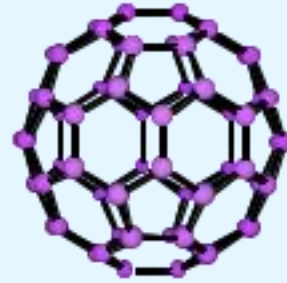
フラーレン (C₆₀)



バックミンスターフラーレン



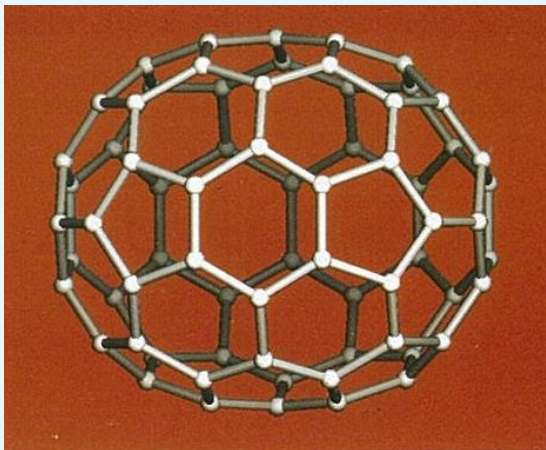
ロバート・バックミンスター・フラー
(建築家)



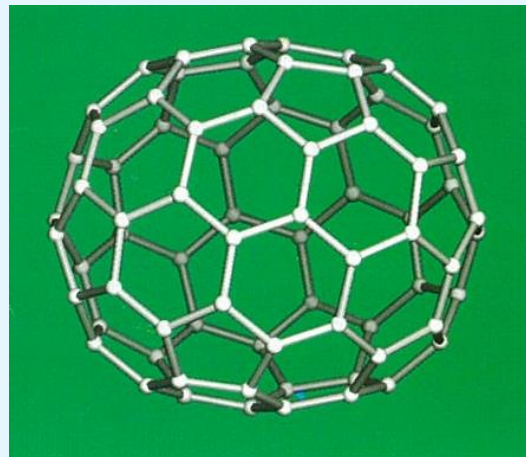
モントリオール万博のアメリカ館



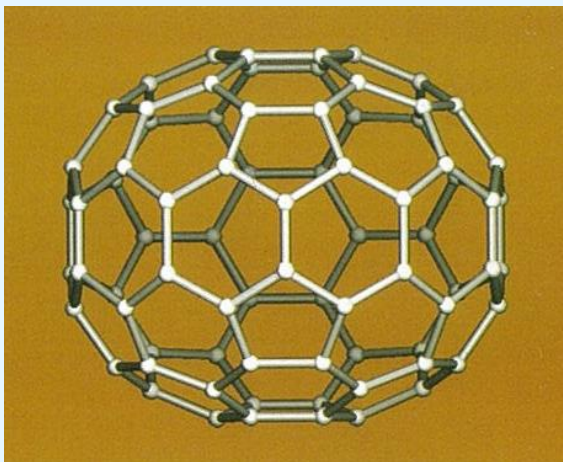
大きなフラーレン



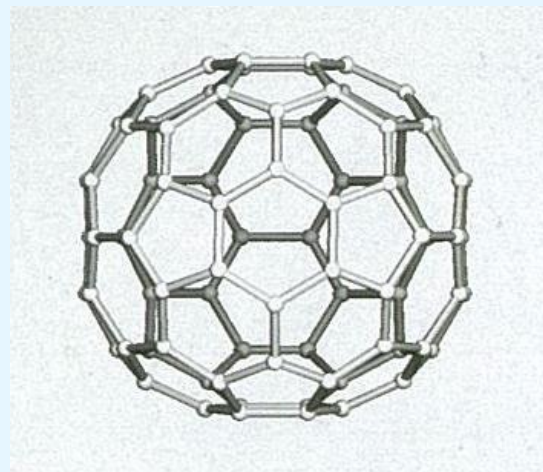
C_{70}



C_{76}



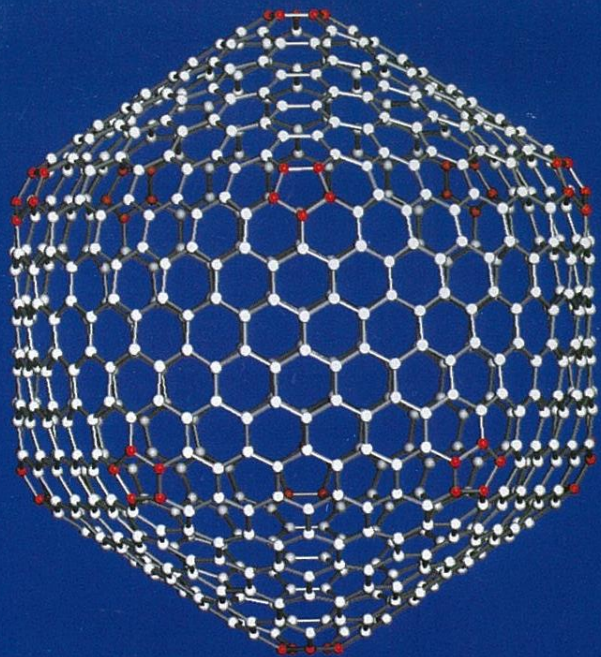
C_{78}



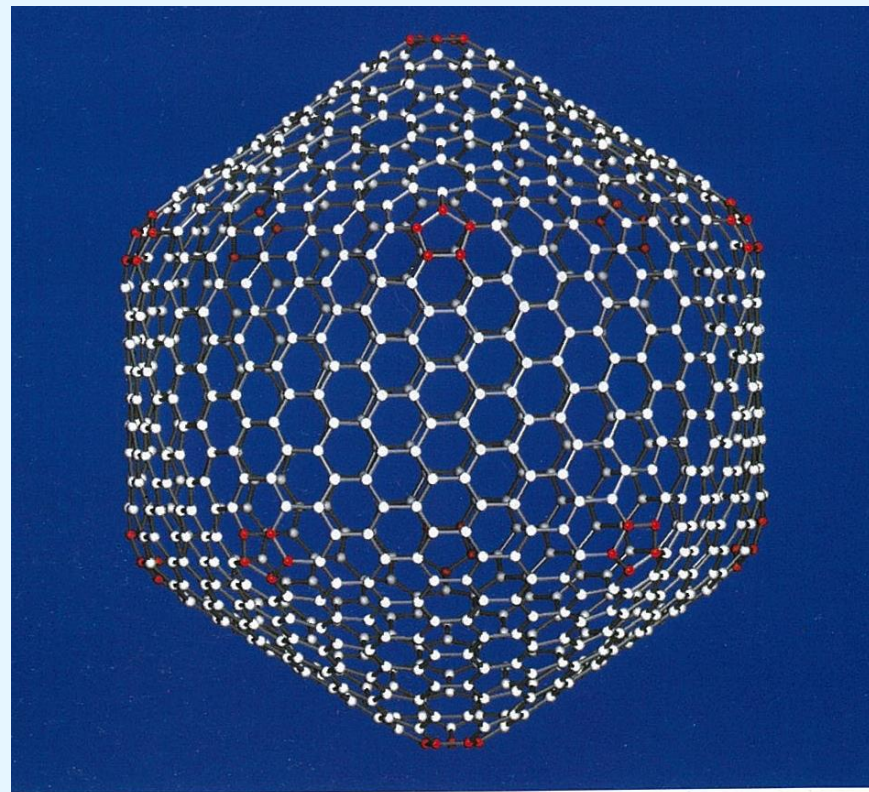
C_{82}

C_{60} を含めて、全て12個の5角形をもつ

巨大フラーレン

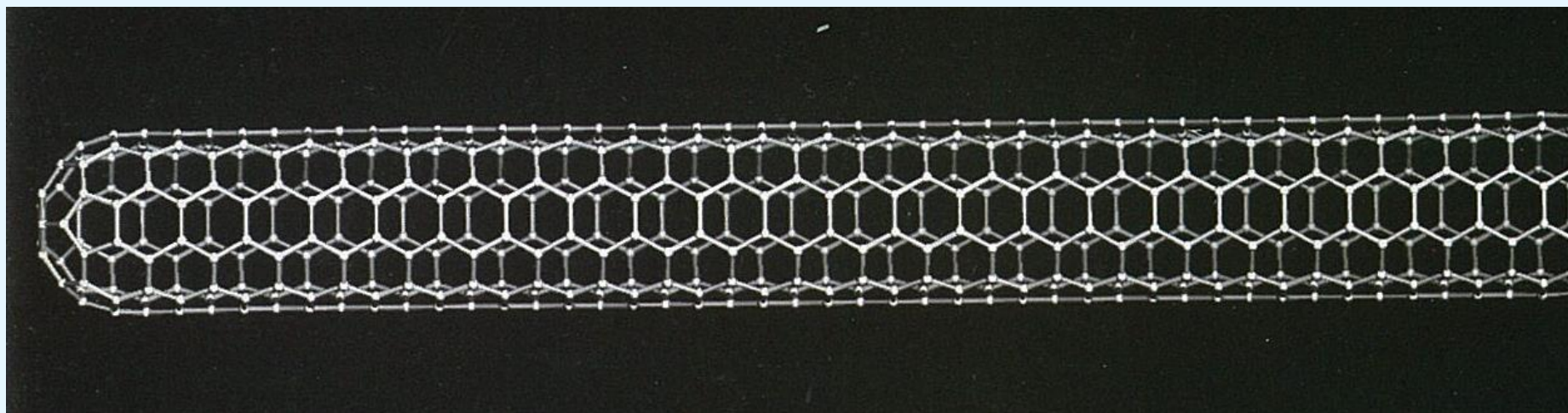


C_{72}



C_{96}

カーボンナノチューブ

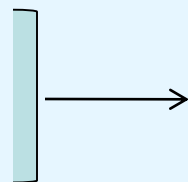


飯島澄男博士 (1991)

フラーレン

カーボンナノチューブ

グラフェン



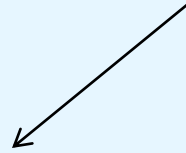
「ナノカーボン」

「ナノ」とは 10^{-9} を表す

千分の1 m

$$10^{-3} \text{ m} = 1 \text{ mm}$$

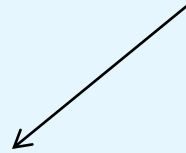
(ミリメートル)



千分の1 mm

$$10^{-6} \text{ m} = 1 \mu\text{m}$$

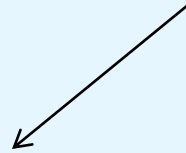
(マイクロメートル)



千分の1 μm

$$10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$$

(ナノメートル)

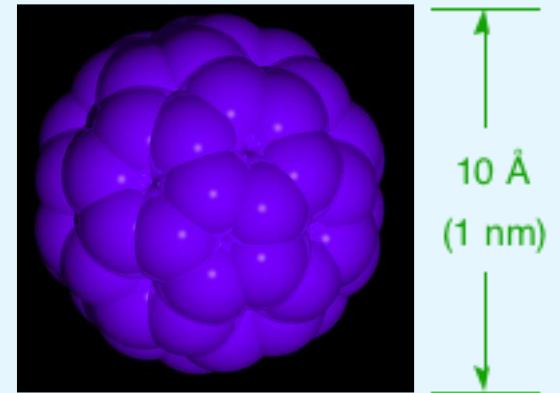
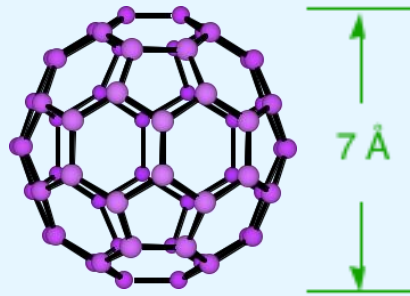
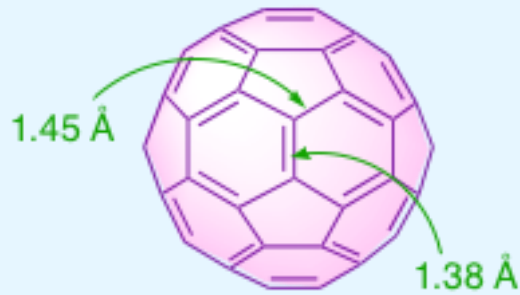


万分の1 μm

$$10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$$

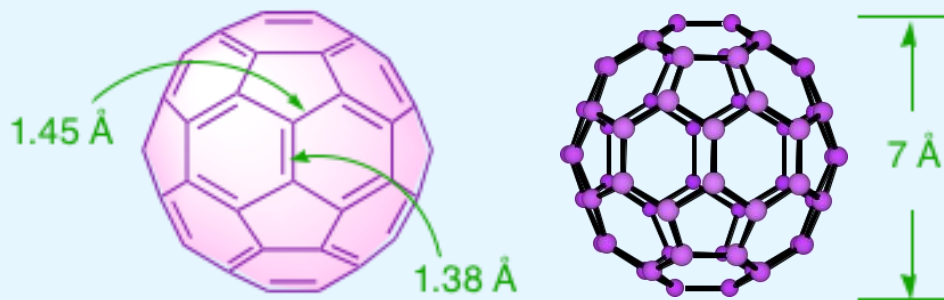
(オングストローム)

フラーレン C_{60} とは・・・？

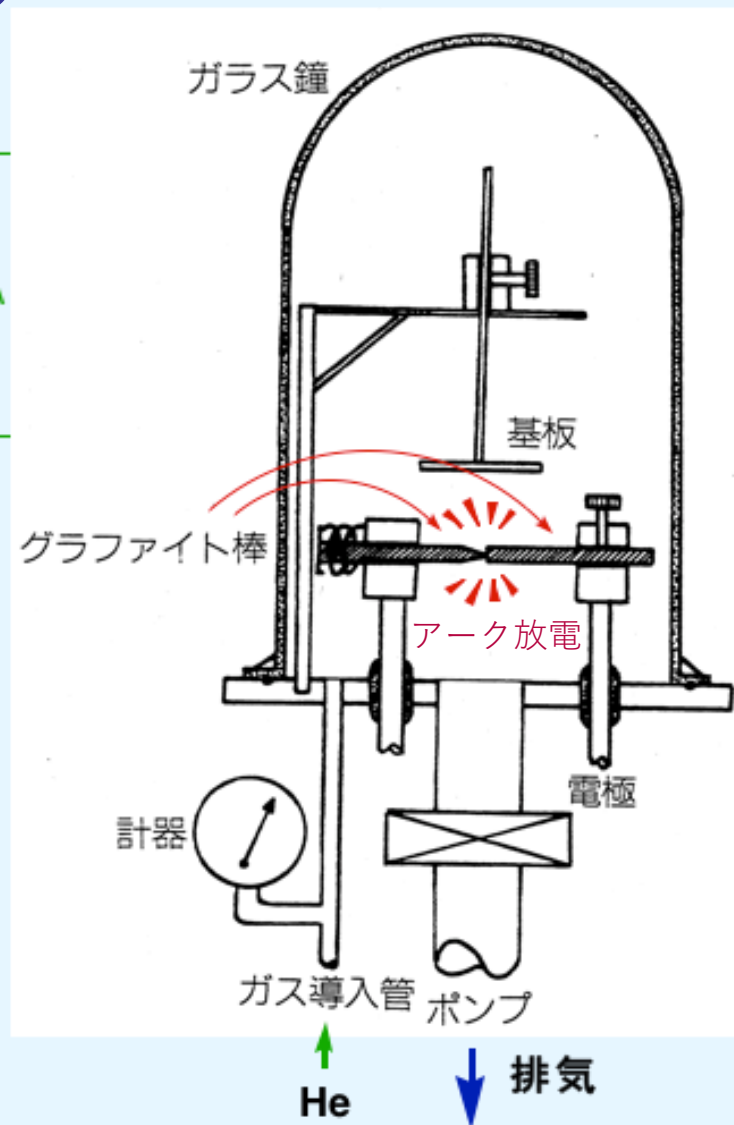
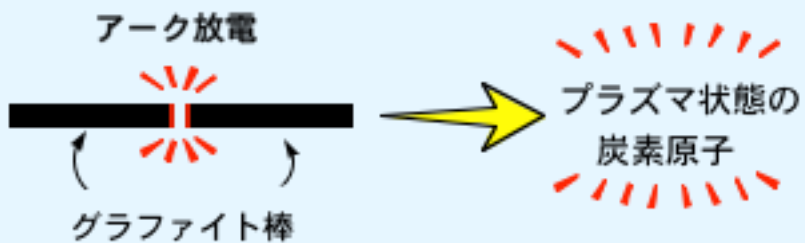


(1 オングストローム = 10^{-10} m)

フラーレン C_{60} とは・・・？

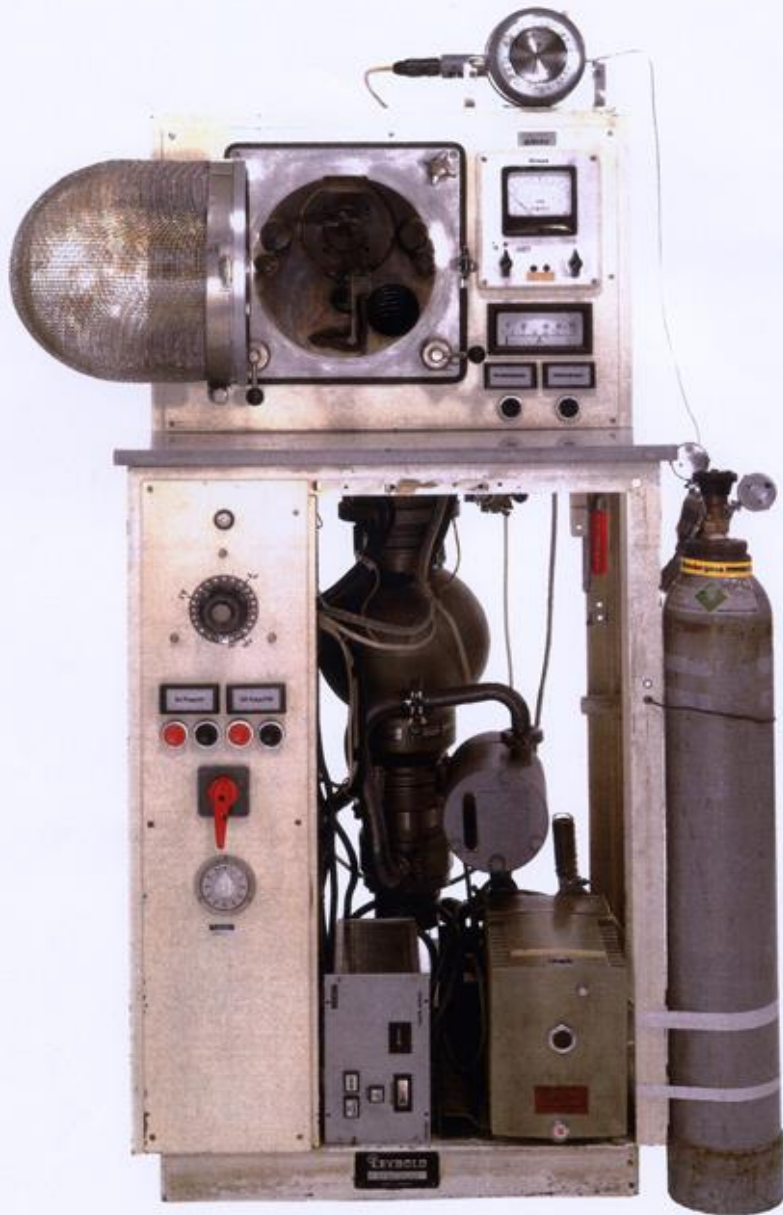


合成法

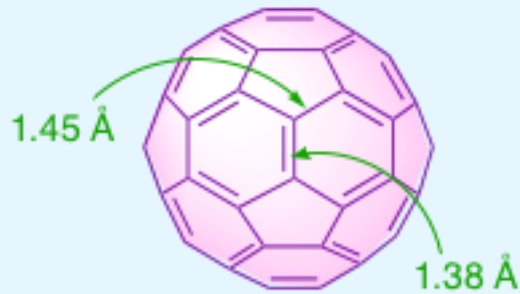


最初のフラーレン製造装置

(クレッチマー教授のご好意による)



フラーレン C



1970年 :

芳香族性

吉田善一・大沢映二 共著

5.6 超芳香族性

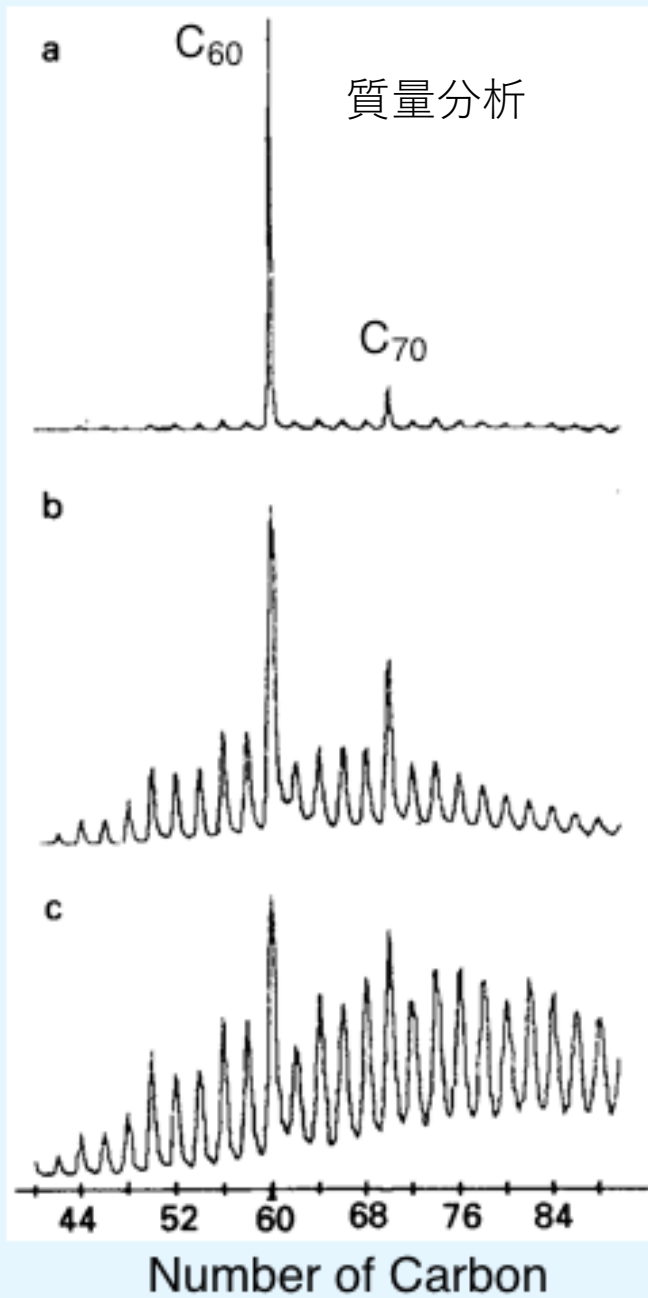
175



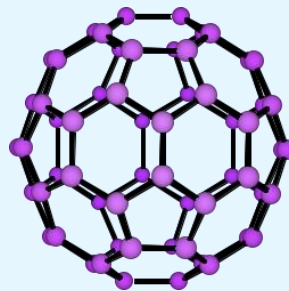
の四つの頂点を切断 (truncate) して得られる八面体骨格をもち*¹, 現在かなり多くの人の興味の対象となっているようである*².

球面内ではなく球面の外側に向かう p_z 電子の重なり合いによって、つまり、炭素骨格によって構成された球面の外側をおおう π 電子の非局在化によって超共役を達成しようとするれば、 p_z - p_z 相互作用が平面分子に比べてあまり劣らない程度に大きいためには、炭素数のかなり多い球をつくらなければならないだろう。三角面からなる正多面体として正四面体(148)の次に大きな正二十面体[(125), (149)]の12個の頂点を切り落として正五角形を出すと truncated icosahedrane とでも呼ぶべき三十二面体(150)が得られる*³. 正五角形の間には規則正しく正六角形がうずまっている。これらの成分多角形は一見あまり曲がっているようでもないし、また90本の稜をすべて等長に定めることもできるはずだから、(150)の60個の頂点全部に sp^2 炭素を入れた C_{60} 分子はあながち非現実的とばかりは言い切れないであろう。

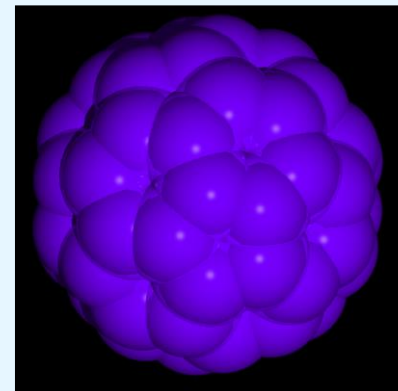




C₆₀ とは . . . ?



