

## 教科書が変わる！？炭素の新しい結合を実証！

～弱い結合を活用した未踏材料創出に期待～

### ポイント

- ・炭素原子間における一電子結合の創出に成功。
- ・教科書に新たなページを刻む可能性。
- ・結合一本で近赤外光吸収を実現。

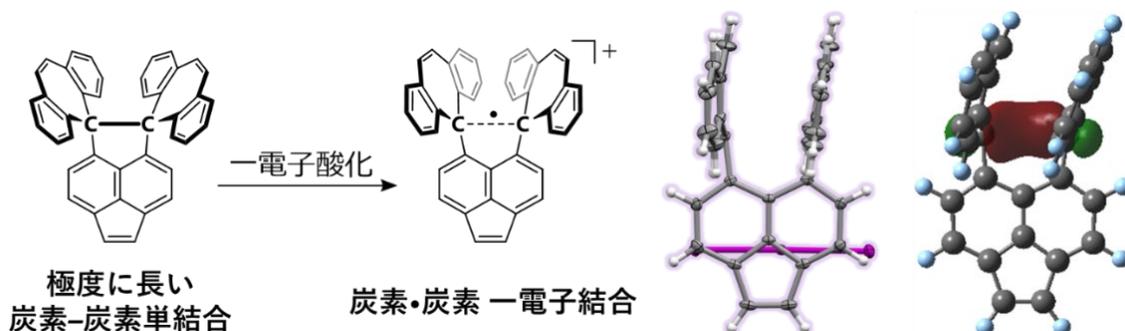
### 概要

北海道大学大学院理学研究院の島尻拓哉特任助教（研究当時、現在：東京大学大学院理学系研究科特任助教）、石垣侑祐准教授、鈴木孝紀教授、北海道大学理学部 4 年生の川口聡貴氏の研究グループは、炭素と炭素が電子一つだけで結合できることを、実験的に初めて明らかにしました。本結果は、将来の炭素材料創製に寄与します。

炭素は有機化合物の必須元素であり、炭素原子間の共有結合は医薬品やタンパク質のような有機化合物の骨格を構築する重要な概念です。共有結合は通常、二つの原子が互いに価電子を出し合い（電子対）、共有することで形成されます。本研究では、炭素が電子一つであっても共有結合（一電子結合）を形成可能なことを、単結晶を用いた X 線構造解析\*1 とラマン分光法\*2 により実験的に明らかにしました。これは、およそ 100 年に及ぶ化学者の挑戦に終止符を打つものであり、化学結合の理解の深化に大きく寄与します。また、電子対の形成が必要とされる従来の共有結合の常識を打ち破り、「原子間で電子を共有できれば共有結合は形成可能」として、教科書の記述が変わる可能性があります。

一電子結合は結合エネルギー\*3 が小さいため極めて弱く、それを有する化合物は容易に分解することが予想されます。本研究で開発された化合物は、結晶状態で 100°C 以上の高温下、あるいは溶液中で大気下でも扱えるほどに安定です。また、一電子結合はそれ一本で近赤外光を吸収可能であることを明らかにしました。これは、近赤外光を活用する有機材料の分子骨格を大幅に小型化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。

なお、本研究成果は、2024 年 9 月 26 日（木）公開の *Nature* 誌に掲載されました。



本研究の概要

## 【背景】

"共有結合"は、化学の根幹をなす極めて重要な概念であり、1916年にルイスによって提唱されました。通常、共有結合は二つの原子が互いに価電子を出し合い、原子間で二つの電子（電子対）を共有することで形成され、人が二人で握手するようなイメージで考えることができます（図1）。共有結合は一般に、結合の本数（電子対の数）によって分類され、単結合、二重結合、三重結合などが知られています。一方で、化学結合に関する研究でノーベル賞を受賞したポーリングは、1931年に電子対ではなく一つの電子を原子間で共有する"一電子結合"が存在することを提案しています。ポーリングの提案以降、その存在の実証を目指して多くの研究が行われてきましたが、一電子結合は極めて弱い結合であることから、これまで炭素原子間でその存在を結晶学的に実証した例はありませんでした。従って、炭素原子間の一電子結合の実現はおよそ100年に渡る化学者の夢と言えます。

