

世界最長の炭素－炭素結合は長いだけではなかった！

～結合の柔軟性が生み出す新機能により未踏機能材料開発への貢献に期待～

ポイント

- ・光／熱によって炭素－炭素単結合が5%も伸縮することを発見。
- ・前例のない結合の伸縮によって、酸化特性の大幅な変調も同時に達成。
- ・結合の伸長、収縮、形成、切断の全てが結晶状態で進行し、結合の「柔軟性」を実証。

概要

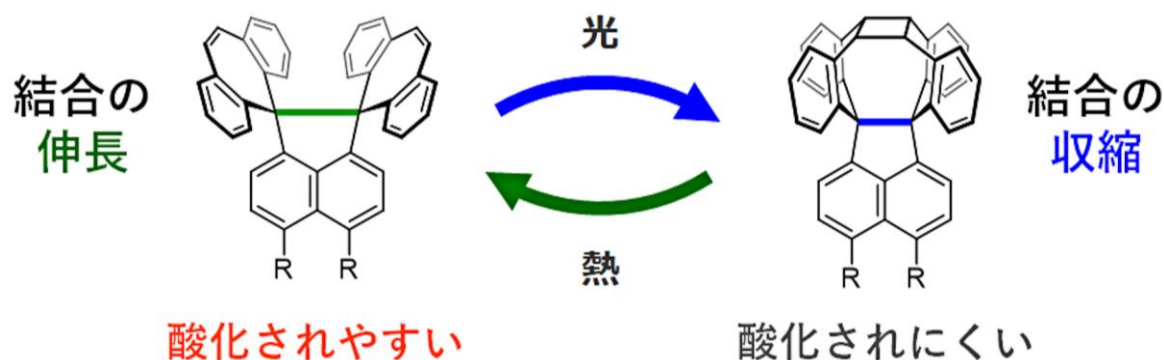
北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐助教、島尻拓哉氏及び鈴木孝紀教授の研究グループは、光／熱で分子構造を相互変換させることで、炭素－炭素単結合が伸縮することを明らかにしました。炭素－炭素結合は剛直であることから、通常このような伸縮挙動を観測することはできません。

本研究に先立って研究グループは、世界一長い炭素－炭素単結合の創出を目指して研究に着手し、2018年に 1.8 \AA^*1 （オングストローム）を超える結合の存在を世界で初めて実証しました。これは、標準結合長（ 1.54 \AA ）より17%も長く、結合の限界として予測された値を超えることから、研究グループは「超結合^{*2}（hyper covalent bond）」の概念を新たに提唱しています。

今回の研究では、このように長い結合をもつ分子に光を照射することで、近接した二重結合同士が環化してかご型構造を形成することを利用しました。この光環化は溶液中及び結晶状態のいずれにおいても定量的に進行し、結果として中央の炭素－炭素単結合が収縮することを見いだしました。また、結晶状態において熱による逆反応が定量的に進行し、長い結合をもつ分子が再生することも明らかにしています。詳細な構造解析が可能な単結晶を用いて、中間状態の解析を行うことで、直接的に結合の伸縮挙動を観測することに成功しました。

このような結合の伸縮過程を可視化した例はなく、共有結合を極限まで伸長したことで結合エネルギー^{*3}が小さくなり、結合の"柔軟性"の獲得によって発現した新たな現象といえます。さらに、光環化によって物性も大きく変化し、化合物によっては1V以上も酸化電位^{*4}が変化することを明らかにしました。これにより、極度に伸長した結合の"柔軟性"に基づく新たな機能付与を実現しました。

なお、本研究成果は、2020年9月30日（水）公開の *Angewandte Chemie*（*Angewandte Chemie International Edition*）誌に掲載されました。



