

炭素を用いる化学反応

大阪大学工学部 堤

繁・園田 昇

1. はじめに

炭素はあらゆる有機化合物における基本的元素であることはいままでもないが、一方炭素そのものに関する反応性、すなわち最も簡単な炭素原子あるいは分子状の炭素の化学反応性に関してはこれまでほとんど明らかにされていなかった。しかし近年核反応によって C^{14} および C^{11} などが原子状で比較的容易につくられるようになったこと、あるいは炭素を電極とするアーク放電により、原子状あるいは分子状炭素を容易に捕捉できる実験技術が確立されたことなどにより、炭素そのものについての反応性のヴェールを剥ごうとするところみがなされつつある。多数の有用な有機化合物を、原子状または分子状炭素の組合せや反応を自由にコントロールして合成することは興味ある問題であり、また合成化学における一方法として将来の一つの夢であろう。

かかる意味において、本稿ではこのような炭素原子および分子状炭素の基本的な性質およびその反応を合成化学的な立場から眺めてみることにする。

2. 熱的方法により得られる原子状および分子状炭素の反応

2.1 原子および分子状炭素の単離法

原子または分子状炭素の生成法としては、上述のようにアーク等による熱的方法と核反応により放射性炭素原子をつくる方法とに大別することができる。炭素を電極とするアーク放電により得られる炭素アークは、古くから光源あるいは熱源として各方面にわたり多くの用途をもつものであるが、アーク中に生起する現象に関してはまだ完全な説明がなされるに至っていない。一般にアーク中心部の温度は数千度という高温に達しているが、炭素極表面では炭素自体の蒸発のためにそれよりもかなり低い温度が観察されている。したがってアーク中には炭素表面から蒸発または昇華したと考えられる原子状および分子状の炭素が存在しており、たとえば 4100°K においてはマスペクトル分析によると存在する C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 (数字は分子中の炭素原子の数を示す) の量の割合は、それぞれ $1:2.8:4.5:0.35:0.5$ であるこ

とが観察され¹⁾、また 2000°K においては C_1 , C_2 , C_3 の比はそれぞれ $3:1:6$ であることが示されている²⁾。

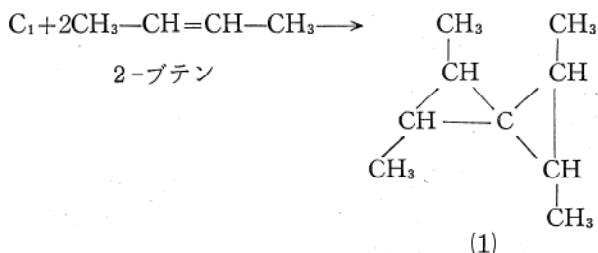
Skell³⁾ らはこのようなアークをフラスコの中心部に置き、あらかじめフラスコ内面に液体窒素冷却下 (-196°C) パラフィン・マトリックス (ペンタン使用) をつくり系を減圧下 (10^{-4}mmHg) に保つと、アーク中の成分がマトリックスに保持されることを見出した。このような減圧下では原子、分子の平均自由行程 (mean free path) が 5 cm 以上に達するので、中心アークとフラスコ内壁の距離を平均自由行程より小さくするならば、マトリックスに保持された原子または分子は、発生後他の原子、分子と衝突することなくマトリックスへ到達したものと考えられる。またさらにそれら活性種の寿命はその到達所要時間 (5 cm で約 10^{-5} 秒) よりも長いと考えることができよう。

こうして得られた原子または分子状の炭素は、系中へ他の物質を導入することにより、これらの物質と化学反応を行なわしめることが可能であり、かかる方法により Skell らはこれら炭素活性種の構造と反応性を明らかにすることに成功した。すなわちオレフィンとの反応によって C_1 および C_3 の付加生成物が単離されたが、その他の炭素分子に関しては現在のところ明らかにされていない。つぎに C_1 および C_3 の構造と反応性を述べる。

2.2 原子状炭素の電子状態とその化学反応性

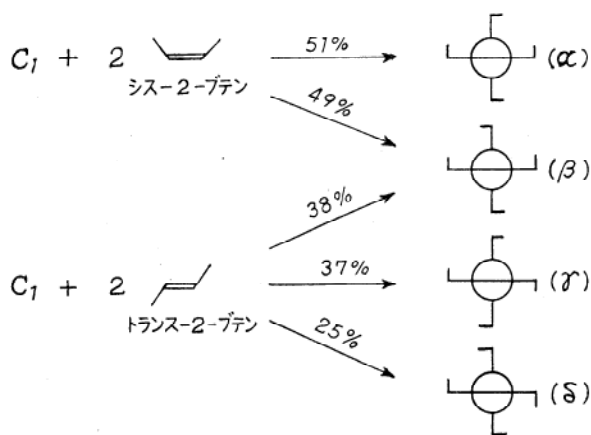
2.2.1 基底状態 (^3P) 炭素原子とオレフィンとの反応

すでに述べたようにパラフィンマトリックスに保持された原子状または分子状炭素は、 -196°C においては数時間後においてもその寿命を保ち化学反応性を示す。いま生成後 120 秒以上の時間を経過した炭素原子とシスおよびトランス-2-ブテンの化学反応を行なわせると、反応生成物としてガスクロマトグラフ法分析により 1,2,