## 【研究手法】

研究グループはこれまでに、弱い結合（コア）を大きく剛直な骨格（シェル）で保護する独自の分子内コア-シェル戦略で、化合物1が世界最長の炭素-炭素単結合を有することを明らかにしました。この分子内コア-シェル戦略を用いることで、一電子結合でさえも実現可能と着想しました。ここで、一電子結合の創出には、二電子結合から一電子を取り去る（酸化）する必要があり、化合物の酸化還元特性を精密に制御しなければなりません。詳細な解析の結果、最長の炭素-炭素単結合を有する化合物1はすべての要請を満たし、一電子結合にアクセス可能と予想されました。そこで、化合物1を酸化することで化合物2の合成を実施しました（図2）。得られた化合物2の単結晶を用いたX線構造解析及びラマン分光法、紫外可視近赤外光吸収分光法によって結合の存在とその性質について調査しました。

## 【研究成果】

合成した化合物2は極めて安定であり、結晶状態で100°C以上の高温下、あるいは溶液中で大気下でも扱うことが可能です。-173°Cで厳密に行った単結晶X線構造解析により分子構造を決定し、2.921(3) Å（オングストローム\*4）の結合長が観測されました。これは通常の炭素-炭素単結合の結合長（1.54 Å）と比べ大幅に大きい値である一方、結合の存在を裏付ける結合電子が炭素原子間に観測されました（図3）。また、ラマン分光法によって炭素-炭素共有結合に特徴的な伸縮振動を観測できたことから、一電子結合の存在を実験的に証明することに初めて成功しました。

近年、近赤外光を吸収する有機材料は医学・光学の観点から強く関心が持たれており、その創出には単結合と二重結合が交互に連続した構造を有する大きな分子骨格が必要とされてきました。これに対し、本研究で新たに合成した化合物2は、一電子結合の結合エネルギーが極めて弱いことに由来して、一電子結合一本だけで近赤外光吸収を示すことを明らかにしました（図4）。

## 【今後への期待】

本研究成果は、炭素が作る新たな結合様式を実証したものであり、化学結合の性質のさらなる理解に大きく寄与します。また、電子対の形成が必要とされる従来の共有結合の常識を打ち破り、原子間で一つでも電子を共有できれば共有結合は形成可能として、教科書の記述が変わる可能性があります。さらに、一電子結合はそれ一つで近赤外光吸収を示すことから、結合一つのレベルで精密に機能制御した、これまでにない炭素材料の開発が期待されます。

## 【謝辞】

本研究は、孫正義育英財団、豊田理研スカラー、物質・デバイス領域共同研究拠点、文部科学省・日本学術振興会科学研究費助成事業「若手研究（JP23K13726）」「基盤研究（B）（JP23K20275、JP23K21107）」、「学術変革領域研究（A）（JP23H04011）」、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ「物質 探索空間の拡大による未来材料の創製（JPMJPR23Q1）」の支援を受けて実施されました。

## 論文情報

論文名	Direct evidence for a carbon-carbon one-electron $\sigma$ -bond（炭素・炭素一電子 $\sigma$ 結合の直接的証拠）
著者名	島尻拓哉 <sup>1</sup> 、川口聡貴 <sup>2</sup> 、鈴木孝紀 <sup>3</sup> 、石垣侑祐 <sup>3</sup> （ <sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科、 <sup>2</sup> 北海道大学理学部、 <sup>3</sup> 北海道大学大学院理学研究院）
雑誌名	Nature（英国総合科学誌）
DOI	10.1038/s41586-024-07965-1
公表日	2024年9月26日（木）（オンライン公開）

## お問い合わせ先

東京大学大学院理学系研究科 特任助教 島尻拓哉（しまじりたくや）

T E L 03-5841-8061 メール shimajiri@chem.s.u-tokyo.ac.jp

U R L <https://sites.google.com/view/yanai-lab-jp/>

北海道大学大学院理学研究院 准教授 石垣侑祐（いしがきゆうすけ）

T E L 011-706-2701 F A X 011-706-2701 メール yishigaki@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1>

## 配信元

北海道大学社会共創部広報課（〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目）

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

東京大学大学院理学系研究科・理学部 広報室（〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1）

T E L 03-5841-8856 F A X 03-5841-1035 メール media.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

【参考図】

通常の共有結合の形成メカニズム



一般的な共有結合



今回実証した結合



図 1. 共有結合の概念図 (ドット・は電子、実線 - は共有電子対を表す)

