

夢の分子で世界を変える

半世紀以上も化学者が挑み続けてきた「カーボンナノベルト」の合成が実現した。世界初の快挙を成し遂げたのは、名古屋大学大学院理学研究科の伊丹健一郎教授だ。この夢の分子はカーボンナノチューブの鑄型として、次世代材料と期待されるナノカーボン材料の精密合成や高機能化に道を拓く。

いたみ けんいちろう
伊丹 健一郎

名古屋大学 大学院理学研究科 教授
名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所
拠点長・教授

1998年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。京都大学大学院工学研究科助手や名古屋大学物質科学国際研究センター准教授を経て、2008年より同大学院理学研究科教授。12年より同大トランスフォーマティブ生命分子研究所拠点長・教授。05~09年 さきがけ研究者。13年よりERATO伊丹分子ナノカーボンプロジェクト研究総括。

ベンゼンとの運命的な出会い 究極のものづくりの世界へ

レゴブロックに夢中だった少年が化学者の道を志したのは、ベンゼンとの出会いがきっかけだ。名古屋大学大学院理学研究科の伊丹健一郎教授は高校3年生の時、化学の授業で有機化合物の象徴ともいべき分子、「ベンゼン」を知った。

正六角形のベンゼン環に結合する6つの水素原子に、炭素や酸素をレゴブロックのように組み合わせると、医薬品や電子材料などの機能をもった物質に化ける。機能の宝庫であるベンゼンに伊丹さんは魅せられた。しかも分子と原子の組み合わせは無限大だ。自分の

アイデア次第で、今までなかった物質や価値を生み出せる。それまでの化学嫌いが「最高にクリエイティブな学問だ」と一変した。

分子が世界を変えた例は枚挙にいとまがない。「奇跡の薬」と呼ばれるペニシリンの抗菌作用の源は、特異な分子構造にある。「愛するベンゼンで、この世にたった1つしかない分子を作りたい」と、伊丹さんは合成化学という「究極のものづくり」の世界を走り始めた。

オンリーワンのアイデアで未解決問題に挑戦

2004年秋、京都大学大学院工学研究科の助手だった伊丹さんのもとに、

思わぬ話が舞い込んできた。ノーベル化学賞を受賞した名古屋大学の野依良治特別教授が准教授を求めているという。世界に名だたる有機化学の最高峰で研究できる絶好のチャンスに心が躍った。

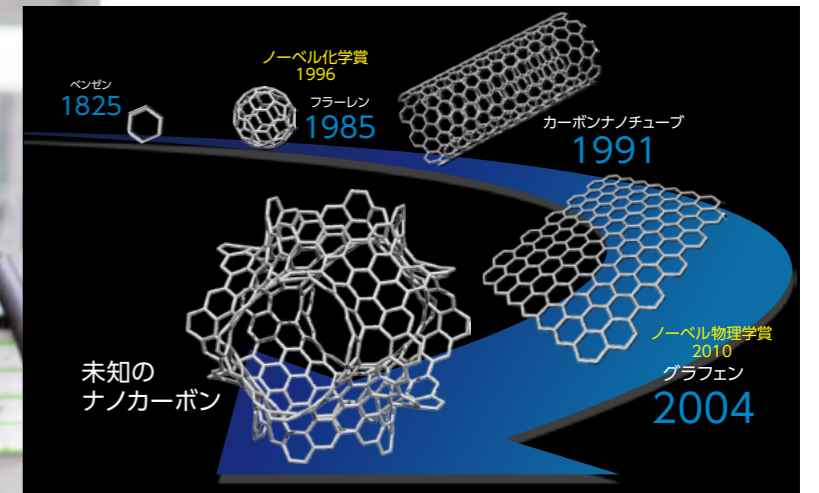
研究者人生を懸ける価値のあるオンリーワンの研究テーマを必死に考え、「純粋カーボンナノチューブの合成」という、ナノカーボン科学の未解決問題への挑戦を携えて、面接に臨んだ。

ナノカーボンはナノ(ナノは10億分の1)メートルサイズの炭素材料で、工学や生命科学などあらゆる分野に革新をもたらす次世代材料として注目されている(図1)。とりわけ筒状の炭素物質であるカーボンナノチューブは、鉄の

