
世界初！室温における炭素二原子分子(C_2)の化学合成
—新たな化学結合論と宇宙における炭素資源の起源！？—

東京大学
信州大学
理化学研究所
科学技術振興機構(JST)

発表のポイント:

- ◆ 高温・高エネルギーが必要不可欠と考えられてきた C_2 を常温常圧で初めて化学合成することに成功しました。
- ◆ 実験化学者と理論化学者間で論争となっていた C_2 の化学結合について、電荷シフト結合を含む4つの結合が存在することを初めて実証しました。
- ◆ C_2 が常温常圧下において自然と重合し、炭素ナノ材料(フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン)が合成されることを発見しました。

発表者:

宮本 和範(東京大学大学院薬学系研究科 准教授)
内山 真伸(東京大学大学院薬学系研究科 教授、信州大学 先鋭材料研究所 教授(クロスアポイント)、理化学研究所 開拓研究本部 内山元素化学研究室 主任研究員(兼務)、JST CREST)

発表概要:

東京大学大学院薬学系研究科の宮本 和範 准教授、内山 真伸 教授(信州大学 先鋭材料研究所 教授(クロスアポイント)、理化学研究所 開拓研究本部 主任研究員(兼務)、JST CREST)らの共同研究グループは、発見から約一世紀経過した現在でも基本性質さえ謎に包まれたままであった炭素二原子分子(C_2)を初めて化学合成することに成功し、その特異な化学結合(一重項ビラジカル性(注 1、2)を有する四重結合性)を実験により明らかにしました。さらに、本手法によって発生させた C_2 から炭素ナノ材料(C_{60} 、カーボンナノチューブ(注 3)、グラフェン(注 4)が自然形成することを発見しました。

本研究成果は、化学の根幹をなす化学結合論を見直し、宇宙や地球における炭素資源の起源に迫る成果です。また今後は、 C_{60} 、カーボンナノチューブ、グラフェンといったナノカーボン生成メカニズムの研究や、 C_2 を分子材料とするさまざまな炭素材料研究への応用も期待されます。

発表内容：

1. 研究の背景

二原子炭素(C_2)は炭素二つから構成される地球上において最も単純な炭素分子です。古くから、ろうそくの青い炎や宇宙空間に存在することが知られてきましたが、発見から一世紀が過ぎようとする現在でもその基本的性質さえ多くの謎に包まれています。 C_2 は過酷な条件(たとえば、3500度以上にした炭素蒸気)でしか発生しないと考えられてきたため、高エネルギー状態での発生・調査がこれまで行われてきました。たとえば、黒鉛へのアーク放電(注 5)やレーザー光照射などにより C_2 を人工的に発生させることができますが、こうして発生させた C_2 は、「二重結合(一重項ジカルベン(注 6))」か「三重結合(三重項ビラジカル)」として振舞うことが知られてきました(図 1)。ところが、2012 年に、イスラエルのグループらは高精度量子化学計算を用いて、 C_2 が基底状態において“四重結合(一重項ビラジカル)性”をもつと提唱しました(Shaik *et al. Nature Chem.* 2012, 4, 195.)。すなわち、実験化学者と理論化学者の見解は、真っ向から対立していました。

