

常温常圧で炭素二原子分子の合成に成功 明らかになった四重結合性とナノカーボンの起源

原子2個だけで構成される二原子分子は窒素、酸素などが安定に存在しますが、炭素二原子分子(C₂)は非常に不安定で、シンプルな構造ながらその性質は謎に包まれています。

これまで高温・高エネルギーの条件でしか発生できず、そうして観測したC₂には二重結合あるいは三重結合しか確認できていませんでした。一方、近年理論化学によって、安定な「基底状態」ではC₂が四重結合性を有するという見解が示され、実験化学と理論化学が真っ向から対立していました(図1)。炭素は結合の手を4本持つと理科で習いますが、炭素同士が4本とも手を握り合うような結合があるのでしょうか。

東京大学大学院薬学系研究科の内山真伸教授と宮本和範准教授らは、常温常圧でのC₂の化学合成に世界で初めて成功しました。着目したのは超原子価ハロゲンの強烈な脱離能です。典型元素は通常、最外殻電子を8個持って安定していますが、超原子価化合物ではそれが9個以上あり、通常の8個の状態に戻る推進力が強烈な脱離能となって現れるのです。

研究グループは、三重結合を持つアセチレン炭素二原子の両端に超原子価ヨウ素とケイ素置換基を付けた分子を設計しました。有機溶媒の中で、負電荷を持つフッ素イオンを常温常圧

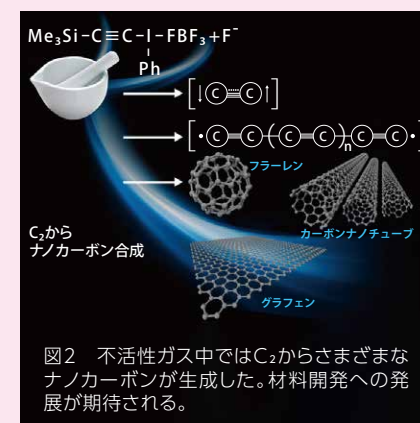


で作用させると、ケイ素、ヨウ素の順で両端が脱離し、生じたC₂が溶媒などの水素を引き抜いてアセチレン(HC≡CH)が発生しました。これが、常温常圧でC₂の合成に成功した瞬間です。さまざまな実験で検証したところ、このC₂には四重結合性が確認され、理論化学の見解を支持する結果となりました。従来の実験で観測されてきたC₂は、高エネルギーで発生させていたため不安定な「励起状態」での性質を観測してきたというわけです。

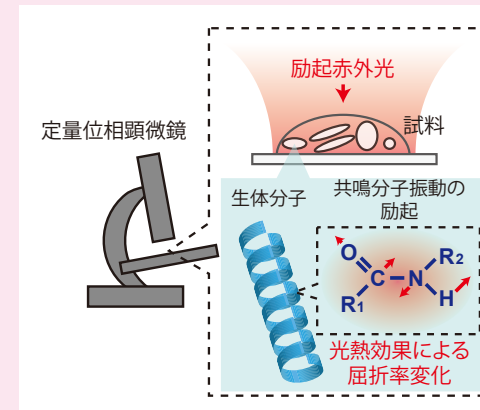
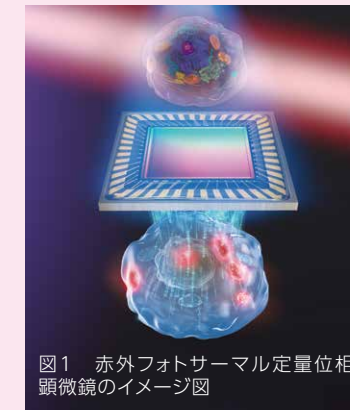
さらに、溶媒中の水素や空気中の酸素などと反応しやすいC₂を、不活性ガスであるアルゴンの中で合成しました。すると煙を上げて黒色固体が発生し、これを分析したところ、グラファイト、カーボンナノチューブ、フラレン、カーボンナノホーンといった炭素同素体が、C₂の重合により

自然に形成していることがわかりました(図2)。

これらのナノカーボンにはそれぞれ特異な構造や機能があり、次世代の材料として注目されていますが、その生成機構や構造の起源についてはほとんどわかっていませんでした。今回の成果はその解明に向けた突破口となり、新たな炭素材料の開発に寄与することでしょう。



光を熱に変えて細胞形態と分子分布を同時に観察 蛍光標識不要な光学顕微鏡を開発



細胞や細胞内小器官を分子レベルで見るために、生体分子を蛍光色素で標識(ラベル)を付けて顕微鏡で観察する手法が広く利用されています。しかし、蛍光物質の結合によって分子の生理活性が阻害されたり、標識を付けた分子を細胞に入れる際に細胞の一部を壊したりしてしまう問題がありました。そこで標識せず、生きたまま細胞内の動態を観察できる標識不要(ラベルフリー)顕微鏡の開発が進められてきました。

従来のラベルフリー顕微鏡には、細胞形態を細かく見られる定量位相顕微鏡と生体分子の分布がわかる分子振動顕微鏡の2種類がありますが、双方を同時に観察できる顕微鏡はありませんでした。

東京大学大学院理学系研究科の井手口拓郎准教授は、これらの顕微鏡で用いられている可視光で高解像形態画像を計測する技術と赤外光で分子振動を計測する技術を融合させ、新たなラベルフリー顕微鏡である赤外フォトサーマル定量位相顕微鏡を開発しました(図1)。細胞が赤外光を吸収して振動する際の温度上昇による屈折率の変化を計測する手法で生体分

子の分布を観察し、細胞形態と分子分布の情報を同時に取得することを実現しました(図2)。

開発した顕微鏡を使って培養細胞であるアフリカミドリザル腎臓細胞を観察しました。赤外光の波長を変化させながら照射することで、たんぱく質の分子振動特性の確認に成功しました。また、この分子振動画像に対して、細胞形態を示す定量位相画像を合わせることで、細胞質に脂質が局在している様子や、たんぱく質由来の信号が核小体と同じ場所に出現している様子を捉えました(図3)。

「現在、画像の取得には50秒程度の計測時間がかかります。しかし、最適な光源やカメラを用いたりして改善を

するだけで、計測を高速化できます」と井手口准教授。開発した顕微鏡に、同じ対象を複数条件で撮影した画像を合成して解像度を補うイメージング法を取り入れることで、従来の分子振動顕微鏡を超えた深さ方向と横方向の超解像を達成しました。さらに、より高解像のレンズを利用することで、これまで不可能だった空間解像度の実現も可能になるため、細菌などの微小な生体試料の内部構造の観察にも役立つと期待されます。

生命科学、医療の新たな細胞計測の方法として、再生医療における幹細胞の光学的分類や、創薬研究で細胞を用いた薬効特性評価などへの利用が想定されます。赤外線の波長を使い分けることで、標識無しでたんぱく質、脂質、核酸などを判別して観察することが可能になるため、細胞の状態を計測する上での新たな指標となることも見込まれます。