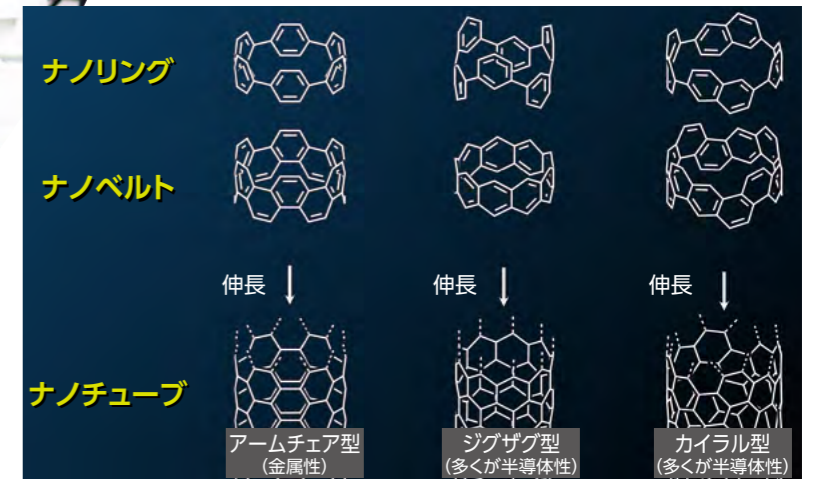
約20倍も硬いのに軽く、電気や熱を通しやすい性質をもつため、最も期待が大きい。

しかし、放電やレーザー照射など従来の物理的手法では、直径や炭素配列が不ぞろいで、性質が異なるカーボンナノチューブの混合物しか得られない。混合物からの分離や精製の手法も完璧ではない。直径や配列を自由に決められないばかりか、同じ構造のものを大量生産できないのだ。

フラーレン以外のナノカーボンは混合物問題に直面し、これがナノカーボンの分子科学的な理解や発展、産業への応用を妨げている。解決不可能といわれる難題にこそ果敢に挑んでいくのが、伊丹さんの研究スタイルだ。



■図1 20世紀後半、炭素原子同士の新たな結合形態として、1985年に球状に結合したフラーレンが、1991年に筒状に連なった構造をしたカーボンナノチューブが、そして2004年にシート状平面構造をしたグラフェンが発見された。伊丹さんは、誰も作ったことがない未知のナノカーボンの合成を目指す。



■図2 カーボンナノチューブの形状は、アームチェア型、ジグザグ型、カイラル型の3種類に分けられ、それぞれ金属性や半導体性といった電気的性質が異なる。特定の構造のカーボンナノチューブを作るために、カーボンナノリングやカーボンナノベルトを鑄型にして伸ばしていく。

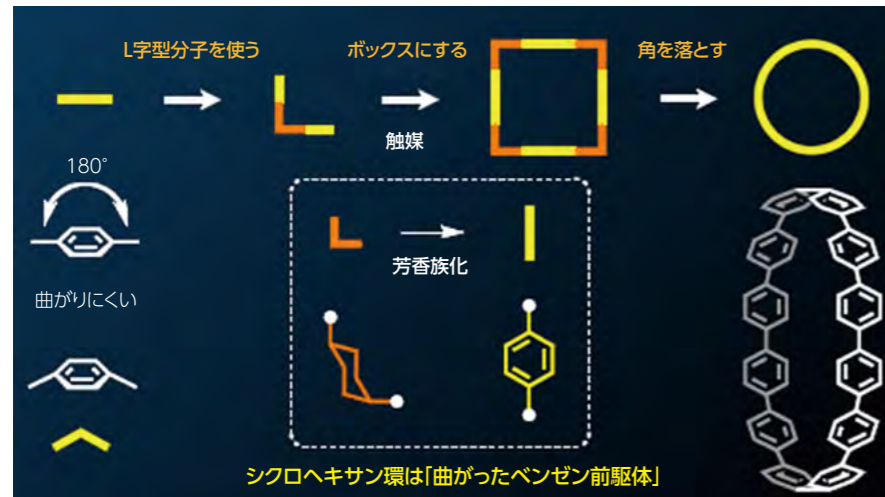
有機合成の力を信じて 三振を恐れずホームラン狙う

伊丹さんが披露したアイデアは、カーボンナノチューブの部分構造をもつ分子を有機合成の力で正確に合成し、これを鑄型にして単一構造のカーボンナノチューブを作り上げるというものだ。