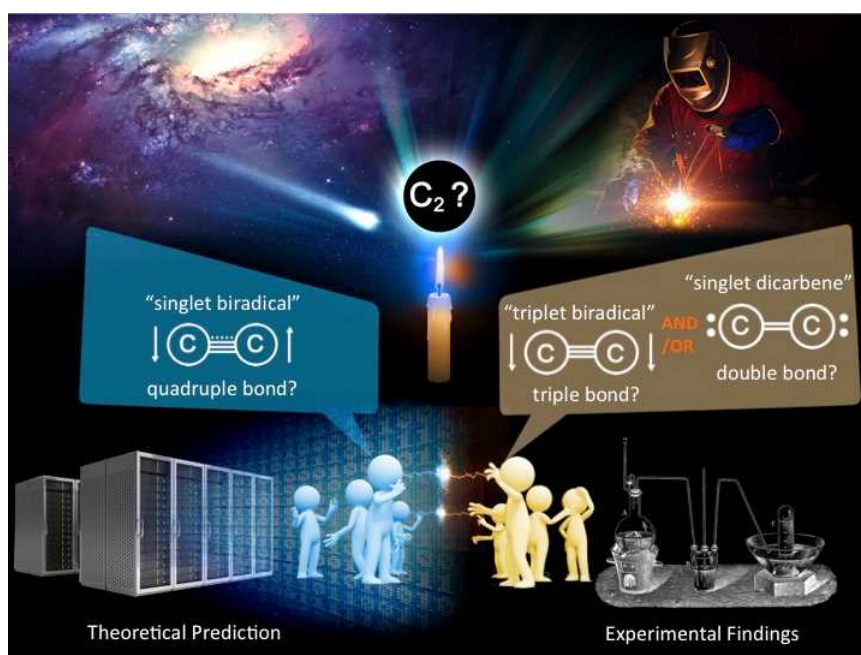


図 1. C_2 の結合に関する実験化学者と理論化学者の長年の対立

2. 研究の内容

実験化学者と理論化学者の大きな乖離は、実験条件（高エネルギー状態）と理論条件（基底状態）の違いによるものではないかと考えました。そこで本研究では、室温（あるいはそれ以下）での C_2 の発生法に取り組みました。その結果、超原子価ヨウ素（注 7）の“超”脱離能を活用した分子設計により、世界で初めて常温常圧において C_2 を化学合成することに成功しました。さらに本研究グループは、常温常圧下に発生させた C_2 を各種捕捉実験などにより丁寧に性質を調べることで、「一重項ビラジカル（電荷シフト結合（注 8）を含む四重結合性）」を初めて実験的に証明しました。この結果は、理論化学者の予測を見事に再現するもので、実験化学者との長年の論争に決着をつけるものです。

C_2 はこのビラジカル性により、空気中の酸素や不純物ですぐに捕捉・不活化されてしまいます。そこで、本研究グループは、不活性ガス（アルゴン）雰囲気下に無溶媒・常温常圧条件にて C_2 の発生を試みたところ煙を上げて黒色固体が生じることを見出しました。黒色固体を詳細に調べたところ、固体のトルエン抽出液からは、 C_{60} に対応する分子イオンピークが MALDI-MS（注 9）によって観測されました。このとき C_{70} 以上の高次フラーレンは検出されませんでした。次に、トルエン不溶の黒色固体について、アモルファス炭素部分を酸化処理により除去した試料を ラマンスペクトル（注 10）や HRTEM（high-resolution transmission electron microscope）（注 11）を用いて精査したところ、「2 次元グラフェンシートが密に詰まったグラファイト」および「カーボンナノチューブとカーボンナノホーン（注 12）」が観測されました。これらは C_2 が常温常圧下、ナノカーボンの起源になり得ることを証明した初めての結果です。

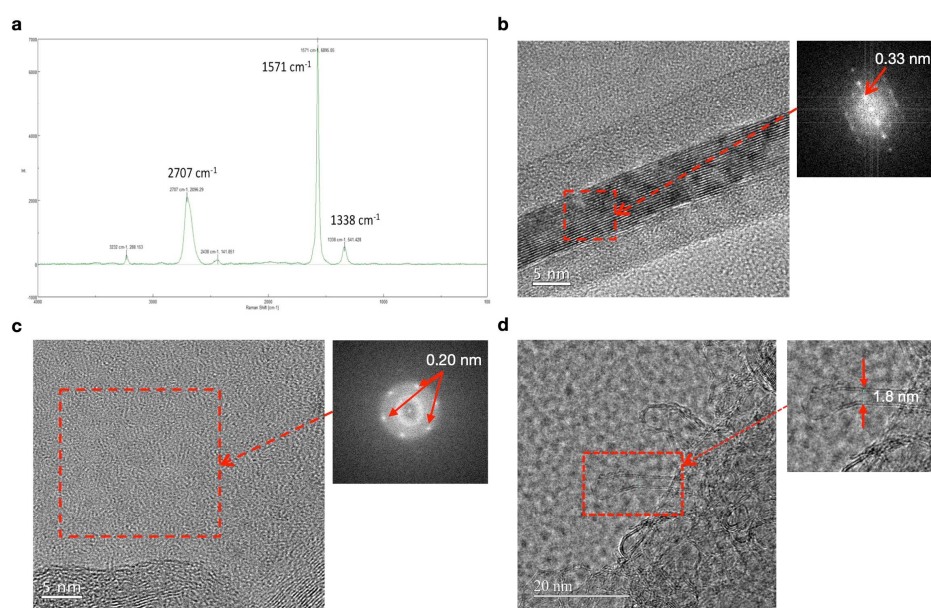


図 2. グラファイトが含まれる (a) Raman スペクトル; (b) HRTEM 画像 ((002) 面); (c) HRTEM 画像 ((100) 面)。 (d) カーボンナノチューブが含まれる HRTEM 画像。

