

フラーレンの球面構造はどのようにしてできるのか？
— 三次元の分子が組み上がっていく様子を映像で捉えた —



※右記 QR コードおよび URL から電子顕微鏡動画を閲覧できます。 <https://youtu.be/Db3PVcfDmmo>

1. 発表者：

Dominik Lungerich (現 韓国・基礎科学研究院(IBS) 研究教授／
前 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 博士研究員)
原野 幸治 (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 特任准教授)
中村 栄一 (東京大学大学院理学系研究科化学専攻 特別教授／東京大学名誉教授)

2. 発表のポイント：

- ◆ 平面状の炭化水素分子が次第に球面性を獲得して最終的に球状のサッカーボール分子 ([60]フラーレン、 C_{60}) になる様子を原子レベルで逐一捉えることに成功した。
- ◆ フラーレンの化学の最大で最後のミステリーは、球状網目構造がどのようにしてできるかであった。今回生成過程を原子レベルで逐一追跡して、平面分子がお椀型分子になる段階、お椀型分子が球状分子になる段階のそれぞれで一気に環化することが分かった。
- ◆ これまで紙に書いて想像するだけだった化学反応の経路を、あたかも分子模型を見るがごとくに、動画として観察しながら研究できることが証明された。化学反応に関する深い理解が得られ、ものの性質の理解が進むと同時に、これまで観念的で分かりづらかった化学反応を直感的に理解するための手段を与える点で、教育的効果も大きい。

3. 発表概要：

1985年に発見された60個の炭素原子からなる球状分子[60]フラーレン (C_{60} 、注1)は、その対称的な構造の美しさに加え特異な電子物性、材料特性を有することからナノテクノロジーの象徴的材料として基礎から応用までさまざまな研究がなされている。その一方で、 C_{60} の特徴的な球状構造がどのようにして形成するのか全く知られていなかった。今回、東京大学大学院理学系研究科化学専攻の中村 栄一特別教授、原野 幸治特任准教授、Dominik Lungerich 博士研究員 (現 韓国 IBS 研究教授) らの研究グループは、平面状の炭化水素 ($C_{60}H_{30}$) が徐々に反応し、曲面の中間体を経ながら、最終的に C_{60} へと変換される様子を原子分解能電子顕微鏡 (注2) の映像として捉えることに成功した。これまでの手法では C_{60} 形成の途中の過程は全く分からなかったが、本研究では C_{60} の生成過程を原子レベルで逐一追跡することができ、平面分子がお椀型分子になる段階、お椀型分子が球状分子になる段階のそれぞれで一気に環化が進行することが分かった。本成果は、その形成過程が謎に包まれている多くのナノ材料の形成機構について重要な示唆を与えるだけでなく、化学反応を目で見て研究する新しい研究領域「映像分子科学」が、自然科学分野の研究と教育において大きな役割を果たすことが期待される。本研究成果は、近日中に国際学術誌である ACS Nano で掲載される。

4. 発表内容：

黒鉛、ダイヤモンドにつぐ「炭素第三の同素体」として知られる C_{60} は、60個の炭素原子がサッカーボール状に配列した球状の分子である (図1)。 C_{60} はその対称性の高い三次元構造に起因する特異な電子物性や生理活性、また多様な化学反応性を有することからナノテクノロジー

一の象徴的材料として、今日に至るまでさまざまな研究がなされている。その一方で、この球状の構造が組み上がる過程については、実験的な情報はこれまで全く得られていなかった。

本研究グループでは2005年以来、「原子分解能単分子実時間電子顕微鏡 (SMART-EM) イメージング法 (注3)」とよばれる分子電子顕微鏡技術の開発に取り組み、小さな分子1つ1つ、さらには単分子のみならず分子集合体の動きを動画撮影して記録する研究を行ってきた。今回、炭素原子60個と水素原子30個からなる芳香族炭化水素 ($C_{60}H_{30}$ 、図1) を出発物質として、この分子が C_{60} へと変換される過程を SMART-EM イメージング法により記録した。この炭化水素は平面状であるが、適切な炭素-水素結合を切断し、手の余った炭素原子をつなぎ合わせて化学結合を形成することで曲面構造へと変化し、最終的に C_{60} を合成することができる。