その鑄型が「カーボンナノリング」と「カーボンナノベルト」だ。いずれもカーボンナノチューブを短く輪切りしたような構造で、リングとベルトではベンゼン環の結合が異なる。鑄型に新たな炭素を順次結合させて、同じ構造のまま引き伸ばしていくことで、直径や配列がそろったカーボンナノチューブを合成

する(図2)。鑄型の種類を増やせば、特定の機能をもつ単一構造のカーボンナノチューブを作り分けられる。カーボンナノチューブの本来の機能を引き出すとともに、本格的な実用化を切り拓くに違いない。

「無数の構造の混合物の集合体」を「構造的に純粋な分子」に変えようという、伊丹さんの言葉を借りれば「非常識な提案」に、野依特別教授は「美しい、そして大きなテーマだ。ここでフルスイングしないか」と答えた。名古屋大学に着任した2005年には、さきがけ「構造制御と機能」にも採択され、岡本佳男研究総括や領域アドバイザーから「三振してもいいからホームランを狙え」と励まされたという。



■図3 ベンゼン環とシクロヘキサン環からなる「L字型ブロック」と、ベンゼン環1つまたは2つからなる「直線型ブロック」を組み込む。

レゴブロックの発想がリング合成を成功に導く

カーボンナノリングは1930年代に、カーボンナノベルトは1950年代に、その存在が理論的に予想されたが、ノーベル賞受賞者をはじめ世界中の化学者の挑戦はことごとく退けられてきた。1991年にカーボンナノチューブが発見され、その部分構造であることが明らかになると、研究はますます活発化した。成功者は現れなかった。

ベンゼンは剛直な平面分子であるため、これを曲げるのは容易ではない。ベンゼン環が筒状になると、構造に大きなひずみが生じて不安定になる。いわば硬い板で筒を作るようなもので、合成は極めて困難とされてきた。

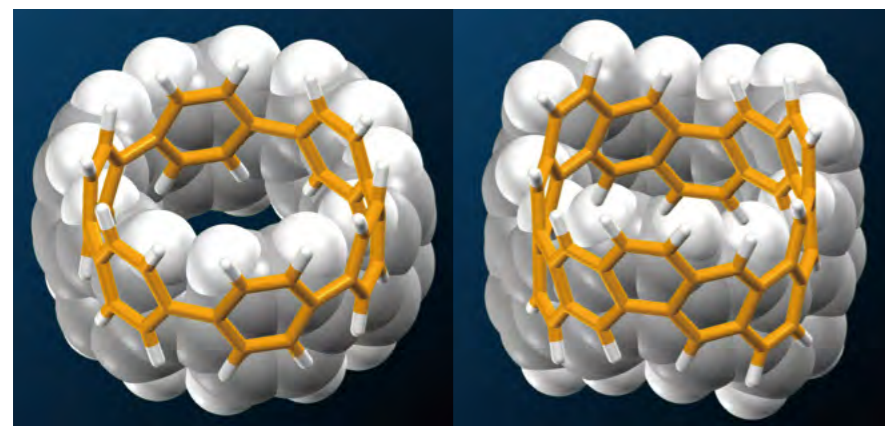
伊丹さんはレゴブロックの発想を取り入れた(図3)。L字型に曲がったシクロヘキサン環という炭化水素と、直線

のベンゼン環をつないで、四角い分子を合成する。次にL字型の部分で化学反応によってベンゼン環に変換させ、四角形の角を丸めてリングを作る。この方法の利点は、L字型ブロックと直線型ブロックを変えれば、リングの直径を自由に調整できることだ。

2009年1月30日の早朝、狙った直径でリングを合成することに世界で初めて成功した。「成功を知らせる電話がかかってきた時、さきがけ最終報告会の会場にいました。合成を証明するデータをプレゼン資料に急ぎょ盛り込み、数時間後に披露しました」。研究総括や領域アドバイザーが「あまりにもドラマチック」と驚くほどの展開だった。

