

1. はじめに

C_{60} , バックミンスターフラレン(Buckminsterfullerene), バッキー(Bucky), またはフラレン(Fullerene)などと呼ばれる球殻状の炭素分子が話題になっている。図1のように60個の炭素原子が切頭二十面体(Truncated Icosahedron)の頂点に配置した C_{60} 分子をバッキーなどと名付けたのは, 1985年に炭素クラスターの観察からこの構造を提案したSmalleyらである¹⁾ (図1の幾何学形状が一目してBuckminster Fullerの設計したドームと似ていることによる)。 C_{60} をバックミンスターフラレン, バッキーと呼び, C_{60} 以外に C_{70} などの一連のケージ状の炭素クラスターを含めてフラレンと呼ぶ。実は, 炭素原子が60個集まってサッカーボール形状となると安定であろうという発想は, 世界に先駆け1970年に夢の芳香族分子として日本の論文に発表されている²⁾。

その後, 1990年の多量生産法^{3, 4)}と単離法⁵⁾の発見によって多くの研究者の手に届くこととなり, 内部に各種原子を含むフラレン⁶⁾や筒状のフラレン⁷⁾, 各種化学反応, アルカリ金属をドーブした場合の超伝導⁸⁾, ダイヤモンド生成などの話題が次々に現れ, 目ざましいペースで研究が進んでいる⁹⁾。

2. C_{60} とフラレン

米国Rice大学のSmalleyら¹⁾は, 炭素のディスクをレーザーで蒸発させ, 同時に超音速膨張によって冷却してできる炭素クラスターの質量分布を測定し, 原子奇数個のクラスターが見あたらないことと C_{60} のみが極端に多量に観測されることから, 図1の構造を考えた。図1のように六角形間の結合を二重結合(結合長1.40 Å)それ以外を一重結合(1.45 Å)と考えればすべての炭素原子の価電子が結合に与れ, すべての原子が等価な状態となる。

さて, 図1では, 五角形が12面, 六角形が20面で頂点が60個であるが, 六角形の数を増減すると頂点数が偶数個の閉じた五・六多面体を次々につくれる。実際に, レーザー蒸発・超音速冷却の実験で観察される C_{32} 以上の原子数偶数個のクラスターはすべてフラレンと考えられる。

C_{60} より大きなクラスターの場合にも少なくとも現在まで測定されている C_{600} 程度の大きさまでは一重のケージ状の構造となると考えられるが¹⁰⁾, 幾何学構造が完全に同定されているのは C_{70} のみで, これ以上のものについては相当な種類の異性体があり, 詳細な同定作業が進められている段階である。また, 最近発見された筒状の炭素構造⁷⁾は筒の部分が螺旋状の六角形配列, 両端に五角形を含んで半球状の蓋をしたような巨大フラレンの一種と考えられる。

フラレンの中央には他の原子が入るに十分な大きな空間があり, C_{60} の発見の直後にLaを内部に含有した C_{60} が作られて以来各種の金属入りフラレンが実証され, およそ周期律表のすべての原子をこの空間に閉じこめられると期待される。さらに, ケージを構成する炭素原子の1つをBで置き換えた変形フラレンの一群も観察されており, 今後も性質の異なるフラレン群が次々に発見されるであろう。

3. フラレンの単離と固体のフラレン

発見されてみればマクロな量の C_{60} の生成と単離は簡単であった。1990年にKr tschmerとHuffmanら³⁾が、抵抗発熱によって黒鉛を蒸発させる方法に成功すると、すぐにSmalleyら⁴⁾によりグラム単位のフラーレンが生成できる簡単な装置が紹介された。真空チャンバーに100 Torrのヘリウムを封入して、黒鉛を電極としてアーク放電をさせるだけでよい。できたススをトルエンに溶かせばフラーレンのみが溶けて赤紫色になる。トルエンを蒸発させれば、 C_{60} が80%程度 C_{70} が15%程度を含むフラーレンの粉末ができ、これをクロマトで分離すると容易に C_{60} 、 C_{70} が単離できる⁵⁾。この粉末は空气中で安定でありフラーレンはクラスターと呼ぶよりは分子と呼ぶのがふさわしい。

適当な固体表面上でフラーレン溶液を蒸発させるか、粉末を真空中で昇華させてこの蒸気を固体壁に蒸着させるかすれば、フラーレンの結晶ができる。 C_{60} の結晶は、図3のように面心立方格子(fcc)となる。ファンデルワールス力によるすき間の大きい結晶であり、それぞれの C_{60} は常温ではおよそ 2×10^9 (1/s)で回転している。

純粋な炭素は、その幾何学構造によりダイヤモンドと黒鉛との二通りの固体になるとされてきたが、フラーレン結晶が3番目の固体として発見されたことになる。フラーレンが単離されると、紫外～遠赤外の分光、X線解析、¹³C-NMRなどの測定とともに、各種の化学反応 [$C_{60}H_{36}$ 、 $C_{60}F_{60}$ 、オスミウム酸 C_{60} 、金属錯体] の発見、Hebardら⁸⁾によるアルカリ金属をドーブした C_{60} 薄膜 K_3C_{60} の超伝導特性 ($T_c=18K$) の発見、 C_{60} をつぶしてダイヤモンドとする実験、などの興味深い報告が続いている。

最後に、著者をフラーレンを含むクラスターの世界に導いてくれた米国Rice大学のR. E. Smalley教授に謝意を表する。

参考文献

- 1) Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley: *Nature* 318, 162 (1985).
- 2) 大沢映二: 化学 25, 854 (1970).
- 3) Kr tschmer, W., L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman: *Nature* 347, 354 (1990).
- 4) Haufler, R. E., Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L.-S. Wang, S. Maruyama, and R. E. Smalley: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 206, 627 (1991).
- 5) Taylor, R., J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto: *J. Chem. Soc. Chem. Communications* 1423, 1425 (1990).
- 6) Chai, Y., T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.* 95, 7564 (1991).
- 7) Iijima, S: *Nature*, 354, 56 (1991).
- 8) Hebard, A. F., M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan: *Nature* 350, 600 (1991).
- 9) Smalley, R. E.: "Buckminster-Fullerene Bibliography"; available upon request to R. E. Smalley, Dept. of Chemistry, Rice University, PO Box 1892, Houston, Texas 77251, U. S. A., E-mail: res@bucku.rice.edu, FAX: 713-285-5320, TEL: 713-527-4845.
- 10) Maruyama, S., M. Y. Lee, R. E. Haufler, Y. Chai, and R. E. Smalley: *Z. Phys. D* 19, 409 (1991).