SMART-EM イメージング法ではこれまでカーボンナノチューブを入れ物として分子の反応を観察してきたが、今回、原子1個の厚みをもった炭素膜であるグラフェン (注4) の上に観察対象である炭化水素分子を直立させて固定することに成功した。これにより、分子が表面上で急激に移動したり、真空中に離脱したりすることを防ぐことができ、単一分子のダイナミックな化学反応を映像としてはっきりと捉え、分析することが可能となった。

実際に撮影された2分強に及ぶ電子顕微鏡映像では、最初は平面状であった炭化水素分子が、ある瞬間に一気に環化反応が進行して大きく曲がったお椀型の構造となり、その後再び一気に反応して最終的に球状の C_{60} となる様子が継ぎ目無くとらえられた。この映像を元に、理論化学計算や顕微鏡画像のシミュレーションを用いて解析することで、観察された中間体の構造を同定することに成功した (図2)。その結果、この分子は有機化学で一般的な反応理論であるウッドワード・ホフマン則 (注5) に基づいて近接した炭素原子同士が結合して環を形成したのち、水素分子が脱離する反応 (脱水素環化) が起こり、この2種類の反応を繰り返して C_{60} へと変換されることが分かった (図3)。重要なのは、これまで高速の電子が有機分子に衝突すると炭素-水素結合の切断が起こると考えられてきたが、今回観察された脱水素環化反応は炭素-水素結合切断よりも起こりやすいことを発見したことである。すなわち、電子顕微鏡内で起こる化学反応は、化学的に説明できない高エネルギーの経路ではなく、条件さえ整えば一般的な有機化学の反応理論に基づいて予測可能な反応機構に従うことを示している。

電子顕微鏡による化学反応のその場観察は、ナノマテリアル化学から生物学、医学に至るまで、現在の最先端の研究においてますます注目を集めている。本研究では、これまで紙に書いて想像するだけだった化学反応の経路を、あたかも分子模型を見るがごとくに、その場観察しながら研究できることが証明された。化学反応に関する深い理解が得られ、ものの性質を理解が進むと同時に、これまで観念的で分かりづらかった化学反応を直感的に理解するための手段を与える点で、教育的効果も大きい。

本研究成果は、科研費特別推進研究 (課題番号: JP19H05459)、科学技術振興機構 (JST) CREST (課題番号: JPMJCR20B2) などの支援によって実施された。本研究では、国際科学イノベーション拠点整備形成事業により導入され、東京大学分子ライフイノベーション機構により運営されている共用機器である原子分解能透過電子顕微鏡 (日本電子株式会社製 JEM-ARM200F) を利用した。

5. 発表雑誌:

雑誌名: 「ACS Nano」

論文タイトル：A Singular Molecule-to-Molecule Transformation on Video: The Bottom-Up Synthesis of Fullerene C₆₀ from Truxene Derivative C₆₀H₃₀

著者：Dominik Lungerich*、Helen Hoelzel、Koji Harano、Norbert Jux、Konstantin Yu. Amsharov、Eiichi Nakamura*

DOI 番号：10.1021/acsnano.1c02222

アブストラクト URL：https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.1c02222

※本論文は速報版 (ASAP publication) として web 公開されている。

6. 問い合わせ先：

(研究に関すること)

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

特別教授 中村 栄一 (なかむら えいいち)

TEL：03-5841-4356 E-mail：nakamura[at]chem.s.u-tokyo.ac.jp

(JST 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 E-mail：crest[at]jst.go.jp

(報道に関すること)

東京大学大学院理学系研究科・理学部

主事員 吉岡 奈々子、教授・広報室長 飯野 雄一

TEL：03-5841-8856 E-mail：kouhou.s[at]gs.mail.u-tokyo.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL：03-5214-8404 E-mail：jstkoho[at]jst.go.jp

7. 用語解説：

(注1) [60]フラーレン (C₆₀)

1985年にカール、クロトー、スモーリーらによって発見された炭素同素体の一つで、60個の炭素原子がサッカーボール状につながった分子。1970年に大澤映二博士(当時京都大学)により初めて提唱された。世界に先駆け日本で工業生産が開始されており次世代材料の基盤物質として幅広く研究されている。