「ベルト祭り」の大勝負 チームプレーで夢を実現

リングを鋳型として伸ばす方法で、



■図4 左:アームチェア型カーボンナノチューブを合成するためのカーボンナノリング(シクロパラフェニレン)。右:カーボンナノベルト。赤色の蛍光を発する有機分子で、発光材料や半導体材料として使える可能性がある。リングではベンゼン環同士が単結合でつながっているのに対し、ベルトでは辺を共有している。

2011年には直径がそろったカーボンナノチューブの合成に成功した。しかし収率が100パーセントではなかった。

ベンゼン環を結合1本でつなぎ合わせたリングは、カーボンナノチューブを合成する際に加わる500度以上もの高熱に耐えられず、結合が壊れたり構造が変化したりする(図4)。カーボンナノベルトなら、ベンゼン環同士が互いに辺を共有(縮環)し、筒状の構造を構成しているので、高い熱安定性が期待される。

早く合成しなければという思いが高まり、2013年に開始したERATOプロジェクトではベルトの合成を一番の目標に掲げた。合成化学者だけでなく応用物理や光化学、デバイスの専門家など幅広い分野の研究者を集めた。

合成への道のりは険しかった。多様な化学反応を試したが、ベルトがどんどん遠く感覚しか持てなかったという。

伊丹さんは一か八かの大勝負に出た。「ERATOプロジェクトや研究室のメンバーをベルト合成に数カ月集中させる決意をしました」。この短期決戦プランを「ベルト祭り」と名付けた。2015年9月28日、メンバー全員を集め、「ベルト合成を決して諦めない」と演説し、『ベルト祭り』の決行を宣言したのです。

Povie Guillaume (ポビー・ギヨム)博士研究員(当時)もベルト祭りに関わった一人だ。それまで模索していた合成経路はひずみをもつカーボンナノリングを経由するものだったが、瀬川泰知グループリーダーと共に新たに考案した上で筒状に変換する手法であった。

石油成分で安価なパラキシレンという炭化水素を出発原料とし、10段階の化学反応を繰り返して、ベンゼン環6個と架橋部位をもった環状分子を合成する。この環状分子には、筒状に縮環する炭素原子全てに臭素原子が結合している。最後に、ニッケル錯体を使って、臭素原子を炭素に置き換えることで炭素炭素結合を形成し、ベンゼン環同士をつなぎ合わせ、合計11段階の化学反応でひずみのない筒状のカーボンナノベルトに仕上げた(図5)。

得られた炭素分子は本当にカーボンナノベルトなのか。分子の形を完全に

確認できるX線結晶構造解析が待たれた。そして2016年9月28日。瀬川グループリーダーが解析ボタンを押すと、目の前のモニターに、カーボンナノベルトの完璧な構造が映し出された(図6)。構想から12年間、待ち望んだ瞬間だった。見守っていたメンバーからは雄叫びのような歓声が上がった。

「若手研究者が自分の研究の手を止めて全力投球し、たくさんの合成経路を提案してくれました。全員で勝ち取った成果です。この日はベルト祭り宣言からちょうど1年で、決して忘れることができない記念日となりました」。粘り強いチームプレーで起死回生のホームランが放たれた。

美しい分子には機能が宿る 人類と科学の栄光のために

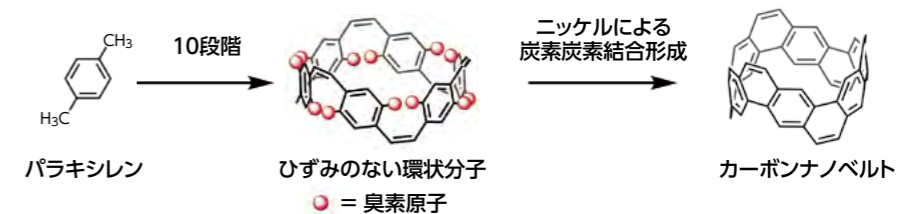
「歴史をひもとけば、新しい炭素の形の発見は、必ず新しい科学や技術を生み出してきました」。カーボンナノベルトの合成はゴールではなく、「始まりの第一歩」なのだ、伊丹さんは強調する。単一構造の純粋カーボンナノチューブの実現は、これからが本番だ。