3. 今後の展開

フラーレン(C₆₀ など)、カーボンナノチューブ、グラフェンなどナノサイズの炭素物質は「ナノカーボン」と呼ばれ、その特異な構造や機能からさまざまな分野で応用研究が進められています。しかし意外なことに、その発生機構や構造多形の起源に関しては多くの謎に包まれてきました。本研究で見出された C₂ の常温常圧における簡便発生法は、C₂ から炭素同素体への成長メカニズムの解明を含む、新しい基礎科学(化学結合論)および炭素材料科学を展開するための、強力な方法になることが期待されます。得られたナノカーボンは、その構造や形態がいずれも特徴あるものばかりで、抵抗加熱法やアーク放電法、レーザー光照射などの高エネルギーを用いる従来法と比べて大きく異なっています。本法により実現した低温 C₂ 発生法は、ナノ炭素材料の“化学合成”に向けた革新的な一歩になると期待されます。

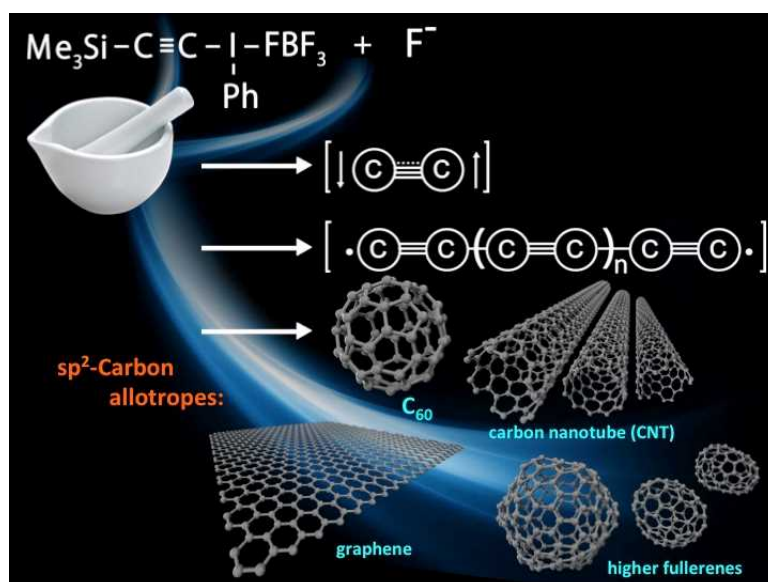


図 3. C₂ から炭素ナノ材料の“化学合成”

共同研究グループ

- 東京大学 大学院薬学系研究科 准教授 宮本 和範、大学院生 成田 将大、大学院生 増本 優衣、大学院生 橋新 崇広、大学院生 大澤 泰生、教授 内山 真伸(信州大学 先鋭材料研究所 教授(クロスアポイント)、理化学研究所 開拓研究本部 主任研究員(兼務)、JST CREST)
- 信州大学 先鋭材料研究所 教授 木村 睦(信州大学繊維学部 教授(兼務))
- 徳島大学 名誉教授 落合 正仁

研究支援

本研究は、日本学術振興会(JSPS)科学研究費補助金基盤研究 S「物質と生命を光でつなぐ分子技術の開発(代表者:内山 真伸)」、挑戦的研究(萌芽)「三価のハロゲン化合物を用いた二原子炭素の発生反応の開発およびその応用(代表者:宮本 和範)」、新学術領域研究「生合成リデザイン(代表者:阿部 郁郎)」、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST「電子移動制御による連続脱水縮合反応(研究代表者:千葉 一裕)」による支援を受けて行われました。

4. 発表雑誌

- 雑誌名: *Nature Communications* (オンライン版:5月1日)
- 論文タイトル: Room-temperature Chemical Synthesis of C₂
- 著者: K. Miyamoto,* S. Narita, Y. Masumoto, T. Hashishin, T. Osawa, M. Kimura, M. Ochiai, M. Uchiyama*
- DOI 番号: 10.1038/s41467-020-16025-x