7 Å



10 Å
(1 nm)

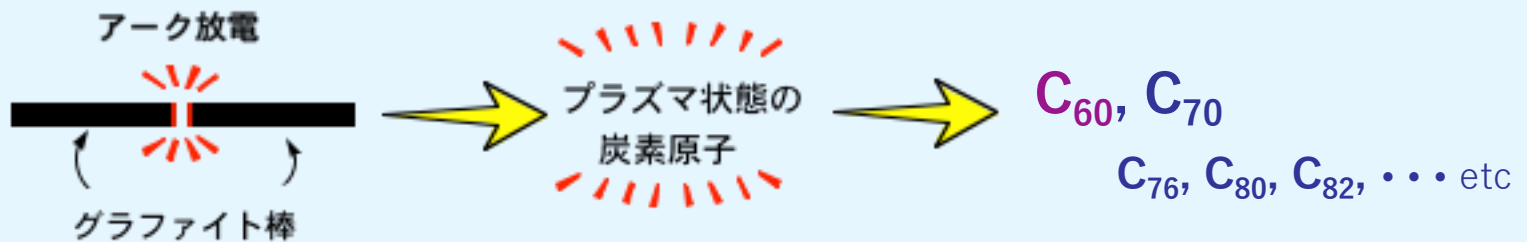
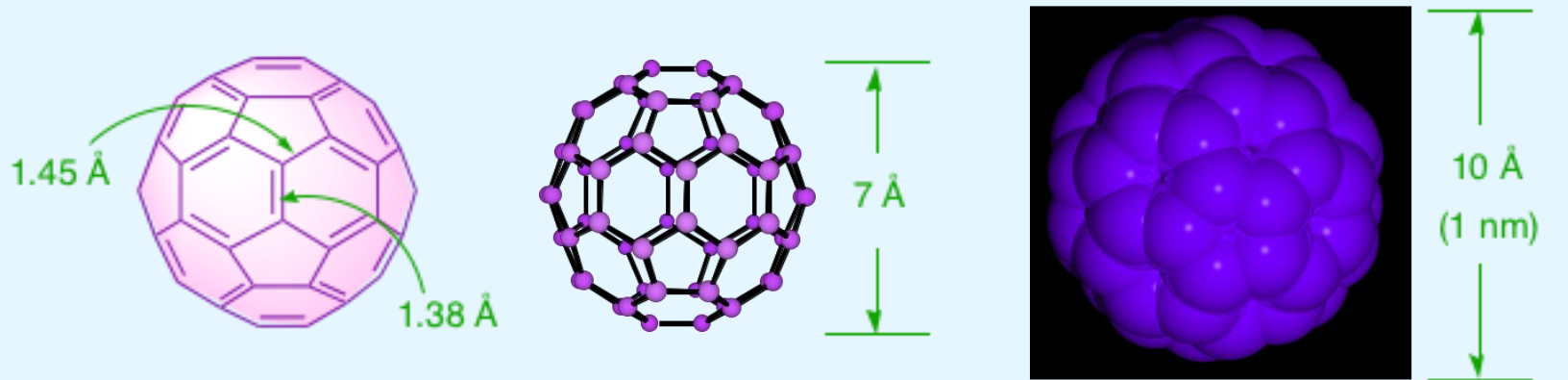


フラーレン C₆₀

：構造の予測（大澤、吉田）

：合成、発見（クロト(英)、スモーリー(米)、カール(米)）

フラーレン C_{60} とは・・・？



フラーレン C_{60}

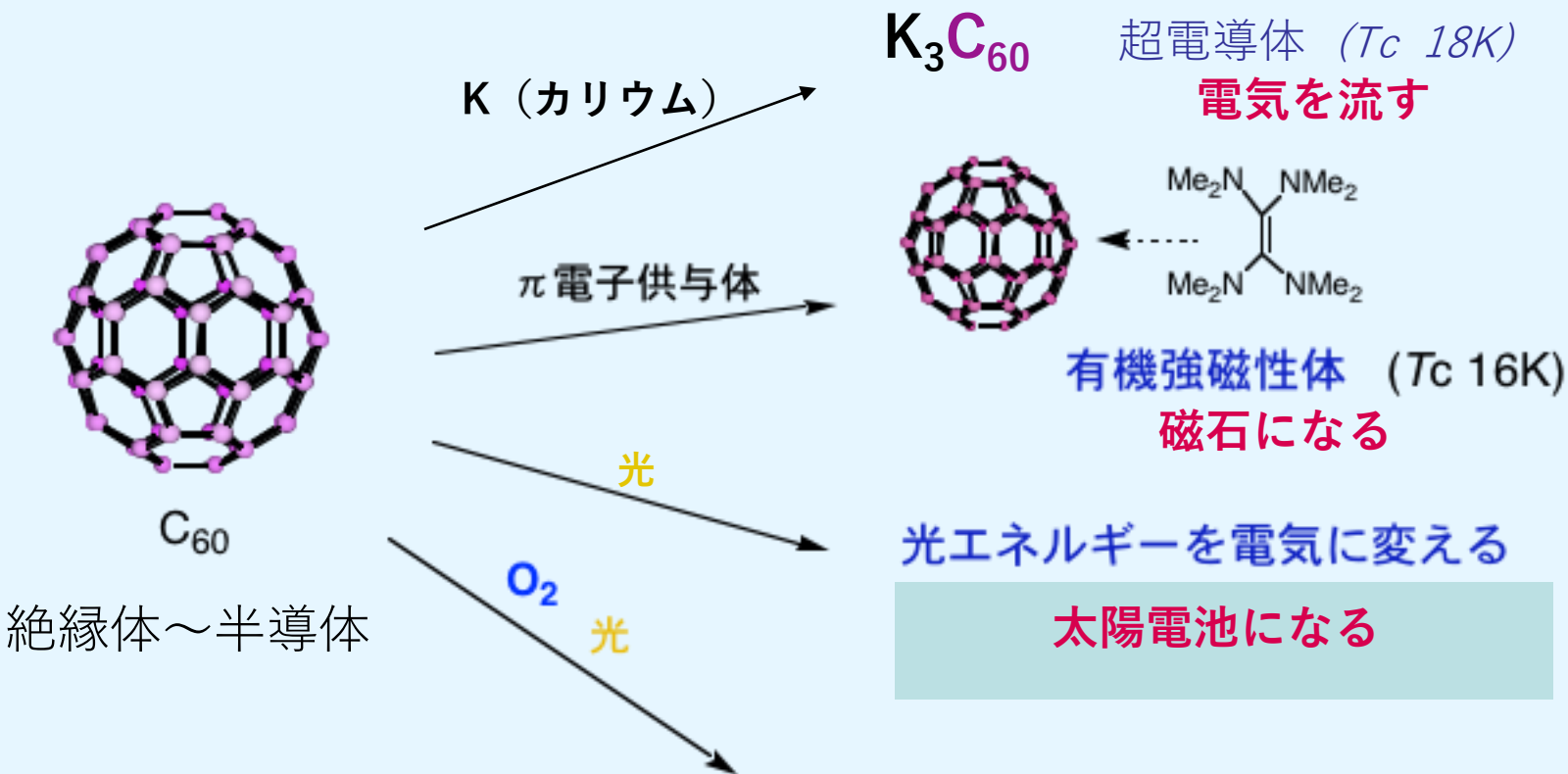
1970年：構造の予測（大澤、吉田）

1985年：生成、発見（クロト(英)、スモーリー(米)、カール(米)）

1990年：初めての合成（クレッチマー(独)、ハフマン(米)）

1996年：**ノーベル賞**（クロト、スモーリー、カール）

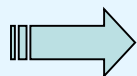
フラーレンの「はたらき」



- 電子を受け取りやすい

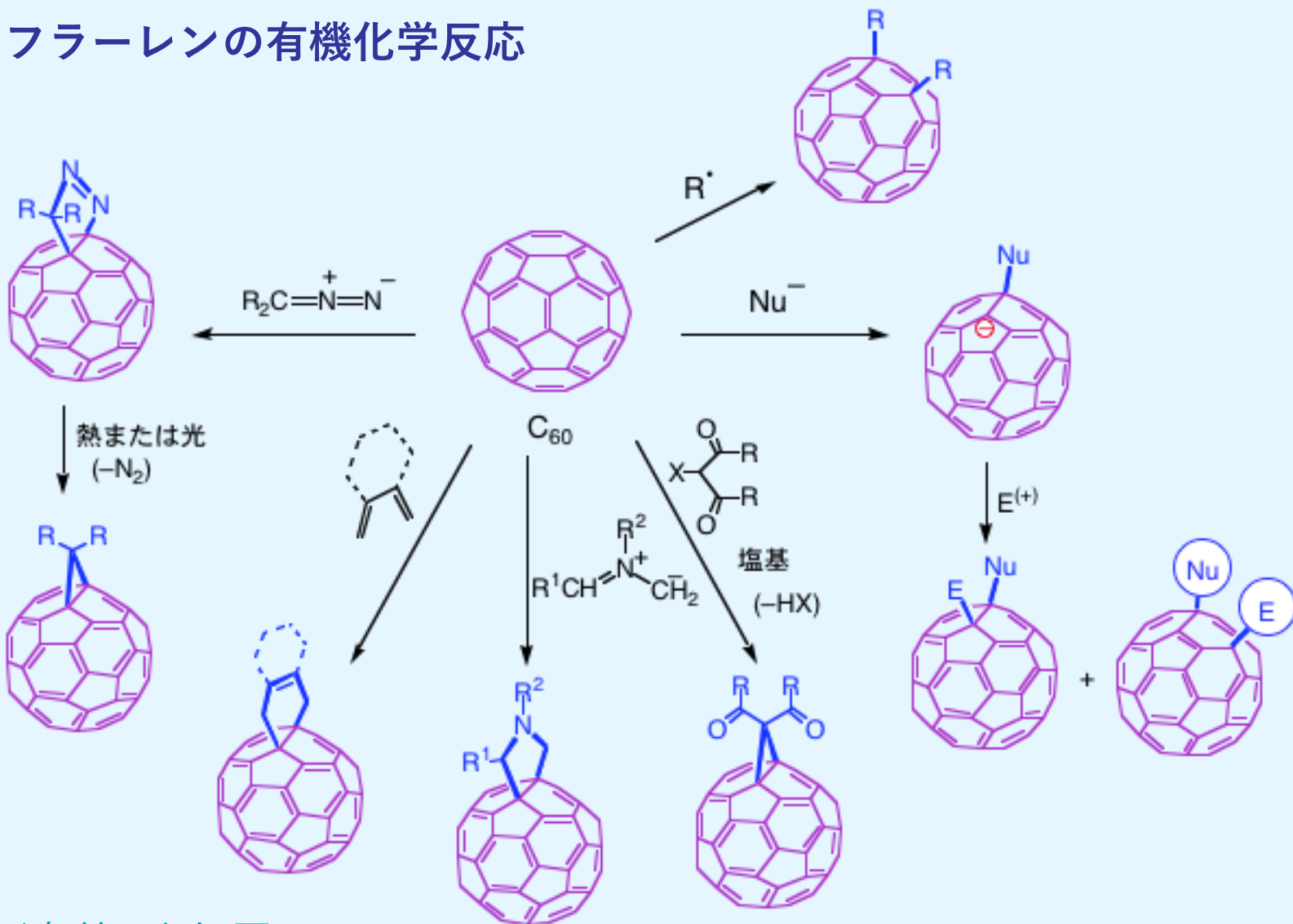
- 光によって高いエネルギー状態になりやすい

- **溶けにくい!!**



- **枝葉をつけて溶けやすくしよう**

フラーレンの有機化学反応



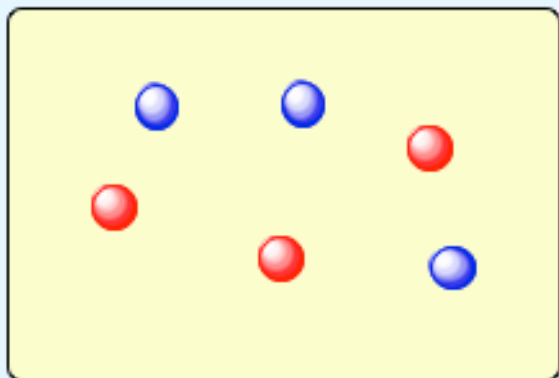
溶かす液体が大量に要る！

固体のまま反応できないか??

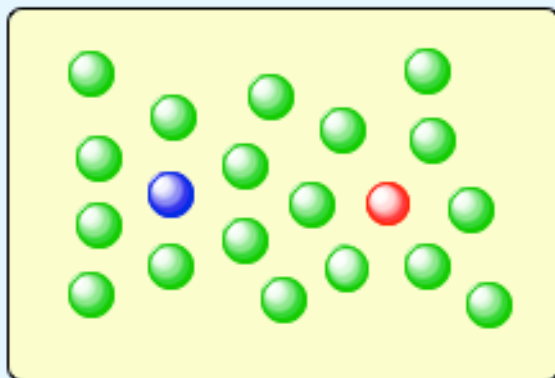
「化学反応」



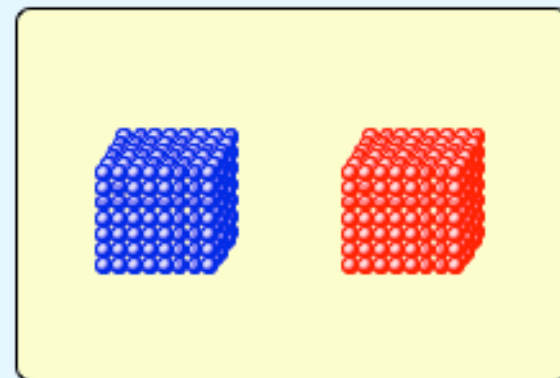
気相




液相



固相



 溶媒分子



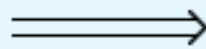
分子どうしが反応するか？

固体粉碎（反応）の道具

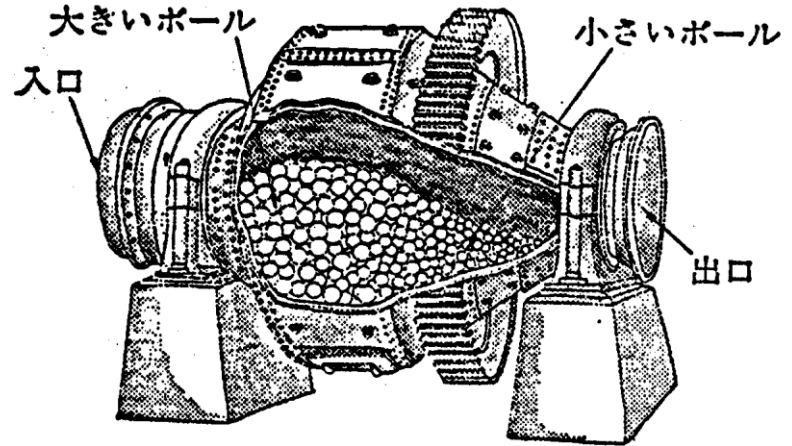
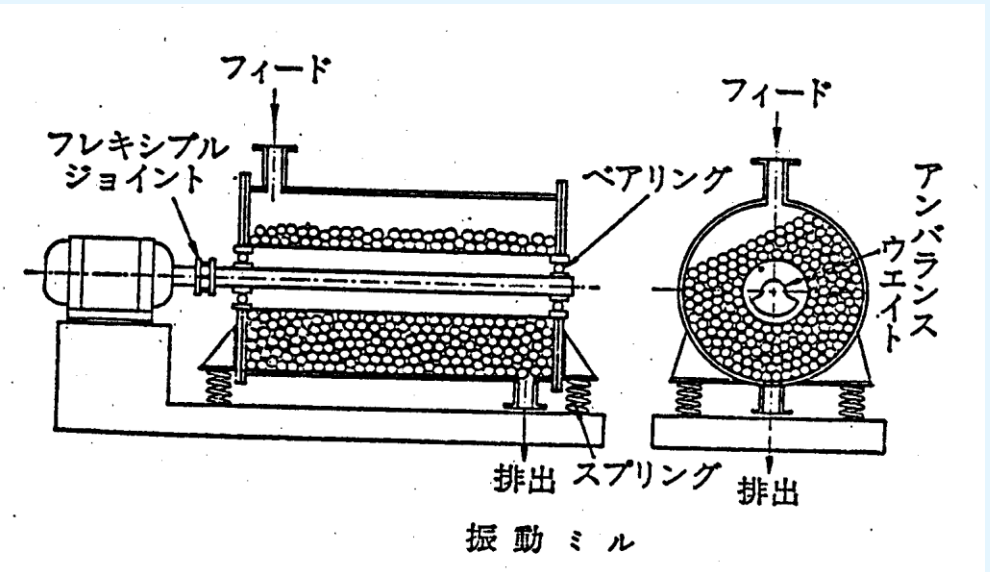
"すりあわせ"



工業化



"ボールミル"



コニカルボールミル

"高速振動粉碎法"

High-Speed Vibration Mill
(HSVM)

高速振動粉砕法による固体反応

High-Speed Vibration Milling (HSVM)



ステンレスの
カプセルと球



3,500 rpm
(60 回/秒)

高速振動粉砕法で新しい化学反応を！！

(メカノケミストリー)

強いエネルギー



局所的な高い圧力

(約 1 万気圧！)

溶かす液体が不要



反応物質が直接にぶつかり合う



新しい化学反応ー？

有機化学反応に応用された例はないか?!
フローレンスの化学に応用できないか?!

固体反応で新しい化合物を！！

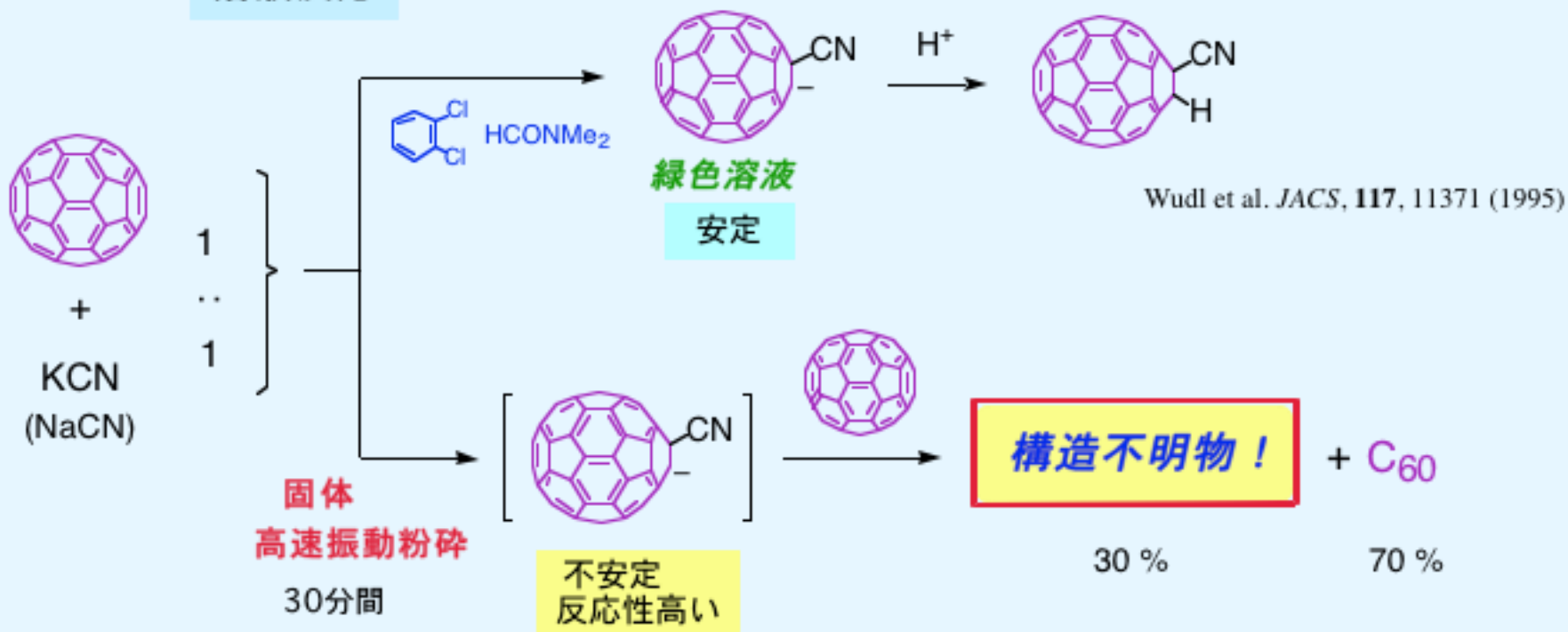
フラーレン二量体 C_{120} の合成

まったく予期しない反応から！

C₆₀ と K⁺CN⁻ の反応！

溶液 VS 固体

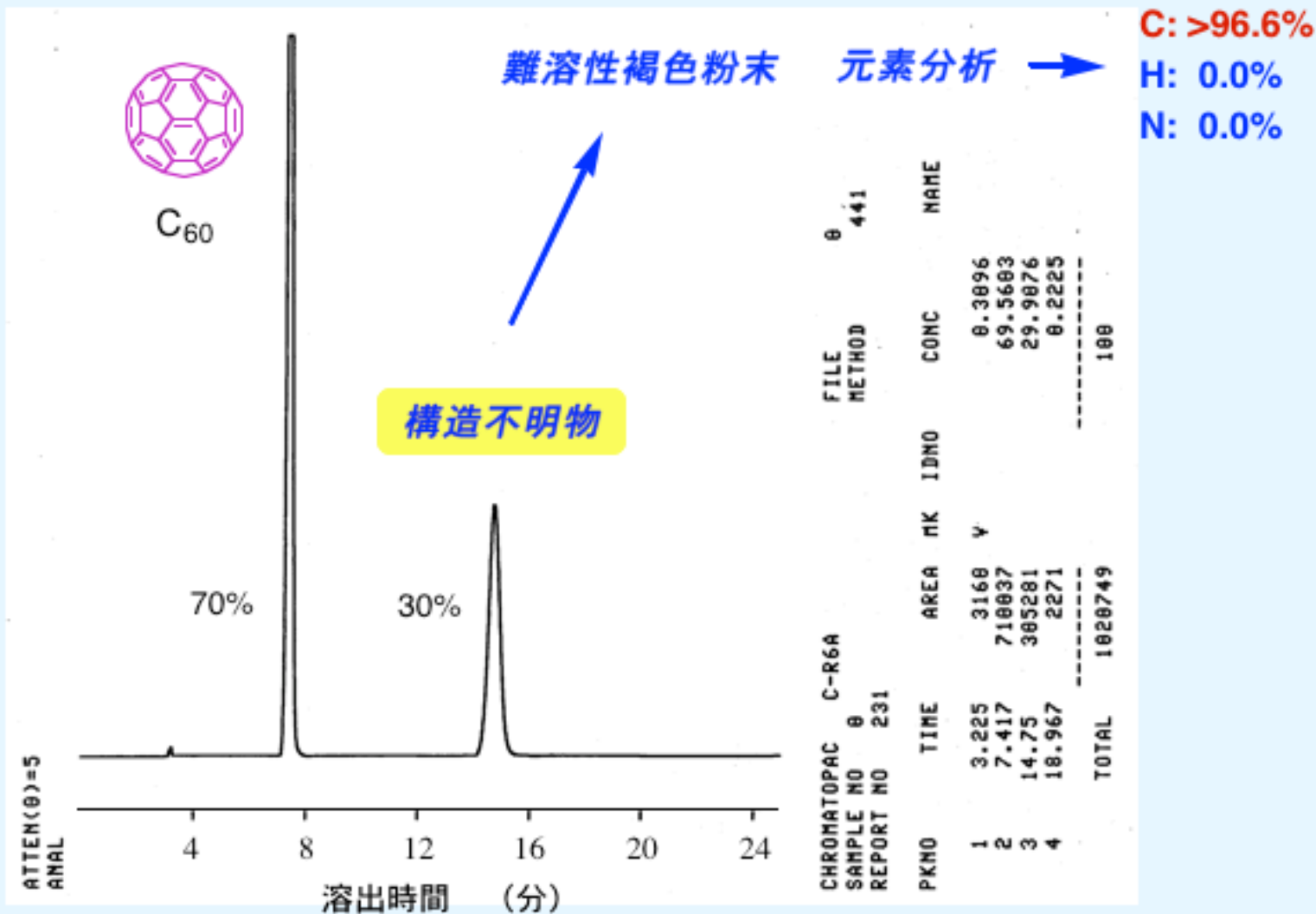
溶液反応



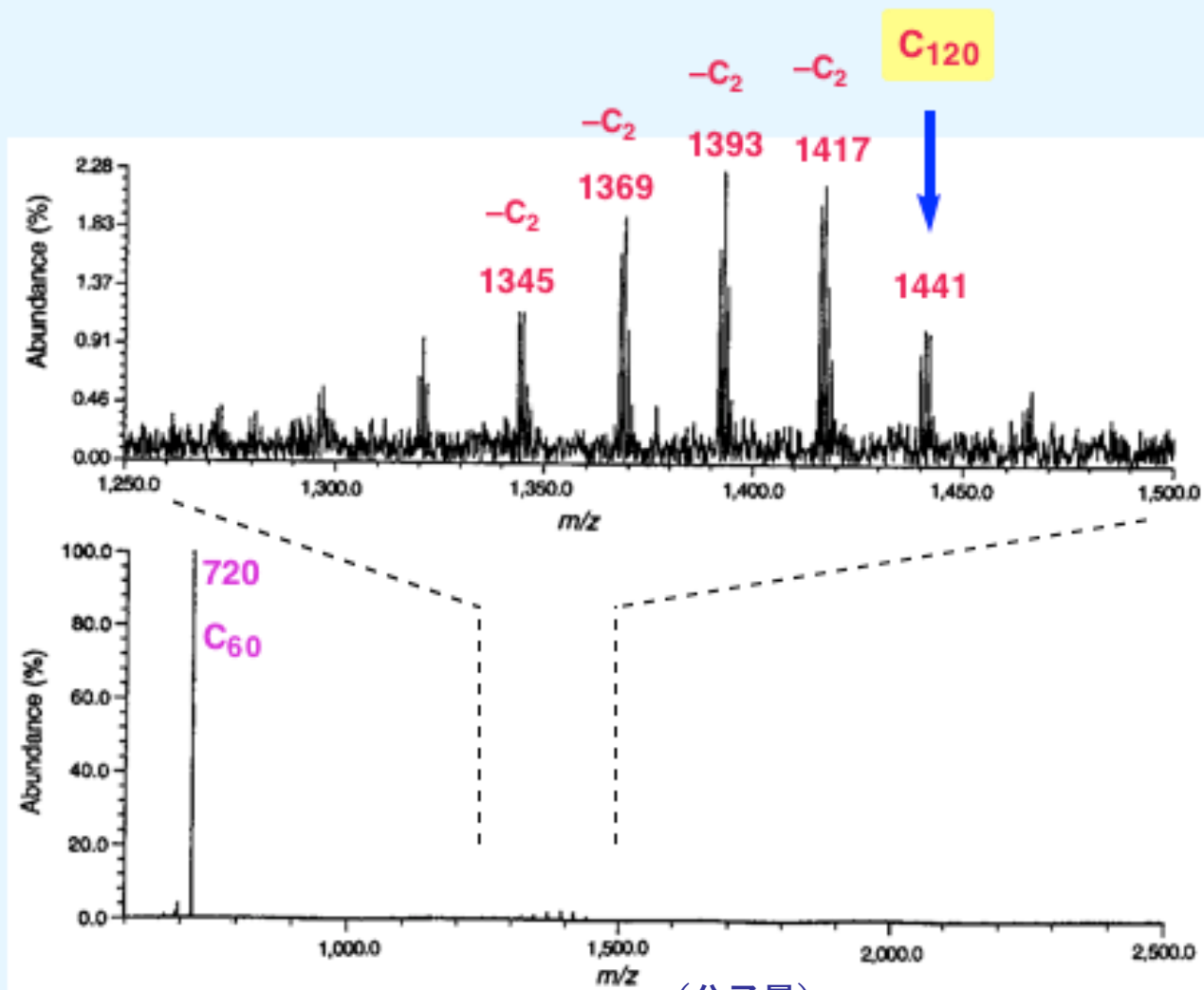
固体反応

Komatsu et al. *Nature*, **387**, 583 (1997)

固体反応生成物の液体クロマトグラム (HPLC)



構造不明物の質量分析 (FT ICR MS)

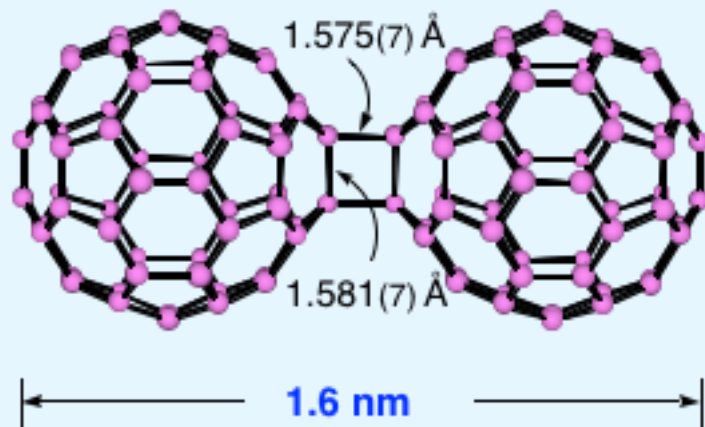


(分子量)

