

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

～有機化学と無機化学を隔てる百年の謎に終止符～

有機化学は炭素に限るか？

【本研究のポイント】

- # 百年にわたる謎「なぜ有機化合物の炭素はシリコンで置き換えられないのか？」
- # 世界最高精度の量子化学計算により、化学結合における内殻電子のトポロジを世界で初めて解析。
- # 炭素はシリコンと異なり内殻電子のトポロジを変え、価電子が自在に共有結合を形成できる。
- # 炭素以外でも内殻トポロジ形成をする特異な元素を推定。

【研究概要】

横浜国立大学の量子化学研究グループが、炭素化合物の不飽和結合において、シリコン化合物とは異なり、内殻電子が結合性に寄与することを世界で初めて発見しました。世界最高精度の第一原理計算の結果、炭素分子は内殻電子のトポロジを変えられ、価電子が自在に共有結合を形成できるのに対し、シリコンを含むほとんどの元素では結合形成をしても内殻のトポロジを変えないため柔軟な結合形成は阻害されることがわかりました。本研究から、生命における有機化合物の炭素は他の元素で置き換えられないことの根本的な原因が明らかになりました。

本研究成果は Angewandte Chemie International Edition vol 57(24) (6月6日付け) に発表され、中表紙を飾りました。

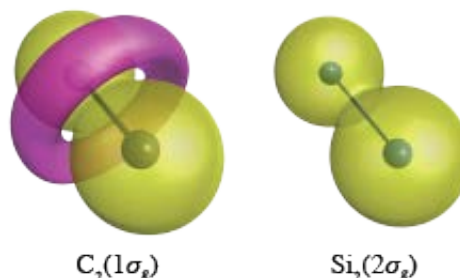
【背景】

「有機」化学とは炭素の結合を制御することです。他の「無機」の元素で柔軟な結合を思う様に組み立てることができない原因は百年来の謎でした。

〒240-8501 横浜市保土ケ谷区常盤台 79-1

【研究成果】

本研究では、共に4価の元素である炭素とシリコンの最も単純な分子の電子構造を理論計算で求めました。この計算では誤差を極限まで減らした事によって、初めて炭素とシリコンの定性的な違いを明らかにすることができました。これまで、共有結合を作る価電子のトポロジーは結合により変化するのに対し、内殻電子は球対称性の原子軌道のトポロジーを常に保つと考えられていました。しかし今回の理論計算から、炭素分子(C_2)の場合には、結合形成によって内殻電子もトポロジーを変え、トーラスを生成することがわかりました(図左)。同様に、不飽和炭化水素も同様なトポロジーの変更を示すことがわかりました。一方典型的無機材料であるシリコンは分子になっても右図のように内殻電子軌道のトポロジーが球対称のままでした。



図：一般的な共有結合で反応には関わらないと言われている内殻の電子は節のないピーナツ型の分布をすると考えられてきましたが(右図)、不飽和炭素化合物では逆位相のトーラス(ドーナツ型)が現れて(左図)多様な結合状態の生成を可能にします。

【今後の発展】

今回の研究により、量子力学的見知から、有機化学と無機化学の根本的な違いが明らかになりました。さらに、炭素と同様に内殻電子トポロジーの変更が可能ないくつかの元素として窒素・リン・フッ素を予測しました。

【掲載論文】

雑誌 : Angewandte Chemie International Edition vol 57(24) pp.7012-7018

(doi:10.1002/anie.201713108)

著者 : Daisuke Yoshida, Hannes Raebiger, Ken-ichi Shudo, and Koichi Ohno

タイトル : Core Electron Topologies in Chemical Compounds: Case Study of Carbon versus Silicon

【特記事項】本研究は、JSPS 科研費 No.17K05494 の助成を受けて行われました。

本件に関するお問い合わせ先

横浜国立大学 大学院工学研究院 知的構造の創生部門 准教授 レービガー ハンネス

電話 : 045-339-4149 Email : hannes@ynu.ac.jp