

「世界一長い！炭素－炭素結合」の創出に成功

～化学の未踏領域を解明し、新たな材料開発への貢献に期待～

ポイント

- ・1.8 Å を超える炭素－炭素単結合を有する安定な化合物の創出に世界ではじめて成功。
- ・通常の結合長より 17% も長いにもかかわらず、このような結合が存在することを実験的に証明。
- ・市販の化合物からわずか 3 工程で合成可能であり、新たな材料開発の進展に期待。

概要

北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐助教、大学院生の島尻拓哉氏、鈴木孝紀教授らの研究グループは、通常の結合長より 17% も長い炭素－炭素単結合を持つ安定な化合物の創出に成功しました。オリンピックに代表されるように、世界一を目指して競い合うことで得られる成果や、その過程で培われるものは意義深く、尊いものです。化学の世界にも記録更新を目指した研究があり、例えば、物質を構成する化学結合の限界に挑戦し、「世界一長い化学結合の創出」を目指した競争的研究が行われてきました。このような記録は歴史に残るだけでなく、その過程で得られる新たな知見は基礎化学の発展にも大きく寄与します。

石垣助教らの研究グループは、有機化合物の基礎となる炭素－炭素単結合に着目し、「分子内コア－シェル構造*1」に基づく独自の分子設計戦略によって、標準結合長 (1.54 Å*2) より 17% も長い、1.806(2) Å (括弧内の数字は標準偏差で 1.806 ± 0.002 Å を意味する) という世界一長い炭素－炭素単結合を有する化合物の創出に成功しました (図 1)。これまでの研究では 1.803 Å を超える炭素－炭素結合は存在しないとの予測もありましたが、今回、単結晶を用いて詳細に解析することで、1.803 Å を超える結合が存在していることを実験的に証明できました。

このように長い結合は結合エネルギー*3 が小さく、一般には不安定と考えられますが、100°C 以上の高温下、あるいは溶液中 (室温) で 100 日経っても分解しないほどの安定性を有することも確認されています。本成果は、世界記録の更新に留まらず、化学結合の極限状態で生じる現象の解明につながるものです。例えば、1.8 Å を超える「超結合*4」は、外部刺激に柔軟に応答する可能性を秘めており、新たな材料開発への応用が期待されます。

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金・研究活動スタート支援における研究課題「極度に長い C-C 単結合の伸長/切断を伴う高次応答系の実現」(研究代表者：石垣侑祐) の一環として行われ、化学系トップジャーナルの一つである *Chem (Cell Press)* で米国東部時間 2018 年 3 月 8 日 (木) に公開されました。

【背景】

有機化合物は炭素や水素、酸素、あるいは窒素といった原子で構成され、これらの原子同士が互いに結合することで有機分子を形作ります。この「化学結合」は、物質を創る最も基本的な要素であり、その本質を理解することは極めて重要な研究課題です。中でも炭素-炭素共有結合は有機分子の基礎となる結合であり、ほぼすべての化合物で単結合長は 1.54 Å という決まった値をとります。これらの結合を組み合わせることで数多くの分子が創られていますが、1.7 Å を超える炭素-炭素結合長を有する化合物の報告例は限られたものしかありませんでした (図 2)。世界一長い炭素-炭素単結合の創出は、単なる数字の追求だけではなく、化学の本質解明に向けた至上命題ともいえます。

【研究手法】

同研究グループは、以前に 1.791(3) Å の結合長を有する化合物を報告しており、通常の結合よりもはるかに長いが故に弱い結合 (コア) をいかにして安定化させるかが、記録更新への課題でした。今回の研究では、本来不安定なコアを大きく剛直な骨格 (シェル) で保護するような分子設計戦略を採用して、二つのジベンゾシクロヘプタトリエン骨格を有する新たな化合物 (図 1) を設計しました。理論計算化学^{*5}により分子構造を予測したところ、大きな二つのシェルが非対称に折れ曲がり、中心の結合を効果的に保護するような「分子内コア-シェル構造」が確認されました。その特異な構造によって長い炭素-炭素結合の存在も予測されたことから、市販の化合物から 3 工程で得る効率的な方法を考案し、実際に合成した化合物を用いて検討を行いました。その結果、X 線結晶構造解析^{*6}によって結晶中での結合長を明らかにし、結合の存在を裏付ける結合電子を観測しました。また、炭素-炭素結合に特徴的な伸縮振動^{*7}をラマン分光法^{*8}によって直接観測することで、実験的に結合の存在を証明することに成功しました。