単結晶が析出！！

X線結晶構造解析

分子構造

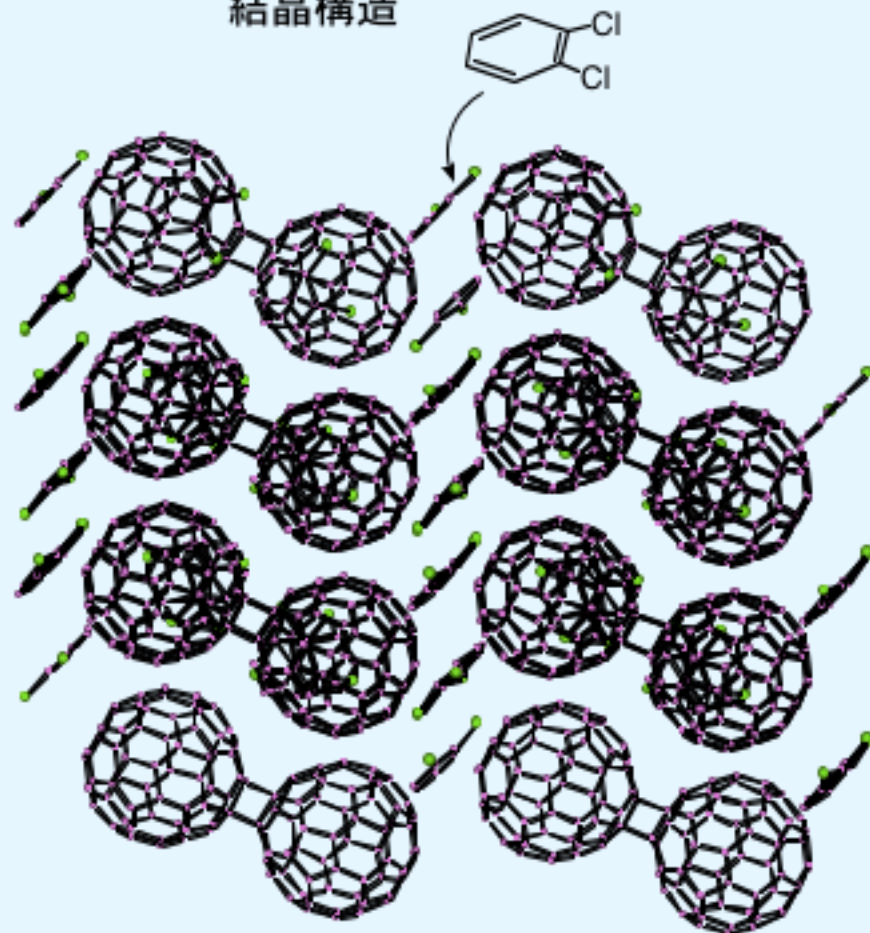


世界で最も小さいダンベル

Triclinic $\bar{1}$

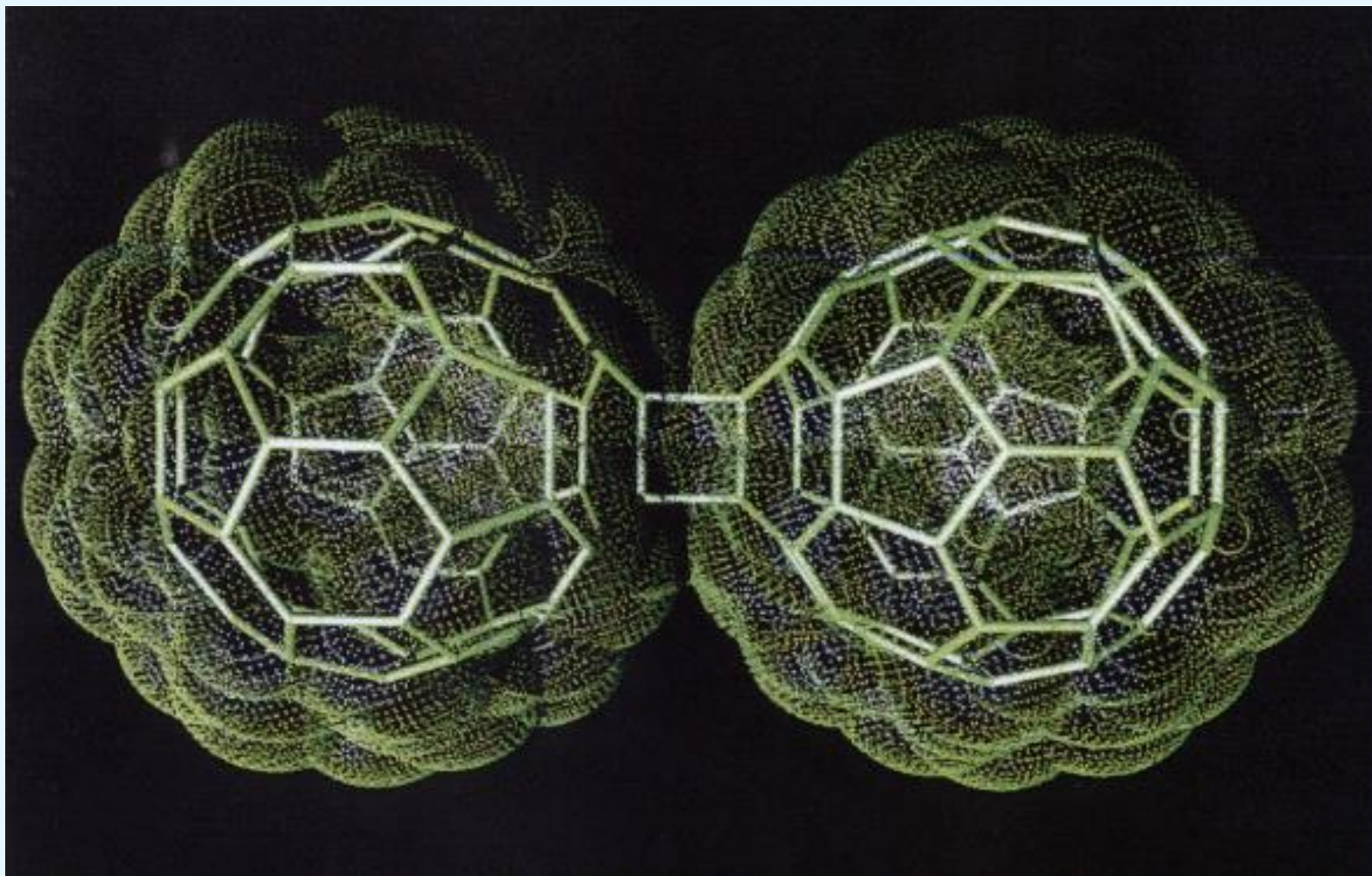
$a = 11.141(6)$	$R = 0.067$
$b = 17.942(10)$	$R_w = 0.096$
$c = 10.100(4)$	$GOF = 1.27$
$\alpha = 97.20(4)$	
$\beta = 103.30(4)$	
$\gamma = 94.39(6)$	

結晶構造



フラーレン二量体の合成と構造解析に初めて成功！！

C_{120} のコンピューターグラフィック図



夢 中 人

■化学反応の常識破る合成法

研究室に届いたファクスにはダンベル型の図形が描かれていた。外部に傾んでいた結晶の分析結果だ。この瞬間、サッカーボール型の炭素分子フラーレンが二個つながった物質(二量体)を、世界で初めて純粋に合成したことがはっきりした。1996年11月のことだ。

実はこの二量体は偶然の産物だった。フラーレンは85年に発見され、新しい炭素素材として期待されているが、どんな液体にもごくわずかしか溶けないため、反応さ

せにくいのが欠点だった。

小松教授は「いっそのこと粉末のまま試薬と混ぜてしまおう」と考えた。「有機物の反応は溶液中」という化学の常識を無視したやり方だ。そして、シアン化カリウム(青酸カリ)の粉と混ぜてできた物質は予想と全く違った。フラーレンのように炭素だけからなり重さはその二倍。

「二量体だと直感しました。ほかの分析も合っていたんですが構造が決まるまでの約3カ月、発表

する勇気を持ってませんでした」

論文を出した英科学誌ネイチャーの審査員は「偶然」への評価が正反対に分かれた。結局、偶然をつかむには「準備された心」という必然があると掲載が決まった。

窮余の一策で考えた粉末での反応は有機化学の世界を広げる可能性がある。先輩に「京大法」と名付けたらと勧められている。



小松 雄一さん(55) =こまつ・こういち
京都大化学研究所教授

ずかしか溶けないため、反応させにくいのが欠点だった。小松教授は「いっそのこと粉末のまま試薬と混ぜてしまおう」と考えた。「有機物の反応は溶液中」という化学の常識を無視したやり方だ。そして、シアン化カリウム(青酸カリ)の粉と混ぜてできた物質は予想と全く違った。フラーレンのように炭素だけからなり重さはその二倍。「二量体だと直感しました。ほかの分析も合っていたんですが構造が決まるまでの約3カ月、発表する勇気を持ってませんでした」論文を出した英科学誌ネイチャーの審査員は「偶然」への評価が正反対に分かれた。結局、偶然をつかむには「準備された心」という必然があると掲載が決まった。窮余の一策で考えた粉末での反応は有機化学の世界を広げる可能性がある。先輩に「京大法」と名付けたらと勧められている。

体は風が当たったり、服が触れたりするだけで激痛を感じる「異痛症」の痛みを抑える物質を、関西医大の伊藤誠二教授らのグループが見つけた。英科学誌ネイチャーに発表した。痛みの仕組みを知る手がかりとして注目される。

痛み抑える新物質
マウス実験で発見
関西医大グループ
山岡 亮平

出して天敵のチリカブリタニを積極的に呼び寄せていたのだ。さらに面白いことに、ハダニに食べられたマメは、まだ被害を受けていない隣のマメに繁殖の化学情報を送るらしい。すると情報をキャッチしたマメは、前もってガードマンのチリカブリタニを呼んでいるのだ。最近、こんな驚くべき報告も出始めた。

科学

産物

行われ
子のポ
切れる
ラレー
定に生
60が
低次元
にもつ
した炭
マは
、タイ
イトの
として
る、い
もカー
形成
い。

are, more or less.

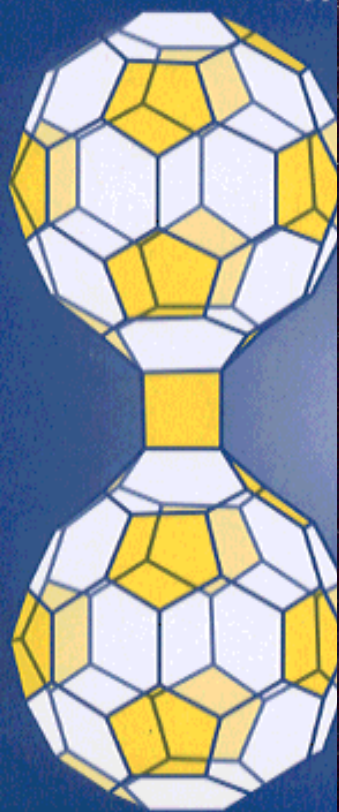
マクマリー有

JOHN M

伊東 徹・児

深澤義正

第



東京

現代化学

CHEMISTRY TODAY

No.351

6

2000

フラーレンの有機化学

アポトーシスの分子機構

生体触媒を使いこなす

発進基地としての核小体

毒物・劇物の安全管理



東京化学同人

有機化学

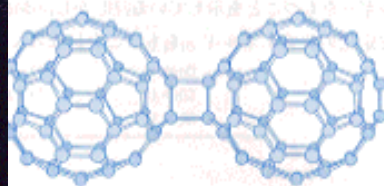
有機金属化学

長

治

介・玉尾皓平

良坂絃一

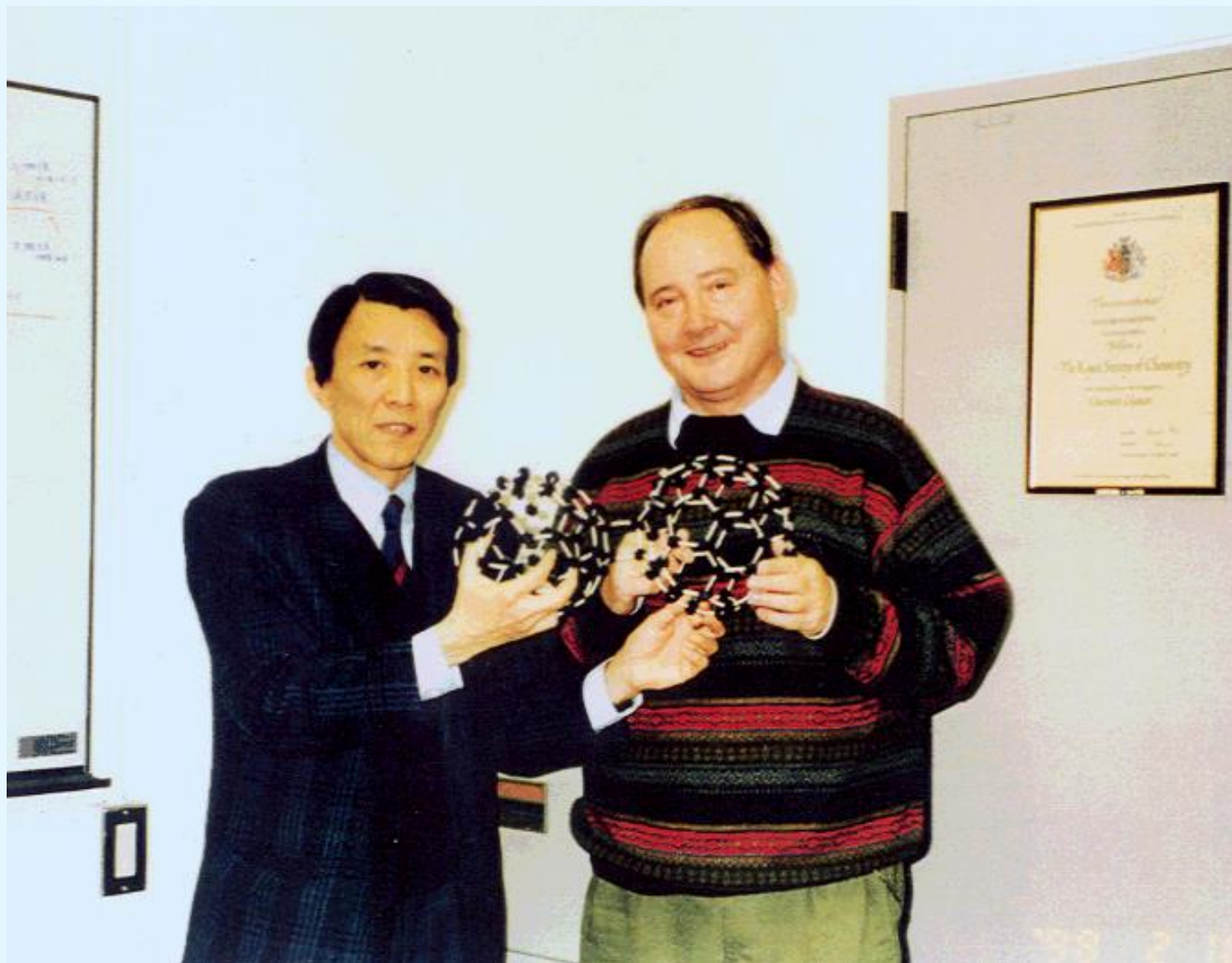


フルラーレンの有機化学の発展が、有機化学の分野に大きな影響を与えている。この分野の研究は、材料科学、医学、環境科学など幅広い分野に応用されている。特に、フルラーレンの機能性や反応性を理解することは、新しい材料や薬品の開発に不可欠である。

フルラーレンの分子軌道論は、Hückel分子軌道法によって発展してきた。Hückel分子軌道法は、π電子系のエネルギー準位を計算するための簡便な方法である。しかし、フルラーレンのような複雑な分子軌道系を扱うには、より高度な計算手法が必要となる。近年、密度汎関数理論（DFT）などの高度な計算手法がフルラーレンの分子軌道論の発展に大きく貢献している。

フルラーレンの分子軌道論の発展によって、フルラーレンの化学的性質がより深く理解されるようになった。これにより、フルラーレンの応用範囲がさらに広がることが期待されている。

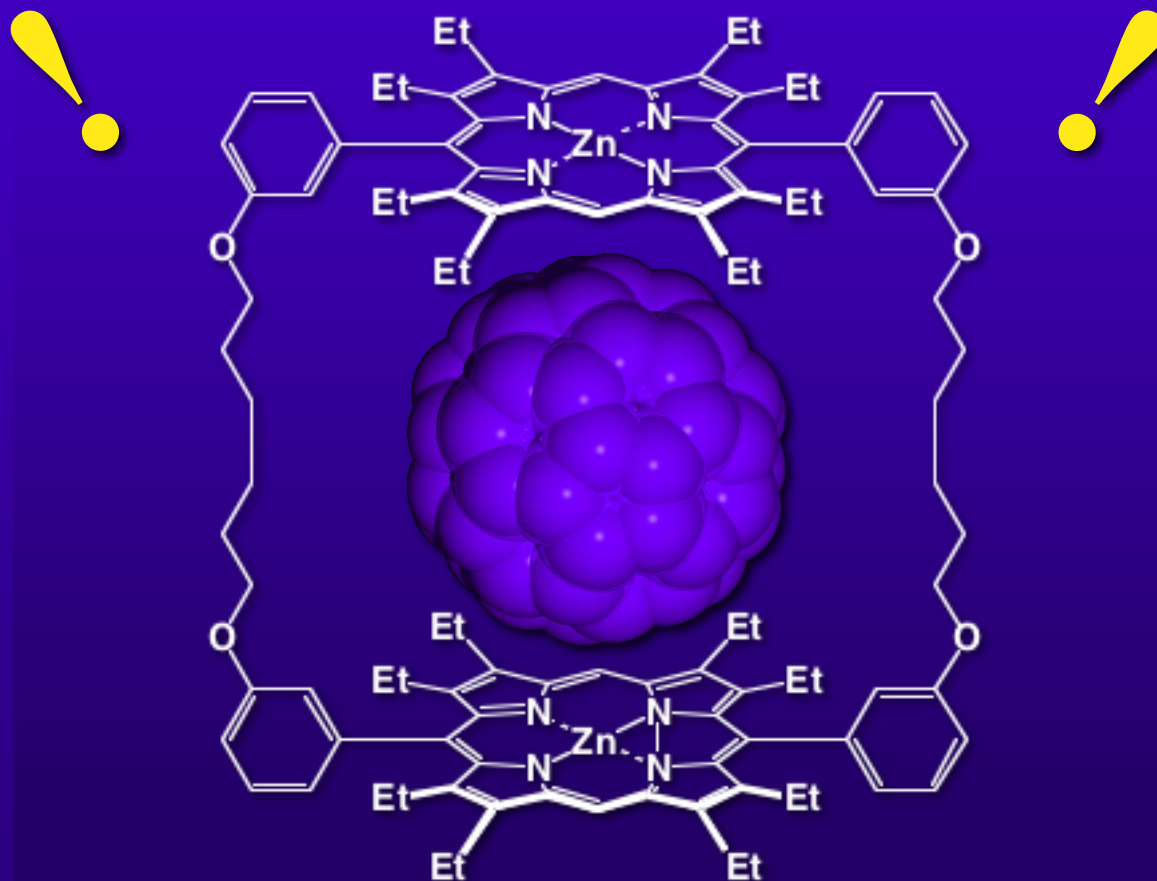
C_{60} を最初に合成した クレッチマー教授が来訪



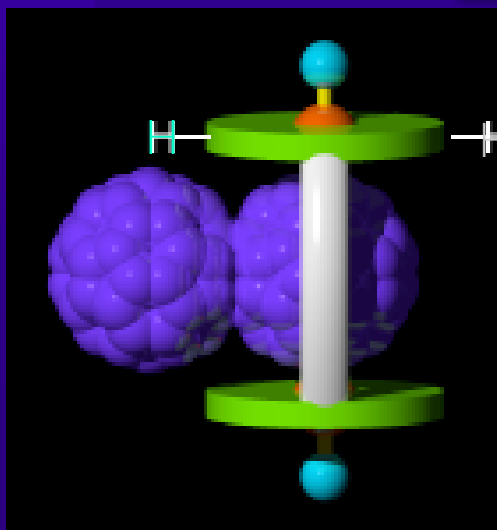
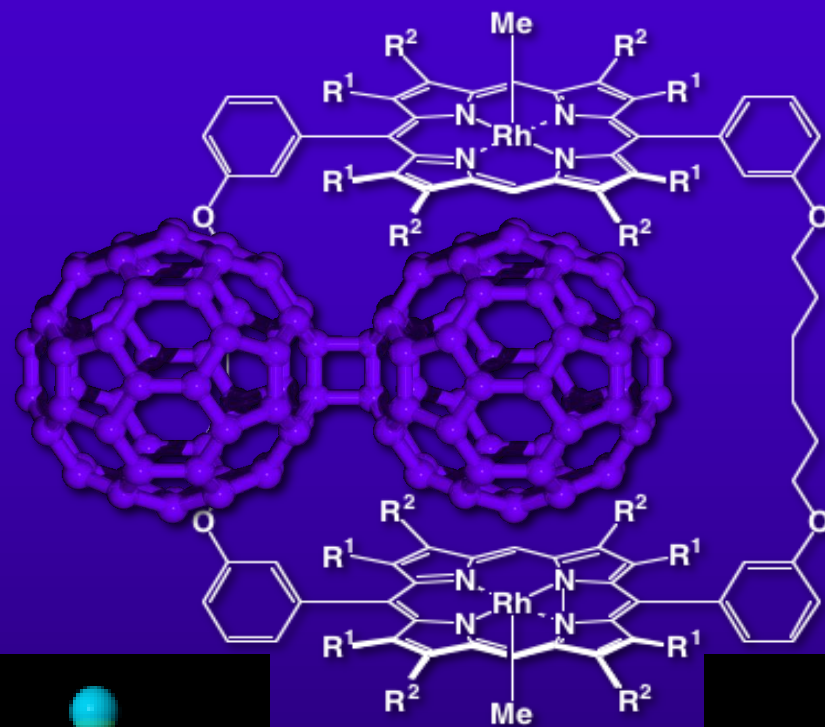
フラーレン二量体 C_{120} の分子機械への応用

(東大 相田卓三教授との共同研究)

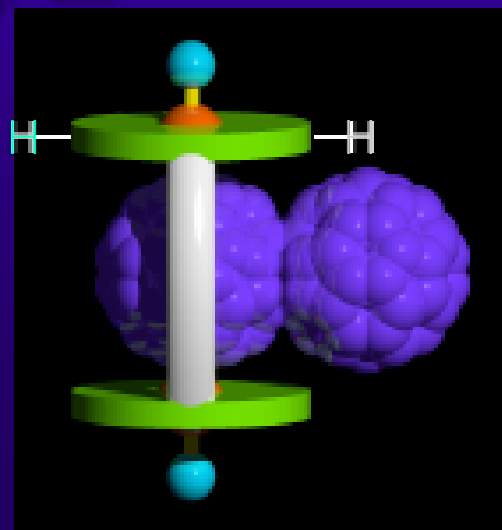
ポルフィリン二量体 (ホスト分子)



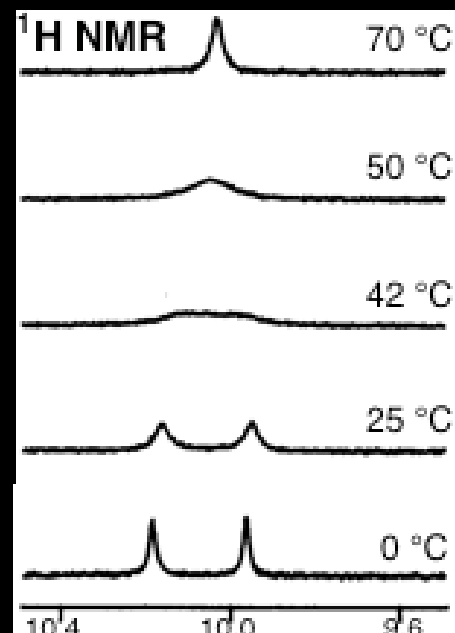
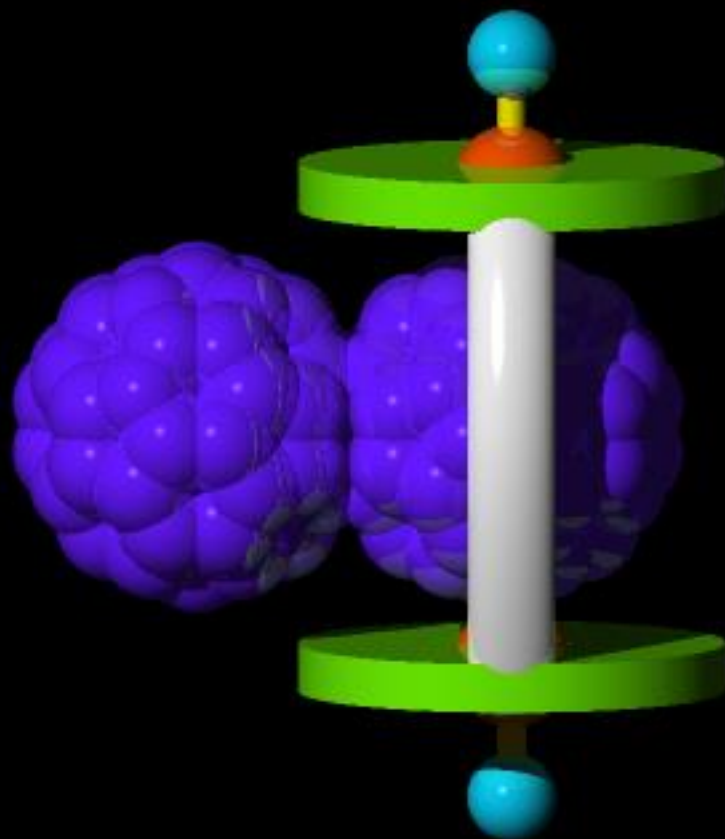
ゲスト分子：フラーレン二量体 C_{120}



静止、振動？

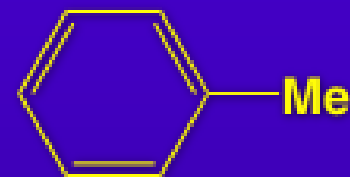
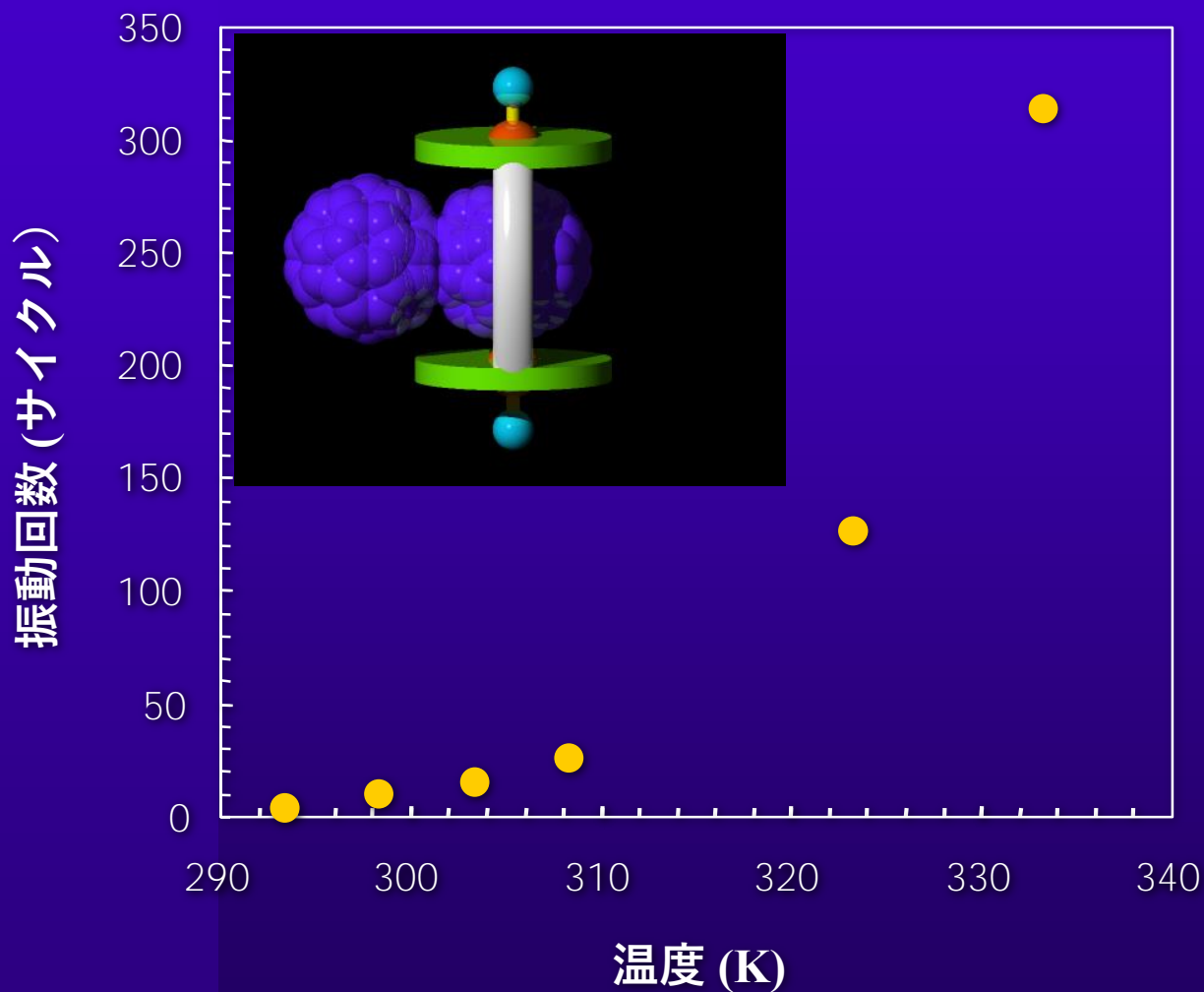


C_{120} の振動運動が観測できた！



Aida, T.; Komatsu, K. et al., *JACS*, **2002**, *124*, 12086.

トルエン中 20-60 ° C における振動回数



フラーレン二量体 C_{120} を振動子として利用??