光／熱相互変換による炭素－炭素単結合の"柔軟性"の実証と酸化特性の制御

【背景】

化学結合は物質を創る最も基本的な要素であり、その本質を理解することは非常に重要です。特に、炭素を主とする有機化合物において、炭素-炭素共有結合は分子形成の中核を成し、その結合長や結合角は単結合、二重結合、三重結合といった結合の回数によって基本的に決まった値を示します。一方、大きな置換基が連結することで分子はひずみ、通常とは異なる値を示します。研究グループは、1.54 Å という標準結合長を示す炭素-炭素単結合に着目し、1.806(2) Å という極度に長い結合の存在を以前報告しました (図 1)。これは、中性炭化水素で世界一長いことに加えて、1.8 Å を超える結合の存在を実験的に証明した初めての例 (※) です。長い結合は弱い力でも伸縮することが予想され、本来強固な化学結合に"柔軟性"が付与されたと考えられます。

※2018年3月9日付けプレスリリース「世界一長い！炭素-炭素結合」の創出に成功～化学の未踏領域を解明し、新たな材料開発への貢献に期待～ (https://www.hokudai.ac.jp/news/180309_pr.pdf) を参照。

【研究手法】

研究グループは、上述の背景の下、極度に長い炭素-炭素結合を光や熱などの外部刺激によって伸縮させることができると考え、独自の分子内コア-シェル構造に含まれる部分構造に着目しました。長く弱い結合 (コア) を保護する大きく剛直な骨格 (シェル) として採用したジベンゾシクロヘプタトリエン (DBCHT) 構造には、スチルベンユニットが存在しています (図 1)。長い結合をもつ分子 **1** ではこのスチルベンユニットが向かい合った場所に配置されていることから、分子内で光環化反応が進行すると思われました。そこで、長い結合をもつ分子 **1** に光を照射してかご型分子 **2** を合成 (図 2) し、単結晶を用いた X 線結晶構造解析^{*5} 及びラマン分光法^{*6} によって結合の伸縮挙動を解明することとしました。また、かご型構造からの開環反応についても検討を重ね、熱によって元の長い結合をもつ分子 **1** を完全に再生させる方法を発見しました。

【研究成果】

長い結合をもつ分子 **1** の溶液に対して光を照射したところ、3種類の化合物全てにおいて定量的にかご型分子 **2** へと変換可能なことを明らかにしました (図 2)。同図では分子 **1c**、かご型分子 **2c** のみ掲載)。単結晶を用いた X 線結晶構造解析の結果、光環化によって中央の炭素-炭素単結合は最大 5% も収縮することを見いだした上、ラマン分光測定による炭素-炭素単結合の伸縮振動の波数は約 1.1 倍となり、結合の収縮によって結合エネルギーが強くなることがわかりました。さらに、理論計算で結合の力の定数を見積もったところ、約 1.6 倍大きくなることが示されました。

続いて、元の化合物への開環反応について調査した結果、固体状態で加熱すると 3種類のかご型分子全てで熱開環反応が進行し、長い結合をもつ化合物 **1** が定量的に再生することを明らかにしました (図 3)。同図では分子 **1b**、かご型分子 **2b** のみ掲載)。ここで、分子 **1b** 及びかご型分子 **2b** では単結晶を保ったまま光/熱相互変換が可能なことを見だし、中間状態の解析による結合の伸縮過程を観測できたことは特筆すべき点です (図 3)。

最後に、分子 **1** 及びかご型分子 **2** の酸化還元特性を調査した結果、結合の収縮とともに酸化電位が大幅に上昇し、分子 **1c** とかご形分子 **2c** では約 1.1 V も差があることを解明しました。また、酸化電位の劇的な変化にもかかわらず、いずれの分子でも同一のジカチオン型色素 **3²⁺** へと変換可能な点は興味深く、かご型分子 **2** では 3つの結合の切断を伴うことを明らかにしました (図 4)。

以上のように、本研究では光/熱相互変換によって結合の可逆的な伸縮を実現した上、酸化特性の大幅な変調も可能にし、これは極度に長い結合の"柔軟性"と"物性変調"を示した初めての例です。