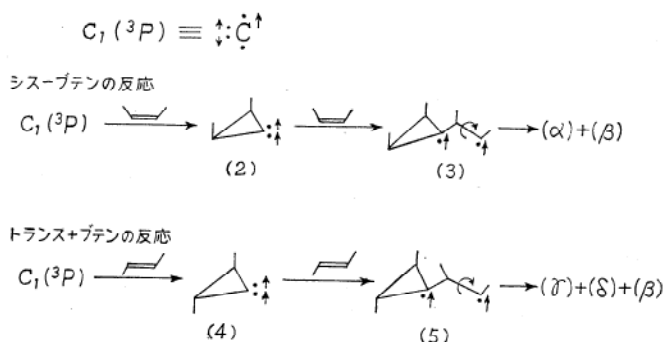
1', 2'- テトラメチルスピロペンタン (1) の生成が確認される⁴⁾。

1, 2, 1', 2' テトラメチルスピロペンタン (1) の構造は二つのシクロプロパン環が互に垂直な平面に属する配置をとり、また1つのシクロプロパン環に属する二つのメチル基はシスおよびトランスの立体配置をとり得るから、化合物(1)は多くの立体異性体をもつことになる。いまシスおよびトランス-2-ブテンから得られる 1, 2, 1', 2' テトラメチルスピロペンタン(1)の立体構造を示すとつぎのようになる。



(但しこの表現は(1)の水平平面にあるシクロプロパン環の左側から目を向けたときの立体配置を示したもので、中央の円は中心炭素原子に相当する)

反応生成物 (α), (γ), (δ) はそれぞれもとのオレフィンの立体配置が保持された物質であるが、(β) は一つのオレフィンの付加の段階においてシス→トランスまたはトランス→シスの異性化を含む。従ってこれらの結果は反応した原子状炭素 C_1 の状態が 3P の基底状態にあったものとしてつぎに示す反応経路により説明することができる。

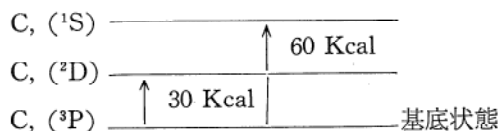


すなわち原子状炭素は、その反応性においてカルベンと類似しており、反応するオレフィン二重結合の活性状態は singlet state であり2個の電子スピンは逆である

ため、第1段階として炭素原子の singlet state の電子と同時に結合して、メチル基の立体配置を保持したまま一つのシクロプロパン環を形成する ((2), (4)の段階)。中間体(2)および(4)の2つの電子は triplet state にあるからオレフィンの singlet state と付加するとき Pauli の禁制則により同時に付加することができず、triplet state の中間体(3), (5)を生成する。ここでこの二個の電子が結合状態に入るためには singlet state にならねばならないが、triplet → singlet の変換は「スピン保存則」により禁ぜられ、従って(3), (5)より安定な生成物への移行はある時間を必要とするので、その間に矢印で示したC—C結合の自由回転が可能となり、ここに立体特異性は失われてくる。かくして第2のシクロプロパン環の生成に際し、2つのメチル基間の立体配置に cis→trans, trans→cis の異性化が混入してくることとなる。

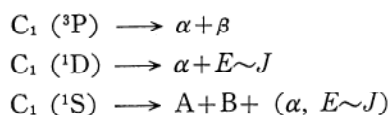
2.2.2 励起状態炭素原子とオレフィンとの反応

前節においては原子状炭素をマトリックスに受けて十分時間をかけたとき基底状態の炭素の反応を行わせることを述べたが、もしこの際マトリックスに受けると同時にシス-2-ブテンを導入すると、 C_1 との反応生成物としてA~Jまでの10成分が得られる⁵⁾。A(15), B(28), α (12), β (4), E(10), F(2), G(11), H(6), I(3), J(9) [ただしカッコ内は相対量を示す]。このうちAは 1,3-ジメチルアレン ($CH_3-CH=C=CH-CH_3$) であり、 α , β は前節に示した立体構造を有する 1, 2, 1', 2' テトラメチルスピロペンタンであることが確認されているが、B および E~J はまだ構造決定がなされない。しかし興味あることに炭素アーク発生後のオレフィンの導入時間を変えてみると、A, Bを生成する炭素原子の半減期は2秒、E~Jを生成する炭素原子の半減期は15秒で、これがそれぞれ $^1S \rightarrow ^1D$, $^1D \rightarrow ^3P$ の遷移の理論的推定値と矛盾しない値を与える。さらに単離状態にあるこれらの