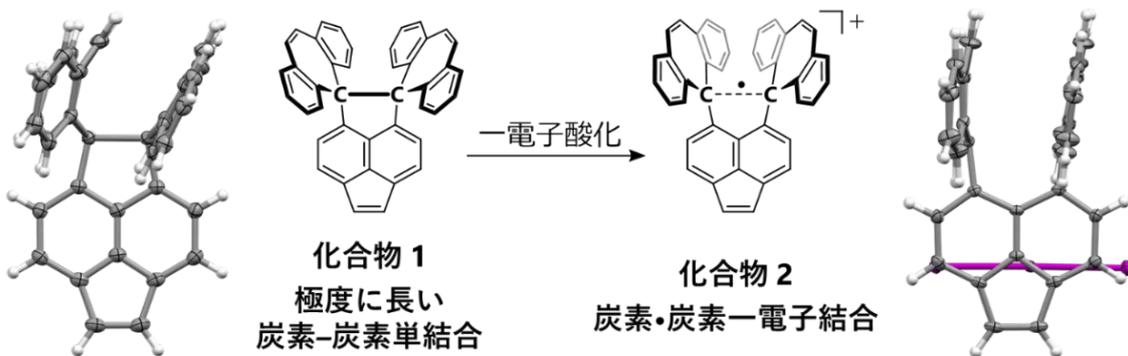


図 2. 本研究に関連する化合物とその分子構造 (化合物 2 は対イオンで三ヨウ化物イオン  $\text{I}_3^-$  を含む)

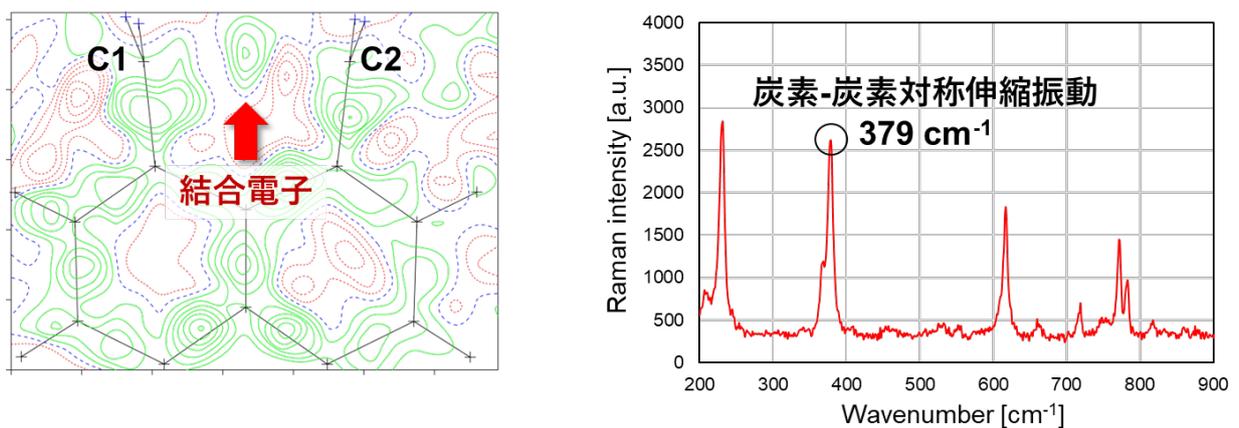
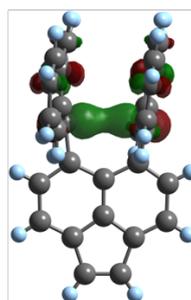
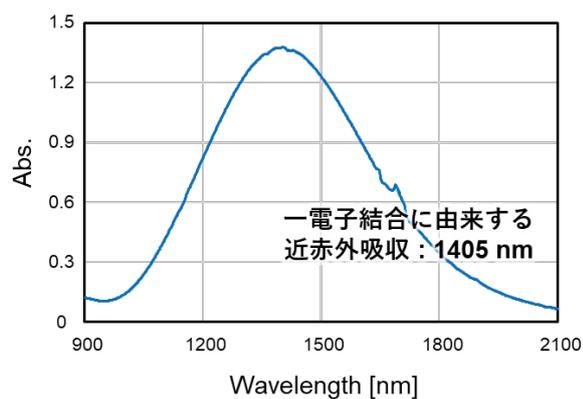
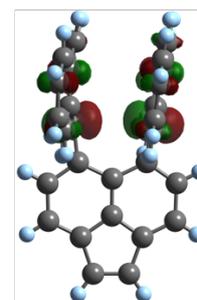


図 3. 化合物 2 の X 線構造解析で得られた電子密度図 (左) とラマン分光法で得られたスペクトル (右)



結合性軌道



反結合性軌道

図 4. 化合物 2 の近赤外光吸収スペクトルとその起源となる分子軌道

### 【用語解説】

- \* 1 X線構造解析 … 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。
- \* 2 ラマン分光法 … 試料にレーザーを照射し、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。
- \* 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されやすく、不安定であることを意味する。
- \* 4 Å（オングストローム） … 1Åは0.1 nm（ナノメートル）のこと。1 nmは百万分の1 mm（ミリメートル）を指す。