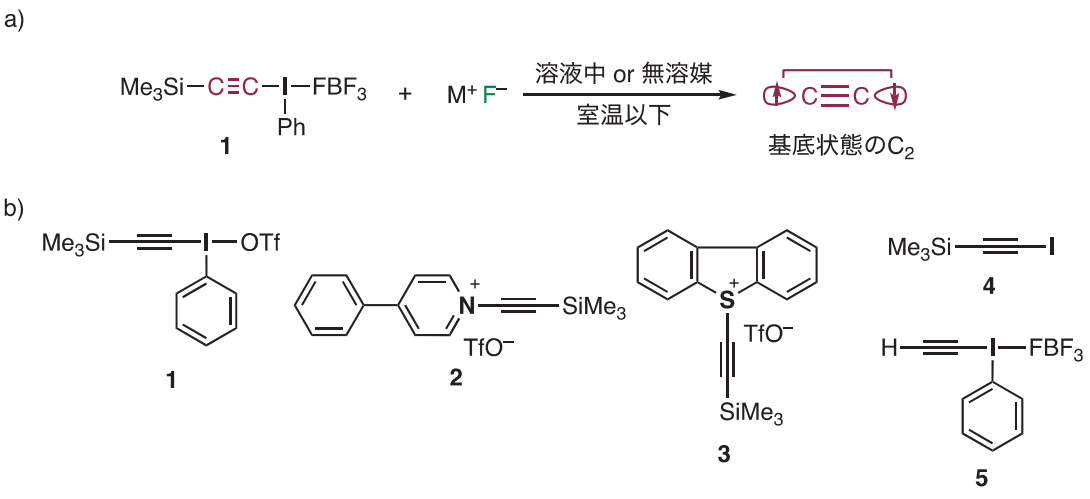
16　常温常圧下に発生させた二原子炭素の反応性の解明	宮本　和範

【目的】有機化学において、これまで多くの新しい中間体の発見（カチオン、アニオン、ラジカル、カルベン等）が、新しい化学理論を切り拓き、ひいては新反応や新物質の創製に貢献してきた。しかし、高度に実験的手法が成熟した現在でも、実験化学的に発生が難しい活性種は依然として多数存在する。そのうちの一つ二原子炭素（C_2）は、近年、基底状態で炭素間に四重結合性を持つと推定されている（S. Shaik ら *Nat. Chem.*2012, *4*, 195）。C_2は、星間物質や超高温（約 3,500℃以上）で生じる炭素蒸気中に存在する活性種で、フラスコの中で温和な条件下に発生させることは困難と考えられてきた。他方、宇宙空間（星間雲など）にはC_2が豊富に存在することが確認されており、近年C_2由来のさまざまな炭素材料や、生命起源の候補分子の生成機構が予想されている。本研究では、宇宙や原始地球の環境を模した様々な条件下において、フラスコ内で化学的に発生させた C_2がどのような分子に変化していくか、それらの説を多面的に検証し、実験化学的根拠を提示することを目的とする。ひいては、人類共通の知的好奇心の興味の中心にある上記の謎を解明することに繋げることがより長期的な目標である。

【方法】最近我々は、超原子価ヨウ素化合物の一つ、アルキニルヨーダン **1** を用いると、室温以下（＞−30℃）という極めて温和な条件下に、基底状態の C_2が選択的に生成することを発見した（下図 a、Miyamoto, Uchiyama ら *Nat. Commun.* 2020, *11*, 2134）。さらに、この反応を無溶媒条件下で行うと、さまざまな炭素同素体（フラーレン（C_{60}）、単層／多層カーボンナノチューブなど）が生成することも明らかにしている。本研究では、さらに各種条件（液相、固相、前駆体の構造、塩基の種類）を変更し、生成するC_2のそれぞれの条件下における反応性について詳細に調べた。