フラーレン二量体 C_{120} を振動子として利用できないか？

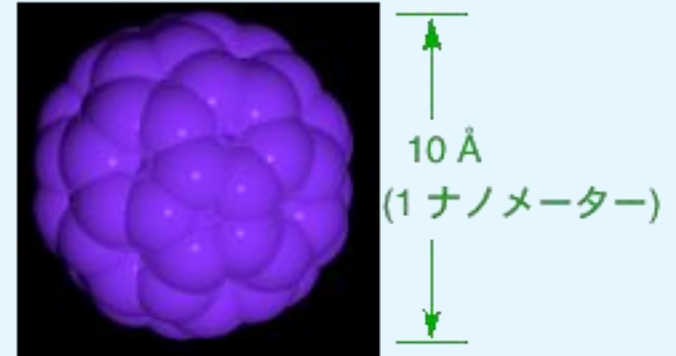
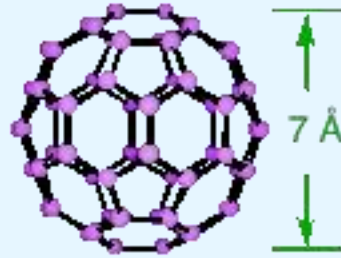
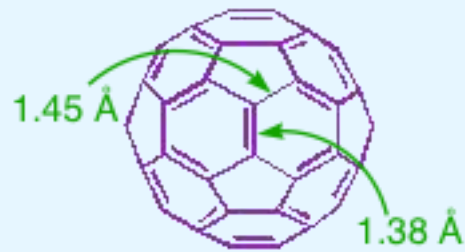
夢

フラーレンを「外科手術」して

内包フラーレンをつくる！！

(分子手術法の開発)

フラーレン C_{60} とは・・・？



炭素だけからできた中空の分子

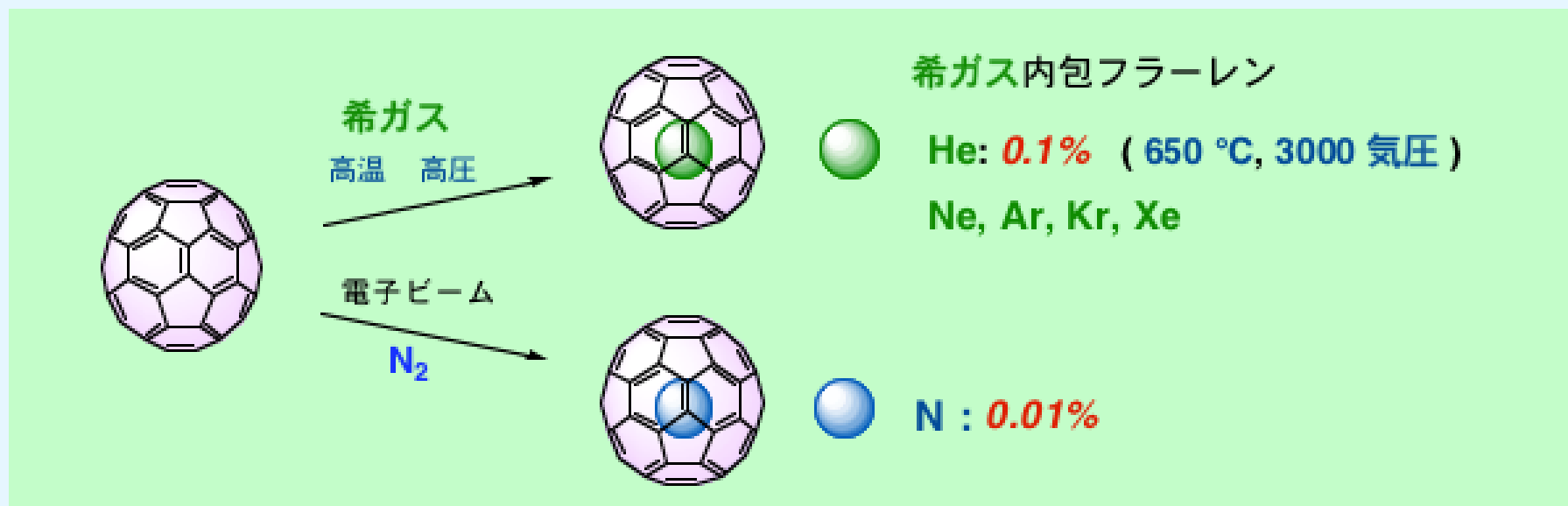
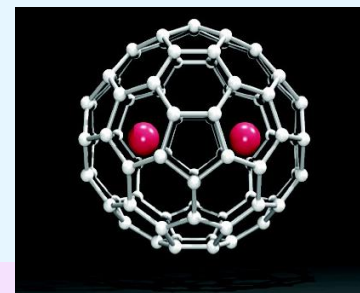
電子を受け取りやすい

電子を受けると超伝導体になる

光を受けると高いエネルギーになる

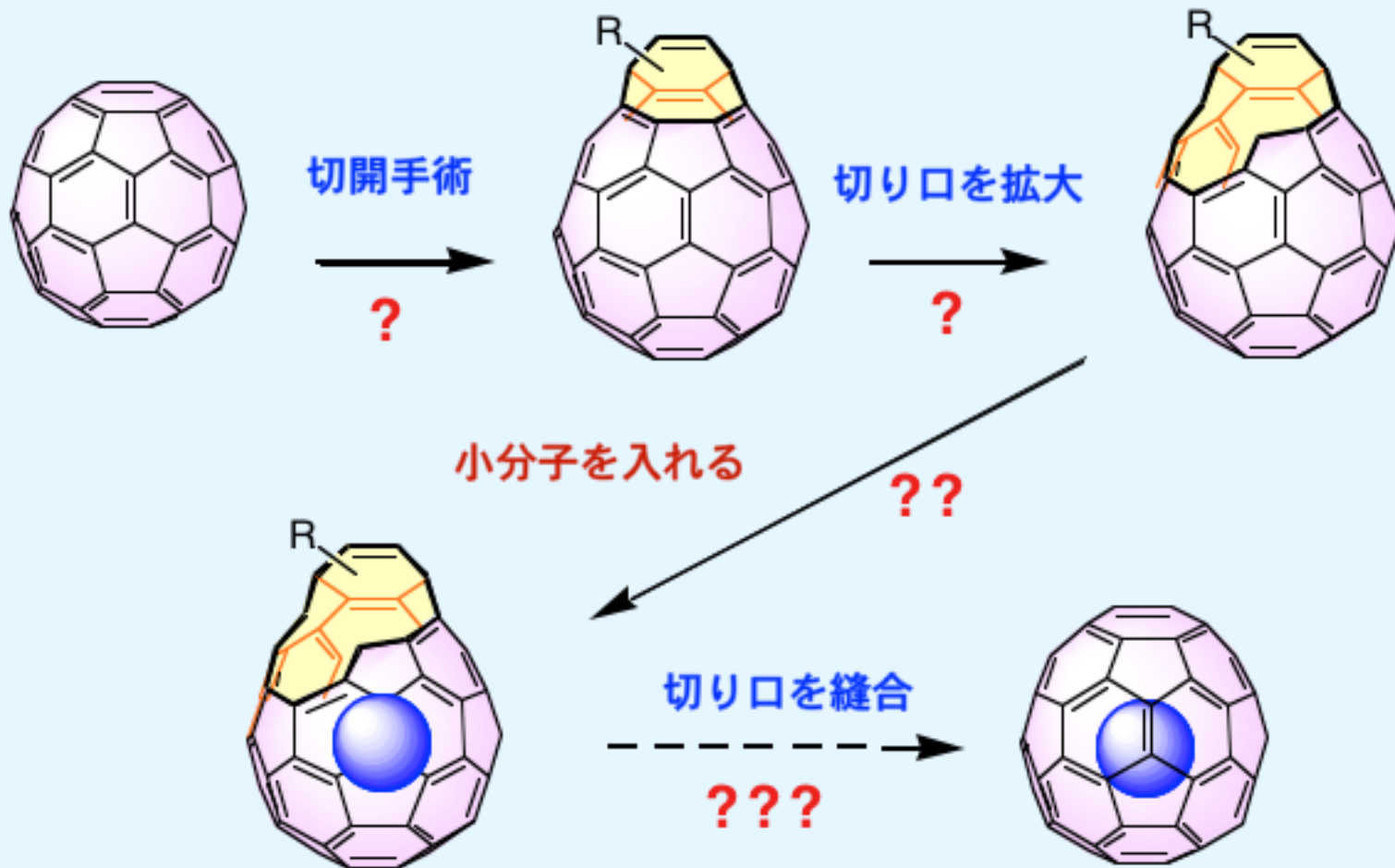
中空の内部に原子・分子を入れたら？ → 「内包フラーレン」

内包フラーレン

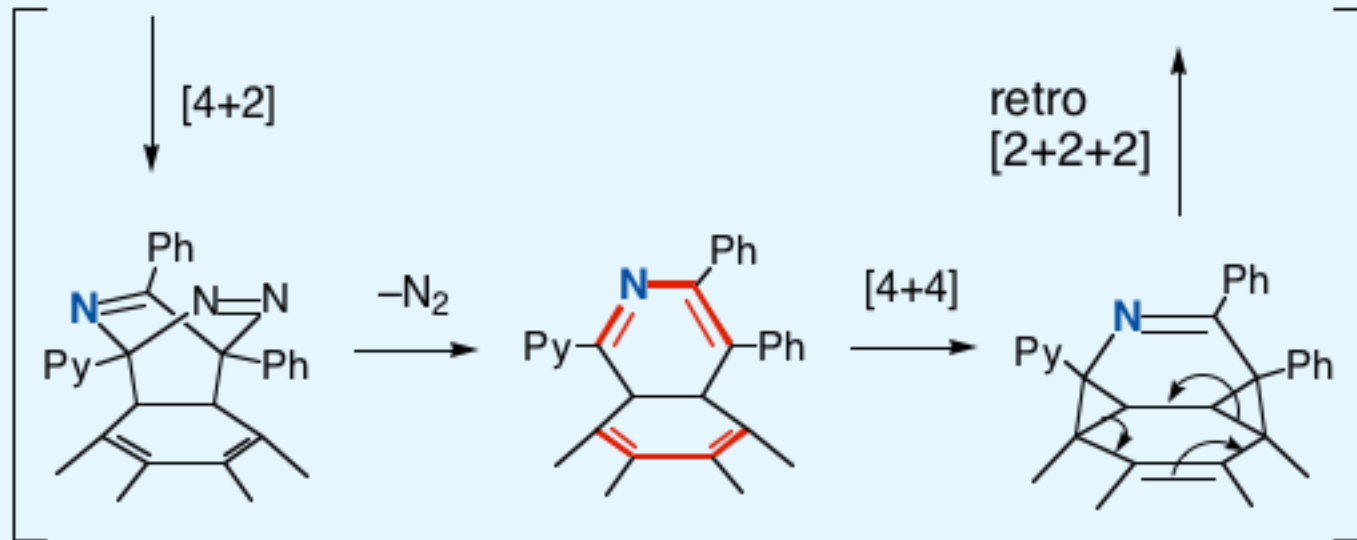
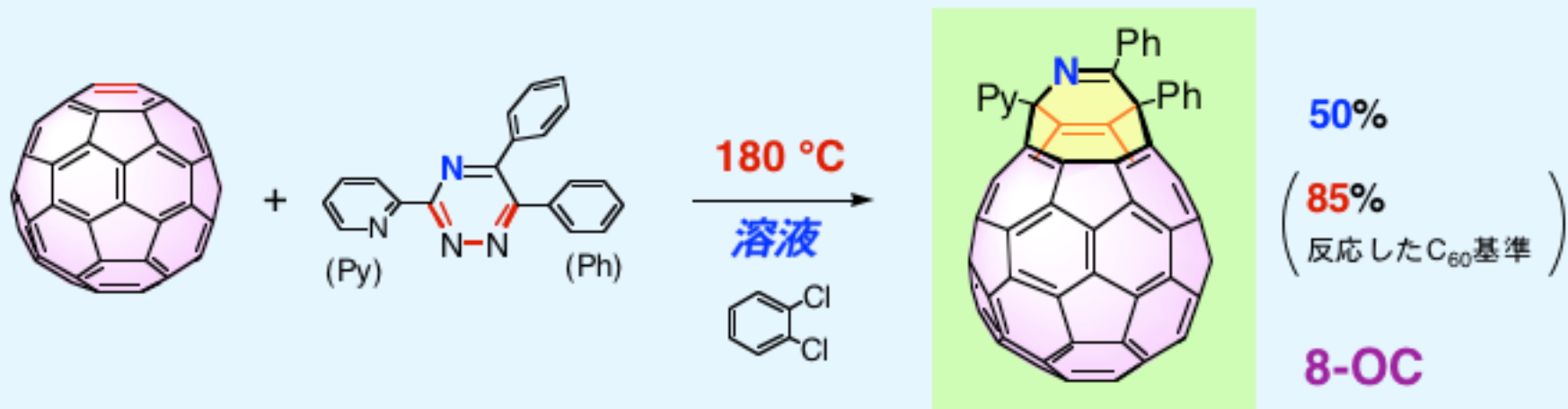


C_{60} を「手術」して内包フラーレンをつくれなにか？

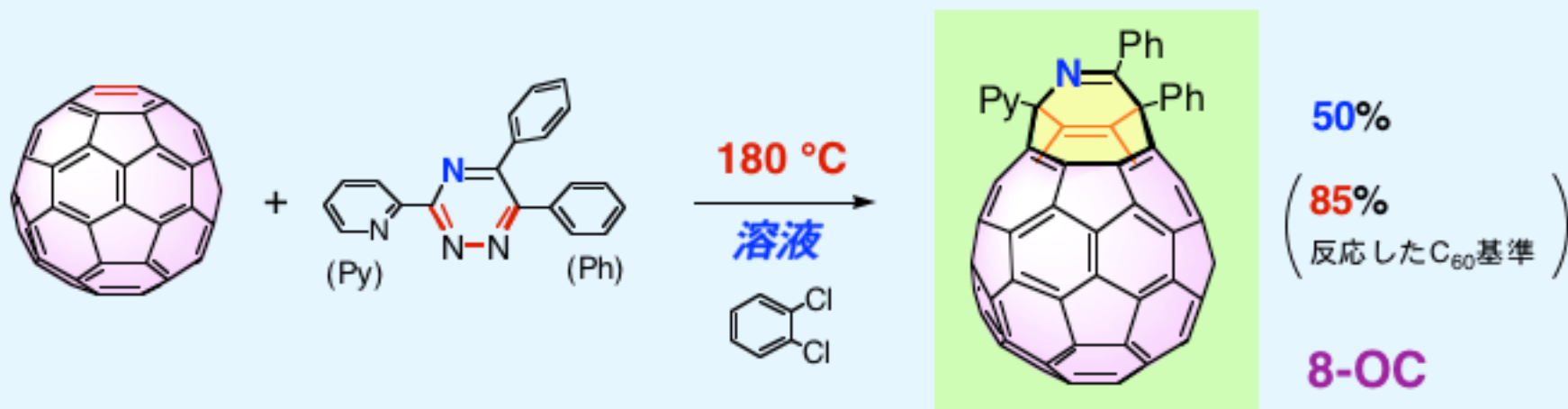
(C_{60} の外科手術？)



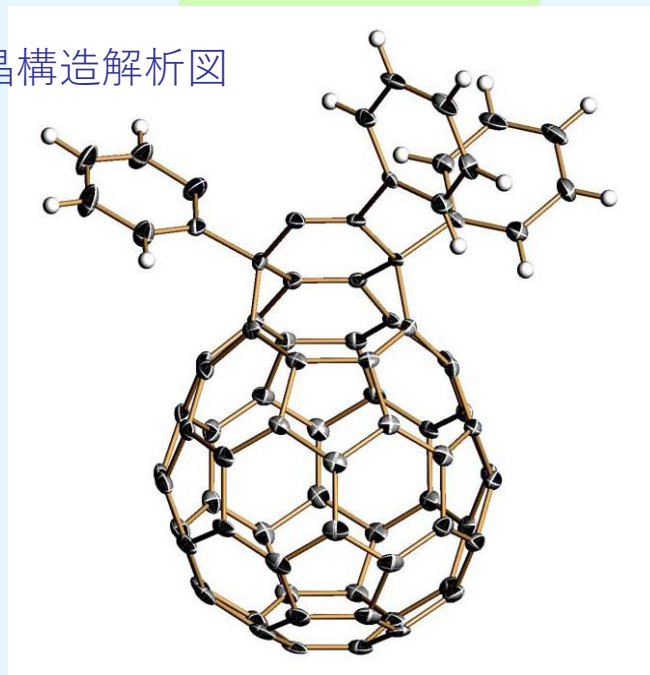
C₆₀ に穴を開ける



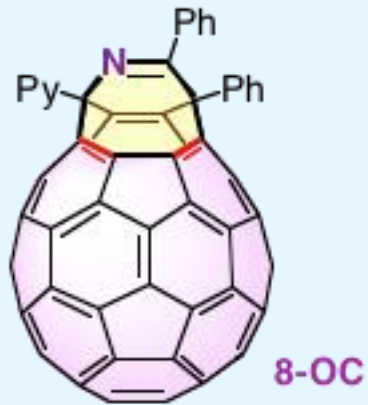
C₆₀ に穴を開ける



X線結晶構造解析図



空気と光で穴を拡大



O_2 (空気)

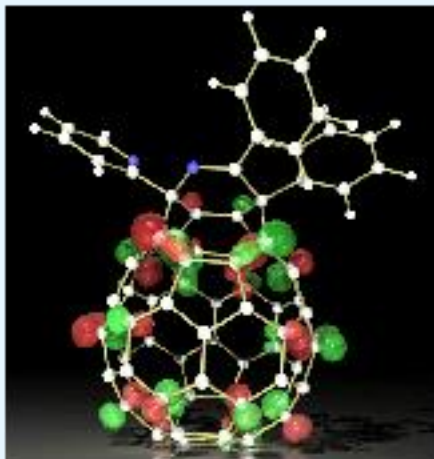
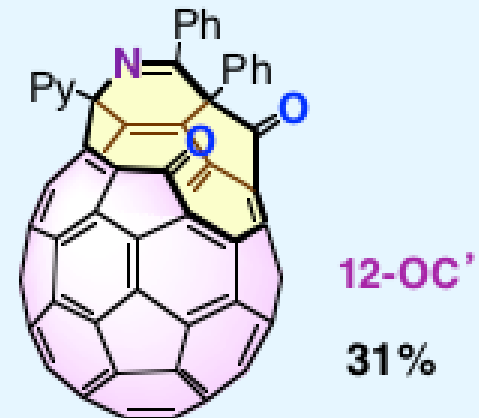
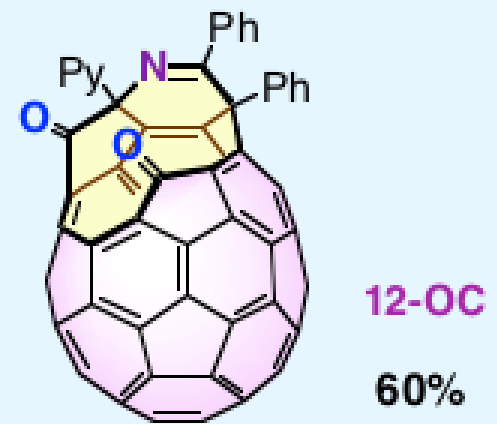
可視光線

溶液

CCl_4

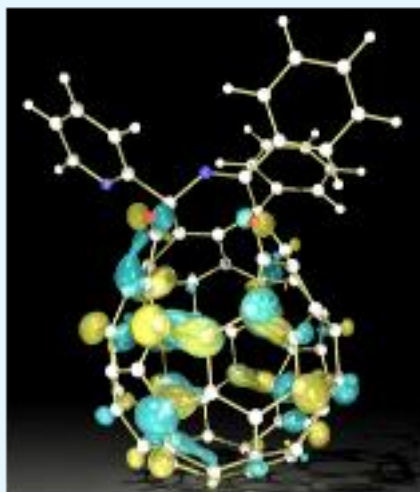
室温

電子を受け取りやすい!!



フロンティア分子軌道

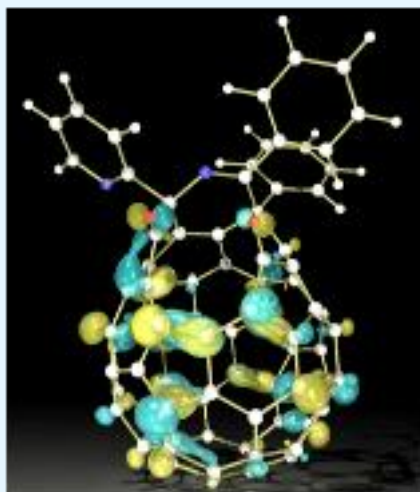
S (硫黄) との反応で穴をさらに拡大



フロンティア分子軌道

13角形の開口部ができた！

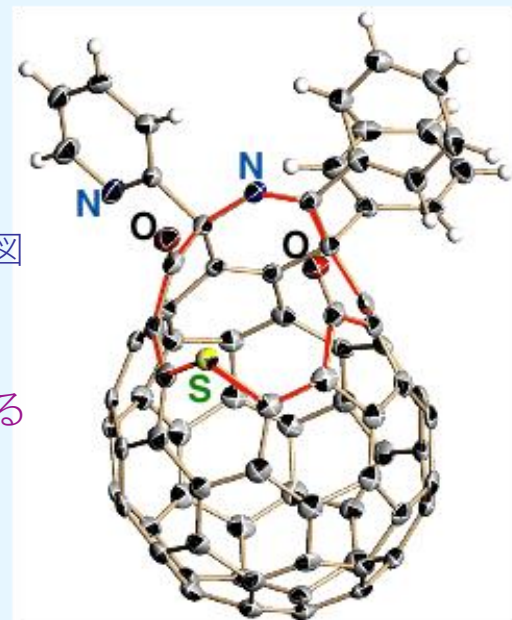
S (硫黄) との反応で穴をさらに拡大



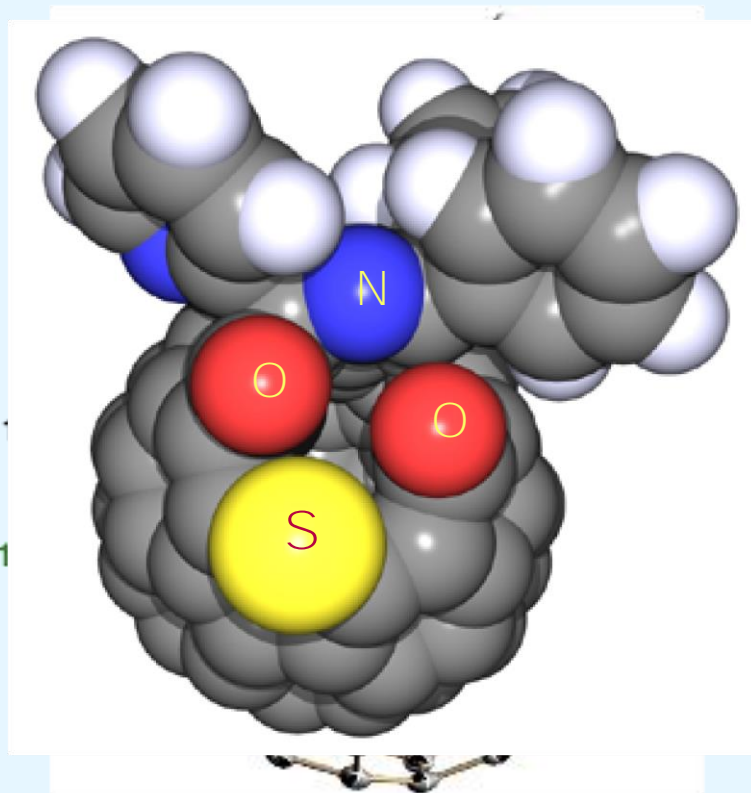
フロンティア分子軌道

X線結晶構造解析図

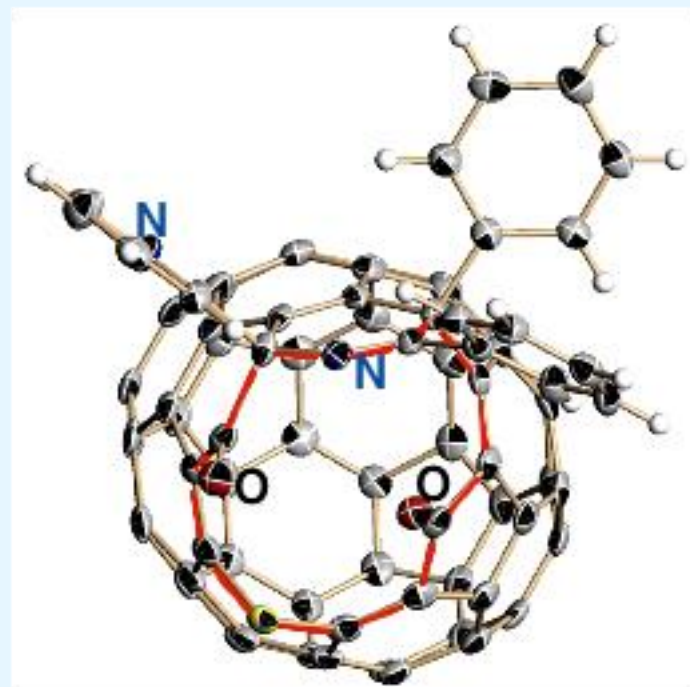
最も小さい分子
(水素) を入れてみる



X-Ray Structure

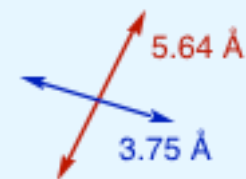


Sideview

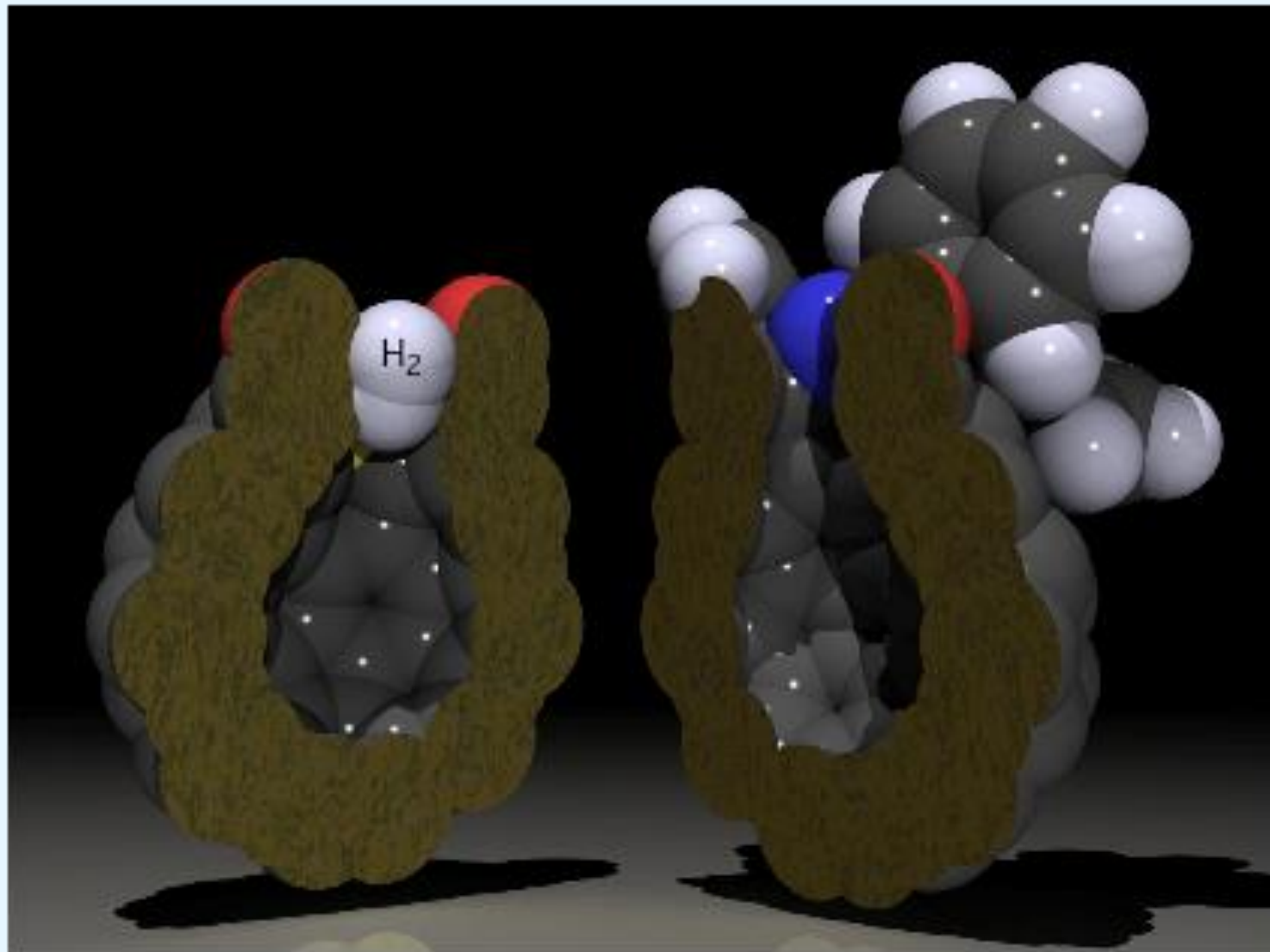


Topview

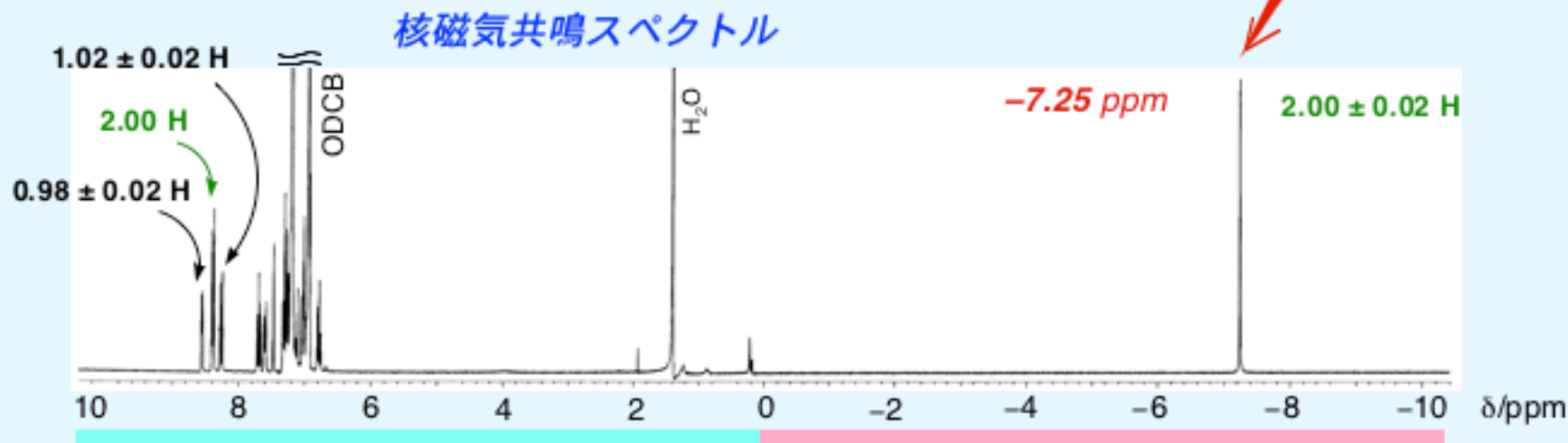
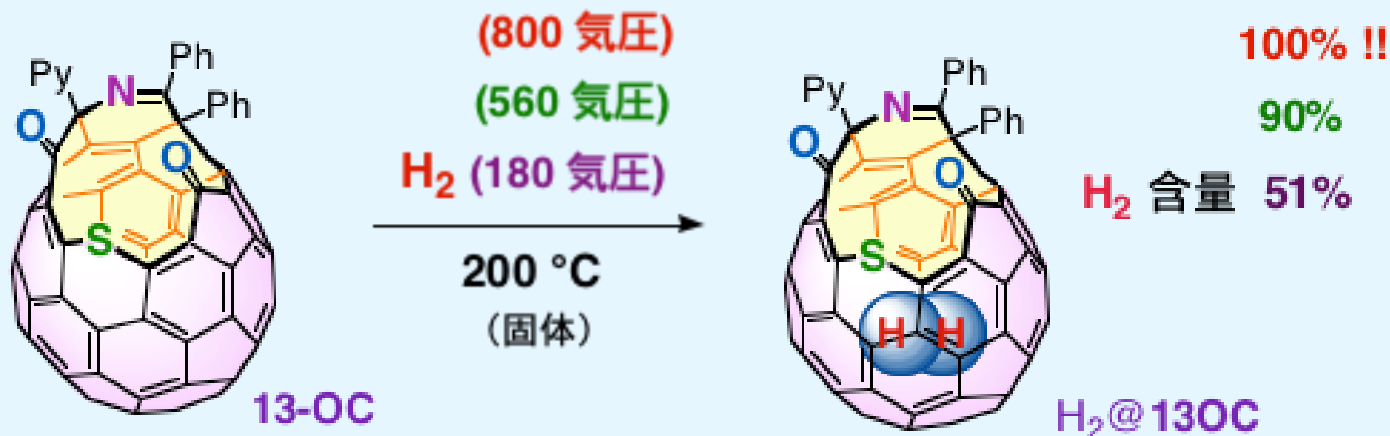
$C_{80}H_{14}N_2O_2S \cdot 0.5C_7H_8$, Triclinic, P-1, 100 K,
 $a = 10.0158(8) \text{ \AA}$, $b = 13.1987(10) \text{ \AA}$, $c = 17.5019(14) \text{ \AA}$,
 $\alpha = 98.638(2)^\circ$, $\beta = 91.309(2)^\circ$, $\gamma = 98.317(2)^\circ$,
R1 = 5.59%, wR2 = 14.39%.