伊丹さんは、同じく理論的研究から始まったフラーレンのような発展をカーボンナノベルトに期待している。「すぐに役立つようなものは、すぐに役立つなくなることがほとんどです。フラーレンが発見された当時、何の役に立つかを誰一人言えませんでした」。それが1990年代に大量合成法が開発されたことで、さまざまな研究者が研究できるようになったため、破格の物性や機能が続々と明らかになった。

論文発表から1年も経たないうちに、カーボンナノベルトは試薬会社から市



研究室の至るところに、ベンゼン環を連想させる正六角形のオブジェが飾られ、伊丹さんが作り上げてきた新しい形の分子模型が並び。



■図5 パラキシレンを炭素原料に用いて、初めにひずみのない環状分子(環状パラフェニレンピレン)を合成する。環状分子は、筒状構造に縮環させる炭素原子全てに、反応性を高める臭素原子が結合するように設計されている。最終段階でニッケル錯体を用いて、炭素臭素結合を切断し、炭素炭素結合に変換することで、合計11段階の化学反応でカーボンナノベルトを構築した。

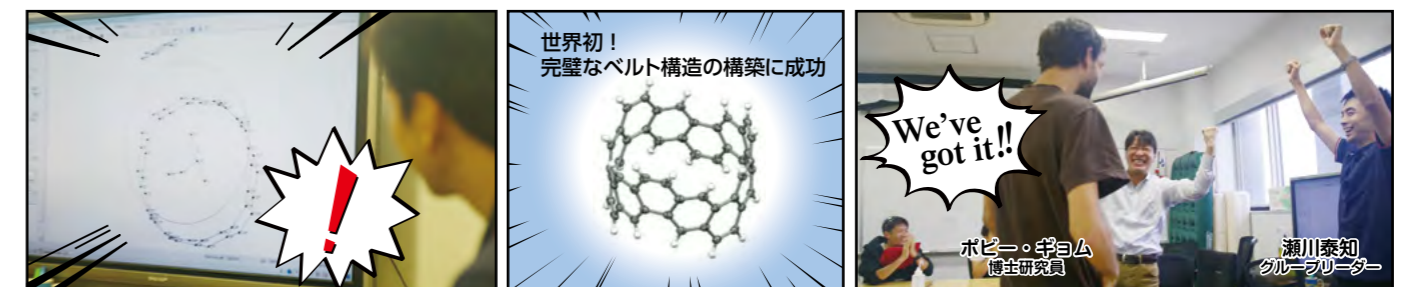
販された。「世界中の研究者の手に渡り、予想もしていない素晴らしい機能を見つけてもらえたら嬉しいですね」。

どんな小さなことでもユニークに生きる道を走ってきた伊丹さん。「世界を変える分子をつくる」という夢は変わらない。研究室の本棚には「ドラえもん」が全巻そろっている。「僕の教科書みたいなものです。ドラえもんのひみつ道具を実現する分子を作ったら、それは世界を変える分子だと思いませんか」。

「食糧やエネルギーなどの人類が抱える問題に答えを出し、新しい研究領

域を開拓するような分子を作ることがゴールです」。有機化学の枠を超えて異分野の研究者とも協働し、革新的な分子を追求している。

ERATOプロジェクトで開発した分子の数は100を超えた。「人間の知恵で作出した分子の形は美しく、人工知能は到底及びません。美しい分子には、必ず機能が宿ります。人類と科学の栄光のため、世界中の研究者が夢見てきたような、新しい形をもった美しい分子を作り続けていきます。分子がもつ「計り知れない力」を信じて――。



■図6 初めてカーボンナノベルトのX線結晶構造を目にした瞬間。思わずガッツポーズ、そしてハイタッチ。「We've got it!!」と喜びのツイートをした。この構造解析の一部始終を伊藤英人サブグループリーダーがひそかに撮影していた。「この日の最大のファインプレー」と伊丹さん。
https://youtu.be/cABZla9w0uo