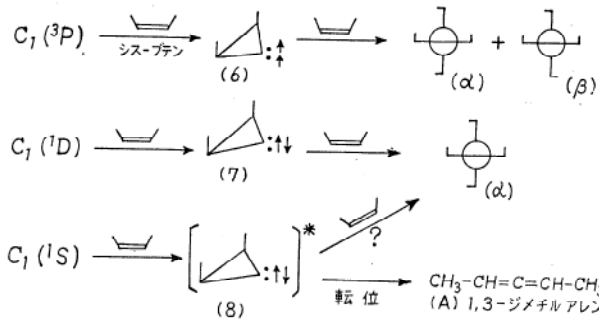


原子状炭素のスペクトルはそれぞれ準安定な 1S および 1D のスペクトル項に相当している⁵⁾。また 1S , 1D , 3P 以外の励起状態の原子は 10^{-5} 秒の飛行時間より短い寿命と考えられ、マトリックス中には存在しない。

以上のことからこれら励起状態の炭素原子とシス-2-ブテンとの反応生成物の間の関係は



ここで確認された生成物に対する反応経路を示すとつぎのようになる。



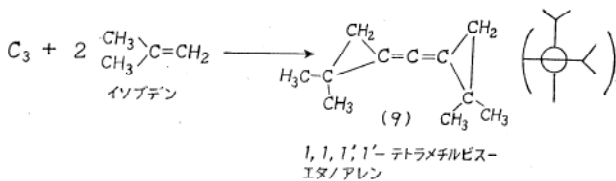
中間体(7), (8)は共に singlet state の2個の電子をもつが、(7)は1,3-ジメチルアレン(A)を生成しないのに対し、(8)は大きいエネルギーを有するため転位反応により1,3-ジメチルアレン(A)を容易に生成する。

2.3 C₃ 分子状炭素の反応

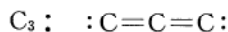
2.3.1 イソブテンとの反応

アーク法による炭素原子の生成にはつねに C₃ 炭素分子の同時生成がみられる。マトリックス上の C₃ 分子は原子状炭素の場合と同様、オレフィンとの速かな反応が観察され、量的には原子状炭素よりもつねに大きく、スペクトル等の観察と一致する。

いま、10⁻⁴mmHg, -196°Cにおいてマトリックス上に生成した C₃ 炭素分子とイソブテンを反応させると、1, 1, 1', 1' テトラメチルビスエタノアレン(9)が得られる。収量はアーク発生の際に蒸発した炭素の量に対し40%に達する³⁾。



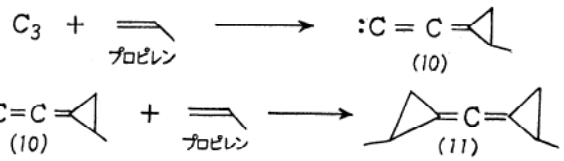
この事実は C₃ 分子の構造として



このようなアレンの水素を取った構造とすることにより容易に説明される。

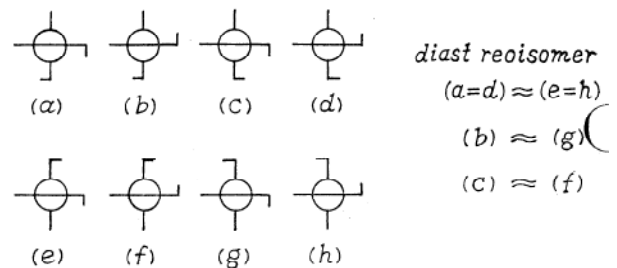
2.3.2 C₃ とプロピレンとの反応

マトリックス上に保持された C₃ 炭素分子は、プロピレンと反応してイソブテンの場合と同様20%の収量でビスエタノアレン誘導体(11)を与える³⁾。このものをガスクロマトグラフ法により分取分別するとさらに3成分に分けることができ、その量的比率は1:2:1であるこ