水素は入るだろうか？



開口部から水素分子を入れる



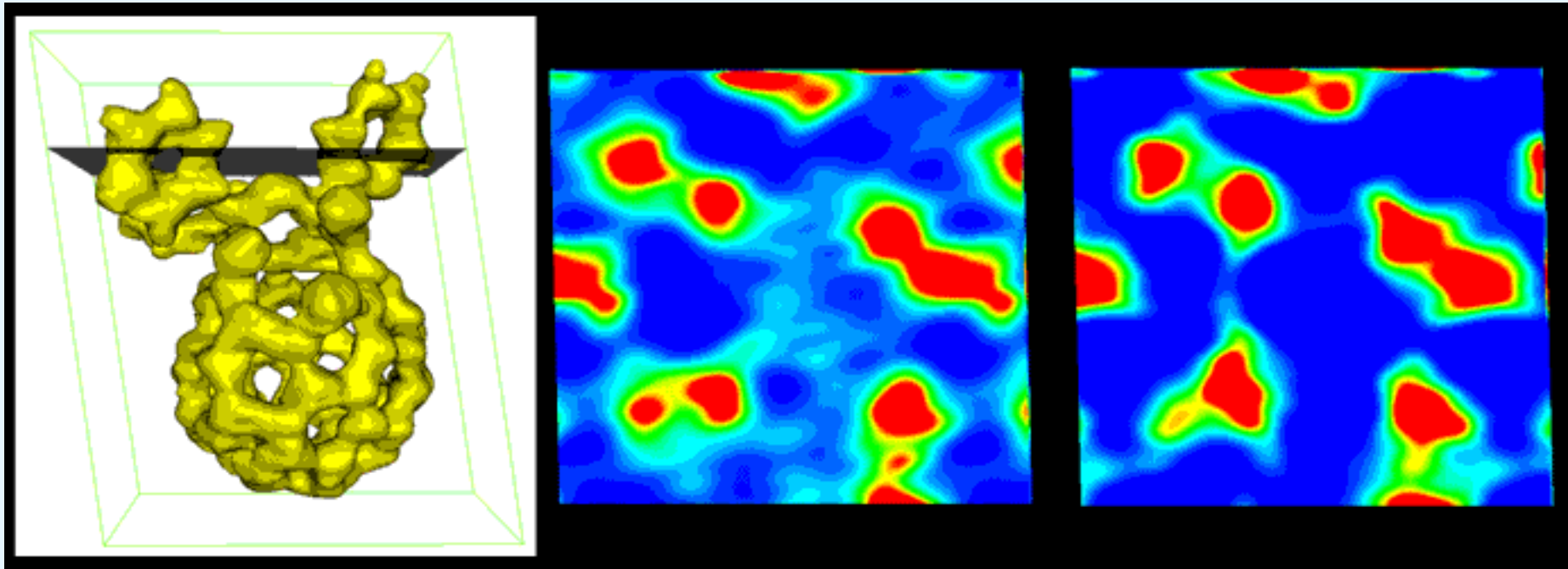
輪切りにした図（放射光 X 線回折）

（高エネルギー加速器研究機構 澤博 教授との共同研究）

13開口分子

水素入り13開口分子

空の 13開口分子



分子骨格の中央に浮かんだ水素が見える。

NEWS OF THE WEEK

JUNE 16, 2003 - EDITED BY WILLIAM G. SCHULZ & MELISSA BRADDOCK

MATERIALS CHEMISTRY

HOLEY FULLERENE
OPENS WIDE FOR H₂Open-cage derivative is first to provide H₂-encapsulated complex in 100% yield

JAPANESE CHEMISTS FOR THE first time have prepared an open-cage fullerene derivative with an orifice large enough to allow a hydrogen molecule to be inserted into the cage in 100% yield [*J. Am. Chem. Soc.*, 125, 7152 (2003)].

"I think it is an important advance for this field, since I can see this type of system being used for H₂ storage once C₆₀ becomes cheaper," comments Yves Rubin, a chemistry professor at the University of California, Los Angeles.

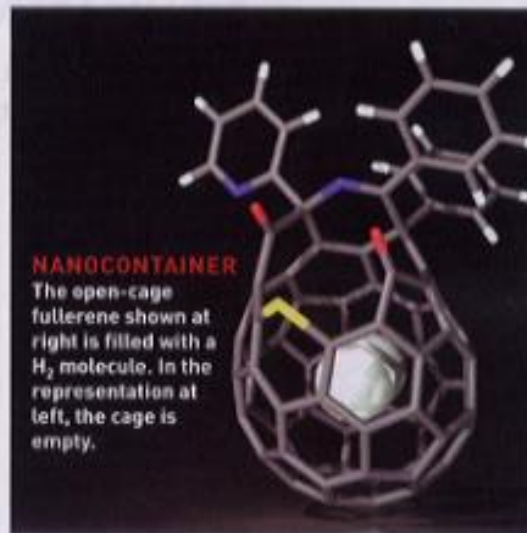
Scientists are looking for efficient methods for stuffing fullerene cages with metal atoms or gases to make new types of functional materials.

Two years ago, Rubin and his collaborators at UCLA and Yale University reported the synthesis of a fullerene derivative featuring a "mouth" large enough to accept and trap a H₂ molecule in 5% yield (*C&EN*, April 23, 2001, page 11). Although the yield has since been improved to 10%, this system still cannot compete with the new Japanese molecule, which Rubin

compound to hydrogen gas at 800 atm and 200 °C in an autoclave, 100% encapsulation is achieved within eight hours, they report.

None of the encapsulated hydrogen escaped when a solution of the endohedral complex was monitored for more than three months at room temperature. However, hydrogen was released slowly when the solution was heated above 160 °C, Komatsu says.

During mass spectral studies, the Kyoto group discovered that laser irradiation can cause the endohedral complex to regenerate pristine buckminsterfuller-



NANOCONTAINER

The open-cage fullerene shown at right is filled with a H₂ molecule. In the representation at left, the cage is empty.

ene with H₂ inside—that is, H₂@C₆₀—in the gas phase. This suggests that endohedral fullerene complexes might one day be prepared entirely by organic synthesis, Komatsu tells *C&EN*. In fact, his group is now aiming to achieve a chemical synthesis of H₂@C₆₀. —RON DAGANI

ATMOSPHERIC SCIENCE

High-Flying Hydrogen's Hazards

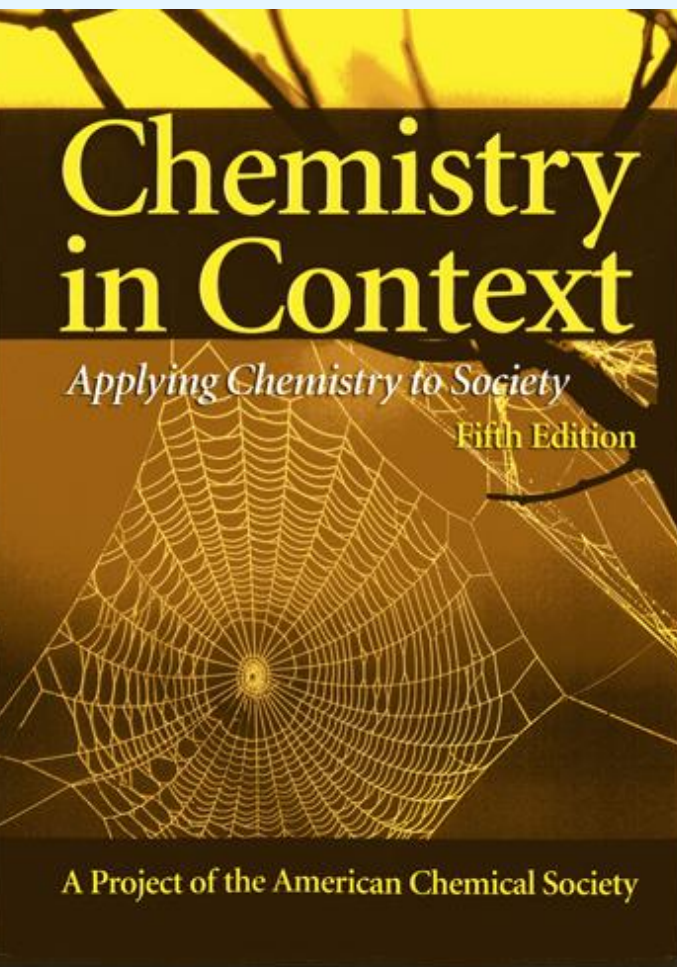
Replacing petroleum with hydrogen as the principal energy carrier—as envisioned in a future hydrogen economy—may have detrimental consequences for the atmosphere, according to researchers at California Institute of Technology [*Science*, 300, 1740 (2003)].

Tracey K. Tromp, Yuk L. Yung, and their

of H₂ to the environment caused by leaks and losses during commercial transport, storage, and usage would amount to about 10% of the total produced per year. The projected emissions are roughly five times greater than estimates of current anthropogenic H₂ emissions—leading to a doubling or tripling of atmospheric H₂ from all

Chem. & Eng. News,
June 16, 2003.

教科書に採用、ブリタニカに収録



380

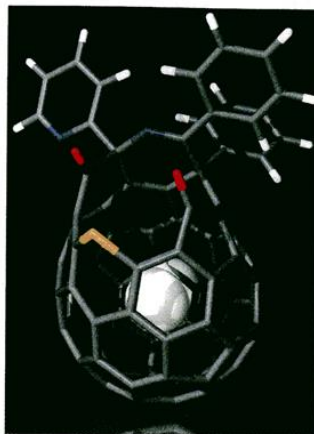


Figure 8.18

An open-cage fullerene, serving as a nanocontainer, is filled with a H_2 molecule, shown in white. Also: red = oxygen, yellow = sulfur, and blue = nitrogen.

Allotropes were defined in Section 2.1.

Nanotechnology was defined in Chapter 1 and will be discussed further in Chapter 9.

ENCYCLOPEDIA
Britannica

2004
BOOK OF THE YEAR®

Physical Sciences

CHEMISTRY

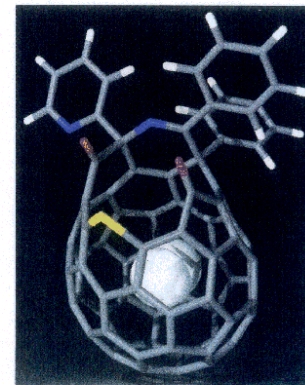
Nuclear Chemistry. In 2003 the International Union of Pure and Applied Chemistry approved darmstadtium as the official name and Ds as the symbol for element 110 on the periodic table. Scientists working at the Society for Heavy Ion Research, known as GSI, in Darmstadt, Ger., synthesized element 110 for the first time in 1994 and proposed the name. It took some years, however, to verify their work and approve the proposal. Darmstadtium replaced the element's interim name, ununnilium (scientific Latin for 110 with an *-ium* suffix), which had appeared in classroom textbooks and periodic tables.

Carbon Chemistry. All-carbon fullerene molecules, such as the soccer-ball-patterned buckminsterfullerene (C_{60}), have cage structures with open interiors that are ideal for holding metal atoms or small gas molecules. During the year chemists continued to look for ways to trap such substances inside fullerenes in an effort to make new materials that would have scientific or industrial applications.

Koichi Komatsu and colleagues at Kyoto (Japan) University reported synthesis of a fullerene derivative that readily accepts and holds a molecule of hydrogen (H_2). Prepared from C_{60} , the molecule has a tailored "mouth"—an opening in its cage—that is slightly larger than previous versions. Other researchers had made fullerene derivatives that could incorporate hydrogen in as much as 10% yield. Komatsu's derivative, in contrast, can be filled to 100% yield. In laboratory tests no hydrogen leaked from a sample of the

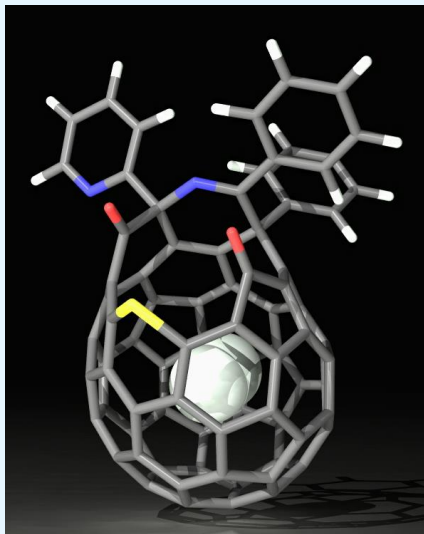
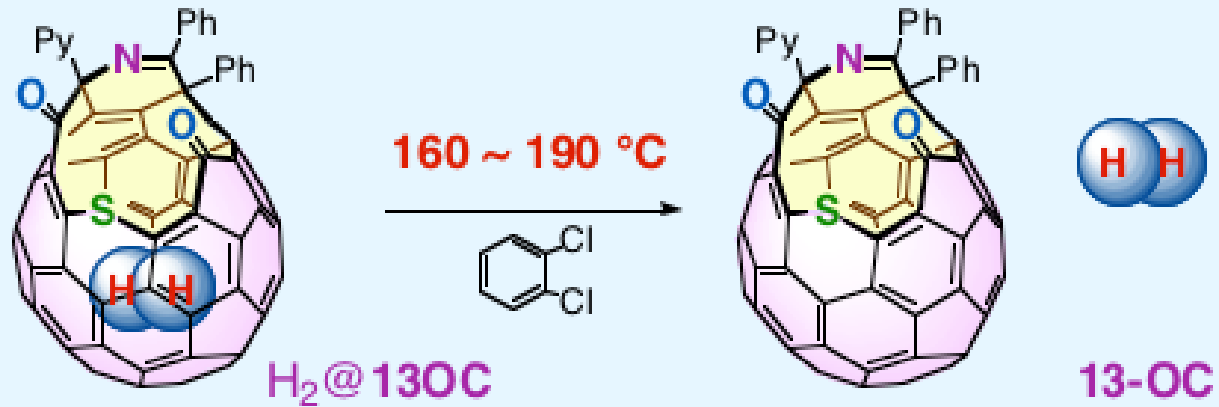
filled molecules during more than three months of monitoring at room temperature. The trapped hydrogen was released slowly, however, when the molecules were heated to temperatures above $160\text{ }^\circ\text{C}$ ($320\text{ }^\circ\text{F}$). Researchers sought to develop materials that could safely hold and release hydrogen, which because of its high flammability poses an explosion hazard, for possible applications in new generations of hydrogen-fueled vehicles. Molecular encapsulation and slow release could solve that problem.

A derivative of the fullerene C_{60} with a tailored "mouth" in its spherical cage encapsulates a molecule of hydrogen (large white spheres) in this computer model. During the year Japanese chemists reported synthesis of the structure.



Courtesy of Koichi Komatsu

水素分子は出し入れ自由！



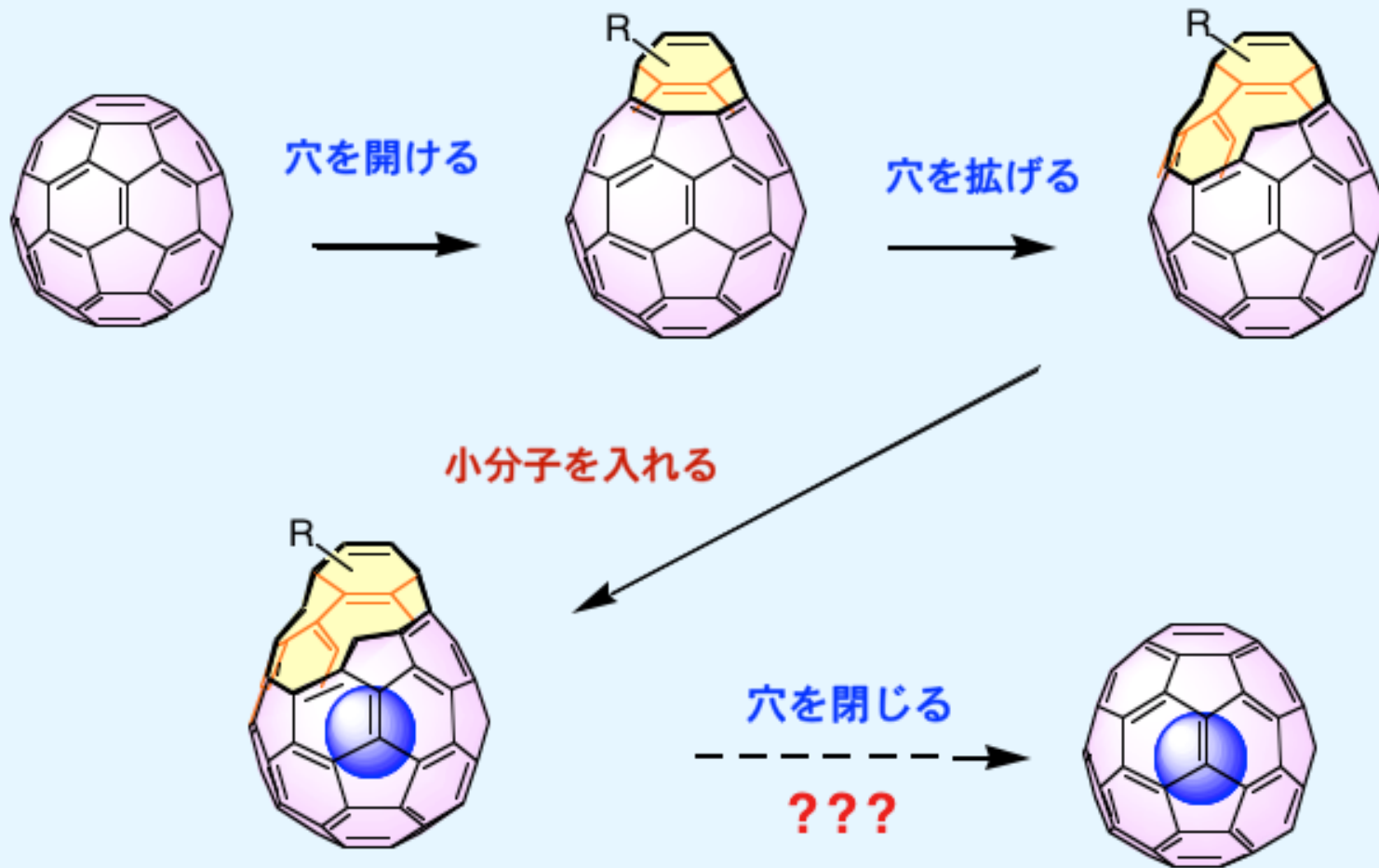
水素 (H_2 , D_2) の放出速度

160°C \Rightarrow 半減期：54.4 時間
(D_2 ：約 60 時間)

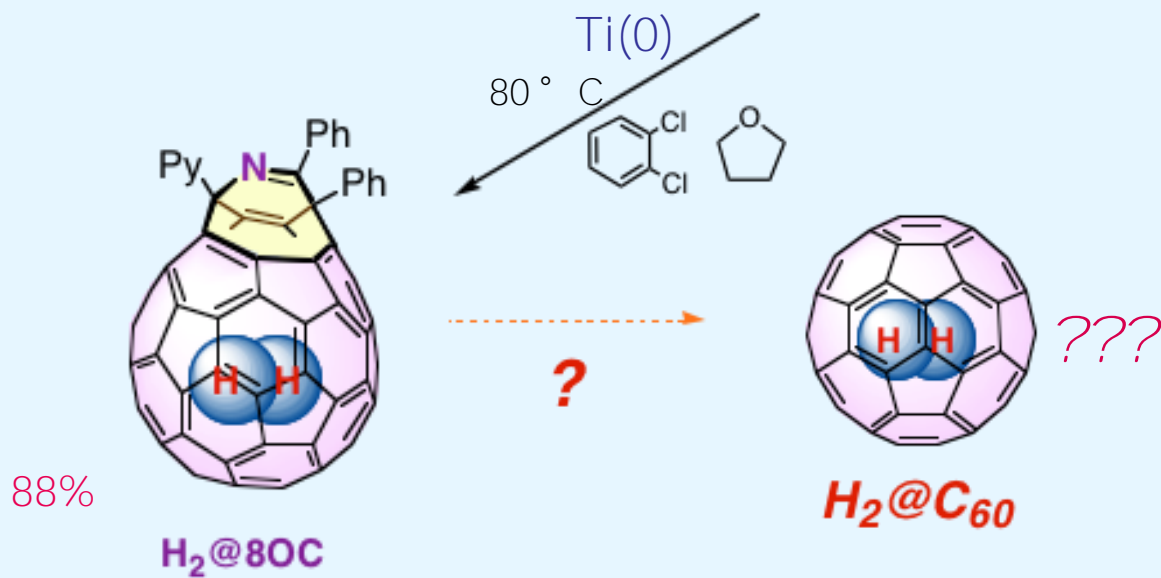
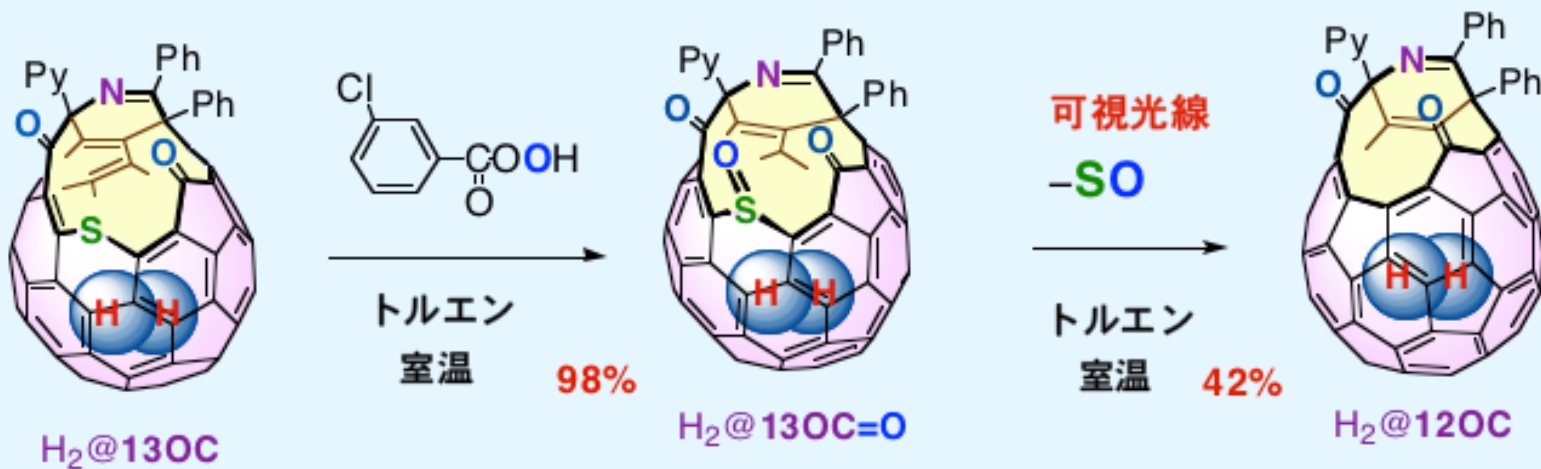
190°C \Rightarrow 半減期：4.2 時間
(D_2 ：約 4.7 時間)

水素分子のナノコンテナー

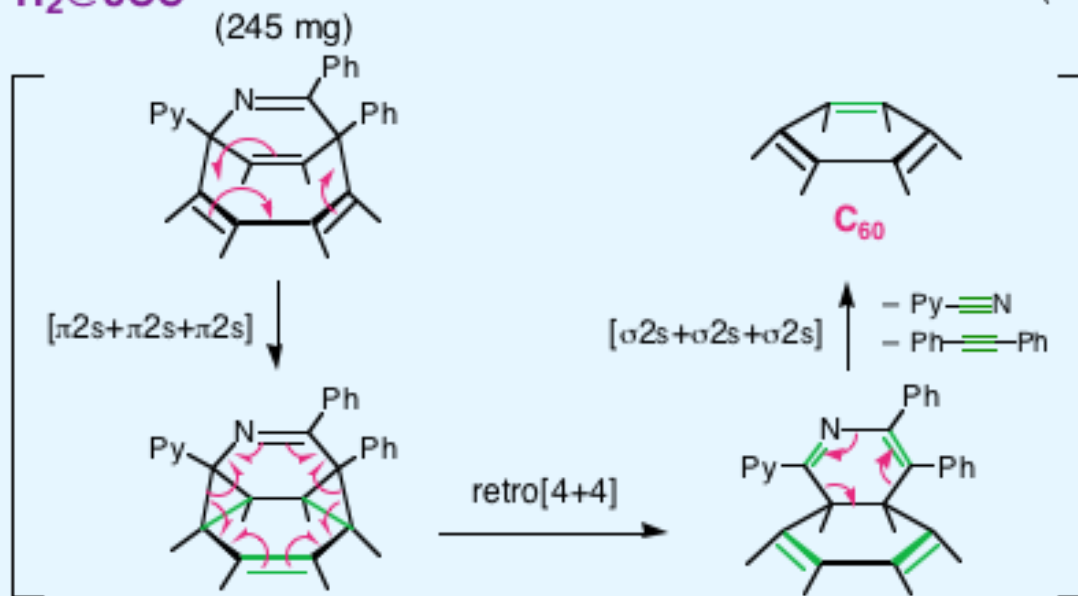
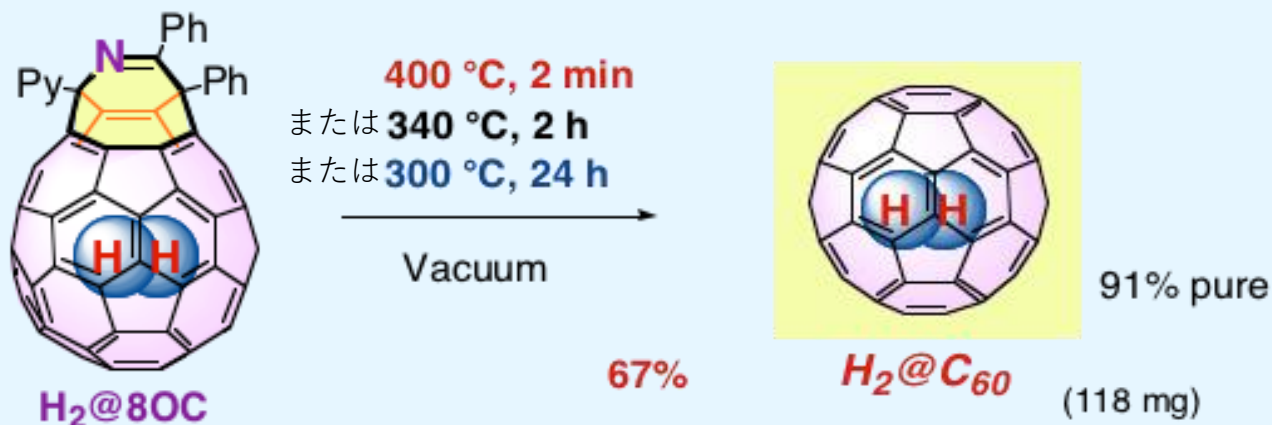
分子の外科手術いよいよ最後のステップ！！



開口部を縮小、 *完全に閉じられるだろうか？*



開口部を閉じる!!