【結果】まず、前駆体の構造を変化させても C_2が発生可能であるか検証したところ、超原子価ヨウ素化合物以外の前駆体（ピリジニウム塩 **2**、スルホニウム塩 **3**）を用いても発生できることがわかった（下図 b）。一方、一価のヨードアセチレン **4** からは発生困難であることも確認された。理論計算による検証では、脱離能の低い場合には、単分子機構より二分子機構がより有利な経路であることが示唆された（Rzepa, Miyamoto, Uchiyama ら *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, *24*, 25816–25821）。C_2はアルキニルヨーダン **5** にフッ化物イオンのほか、適切な塩基を用いても発生可能であり、固相で強い塩基（Cs_2CO_3など）を作用させた場合にも各種炭素同素体が得られることがわかった。同様の反応を水中／水存在下で行った場合、重合生成物の成分にはフラーレンC_{60}が含まれていた。一方、揮発性成分中にはアセチレンのほか、ジアセチレンやエチレン、エタンなどが含まれることが判明した。これらは星間雲などにおける基底状態の C_2の反応挙動についての重要な情報を提供するものと考えられる。現在、低分子とのユニークな反応性についても明らかにしつつある。

常温・常圧下でのC_2の化学合成、および各種前駆体の構造



16. 常温常圧下に発生させた二原子炭素の反応性の解明

宮本　和範

東京大学 大学院薬学系研究科 薬科学専攻 基礎有機化学教室

Key words：不安定中間体，二原子炭素，超原子価ヨウ素，炭素同素体，星間物質

緒　言

不安定中間体はその寿命の短さから、いまだに構造・物性・反応性について、明らかにされていないものが数多い。著者はその中でも特に、二原子炭素（C_2）に興味を持ち、研究を行ってきた。C_2は炭素―炭素間には“四重結合”が存在する可能性があることが、ごく最近高精度の理論計算により示唆されていたものの、極端に過酷な条件下でしか発生することができないため、詳細な物理化学的性質は長い間謎のまま残されていた。我々はごく最近、超原子価ヨウ素化合物 β-（トリメチルシリル）エチニルヨーダンとフッ化物イオンを用いる独自の戦略により、常温常圧下のフラスコ内で基底状態選択的に C_2を発生できることを明らかにした。さらに予備的結果ながら興味深いことに、発生させた基底状態の C_2から、さまざまな炭素同素体（C_{60}、カーボンナノチューブ、グラファイトなど）が生成することも確認した。宇宙空間（星間雲など）には、C_2が豊富に存在することが確認されており、近年さまざまな炭素材料や、生命起源の候補となる低分子化合物の生成機構が予想されている。本研究では、1）C_2はどのような条件であれば発生できるのか、2）生じた基底状態の C_2の物理化学的性質はどのようなものであるか、3）かねてから予想されていたような、星間雲や彗星上での推定反応機構は合理的なのか、などについて実験化学的根拠をもとに検証した。

方法、結果、および考察

1. C2 前駆体の検討や反応機構の検討

従来、我々は、三価の超原子価アルキニルヨーダン **1** を用いて C_2が発生することを示すことができたが［1］、三価の超原子価ヨウ素脱離基（-I(Ph)BF_4）は、一般に優れた脱離能を示す OTf 基の約 100 万倍優れていることが知られており［2］、さらにケイ素置換基はフッ化物イオンに対し高い親和性を示す。これらが推進力となり、高エネルギー化学種である C_2が発生していると予想される（図 1）。