(注2) 原子分解能透過電子顕微鏡

原子1つ1つを区別して観察可能な性能を持つ透過電子顕微鏡。透過電子顕微鏡は光より波長の短い電子線を用いる顕微鏡で、物質を透過してきた電子線により像を結ぶことによって物質の形状を視覚的に知ることができる。近年の収差補正技術の進歩により、有機材料の観察に適した低加速電圧を用いた電子顕微鏡においても原子分解能での撮影が可能になった。

(注3) 原子分解能単分子実時間電子顕微鏡 (SMART-EM) イメージング法

原子分解能電子顕微鏡を用いて、分子1つ1つの構造や形状の時間変化を原子分解能で追跡する分析手法。本研究グループにより独自に開発された手法で、カーボンナノチューブ (CNT)

を担体とすることで有機分子を長時間安定して観察することが可能である。これまでに、CNTに内包した分子が回転、並進運動する様子、分子同士が反応する様子、さらには食塩の結晶が生成する瞬間の動画撮影、また CNT 表面に結合した「化学釣り針」によって有機結晶の核前駆体や化学反応の微小中間体の構造を初めて捉えることに成功している（2007、2008、2010、2011、2012、2017、2019、2020、2021 年東京大学理学部プレスリリース参照）。

（注4）グラフェン

炭素の同素体の一種で、炭素原子が六角形の格子構造をとって結合した、1 原子の厚さを持つシート状の物質。グラフェンが何層にも重なったものが黒鉛（グラファイト）である。当初、単層のグラフェンはグラファイトから物理的に剥離することで得られていたが、今日では化学気相成長法を用いて基板の表面に作製する方法が確立されている。

（注5）ウッドワード・ホフマン則

ロバート・バーンズ・ウッドワードとロアルド・ホフマンによって考案された、有機化学における重要な反応である π 共役分子の環化反応の立体化学や活性化エネルギーを予測するために用いられる一連の法則。その簡潔さと一般性から、分子軌道理論の威力を化学者に初めて示した。この功績によりホフマンは1981年のノーベル化学賞を福井謙一博士と共に受賞している。

8. 添付資料：

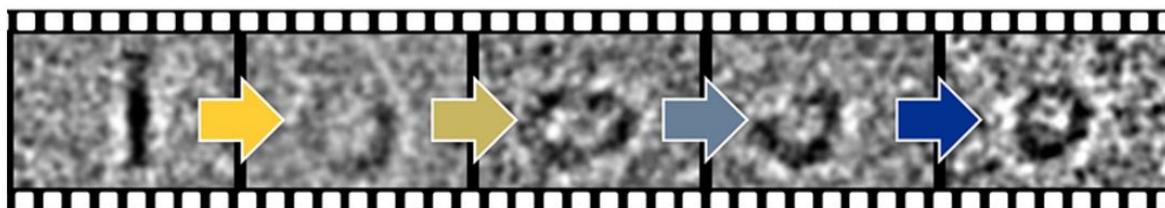
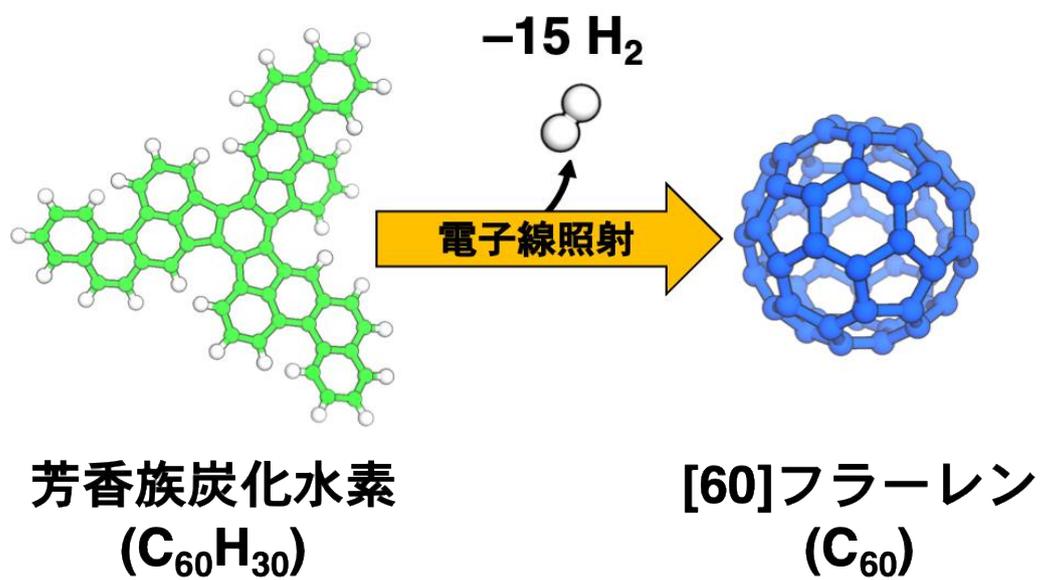