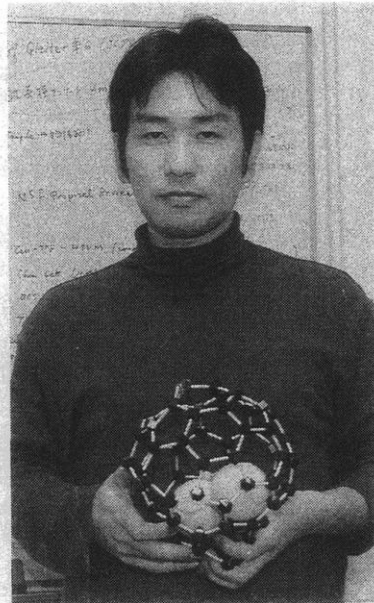


K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science*, **2005**, *307*, 238.



フラーレンの応用に挑む
新進気鋭の研究者

村田 理尚 さん



然パーツがうまく噛み合って、完成した車の形になって床に落ちた。ようなも。人智を超えた生成過程の神秘さは現代の科学者たちを惹きつけてやまない。

フラーレンの潜在能力は、骨格内に原子・分子・イオンなどを含んだ「内包フラーレン」となった時に発揮される。原子レベルでの活性物質の閉じ込めや、エイズがん治療など医薬品への応用

高温での超電導の発現など、どこか一つ成功するだけでもまさにブレークスルー。村田さんの研究が世界で注目されている理由もここにある。

もちろん甘い道りではなかった。穴が小さすぎて水素が入らなかったり、作ってみた化合物が不安定だったり。世界的にも表現は困難と言われ、村田さんも一年以上、結果の出ない日々が続いた。「それでも小松

少人数で達成した快挙
「可能性を信じて勝利」

先生も学生もお互いを尊敬しあっている。そんな雰囲気を感じた。

.....

むらた・みちひさ 一九七八年生まれ。趣味はドライブ、テニス。京都市出身。

村田理尚さんは化学研究所（小松紘一研究室）の博士課程二回生。球状の炭素分子「フラーレン」に水素分子を閉じ込める研究に世界で初めて成功し（2面参照）、国内外の脚光を浴びている新進気鋭の研究者だ。

フラーレンとはC₆₀という化学式のごとく、炭素原子六十個がサッカーボール型に集まった奇跡のように美しい分子である。その生成には謎が多く、例えるなら「フラーメンの部品をまとめて壁に投げつけてみたら、偶

Jews, January 17, 2005

THE WEEK

FULLERENE

key point "is that we did, for the first time, the potential of organic synthesis for the production of ental fullerenes, which thus relied on hardly controlled physical methods under ex-conditions," says chemistry sor Koichi Komatsu, who eaded the effort.

page 5). In the latest work, Komatsu and coworkers Michihisa Murata and Yasujiro Murata synthetically "sew" this hole to make

ontainer. access depends on the of a readily removable n on the rim of the ori- atsuo says. Once the hy- trapped within the the researchers oxidize e group to a sulfoxide. ide is then excised pho- lly, shrinking the hole m. Titanium-medi- ng of carbonyl groups ie opening to an eight- l ring.

ening is then small at the team can heat und without losing the hydrogen cargo. The fullerene derivative rearranges—presumably via thermally allowed electrocyc- lization—restoring the C₆₀ cage and eliminating 2-cyanopyridine and diphenylacetylene in the process.—BETHANY HALFORD

Professor Koichi Komatsu, who spearheaded the effort.

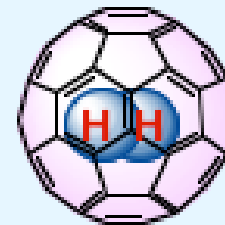
Previously, Komatsu's group had prepared a C₆₀ derivative containing a 13-membered-ring orifice that they quantitatively filled with H₂ (C&EN, June 16, 2003,

先生は、じっくりと実験できる環境を整えて下さったんです。

突破のきっかけは「硫黄」だった。膨大な試行錯誤を重ねる中で、ごく微量の硫黄含有フラーレンが生成していることに気付く。村田さんは「ごく僅かな反応物を見逃さないで、実験に對する集中力、注意力があるね」とは小松教授の談。最初から単体硫黄をフラーレンに加えてみると、水素分子を入れる大きな穴が開いたのだ。歴史的な発見の瞬間だった。

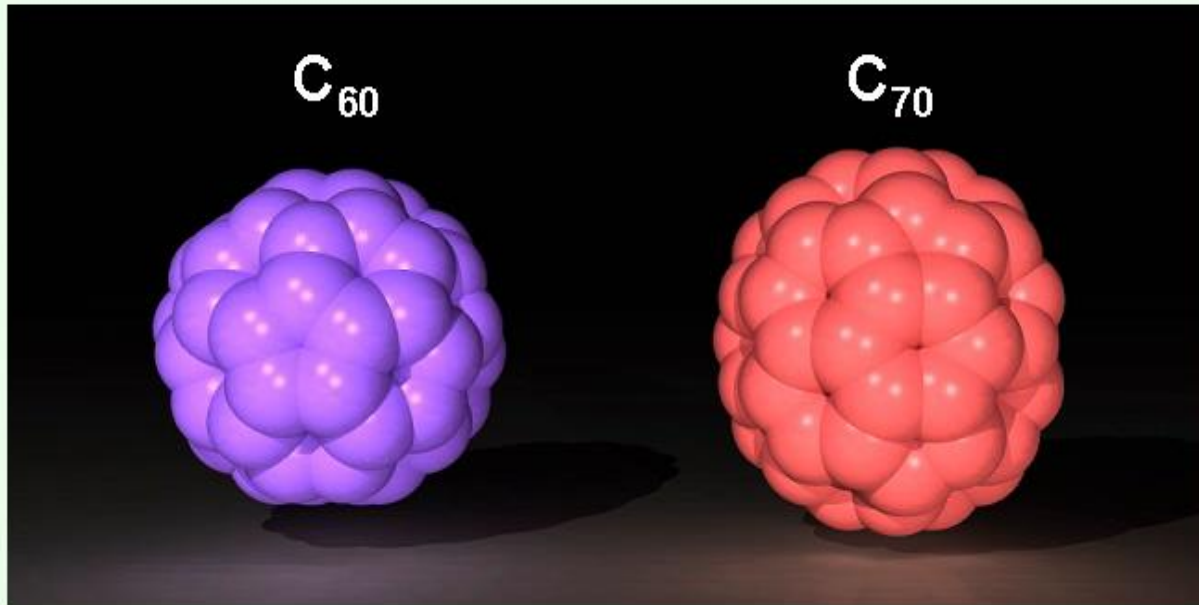
「化学研究所は学生が少ないですが、その分一人一人が責任をもって取り組んでいます。確かに人数は少ない。この快挙を成し遂げたのは、小松紘一教授、村田靖次郎助手を合わせた三人なのだ。「勝利のポイントは、可能性を信じていることですかね（笑）」。

分子手術法による $H_2@C_{60}$ 合成のもつ意義

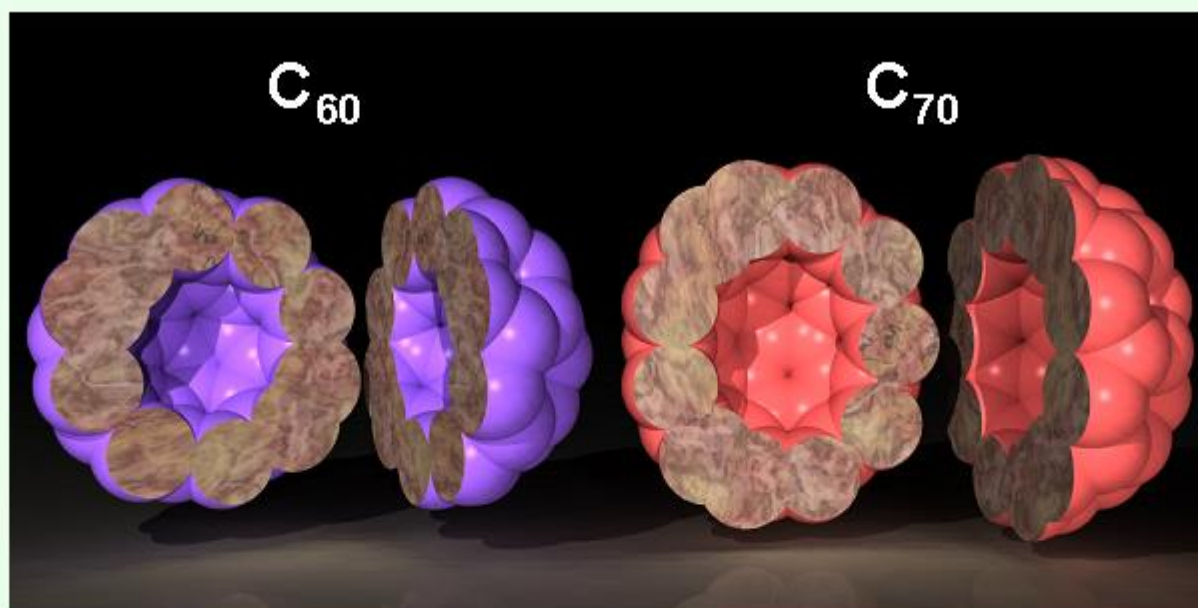


- ☆ 有機化学的手法による 内包フラーレン類の大量人工合成への道を拓いた。
- ☆ 単一の水素分子の物理的性質の解明 ---> 物理と化学の融合！
- ☆ 開口フラーレンは新しい水素吸蔵物質。
- ☆ $H_2@C_{60}$ のアルカリ金属ドーピング
⇒ 超伝導の発現と臨界温度の変化。
- ☆ 他の原子、分子、金属イオンを入れると ⇒ 電導体、半導体、磁性体、造影剤などへの応用。
- ☆ 他のフラーレン (C_{70}) にも応用可能??

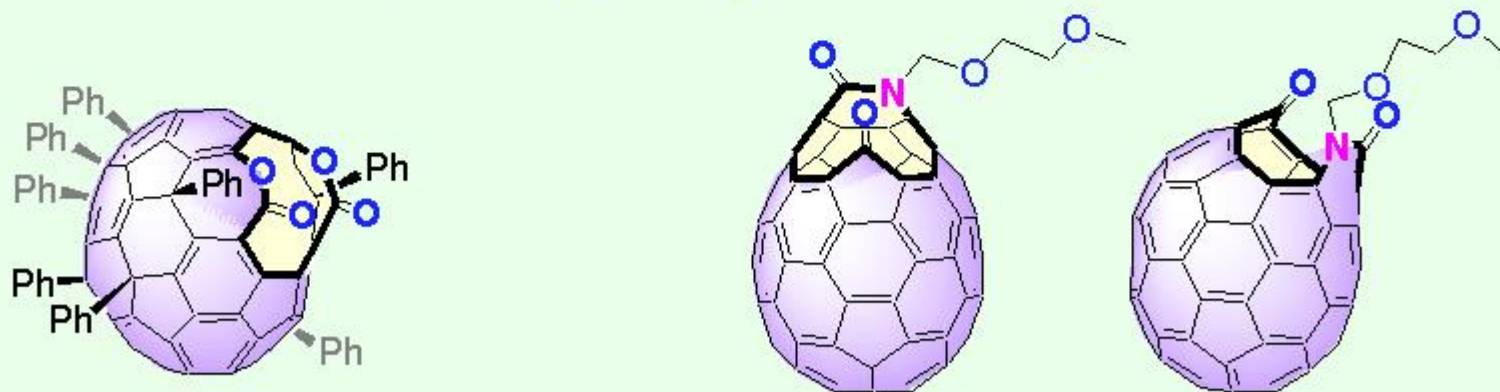
C_{60} vs C_{70}



C₆₀ vs C₇₀



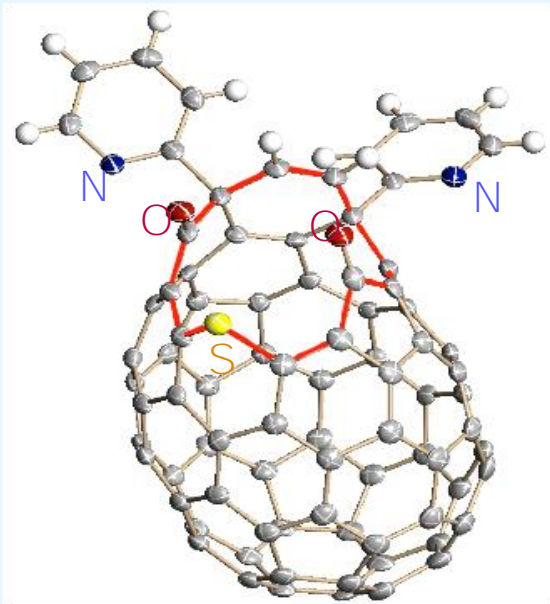
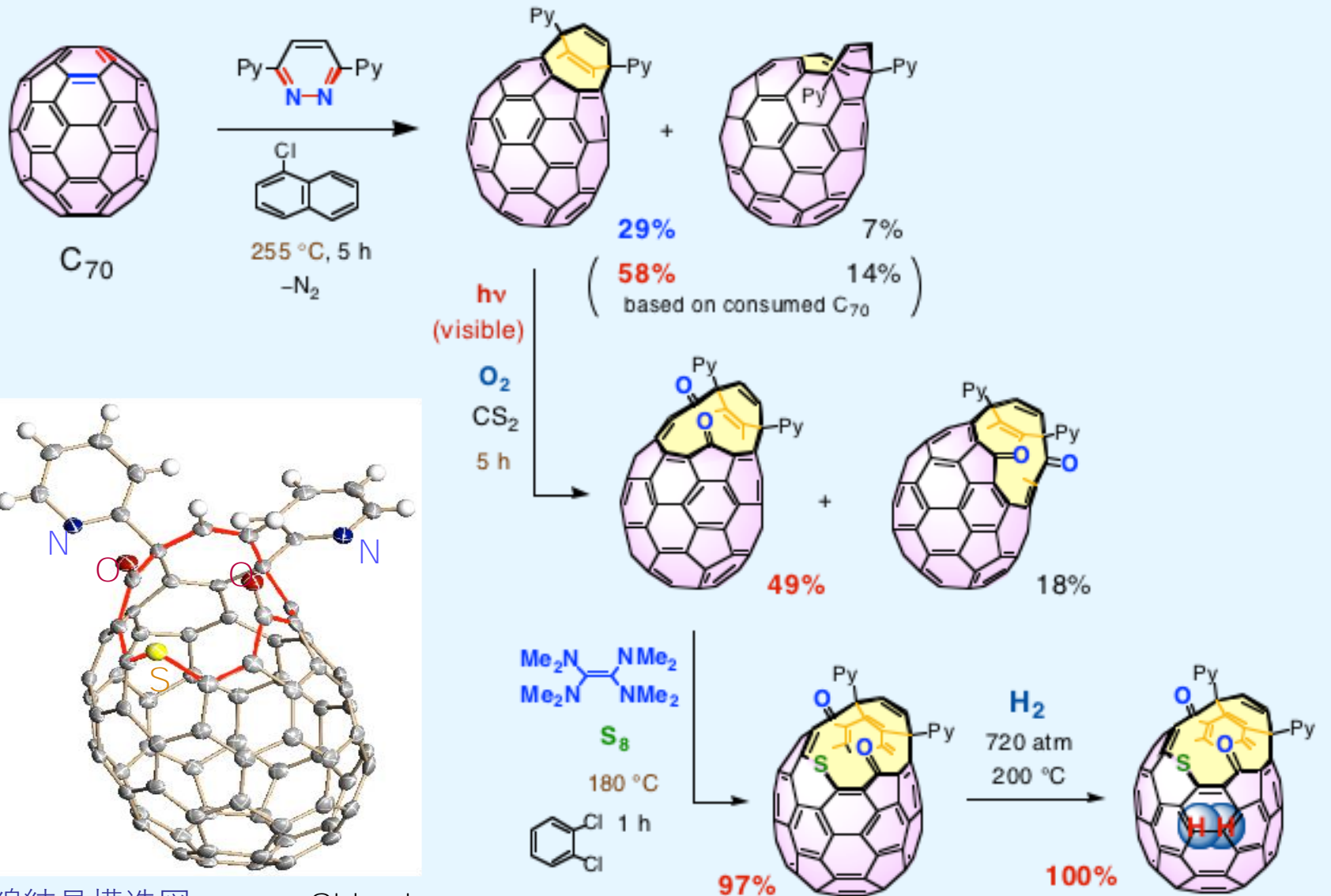
Open-Cage C₇₀ Derivatives



Taylor, R. *et al.*
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 1869.

Wudl, F. *et al.*
J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 11128.

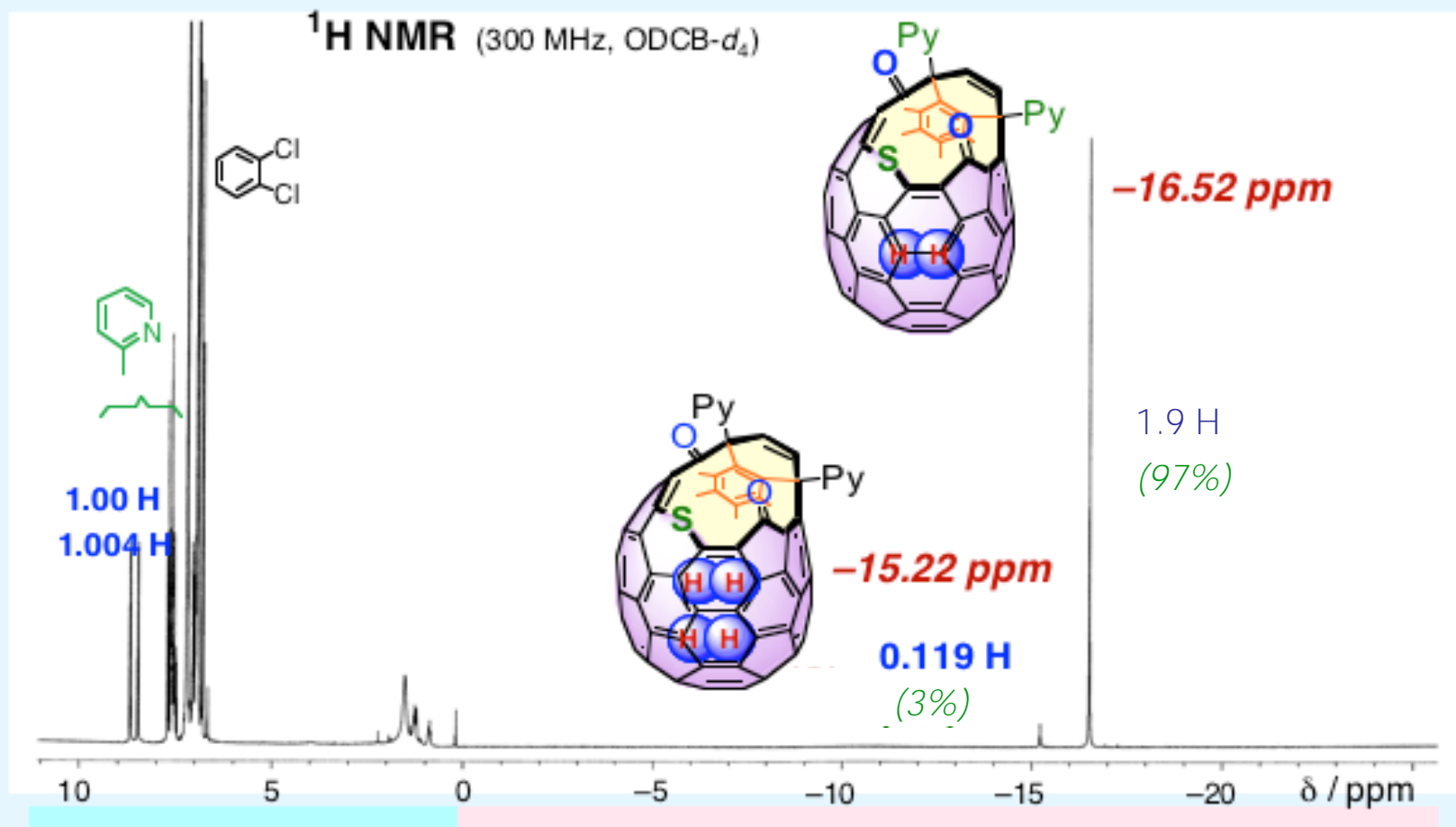
開口 C₇₀ の合成



X線結晶構造図

Side view

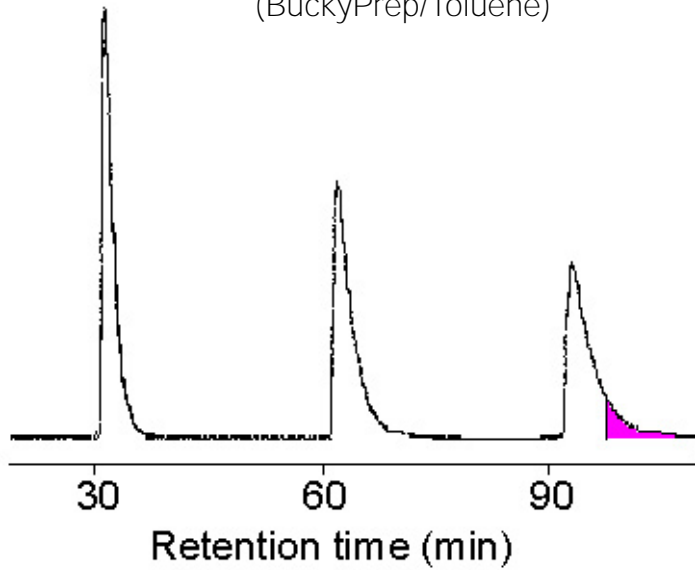
水素内包 開口C₇₀ のプロトン核磁気共鳴スペクトル



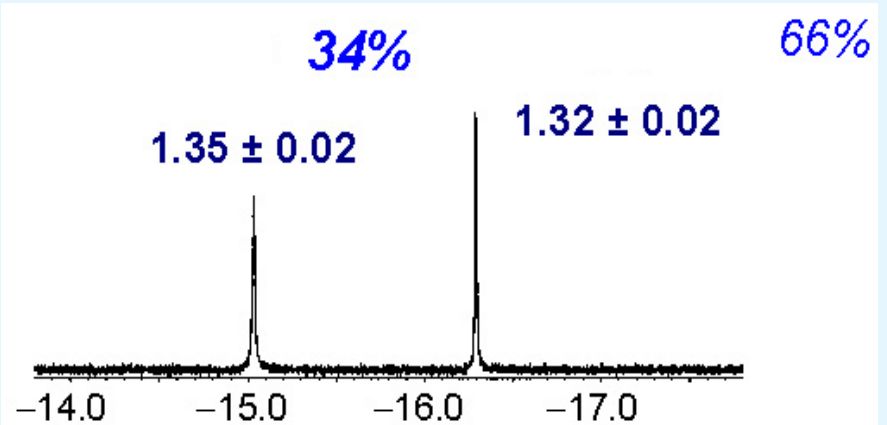
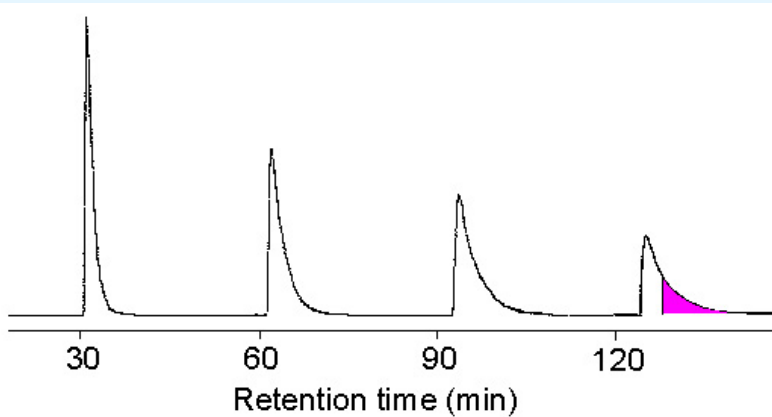
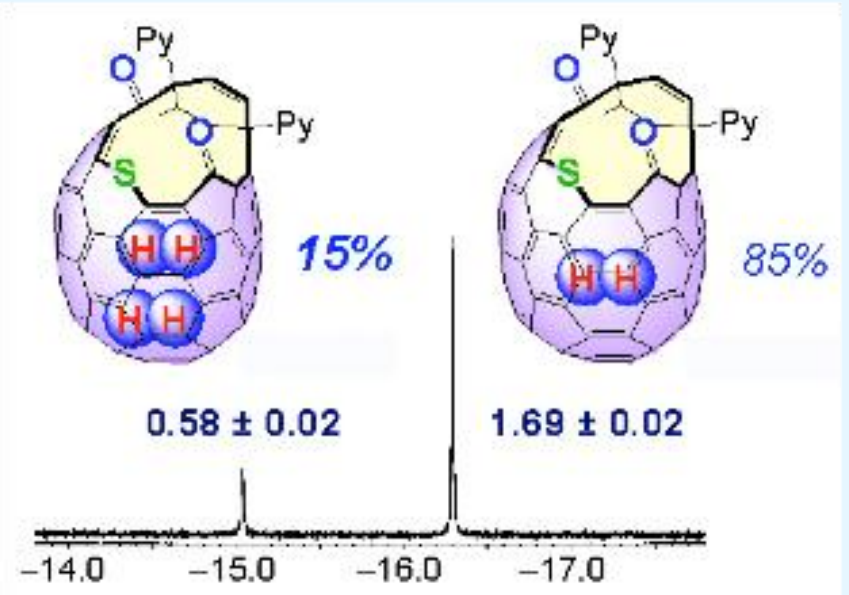
(GIAO Calculations (B3LYP/6-31G**//B3LYP/3-21G) **-15.71 ppm** **-16.31 ppm**)