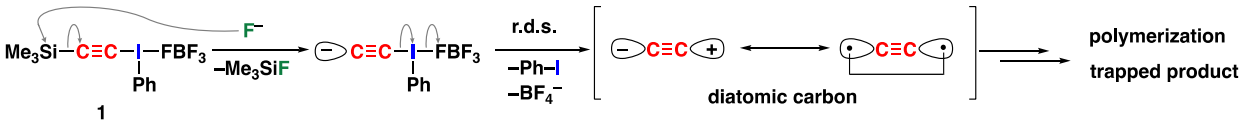


図 1. 常温常圧下の二原子炭素（C_2）発生反応

この反応は見方を変えると、形式としては、sp^2/sp^3では一般によく見られる、E1cB/E2 脱離機構で進行していると予想されるものの、sp 混成のアルキン上で起こる前例はなく、今回初めて確認された反応様式でもある。そこで、この反応が実際にはどの条件で進行しやすいか実験と理論の両面から検証した。最近我々はアルキニルピリジニウム塩 **2** が優れた Michael 受容体として機能することを報告している［3］。また、*S*-アルキニルジベンゾチオフェニウム塩 **3** も求電子的アルキニル化剤として機能することが知られている［4］。そこで、これらの誘導体に **1** を用いる場合と同様の条件下、脱離反応が進行するかを検証することとした（図 2）。溶液中低温でラジカル捕捉剤 9,10-ジヒドロアントラセ

ン（DHA）やガルビノキシルラジカル（Gal•）存在下にフッ化物イオンを作用させたところ、対応する捕捉体（**6**、**7**、およびアセチレン）が得られることがわかった［5］。

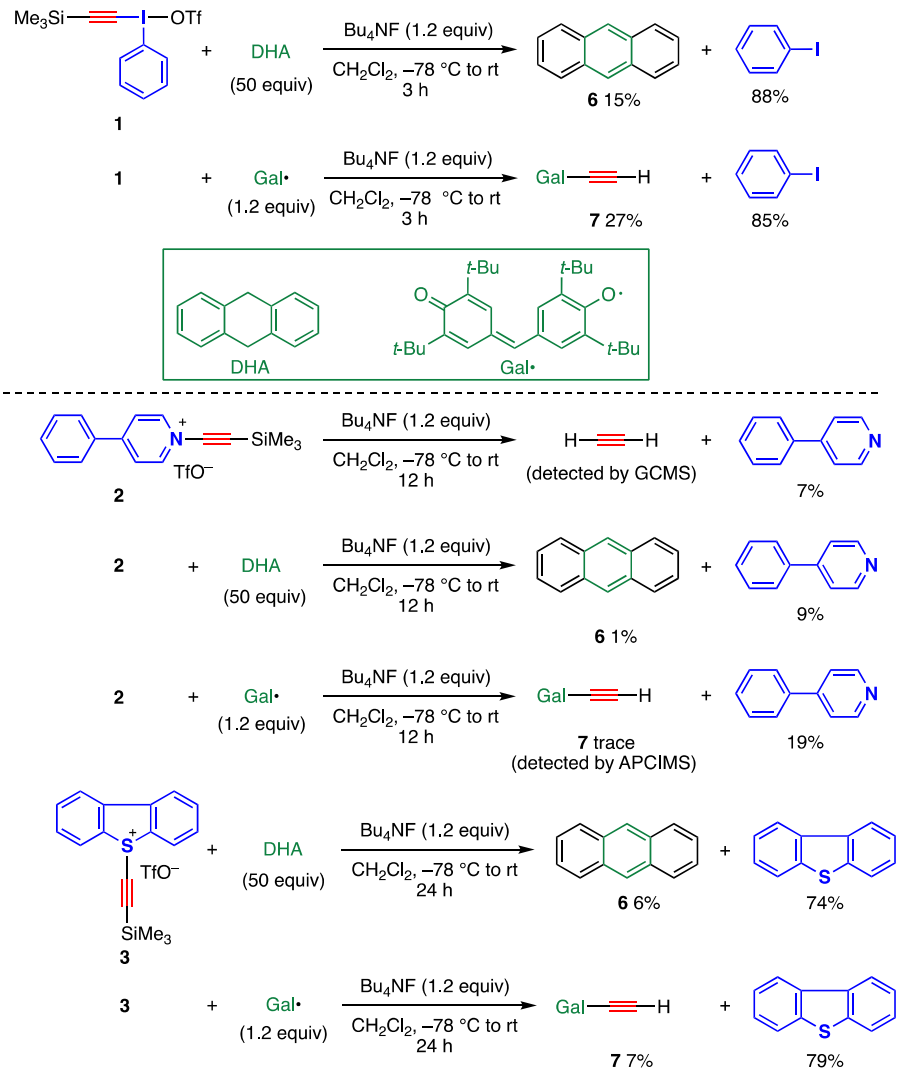
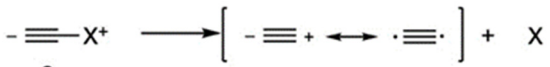