【今後への期待】

今回の研究において、光/熱/酸化還元相互変換は全て固体状態で進行することを明らかにし、結合の伸長、収縮、形成、切断といったプロセスを詳細に解明しました。これらを可能にしたのは極度に伸長した結合の"柔軟性"です。すなわち、より長くより柔軟な結合をもつ化合物を構築することで、さらなる機能付与（大きな物性変調や新規応答）が可能と考えられます。

したがって、「炭素-炭素単結合長の世界記録更新」というオリンピックにも似た挑戦的研究であると同時に、従来にない応答様式で駆動する「未踏機能材料開発」への貢献が期待されます。

論文情報

論文名 Flexible C-C Bonds: Reversible Expansion, Contraction, Formation, and Scission of Extremely Elongated Single Bonds (柔軟な炭素-炭素結合: 極度に伸長した炭素-炭素単結合の可逆的な伸長, 収縮, 形成及び切断)
著者名 島尻拓哉¹, 鈴木孝紀¹, 石垣侑祐¹ (¹北海道大学大学院理学研究院)
雑誌名 *Angewandte Chemie, Angewandte Chemie International Edition* (ドイツ化学会誌)
DOI 10.1002/anie.202010615
公表日 2020年9月30日(水)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 助教 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

北海道大学総務企画部広報課 (〒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 kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【参考図】

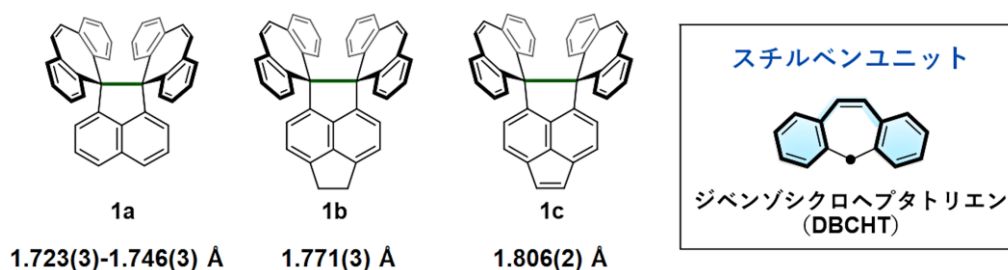


図1. 以前報告した長い結合を有する化合物と中央の炭素-炭素結合長 (+127 °Cでの測定結果)