【研究成果】

新たに合成した化合物の X 線結晶構造解析を低温 (-73°C) で行ったところ、計算により予測された構造とよく一致し、中央の炭素-炭素結合は 1.7980(18) Å と従来の記録を超える結合長が明らかとなりました。通常の単結合は強固であるため温度によって値が変化することは稀ですが、このように長い結合は結合エネルギーが小さく、伸縮性があると考えられます。そこで、様々な温度 (-173~+127°C) で測定を行ったところ、高温では結合が長くなり、+127°Cにおいて 1.806(2) Å という世界一の炭素-炭素結合長を示しました。高精度の解析が可能な実験を行うことで、結合電子対の存在を確認することもできました。また、ラマン分光法によっても結合の伸縮振動が理論予測と一致して観測され、世界で初めてとなる 1.8 Å を超える結合を実証しました (図 3)。

特筆すべき点はこの物質の安定性です。一般的には結晶状態で安定でも溶液中では分子の運動が大きくなり、結合が切断したり分解生成物が生じたりする可能性もあります。そこで、溶液中での安定性についても確認したところ、+127°Cの高温下でも全く分解は見られず、大気中室温で 100 日放置しても安定でした。以上の研究結果から、本分子設計指針である「分子内コア-シェル構造」の有効性が確かめられ、「世界一長い炭素-炭素単結合の創出」に成功しました。

【今後への期待】

今回の研究によって、1.8 Å を超える炭素-炭素単結合を創出し、その存在を実験的に証明することができました。このような「超結合」の伸縮振動はラマン分光法によって明らかにされ、通常の結合エネルギーより著しく小さいことが特徴的です。これにより、本来強固な化学結合に柔軟性が付与され、圧縮や引張といった機械刺激に応答する新規材料の創出につながると考えられます。

今後の展開として、結合の可逆的な収縮や伸長、あるいは切断といった分子レベルの現象が制御可能になり、フィルムやポリマーへと誘導することで、その伸縮方向に依存した材料レベルでの大きな応答を示すと期待されます。また、「超結合」と呼ばれる領域に達する化合物の創出は今回が初めてであり、「分子内コア-シェル構造」に基づく分子設計は、より長い炭素-炭素結合の創出に向けた鍵になると考えられます。

論文情報

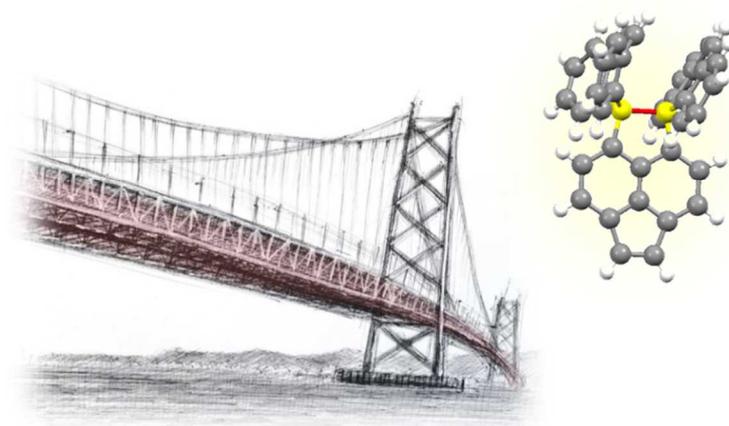
論文名 Longest C-C Single Bond among Neutral Hydrocarbons with a Bond Length beyond 1.8 Å
(1.8 Å を超える最長の炭素-炭素単結合を有する中性炭化水素)
著者名 石垣侑祐¹, 島尻拓哉¹, 武田貴志^{1,2}, 上遠野亮¹, 鈴木孝紀¹ (1 北海道大学大学院理学研究院, 2 現所属: 東北大学多元物質科学研究所)
雑誌名 *Chem* (Cell Press)
DOI 10.1016/j.chempr.2018.01.011
公表日 米国東部時間 2018 年 3 月 8 日 (木) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 助教 石垣侑祐 (いしがきゆうすけ)
TEL 011-706-2701 FAX 011-706-2701 メール yishigaki@sci.hokudai.ac.jp
北海道大学大学院理学研究院 教授 鈴木孝紀 (すずきたかのり)
TEL 011-706-2714 FAX 011-706-2714 メール tak@sci.hokudai.ac.jp
URL <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp



共有結合と非結合の架け橋となる世界一長い炭素-炭素単結合, すなわち”超結合”を有する化合物の創出に世界ではじめて成功 (図はそのイメージ)。

【参考図】

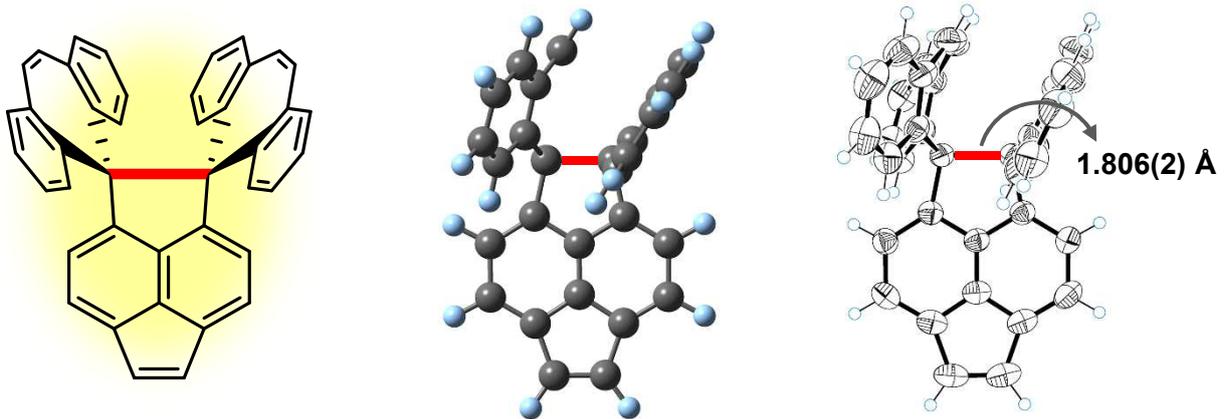


図 1. 本研究で新たに設計・合成した化合物の分子構造

左：構造式，中：計算により求めた構造，右：結晶構造（+127°C）。計算による最適化構造と結晶構造中の黒色は炭素，水色は水素を示している。

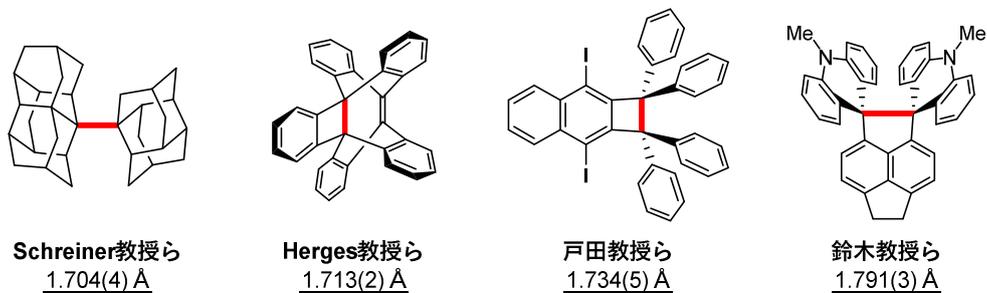


図 2. 1.7 Å を超える化合物の報告例（数字は赤色で示した結合の長さ，X線結晶構造解析による値）

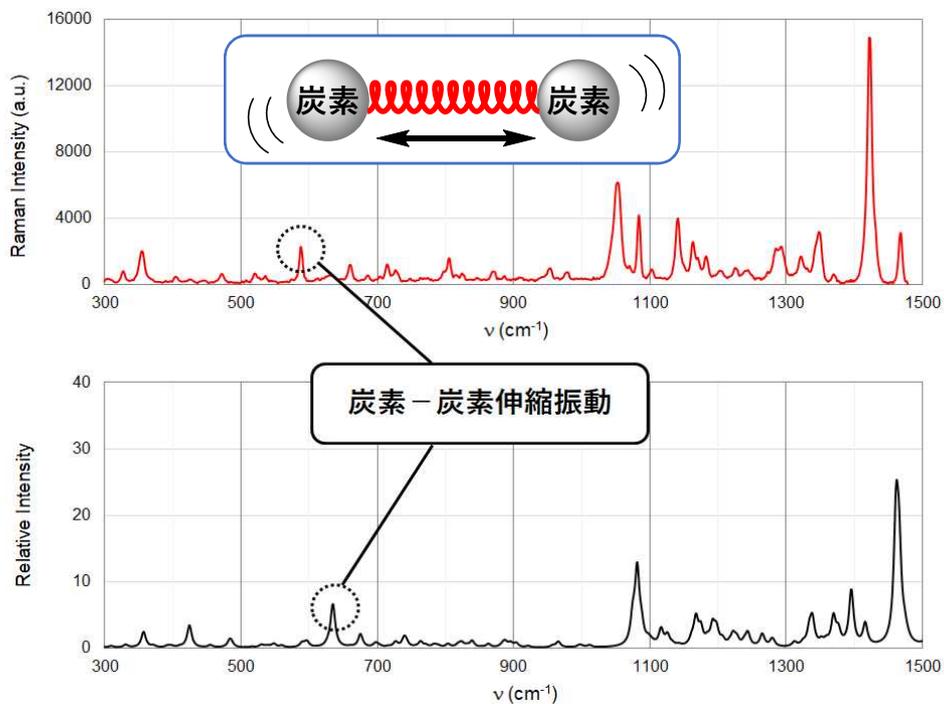


図 3. 伸縮振動のイメージ図とラマン分光法により得られたスペクトル

上（赤）：単結晶を用いた測定結果，下（黒）：理論的に予測されたスペクトル。横軸は波長，縦軸は散乱光の強さを表す。

【用語解説】

- *1 コア-シェル構造 … 中心の核（コア）を外殻（シェル）が覆うような集合体のこと。本研究においては、長く弱い結合（コア）を剛直な骨格（シェル）が保護していることを意味する。
- *2 Å（オングストローム） … 0.1 nm（ナノメートル）、即ち1ミリメートルの1/1000の更に1/10000の長さ。