図 2. 前駆体 **1**～**3** を用いた捕捉実験

これらの結果は、オニウム化合物 **2** および **3** が C_2 前駆体として振る舞えることを示唆している。他方、捕捉体の収率や脱離したヘテロ芳香環の収率は低く、発生速度はかなり緩やかであることがうかがわれる。また、*β*-（トリメチルシリル）ヨードアセチレン **4** を用いた場合、全く捕捉体の生成は確認されなかった。次にこれらの結果をもとに、律速段階であるアセチリド中間体 **8** からの脱離基の脱離について理論計算を用いて検証した（表 1）。単分子分解機構を想定した場合、脱離能の乏しいホスホニウム塩から、より高いヨウ素置換基まで変化させるに従い、エネルギー差は大きく低下することがわかった。この結果は、脱離が律速段階にあり、脱離能と反応速度の関連が強い E1cB 機構と矛盾しない。他方、計算機上で示されたエネルギー上昇値は、室温程度の温和な条件で進行することが困難な値であったため、実際に単分子分解反応が起こっていることを確認するため、連結フラスコを用いた捕捉実験を実施した（図 3）。ジベンゾチオフェニウム塩 **3** と CsF を、Flask A で混和し、Flask B に捕捉剤（Gal•）を置いたところ、エチニル化されたガルビノキシル **7** が Flask B から検出された。この結果は、計算結果と反し、**3** と CsF の反応は捕捉剤を加えずとも進行し、C_2 が気相に生じていることを示唆している。実験結果と計算結果両方を満足できる仮説は現在のところ存在しないが、根拠を補強するべく標識実験による裏付けを更に進めているところである［6］。



4

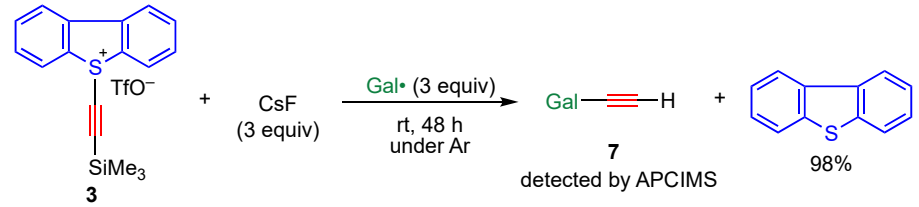


8

表 1. 脱離基の違いによる 8 と生成系のエネルギー差

entry	X (Nucleofuge)	ΔΔ*G*° (kcal/mol)[a]
1	Me3P	117.6
2	Pyridine	83.7
3	dibenzothiophene	64
4	PhI	43.6

[a] Calculated at oB97XD/Def2-TZVPPD/SCRF = CH_2Cl_2 (solvent).