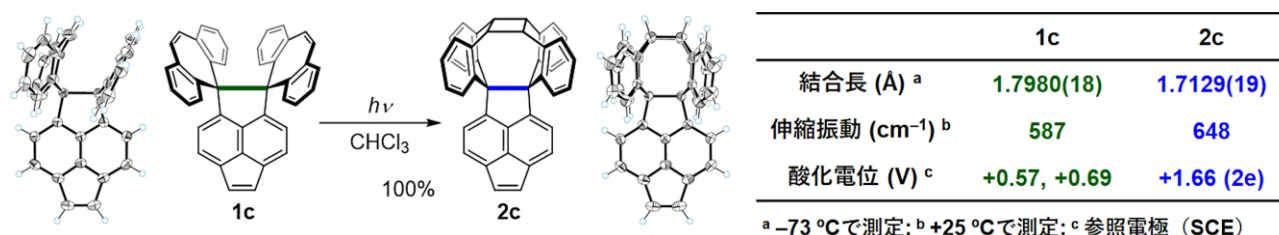


図2. 最も長い結合をもつ分子 1c からかご型分子 2c への光環化と物性変化

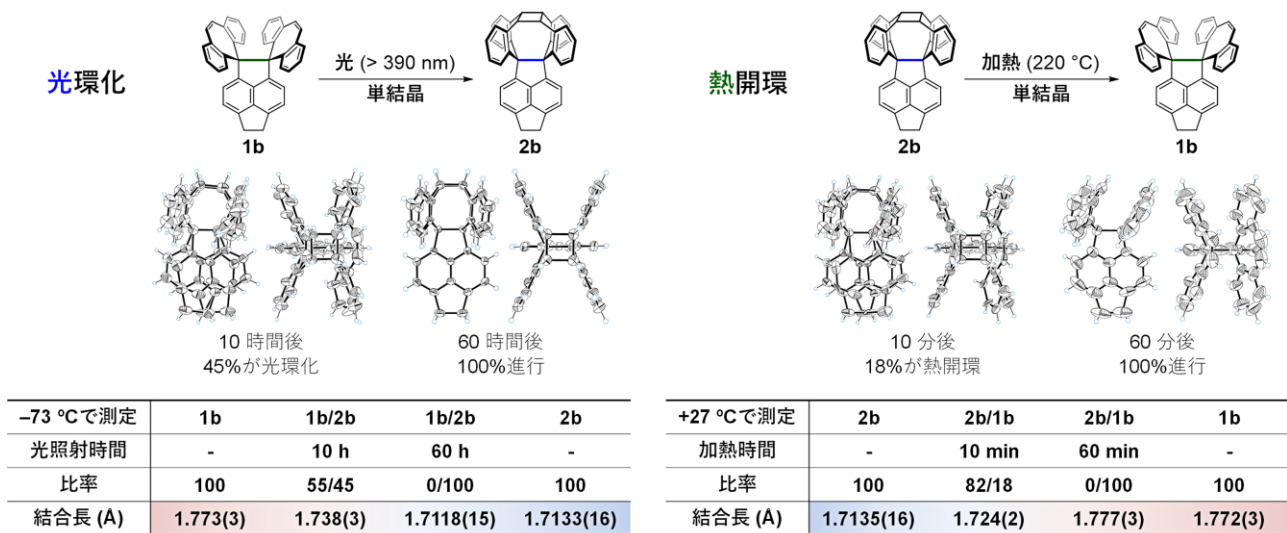


図 3. 長い結合をもつ分子 1b とかご型分子 2b による単結晶 - 単結晶相互変換

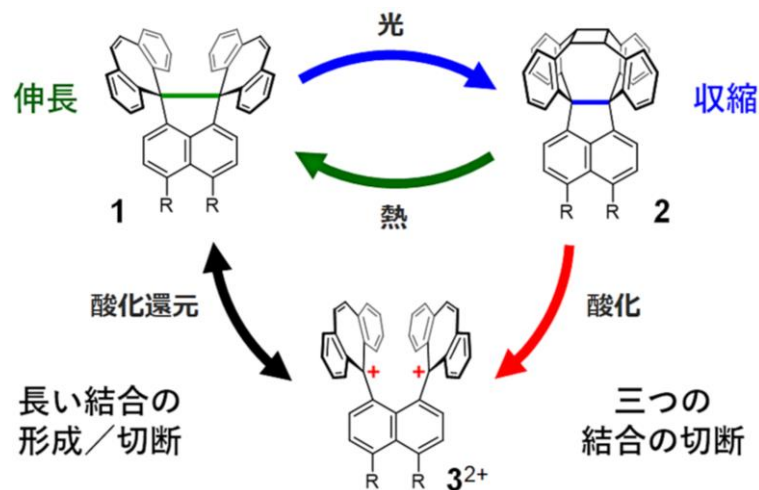


図 4. 光, 熱, 酸化還元による相互変換

【用語解説】

- *1 Å … 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。
- *2 超結合 … 最短の非結合性原子間距離として報告されている 1.80(2) Å を超えた領域にある長い炭素-炭素結合のことで、研究グループはこのような共有結合を「超結合」として提唱している。通常の共有結合には見られない「伸縮性」や「応答性」の発現が期待される。
- *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 酸化電位 … ある分子の電子の放出しやすさ (酸化) を評価する指標であり、単位にはボルト (V) を用いる。一方、受け取りやすさ (還元) を評価する指標のことは還元電位という。
- *5 X 線結晶構造解析 … 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。
- *6 ラマン分光法 … 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。伸縮振動とは、結合がバネのように伸び縮みする現象のことであり、結合の強さと原子の質量によって検出される波数が異なる。