図1：芳香族炭化水素 ($C_{60}H_{30}$) への電子線照射によりフラーレン C_{60} が生成する多段階の化学反応を映像で捉えた。

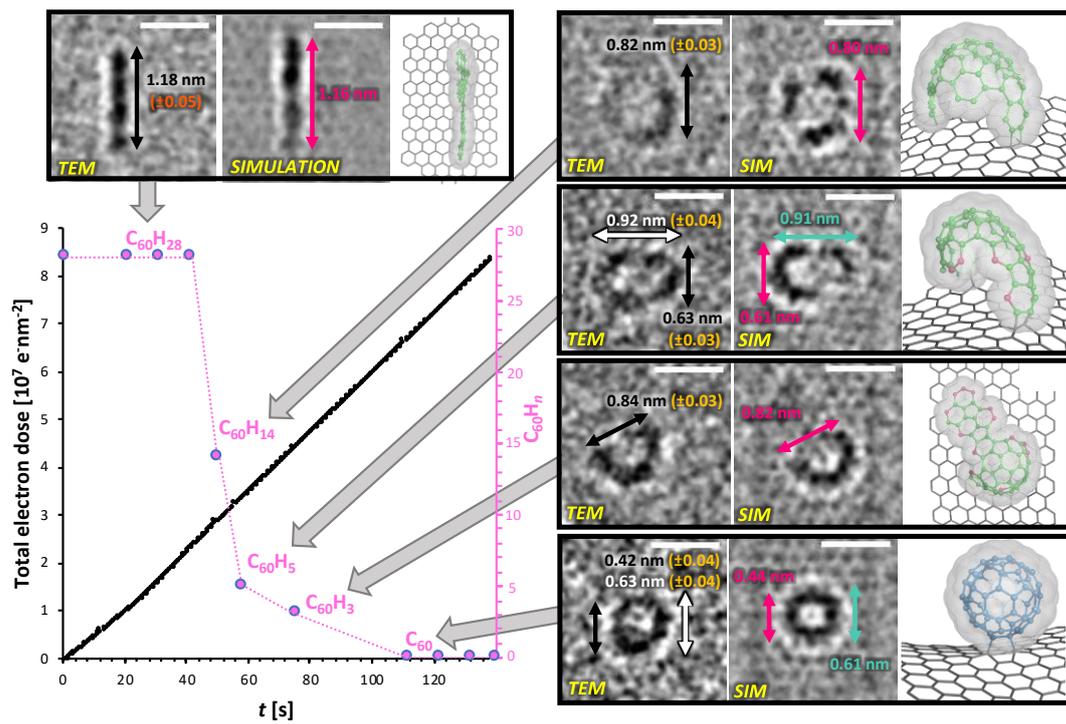


図2：140秒にわたって記録された炭化水素分子 C₆₀H₃₀が C₆₀へと変換される過程の原子分解能電子顕微鏡映像のスナップショット。矢印で示す各時点における電子顕微鏡像 (TEM)、シミュレーション像 (SIM)、分子モデルを示している。