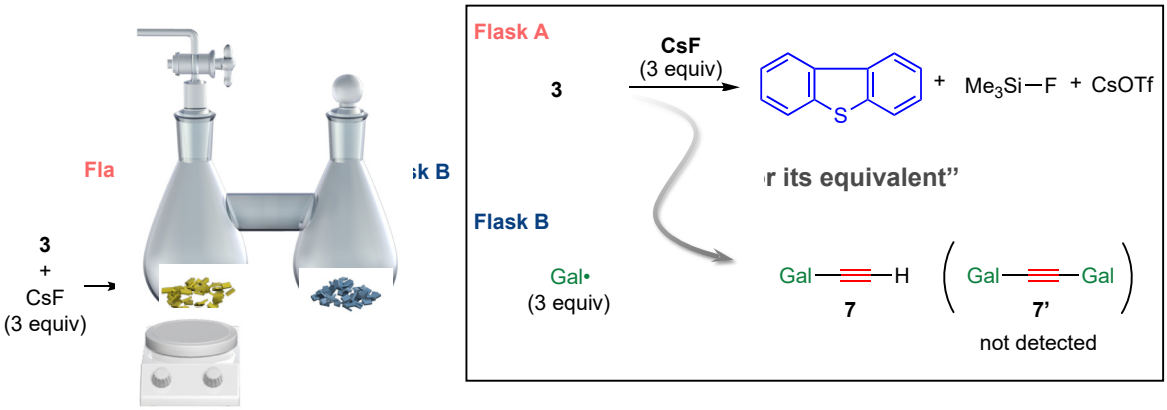


図 3. 連結フラスコを用いる C_2捕捉実験

2. 無溶媒反応の生成物解析

アルキニルヨーダン **1** は、C_2発生の適した前駆体であることが既に明らかにできたものの、副生成物としてフッ化トリメチルシリルが生じることが避けられない。そこで、末端が水素であるエチニルヨーダン **5** と塩基の組み合わせを用いることを着想した。この系では様々な無機塩基を利用可能であり、副生成物が C_2と相互作用しづらいことが予想された。固相（無溶媒条件）において、**5** と炭酸セシウムとの反応を手動撹拌で検討したところ、主としてアモルファス炭素を主体とする残渣が収率 30～80%（再現性＜30%）程度生成した。この残渣を硝酸あるいは過酸化水素処理することにより、CNT やグラファイトが生成していることも確認された（図 4）。また、トルエン抽出画分からは、フラーレン C_{60}が収率 10^{-5}%程度生成し、予期したとおり C_2が重合していることがわかった。これらの結果は、従来の **1** を用いた反応と同様に **5** が前駆体として利用可能であることを強く示唆している。さらに、自動撹拌装置（Multi-beads shocker、安井器械）を用いた場合、収 68～100%（再現性 100%）で炭素同素体が生じることが明らかとなった。**5** と塩基を用いるアプローチは、さまざまな金属塩を利用できるため、金属内包フラーレンや各種ナノカーボンの特異的な生成が起こることが期待される。現在、広く反応条件のスクリーニングを行っているところである。また、**5** と無機塩基を用いた反応は、有機溶媒中でも進行することを各種捕捉剤との反応により確認している。