- *3 結合エネルギー … 二個の原子がばらばらに存在するときのエネルギーと、共有結合を形成して安定化しているときのエネルギーの差のこと。結合エネルギーが小さいということは、外部からの刺激などで結合が切断してしまいやすく、不安定であることを意味する。
- *4 超結合（hyper covalent bond） … 1.8~2.0 Åの範囲にある長い炭素-炭素結合のことで、石垣助教らはこのような共有結合を「超結合」と呼ぶことを提唱している。通常の共有結合には見られない「伸縮性」や「応答性」の発現が期待される。
- *5 理論計算化学 … コンピューターを用いて分子の構造を予測したり、反応経路を解析したりする手法のこと。本研究では、密度汎関数（DFT）法と呼ばれる手法を用いて、結晶の最適化構造やエネルギーを導いている。この方法は電子密度から計算するものであり、有機化合物に広く用いられている。
- *6 X線結晶構造解析 … 試料（単結晶）にX線を照射し、結晶構造を明らかにする解析法のこと。分子の構造を確認することで、結合長や結合角といった情報を取得できる。
- *7 伸縮振動 … 結合がバネのように伸び縮みする現象のこと。結合の強さと原子の質量によって検出される波数が異なる。
- *8 ラマン分光法 … レーザーを照射し、ラマン散乱光を検出することで、分子内の伸縮振動などを検出できる測定法のこと。