5. 問い合わせ先

東京大学大学院薬学系研究科/薬学部

宮本 和範 准教授(みやもと かずのり)

TEL: 03-5841-0783 E-mail: kmiya[at]mol.f.u-tokyo.ac.jp

東京大学大学院薬学系研究科/薬学部、信州大学先鋭材料研究所、
理化学研究所 開拓研究本部、JST CREST

内山 真伸 教授(うちやま まさのぶ)

TEL: 03-5841-0732 E-mail: uchiyama[at]mol.f.u-tokyo.ac.jp

<JST事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

嶋林 ゆう子(しまばやし ゆうこ)

TEL: 03-3512-3531 FAX: 03-3222-2066 E-mail: crest[at]jst.go.jp

6. 用語説明

(注 1) ビラジカル

ラジカルとは、不対電子(対を作っていない電子)を持ち、かつ電荷を持たない化学種です。ビラジカルは同一分子内にラジカルを 2 つ持つものを指します。

(注 2) 一重項と三重項

一重項とは、分子全体の総ての電子スピン(角運動量)の総和が 0 になっている状態を指します。三重項とは 2 つ以上の不対電子を含み、平行な電子スピンを 2 つ持っている状態を指します。

(注 3) カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは、ナノカーボン的一种でグラフェンシートを円筒状に丸めたものを指します。ナノメートルサイズの細線で、導電性・弾性・機械強度に優れ、電子材料としての理想的な特性を持ちます。

(注 4) グラフェン

グラフェンとは、炭素 1 原子の厚さのシート状物質を指します。蜂の巣状の六角形格子構造をとっており、この二次元ネットワークが Z 軸方向に積層したものが、グラファイト(黒鉛)になります。

(注 5) アーク放電

アーク放電とは、気体放電現象の一種であり、高温(太陽の表面を超え、1 万度以上に達する)で強い光を発するのが特徴です。炭素やタングステンなどの電極を接触させ、電流を流している状態で電極を引き離すと電極間にアーク放電が起こります。

(注 6) カルベン

カルベンとは、電荷を持たない 2 配位(結合手を 2 つ持つ)炭素化学種です。その中で一重項カルベンは空軌道と孤立電子対を併せ持ち、一般に非常に反応活性な化学種です。

(注 7) 超原子価

典型元素化合物は通常、価電子(最外殻電子)を 8 個持っていますが、超原子価(化合物)では、それを上回る 9 個以上の電子を持っています。

(注 8) 電荷シフト結合

通常、分子は共有結合とイオン結合によって形成されますが、電荷シフト結合はその中間のような結合様式を示します。具体的には、ラジカル同士は“強い”共有結合を作ろうと相互作用しますが、さまざまな理由でそれが妨げられ弱い相互作用しかできない時に出現する“弱い”結合です。

(注 9) MALDI-MS

MALDI とはマトリックス支援レーザー脱離イオン化法を指し、MALDI-MS はそれを利用した質量分析法です。分子量の大きな化合物を破壊することなく、直接検出する手法として生体分子や高分子の分析などに広く用いられています。

(注 10) Raman スペクトル

Raman 分光法とは入射光と異なった波長をもつ光(ラマン散乱光)の性質を調べることにより、物質の分子構造や結晶構造などを知る手法で、Raman スペクトルはそれによって得られたスペクトルです。

(注 11) HRTEM(high-resolution transmission electron microscope)

HRTEM とは、透過型電子顕微鏡(TEM)のうち、特に分解能の高い(HR)ものを指します。TEM とは、観察対象に電子線をあて、透過してきた電子線の強弱から、観察対象内の電子透過率の空間分布を観察するタイプの電子顕微鏡のことを指します。

(注 12) カーボンナノホーン

カーボンナノホーンとは、ナノカーボンの一種で、グラフェンシートを円錐形に丸めたものを指します。燃料電池の電極材料やガス吸蔵材への実用化に最も近いナノカーボンとして注目されています。

7. 添付資料

(動画) 炭素二原子分子(C_2)の常温化学合成: 新たな化学結合論とナノカーボンの起源

(URL) <http://www.f.u-tokyo.ac.jp/~kisoyuki/publication.html#2020>