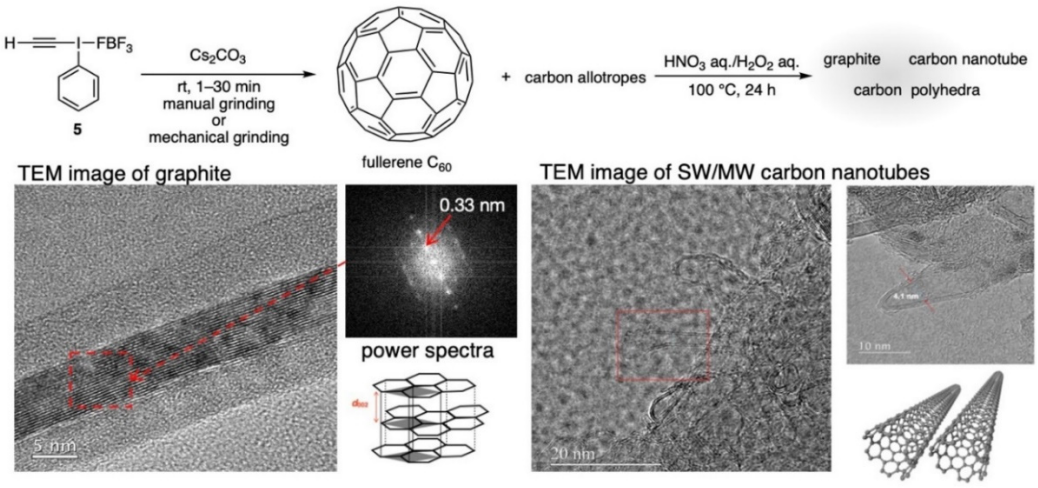


図 4. 固相での C_2発生反応と炭素同素体の形成

宇宙空間（星間雲、彗星などの低温領域）において基底状態の C_2がどのような運命を辿っているかは、分子進化論において重要なトピックであるが、これまで星間分子を調べる方法は宇宙らから飛来物を分析するか、遠方よりマイクロ波分光法などによる観測する手法にほぼ限られていた。しかし、もし基底状態選択的に C_2が実際にフラスコの中で生成させることができれば、新しい方法論をこの分野に提供することが可能になる。エチニルヨーダン **5** に炭酸セシウム存在下、室温で水を作用させ、ヘッドスペースの気相を GCMS により分析したところアセチレンのほか、興味深いことにジアセチレン（HCC–CCH）やエチレン、エタンなどが生成することがわかった。いずれも星間分子として知られているものである。一方、より重合が進んだポリインや芳香族化合物は観測されなかった。これらが間違いなく **5** や水に由来していることは、同位体標識実験により確認している。近年、炭素質コンドライトなど低温隕石を構成する物質が生じる際に、豊富に水が含まれる領域で反応が起こっていることが示唆されているが、温和な条件下の反応で C_2と水からこれらの生成に関与していることを明らかにすることができた。現在、理論計算等を活用して反応機構を精査しているところである。

共同研究者・謝辞

本研究の共同研究者は、東京大学大学院薬学系研究科基礎有機化学教室の内山真伸教授である。

文　献

1） K. Miyamoto, S. Narita, Y. Masumoto, T. Hashishin, T. Osawa, M. Kimura, M. Ochiai, M. Uchiyama, Room-temperature Chemical Synthesis of C_2. *Nat. Commun.* 2020, Feb 23; 11, 2134, PMID: 32358541, DOI: 10.1038/s41467-020-16025-x.

2） T. Okuyama, T. Takino, T. Sueda and M. Ochiai, Solvolysis of Cyclohexenyliodonium Salt, a New Precursor for the Vinyl Cation: Remarkable Nucleofugality of the Phenyliodonio Group and Evidence for Internal Return from an Intimate Ion-Molecule Pair. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, March 1;117(12), 3360–3367. DOI: 10.1021/ja00117a006.

3） N. Toriumi, N. Asano, K. Miyamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama, *N*-Alkynylpyridinium Salts: Highly Electrophilic Alkyne-Pyridine Conjugates as Precursors of Cationic Nitrogen-Embedded Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, March 5;140(11), 3858–3862. PMID: 29502394, DOI: 10.1021/jacs.8b00356.

4) B. Waldecker, F. Kraft, C. Golz, M. Alcarazo, 5-(Alkynyl)dibenzothiophenium Triflates: Sulfur-Based Reagents for Electrophilic Alkynylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, Sep 17;57(38), 12538–12542, PMID: 30063107, DOI: 10.1002/anie.201807418.

5) H. S. Rzepa, M. Arita, K. Miyamoto, M. Uchiyama, A combined DFT-predictive and experimental exploration of the sensitivity towards nucleofuge variation in zwitterionic intermediates relating to mechanistic models for unimolecular chemical generation and trapping of free C2 and alternative bimolecular pathways involving no free C_2. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, Oct 11; 24, 25816–25821. PMID: 36278412, DOI: 10.1039/d2cp01214f.

6) K. Miyamoto, S. Narita, Y. Masumoto, T. Hashishin, T. Osawa, M. Kimura, M. Ochiai, M. Uchiyama, "A Thermodynamic Assessment of the Reported Room-temperature Chemical Synthesis of C2". , Nat. Commun. 2021, Feb 23; 12, 1245 [Response to a Matter Arising], PMID: 33623000, DOI: 10.1038/s41467-021-21439-2.