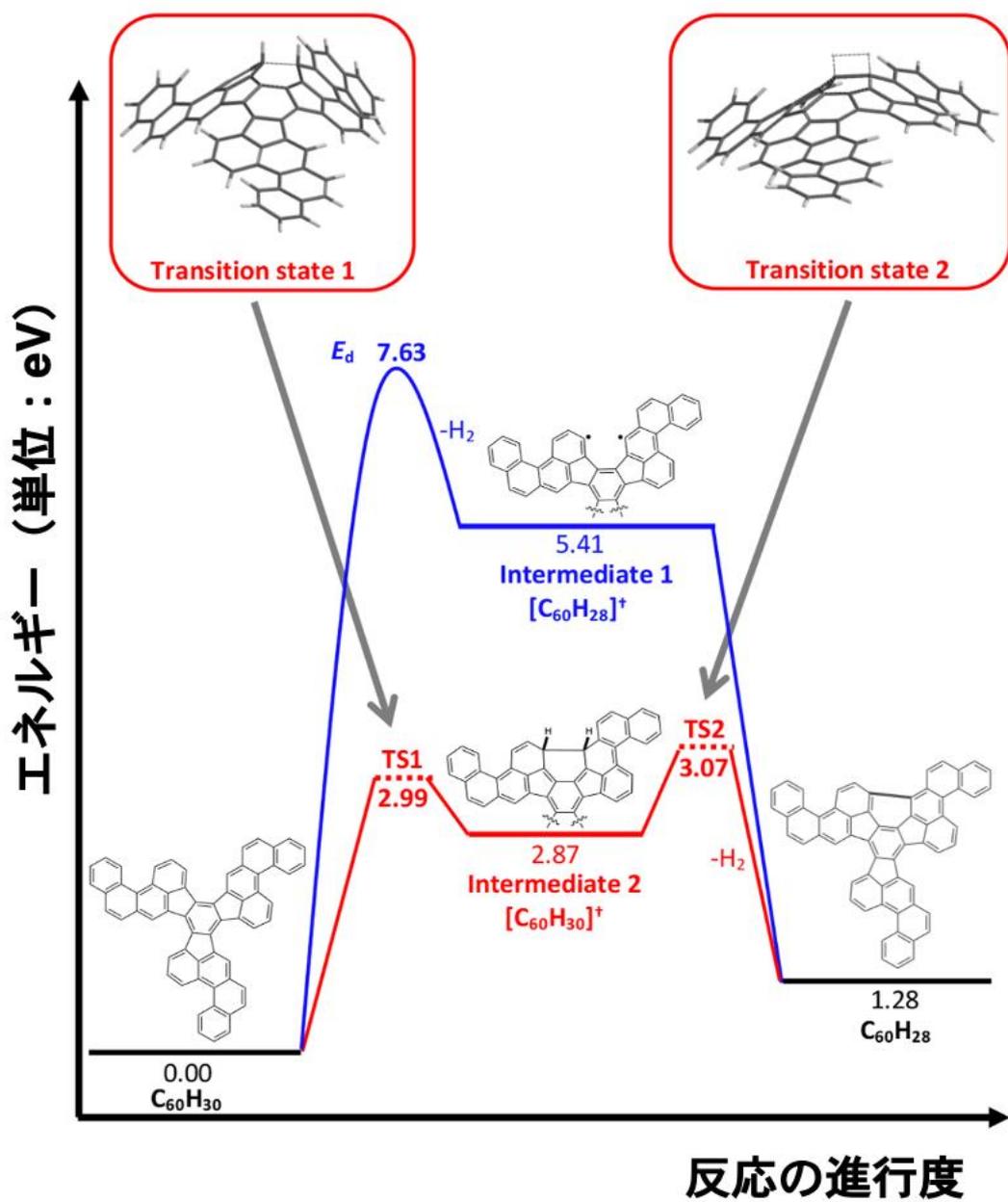


図3：理論計算で求めた、環形成反応の経路のエネルギー。赤色で示した電子環状反応に引き続く脱水素反応によって環形成する経路の方が、青色で示した炭素-水素結合の切断に引き続く炭素-炭素結合生成の経路よりもエネルギー障壁が低いことから、赤色の経路で反応が進行していると考えられる。