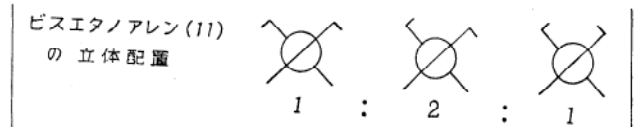


とが示される。

ビスエタノアレン(11)の生成過程は上に示すように中間体(10)を経て進むものと考えられるから、(11)における2つのシクロプロパン環に結合する2つのメチル基の立体配置にもとづく可能な構造は(a)~(h)に示される8つで表わ



すことができる。このうち(a)と(d), (e)と(h)は全く同一の物質であり、かつ [(a)=(d)] と [(e)=(h)], (b)と(g), (c)と(f)の関係は互に diastereoisomer である。したがってビスエタノアレン(11)が3成分からなることは上記 diastereoisomer の各組と対応させることにより、つぎのように説明することができる。すなわち



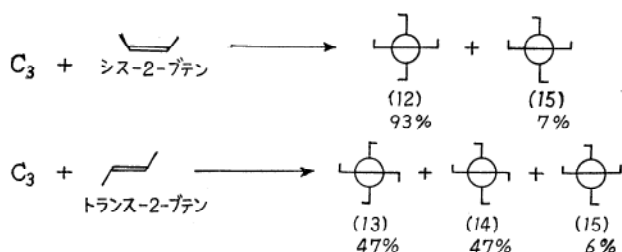
この関係はプロピレンのみならず1-ブテン、1,3-ブタジエンの反応の場合にも認められており、同様の立異性体のビスエタノアレン誘導体を1:2:1の比で得ることができる³⁾。

2.3.3 C₃ 炭素分子の電子状態とその反応性

C₃ 炭素分子とオレフィンとの反応により、一般には比較的合成の困難なビスエタノアレン類が得られることは上に示したとおりであるが、C₃ 炭素分子の電子の状態とその反応の立体的特異性との関係は、原子状炭素の場合と同様の方法で Skell ら^{3),7)}により明らかにされた。

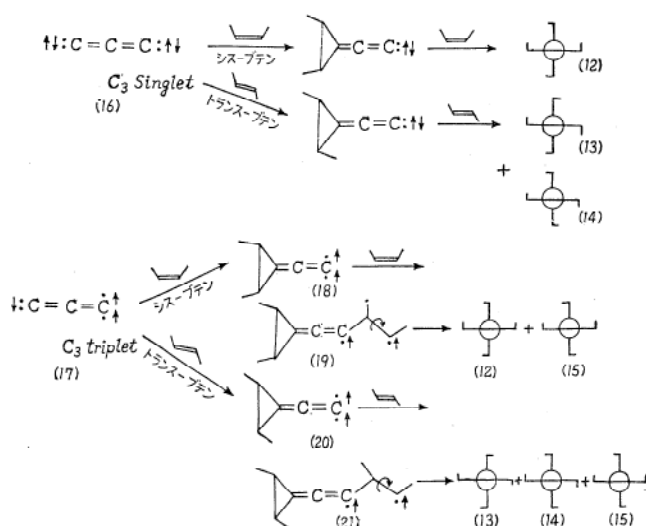
まず C₃ の生成と同時にシス-2-ブテンまたはトランス-2-ブテンを反応させると、それぞれ19%, 18%の収量でビスエタノアレン誘導体が単離される。これら

はそれぞれ立体異性体の混合物からなり、その組成は次式で示すとおりとなる。



生成物(12), (13)および(14)では炭素-炭素結合の回転がなく、もとのオレフィンの立体配置は保持されているが、(15)の生成過程においてはシス→トランスまたはトランス→シスの異性化が含まれる。

これに対し C_3 をあらかじめマトリックスに保持し、9秒～2時間経過の後オレフィンを導入すると上の両反応において(15)の生成が全くみられなくなり立体特異的の反応のみが生起する。このことは生成物(15)をつくる C_3 炭素分子は準安定な triplet state (17) にあることを示しており、すでに原子状炭素の反応の際に述べた如く、反応過程において炭素-炭素結合の自由回転を起すに十分な triplet state の中間(19), (21)を経るものと考えられる。また(12), (13)および(14)を生成する C_3 炭素分子は singlet state (16) にあったものとして説明される。以上の反応の様式は次式のようにまとめることができる。



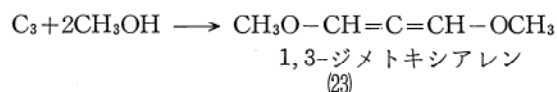
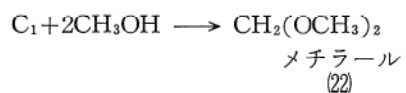
この場合、アークの生成条件を一定とし C_3 炭素分子の一定量をそれぞれ直ちにシス-2-ブテン、トランス-2-ブテンと反応させると、各反応で生成する(15)の収量は同量であることが観察される。このことは(17)とオレフィンとの反応において、(19)および(21)の段階で自由回転のために完全に立体特異性が失われることを示す。した