ダブル水素化合物を「濃縮」

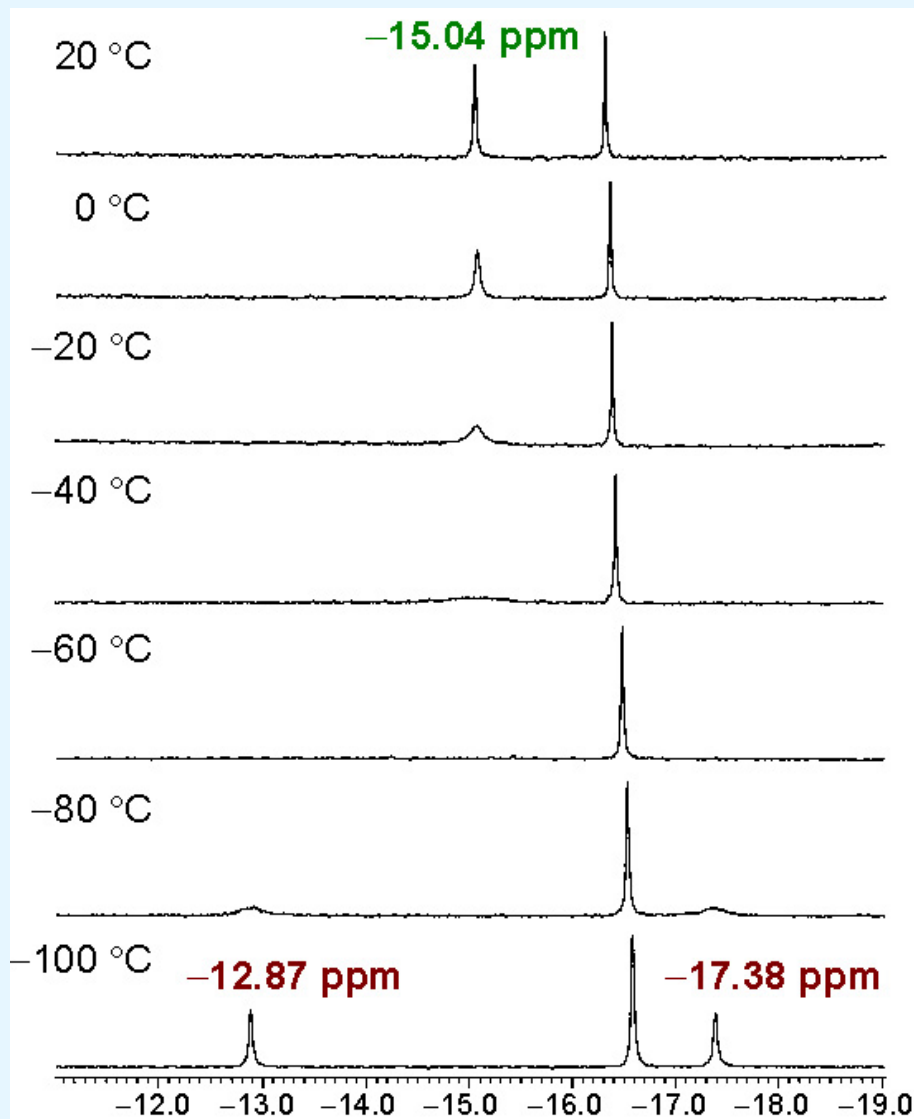
リサイクル高速液体クロマトグラフィー
(BuckyPrep/Toluene)



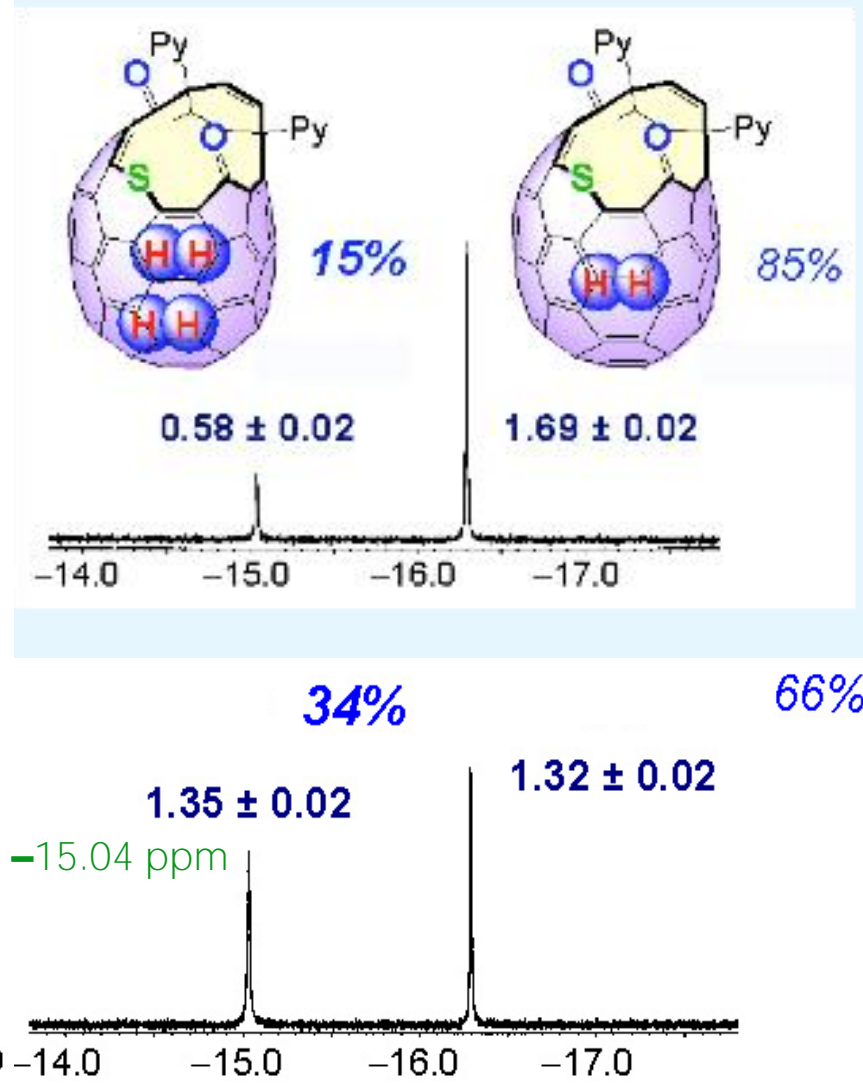
プロトン核磁気共鳴



核磁気共鳴の温度を下げると・・・

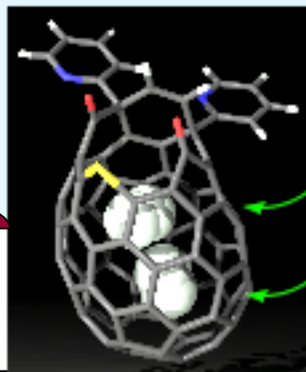


プロトン核磁気共鳴

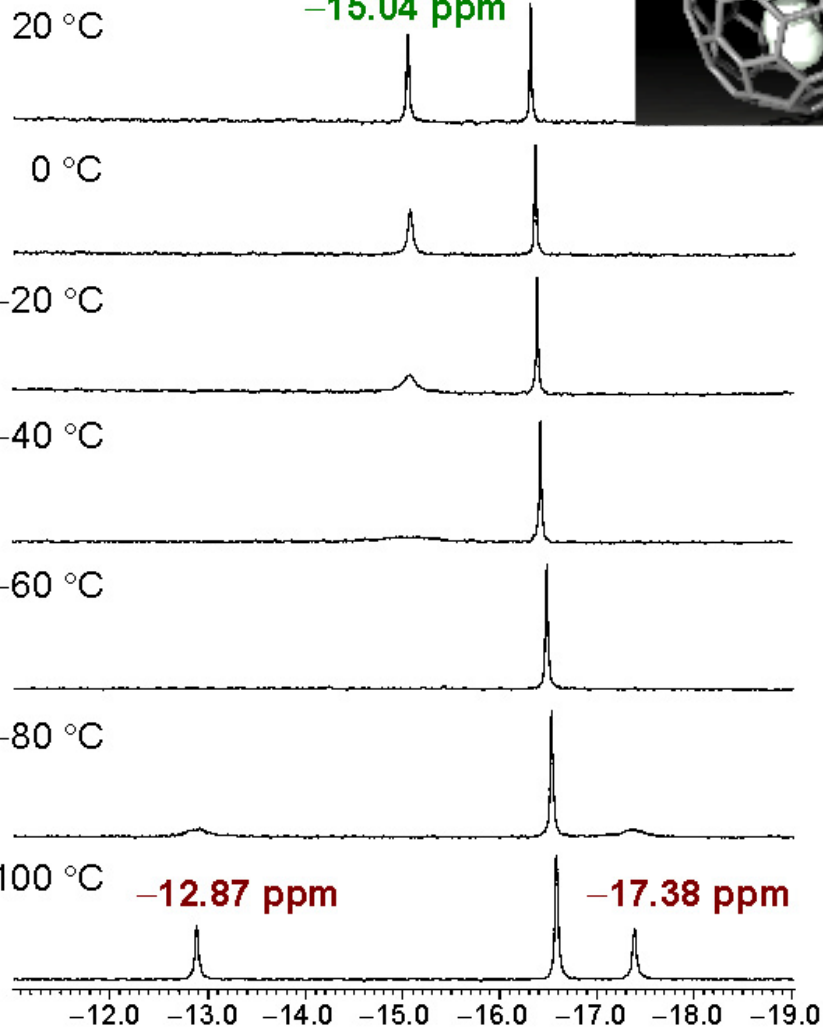


核磁気共鳴の温度を下げると・・・ 水素分子は互いに位置交換

プロトン核磁気共鳴 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CS}_2$ (1:4))



-15.04 ppm



Calcd (GIAO)

-13.03 ppm

Av.

-15.36 ppm

シミュレーション

-17.68 ppm

$k = 491500 \text{ s}^{-1}$

$k = 245000 \text{ s}^{-1}$

$k = 81500 \text{ s}^{-1}$

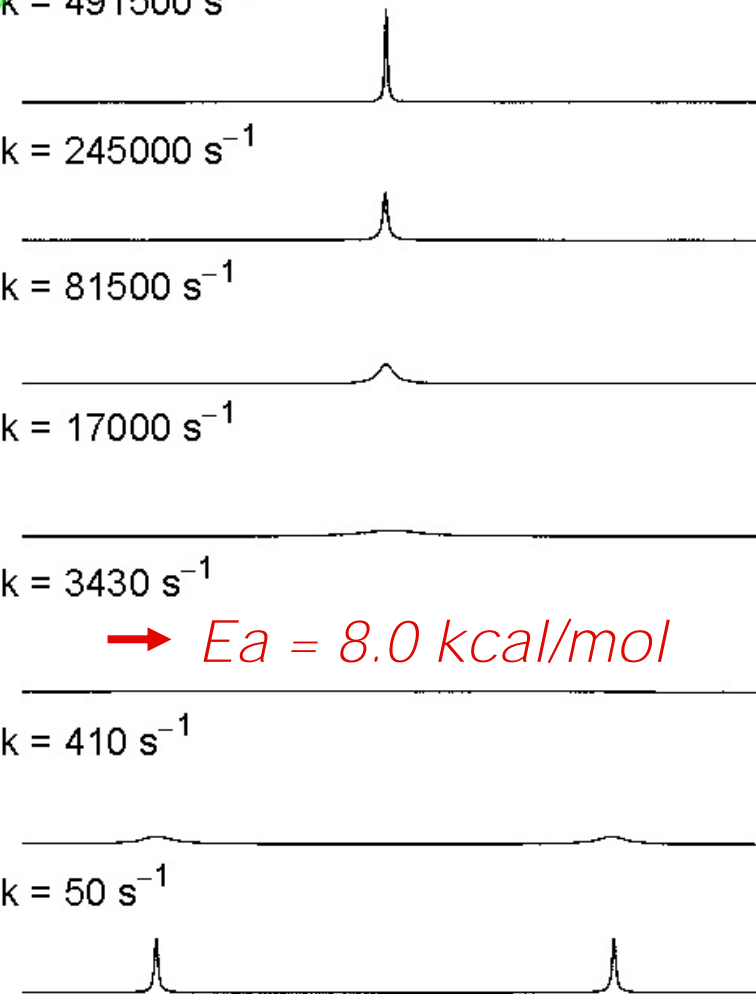
$k = 17000 \text{ s}^{-1}$

$k = 3430 \text{ s}^{-1}$

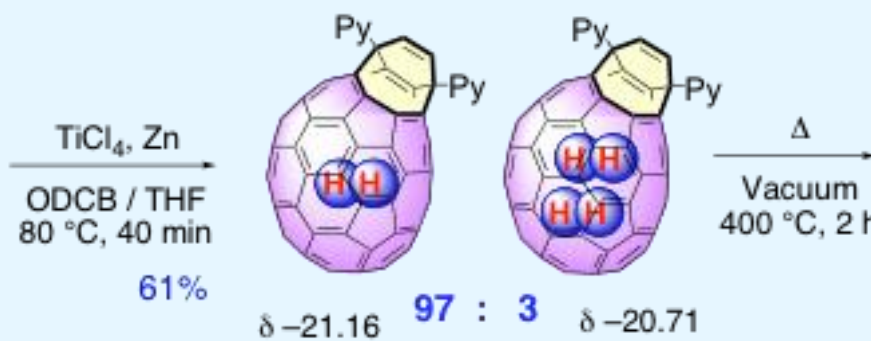
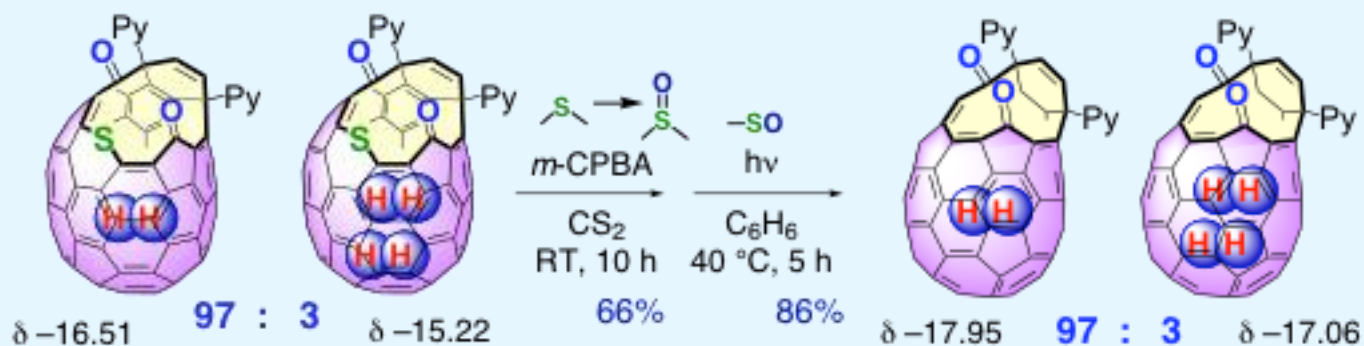
$\rightarrow E_a = 8.0 \text{ kcal/mol}$

$k = 410 \text{ s}^{-1}$

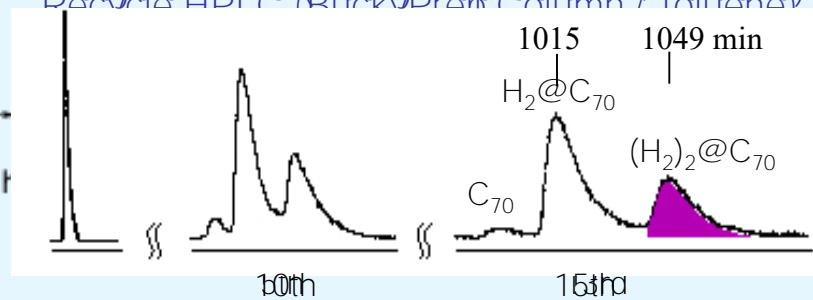
$k = 50 \text{ s}^{-1}$



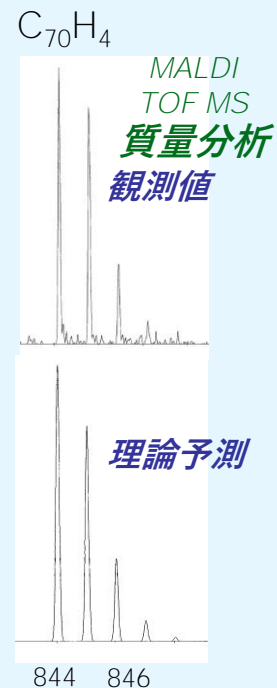
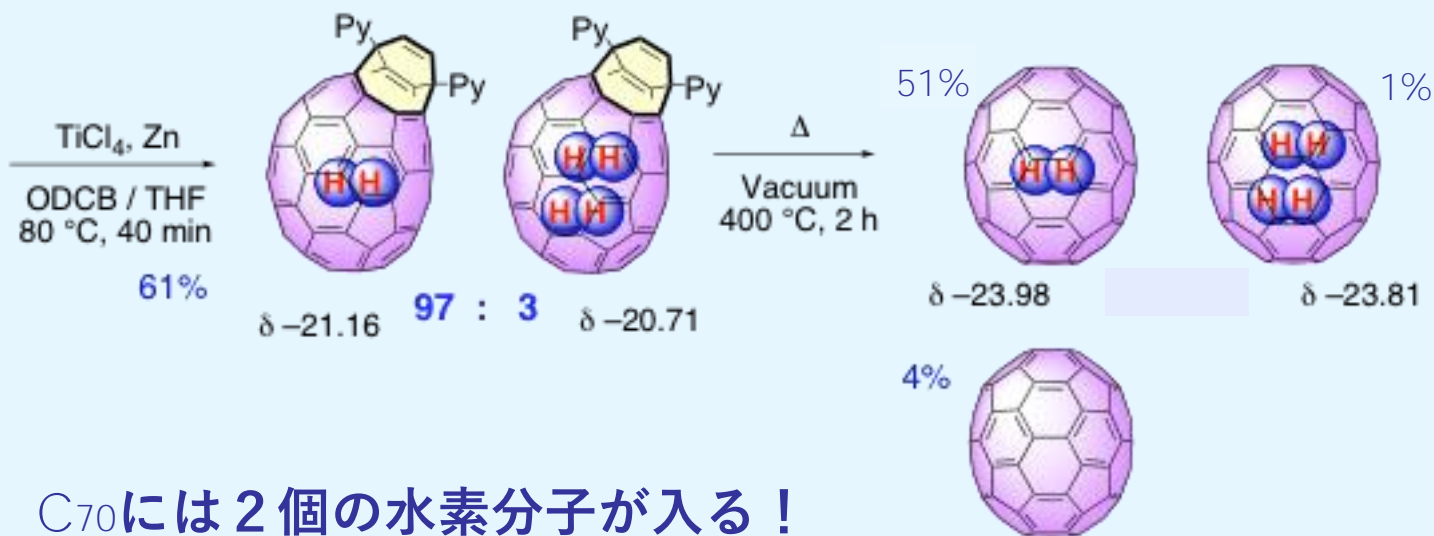
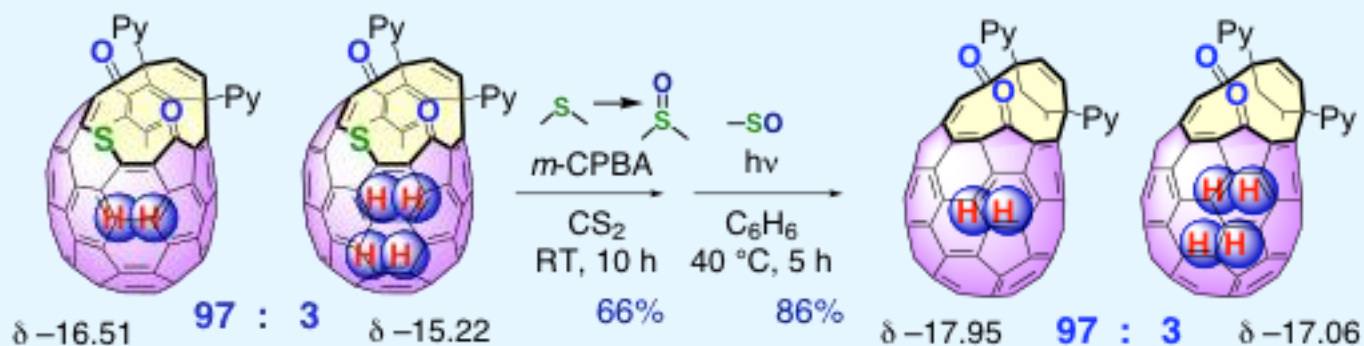
開口部を修復 ----> 水素内包C₇₀の実現！！



Recycle HPLC (BuckyPrep Column / Toluene)



開口部を修復 ----> 水素内包C₇₀の実現！！



C₇₀には2個の水素分子が入る！

分子手術成功!!

C_{60}

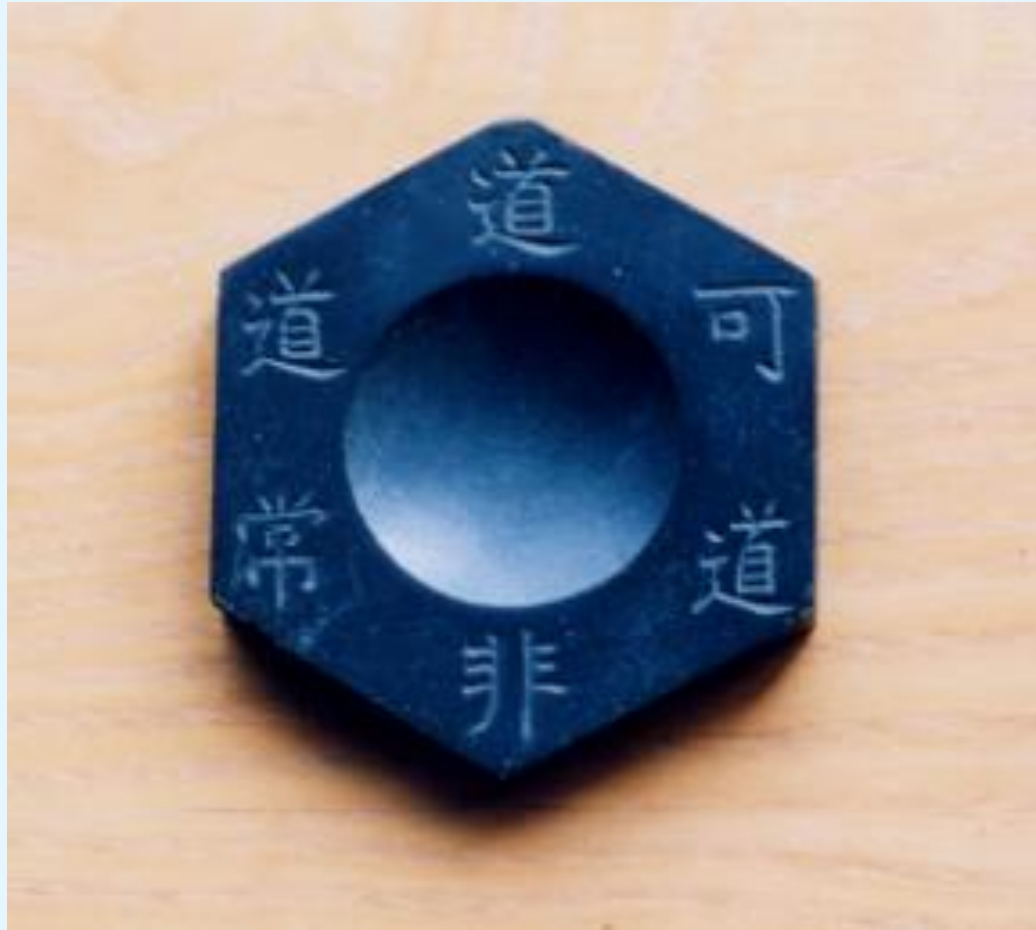
$H_2@C_{60}$



— まとめ —

- 新しい炭素物質、フラーレンは第3の炭素同素体
- ススの中から生まれるフラーレン、 C_{60} はサッカーボール型分子
- フラーレン、 C_{60} は様々な機能・はたらきをする
- C_{60} は固体反応で二量体、ダンベル型分子 C_{120} となる
- ダンベル型分子 C_{120} はサンドイッチ分子の中で振動運動をする
- フラーレンは「分子手術法」によって**内包フラーレン**に変換できる
- C_{70} は2個の水素分子を**内包**できる！！

”道の道たる可きは常の道に非ず” (老子)



謝 辞

村田 靖次郎 教授

村田 理尚 助教

王 官武 博士 (中国科学技術大学・教授)

相田 卓三 教授 (東京大学)

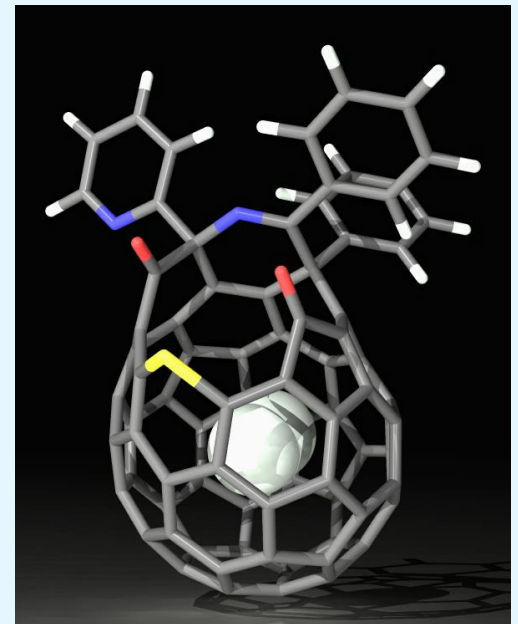
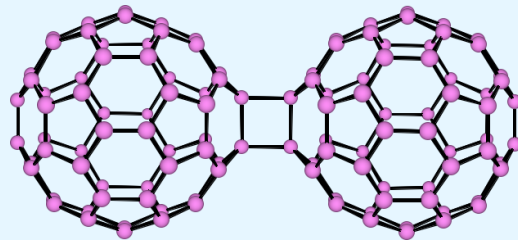
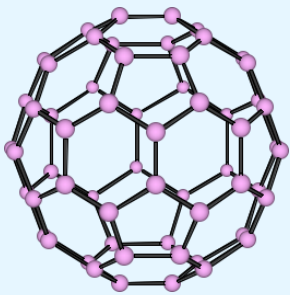
国武 雅司 教授 (熊本大学)

澤 博 教授 (名古屋大学)

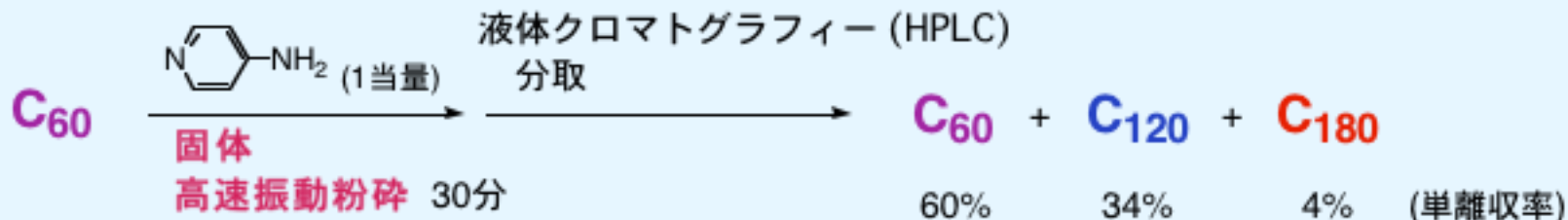
Grant-in-Aid for COE Research on “Elements Science”
Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology

The Japan Society for the Promotion of Science (RFTF97R11601)

