

世界初！室温における炭素二原子分子(C₂)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（C₂）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 C₂ から炭素ナノ材料（C₆₀、カーボンナノチューブ、グラフェン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、C₆₀、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、C₂ 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。

研究の背景

二原子炭素（C₂）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。C₂ 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やレーザー光照射などにより C₂ 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 C₂ は、「二重結合（一重項ジカルベン）」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、C₂ 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。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。

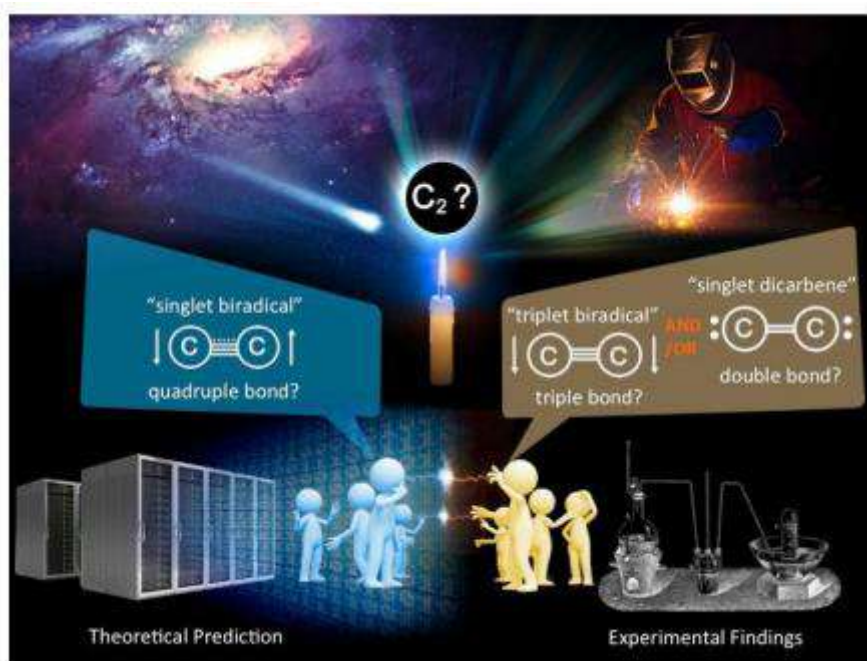


図 1. C₂ の結合に関する実験化学者と理論化学者の長年の対立

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 C₂ の発生法に取り組みました。その結果、超原子価ヨウ素の“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 C₂ 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 C₂ 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。

C₂ 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 C₂ 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、C₆₀ に対応する分子イオンピークが MALDI-MS によって観測されました。このとき C₇₀ 以上の高次フラレー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 ラマンスペクトルや HRTEM (high-resolution transmission electron microscope) 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」が観測されました。これらは C2 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。

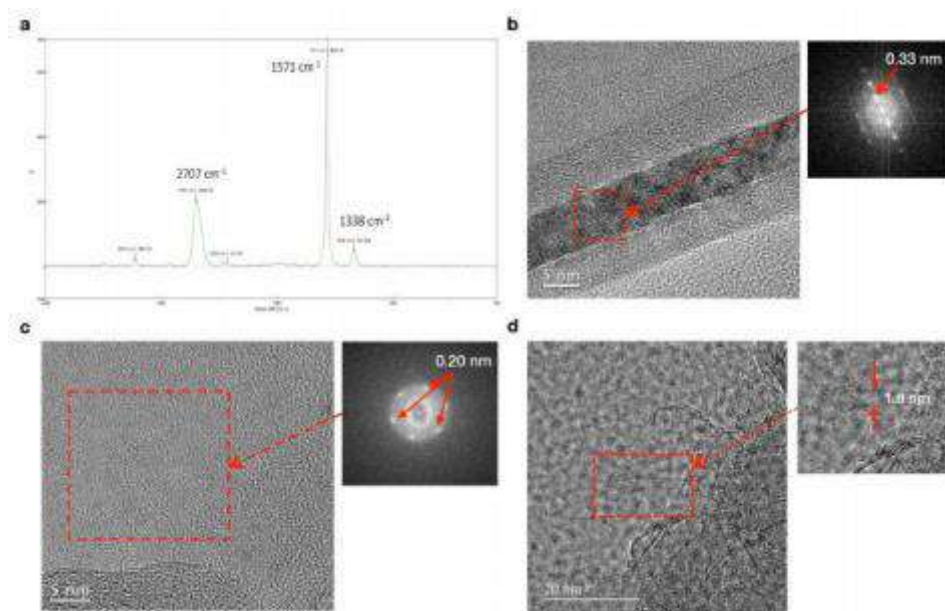


図 2. グラファイトが含まれる (a) Raman スペクトル; (b) HRTEM 画像 ((002) 面); (c) HRTEM 画像 ((100)面)。 (d) カーボンナノチューブが含まれる HRTEM 画像。

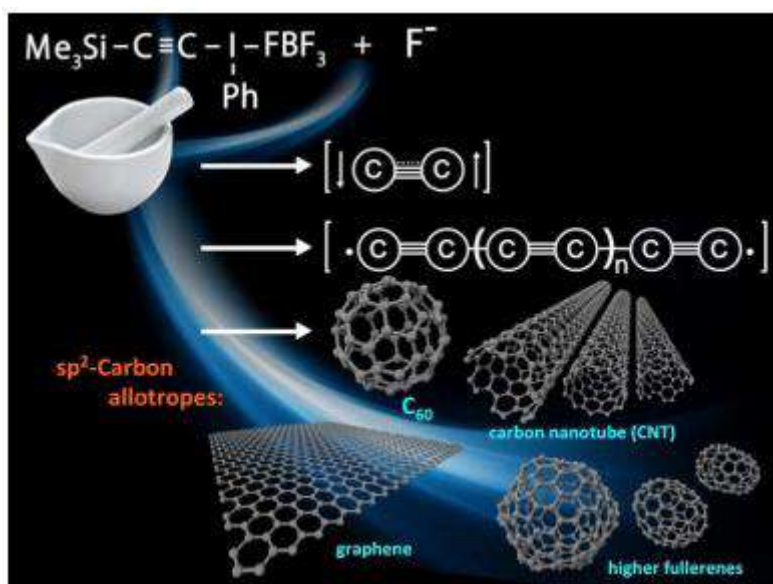


図 3. C2 から炭素ナノ材料の“化学合成”

論文情報

論文タイトル： Room-temperature Chemical Synthesis of C2

雑誌： Nature Communications （5月1日オンライン版）

DOI: 10.1038/s41467-020-16025-x

日本語原文 <http://www.f.u-tokyo.ac.jp/topics.html?key=1588557706>

文 JST 客観日本編集部