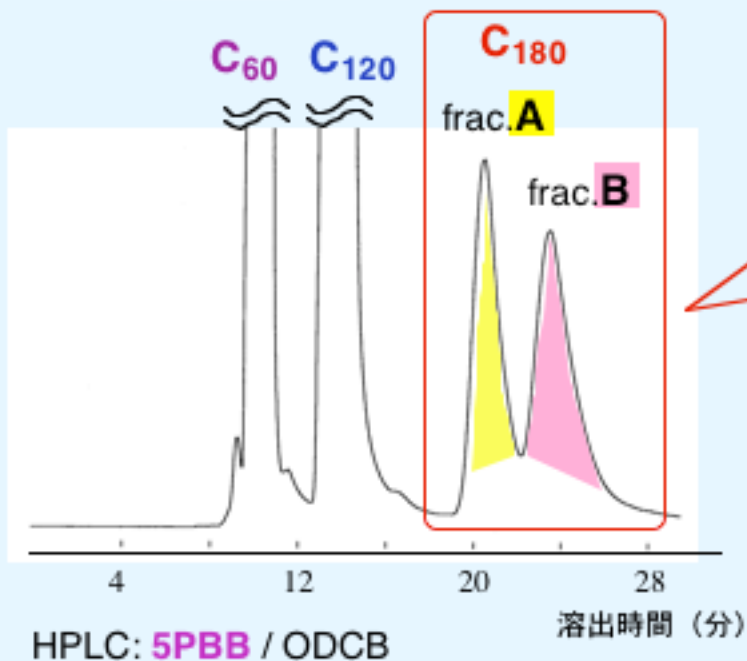
ご清聴 有り難うございました！



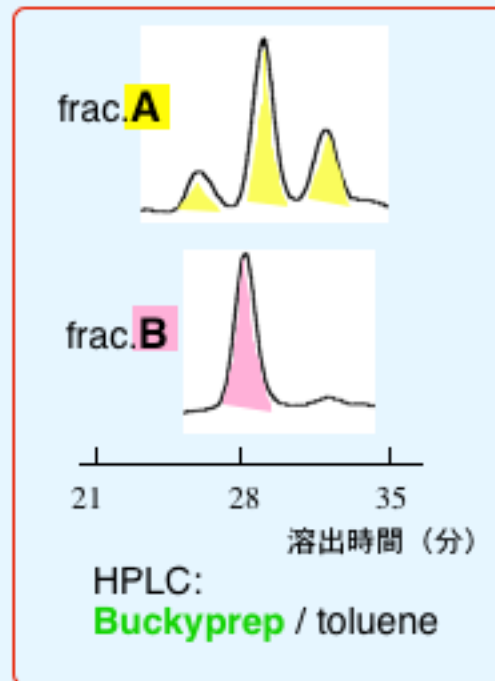
では三量体 “C180” は合成できないか？



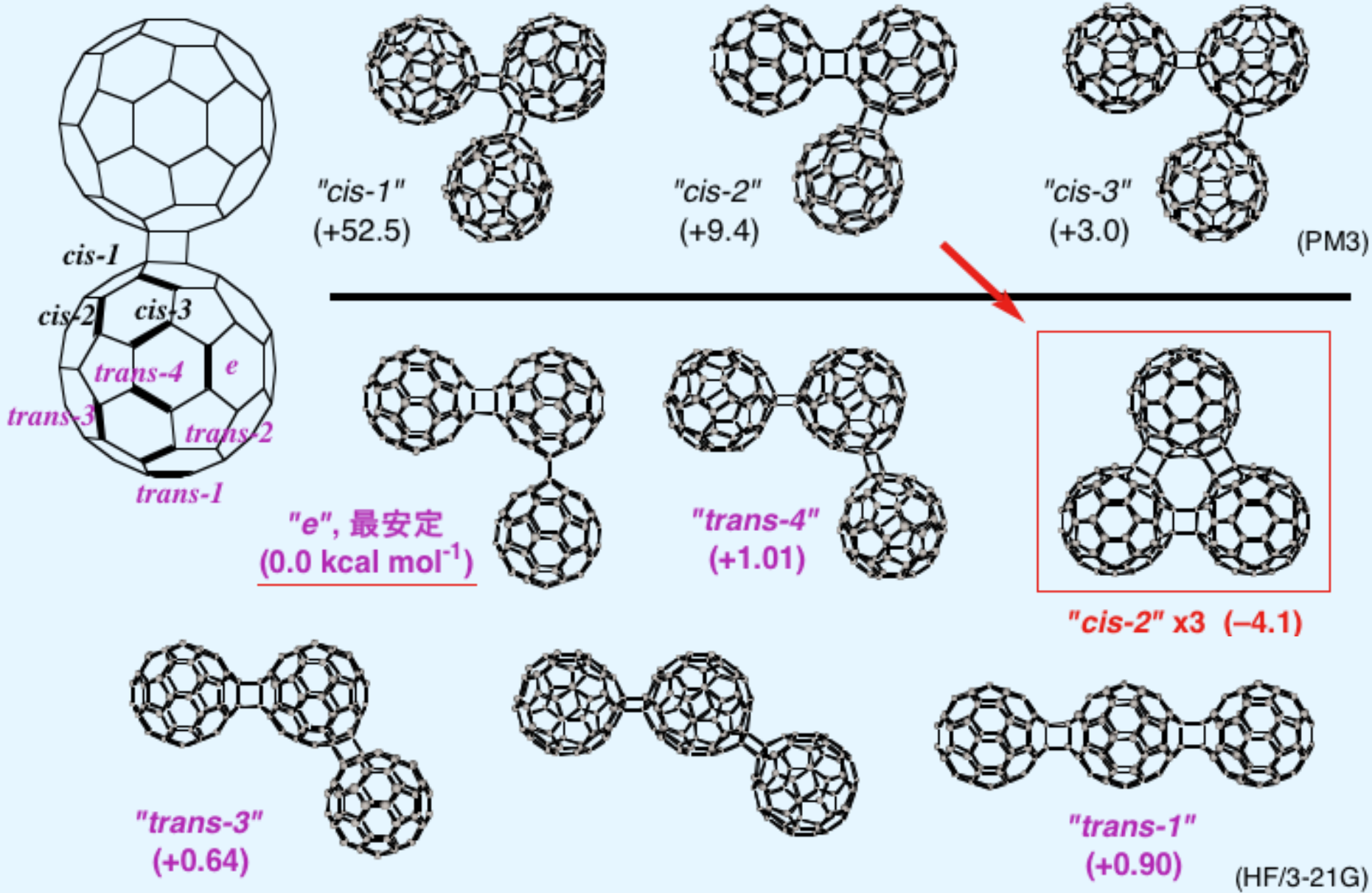
分取用 液体クロマトグラフィー



分析用 液体クロマトグラフィー

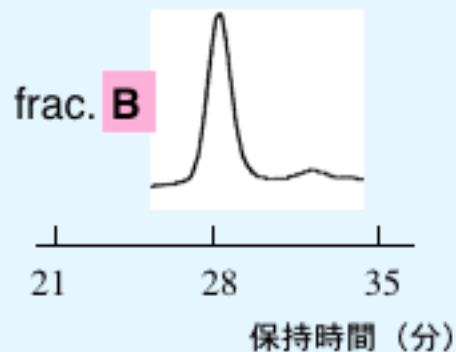


C_{180} の構造異性体の理論計算 ("e"付加体を基準とするエネルギー)

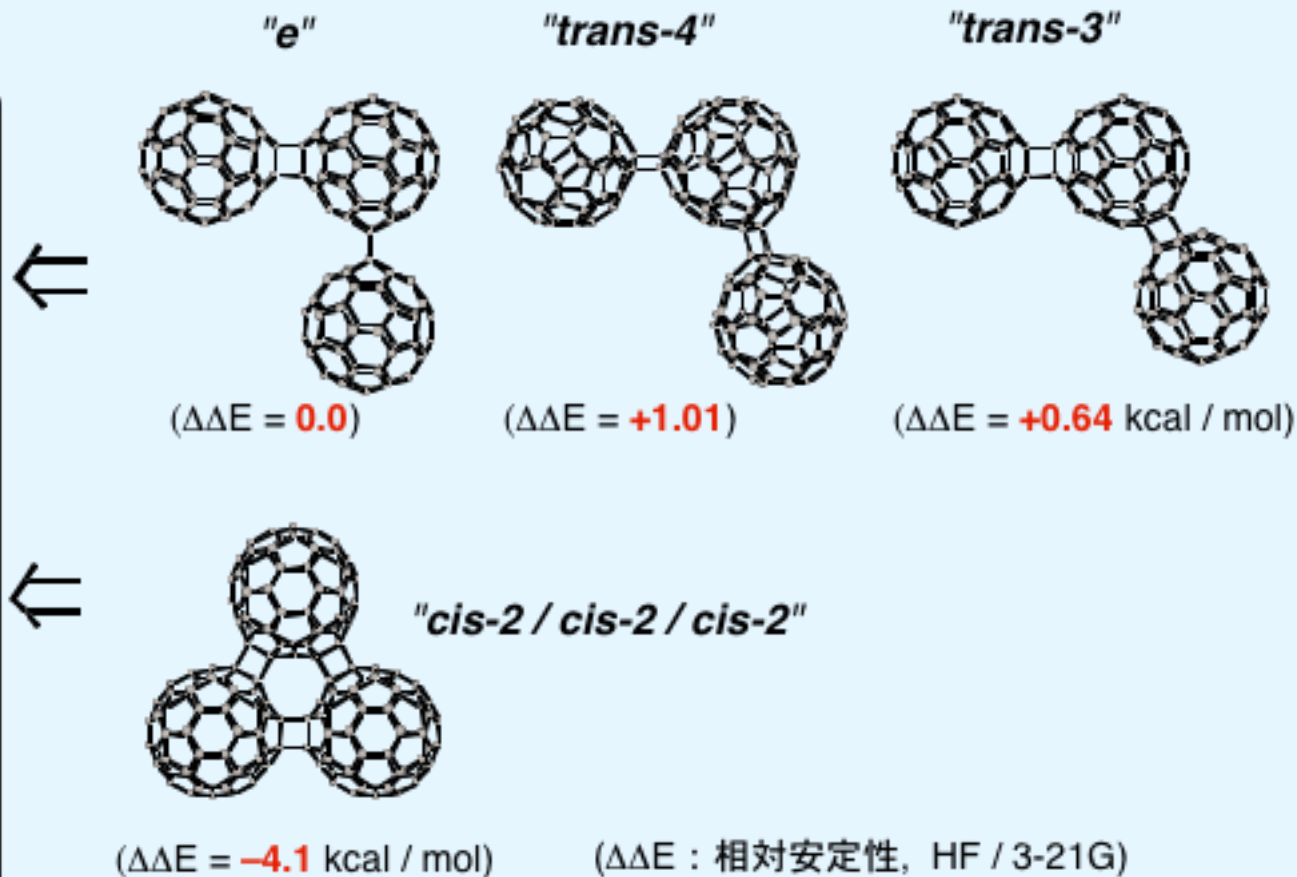


分離した C_{180} 異性体の構造帰属

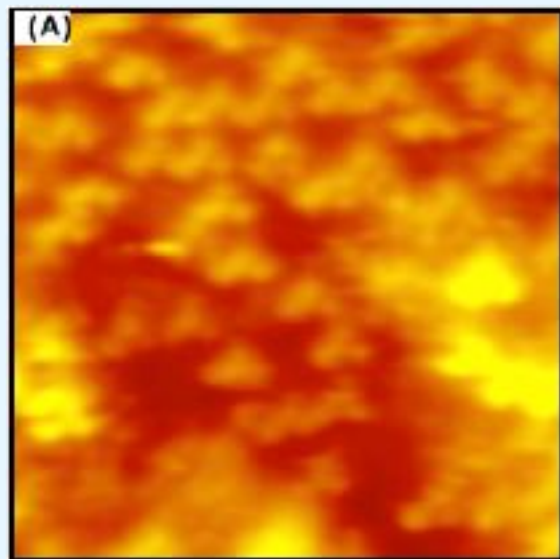
HPLC分析結果



HPLC:
Buckyprep / toluene



走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) で分子を直接観測



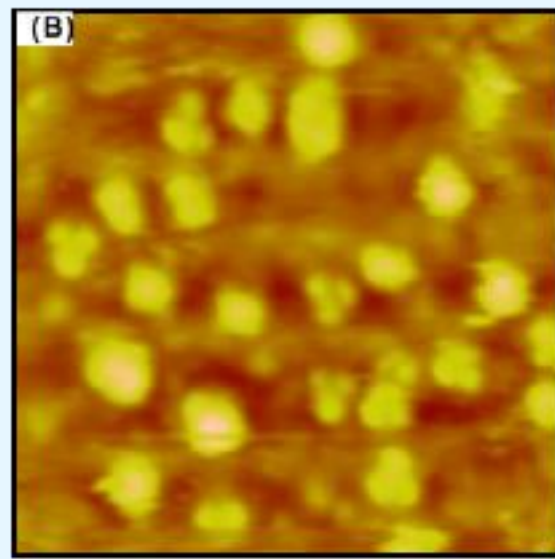
C₁₈₀ (フラクション A)

16.5 nm x 16.5 nm

$I_t = 0.375 \text{ nA}$

$E_S = +0.35 \text{ V}$

$E_t = -0.39 \text{ V}$



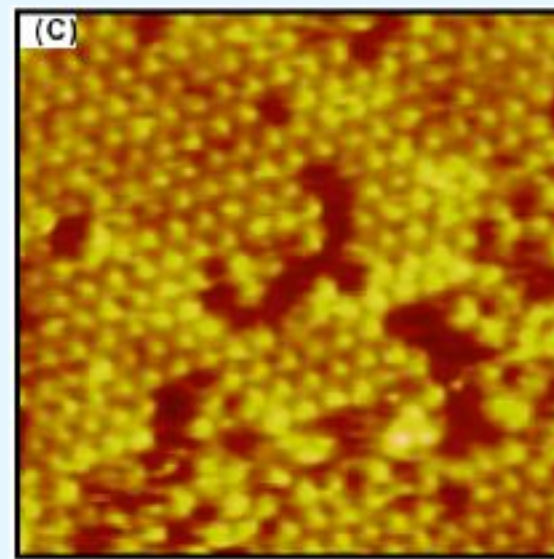
C₁₈₀ (フラクション B)

12.2 nm x 12.2 nm

$I_t = 0.9 \text{ nA}$

$E_S = +0.38 \text{ V}$

$E_t = -0.41 \text{ V}$



C₆₀

18.1 nm x 18.1 nm

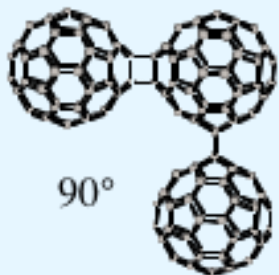
$I_t = 1.0 \text{ nA}$

$E_S = +0.10 \text{ V}$

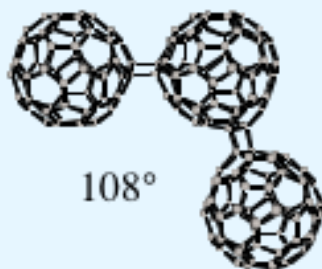
$E_t = -0.05 \text{ V}$

C₁₈₀ の STM 像 拡大図 (フラクション A)

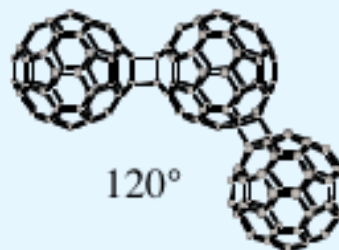
"e"



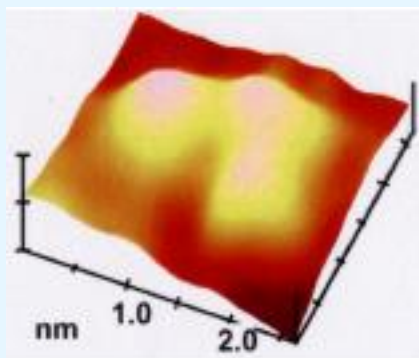
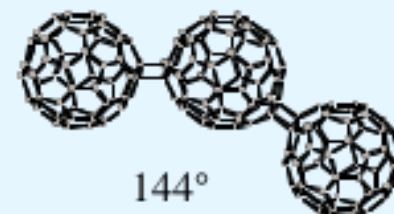
"trans-4"



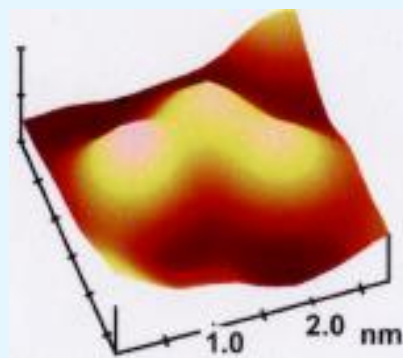
"trans-3"



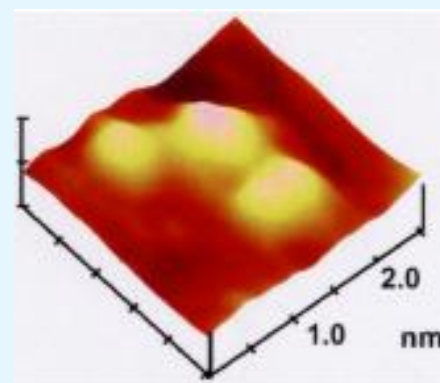
"trans-2"



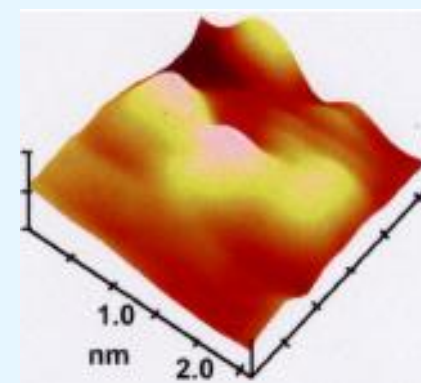
($\Delta\Delta E = 0.0$)



($\Delta\Delta E = +1.01$)



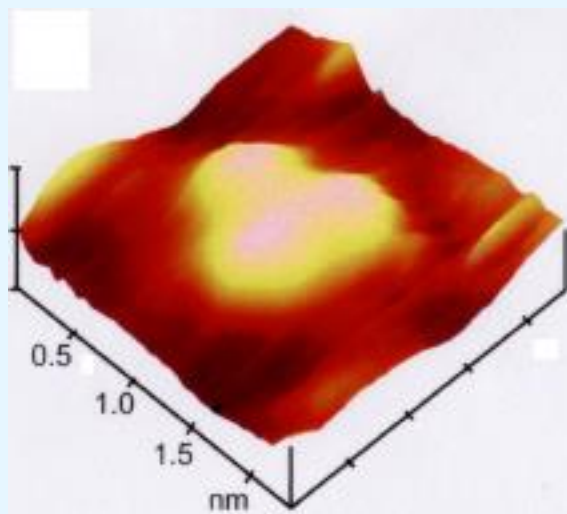
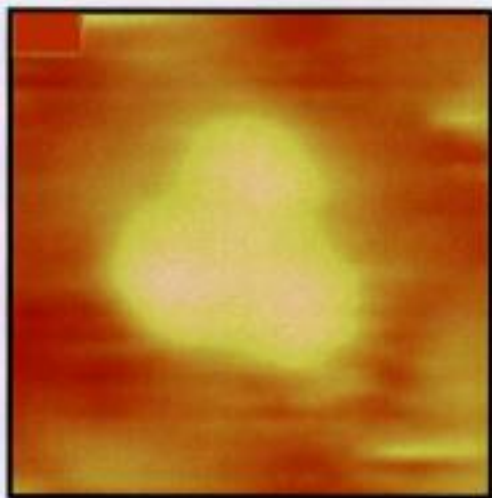
($\Delta\Delta E = +0.64$)



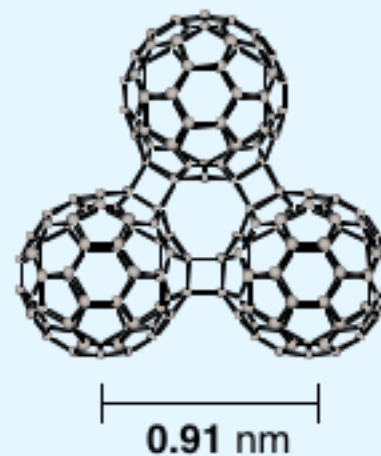
($\Delta\Delta E = +0.99$ kcal / mol)

($\Delta\Delta E$: 相対エネルギー, HF / 3-21G)

C₁₈₀ の STM 像 拡大図 (フラクシオン B)



"cis-2 / cis-2 / cis-2"



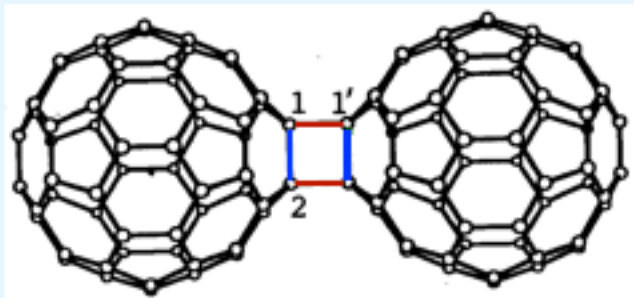
($\Delta\Delta E = -4.1$ kcal / mol)

($\Delta\Delta E$: 相対エネルギー, HF / 3-21G)

C₆₀三量体を電子顕微鏡で観測した初めての例

フラーレン二量体 C_{120} の理論計算

"ダンベル型"



理論計算による結合長 (Å)

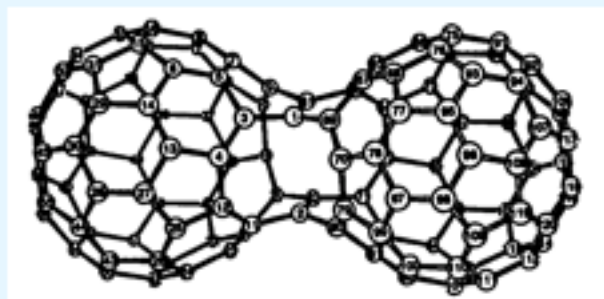
<u>C1-C1'</u>	<u>C1-C2</u>	計算法	文献
1.561	1.616	MNDO	Scuseria, <i>Chem.Phys.Lett.</i> , 1996
1.575	1.585	3-21G LDA	
1.594	1.606	3-21G B3LYP	
1.575	1.594	3-21G HF	
1.583	1.590	DF-TB	Porezag, <i>Phys.Rev.B</i> , 1995
1.546	1.603	AM1	Kürti, <i>Chem.Phys.Lett.B</i> , 1996 Osawa, <i>JPC A</i> , 1997



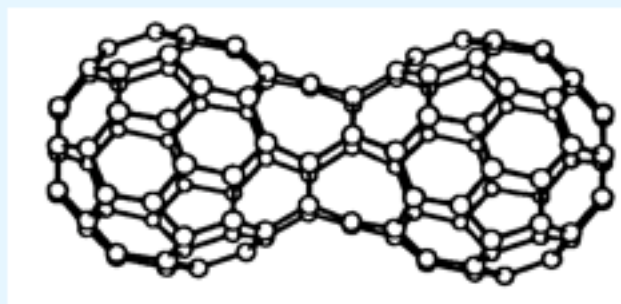
Osawa et al., *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1378 (1997).

長い = 切れやすい

"ピーナッツ型"

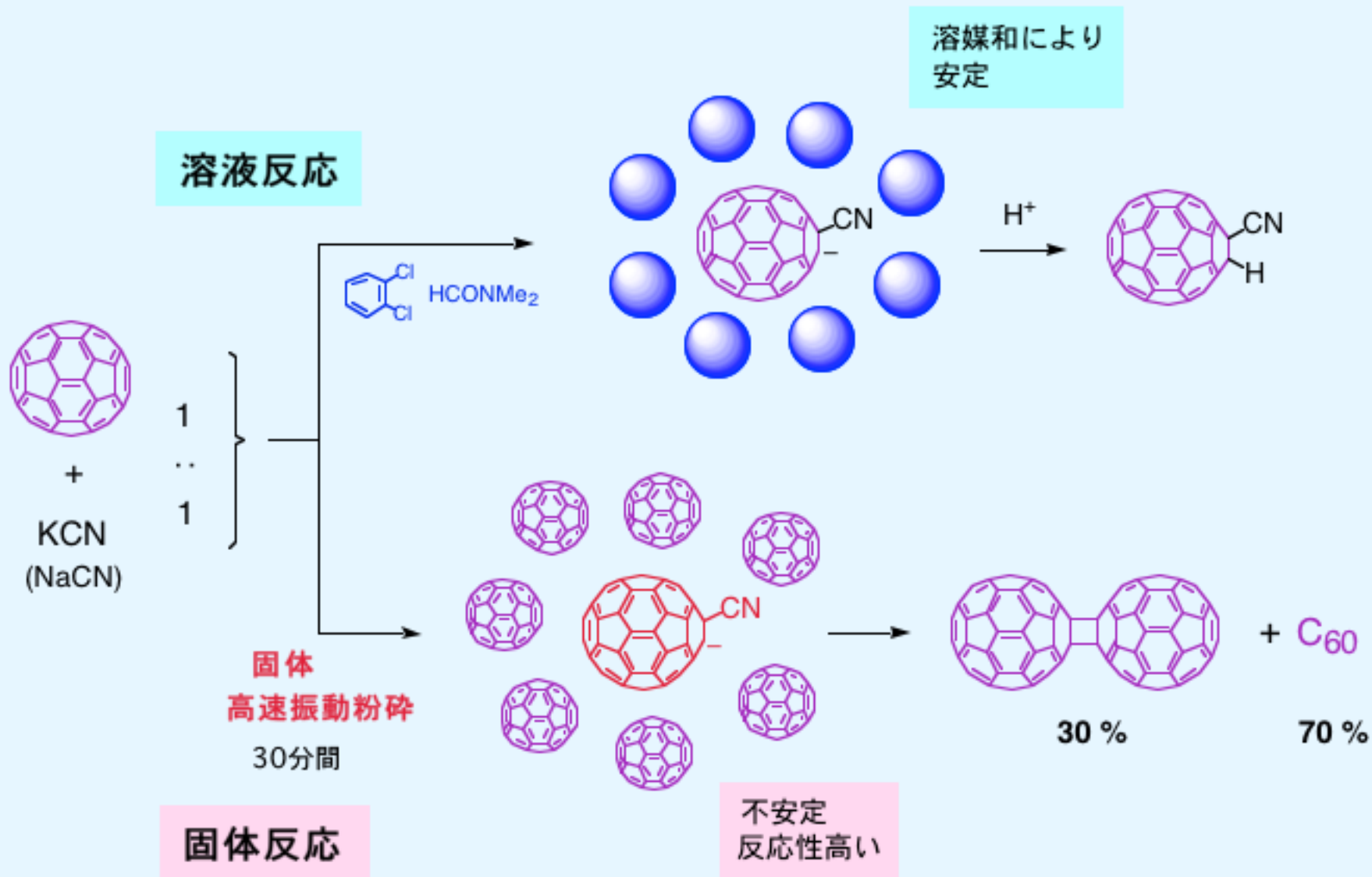


Osawa et al., *Full. Sci. & Tech.*, **3**, 565 (1995).

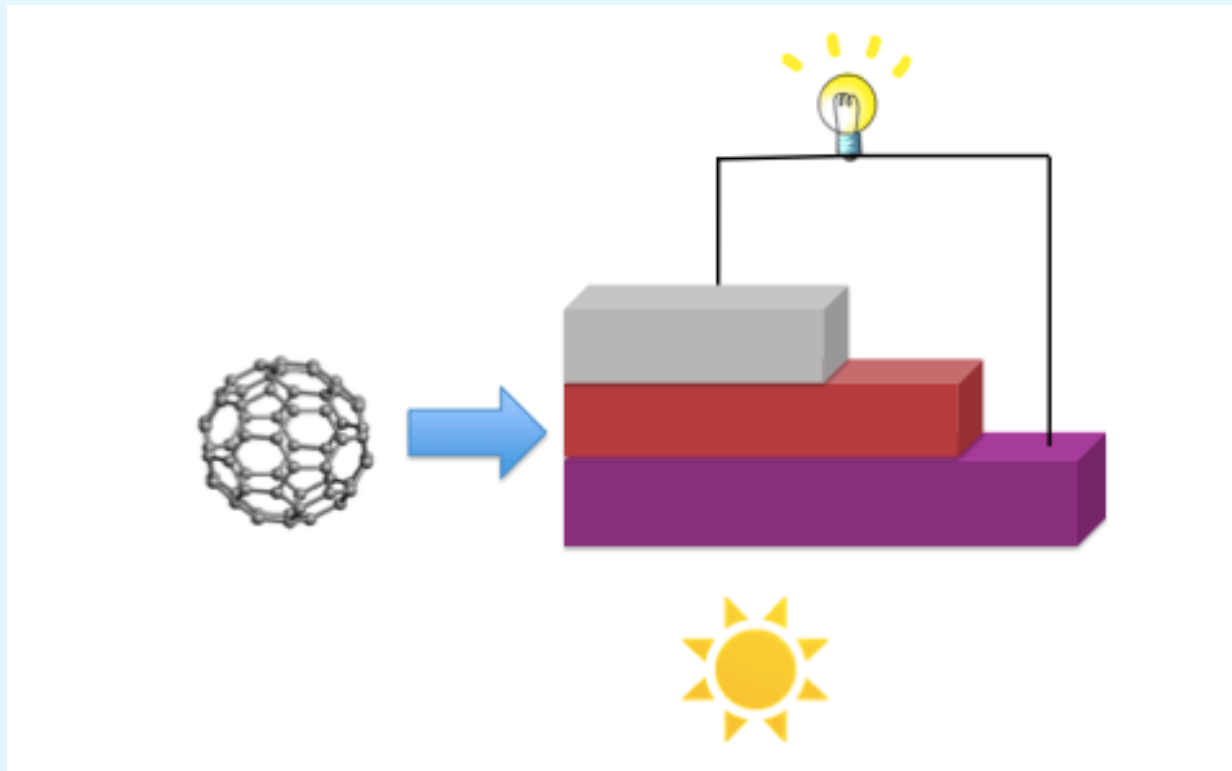


Strout et al., *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 576 (1993).

C₁₂₀の生成 → 固体反応が「鍵」



有機薄膜太陽電池



有機薄膜太陽電池