がって(17)とシス-ブテンの反応では(15)と同量の(12)が、トランス-ブテンの反応では(15)と同量の(13)+(14)が得られることとなり、ビスエタノアレン誘導体(12), (13)および(14)は結局 singlet C_3 (16)と triplet C_3 (17) の両炭素分子から生成したことになる、このことから全 C_3 炭素分子中の triplet C_3 (17)の存在する割合は次式で求めることができる。

$$\begin{aligned}
 \text{C}_3(t) \text{ の割合} &= \frac{\text{C}_3(t)}{\text{C}_3(s) + \text{C}_3(t)} = \frac{2 \times (15)}{(12) + (15)} \\
 &= \frac{2 \times (15)}{(13) + (14) + (15)}
 \end{aligned}$$

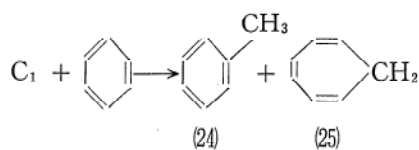
2.4 その他の反応

炭素アークで得られる原子状または分子状炭素にメタノールを作用させるとメチラール(22)と 1,3-ジメトキシアレン(23)が得られる。これらの場合においてもオレフィンとの反応のときと同様に C_2 炭素分子にもとづく反応生成物は単離されない。



(22)の生成は原子状炭素のメタノール分子のO-H結合への挿入反応により容易に説明され、また(23)の生成は C_3 分子のメタノールO-H結合への挿入によるものと考えられる。

Winstein らは完全に精製されたベンゼンに、2200°K に加熱された炭素棒からの蒸発炭素原子を反応させることにより、トルエン(24)とシクロヘプタトリエン(25)が生成することを認めている。



この場合は反応過程において他のベンゼン分子からの水素引き抜きが伴われる。ジアゾメタンの分解により得られるメチレン (:CH₂) をベンゼンと反応させるとトルエンとシクロヘプタトリエンが得られることはすでに知られるが、原子状炭素との反応においてメチレン (:CH₂) が中間体として生成するか否かはこの反応では明らかにされていない。

3. 核反応による原子状炭素の生成とその反応

3.1 核反応を利用する炭素原子の生成

炭素原子の化学反応の挙動を知るもう一つの方法として、核反応で得られる放射性炭素原子を利用する方法が

ある。これらに関する研究は Wolf ^{9,14)} および Wolf-ang ^{11~13,15,16)} らにより主として行なわれて来た。放射性炭素原子は種々の核反応でつくり出されるが、

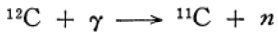
これらの原子は一般にかなり大きい反跳エネルギーを有している。いまおもな核反応の種類と反跳エネルギーの関係を示すと表1のようになる。

表1 Hot Carbon Atom の反跳エネルギー

番号	反跳原子	核反応のエネルギー源	核反応	Hot Atom の反跳エネルギー
1	¹⁴ C	Thermal n	¹⁴ N(n,p) ¹⁴ C	0.045 MeV
2	¹⁴ C	>18 MeV n	¹² C(n,2n) ¹¹ C	1.1MeV (max)
3	¹⁴ C	>50 MeV p	¹² C(p,pn) ¹¹ C	1.8MeV (平均値)
4	¹⁴ C	>27 MeV r	¹² C(γ,n) ¹¹ C	0.4MeV (平均値)
5	¹⁴ C	>6 MeV p	¹⁴ N(p,α) ¹¹ C	2.1MeV (max)

ここで得られる ¹⁴C は半減期5720年でβ線を出して崩壊するが、これに対し ¹¹C は半減期20.5分、positron を放出して崩壊する。

いま表1 No. 4 に示されたつぎのような核反応を行なわせると、



生成する原子状炭素 (¹¹C) の濃度を技術上比較的容易に制御することが可能となり、また (¹¹C)₂, (¹¹C)₃ などの重合による分子状炭素の生成を抑制することができ、かつ反応生成物の分析には極めて高感度の radio-gas chromatograph を利用できるなどの利点があるので、原子状炭素の化学反応の研究にはもっぱら ¹¹C が用いられている¹⁰⁾。

このような核反応で得られる ¹¹C のもつエネルギーは通常の化学反応種としては大き過ぎ、他の原子や分子と衝突してイオン化や励起を行なう (hot atom の反応)。

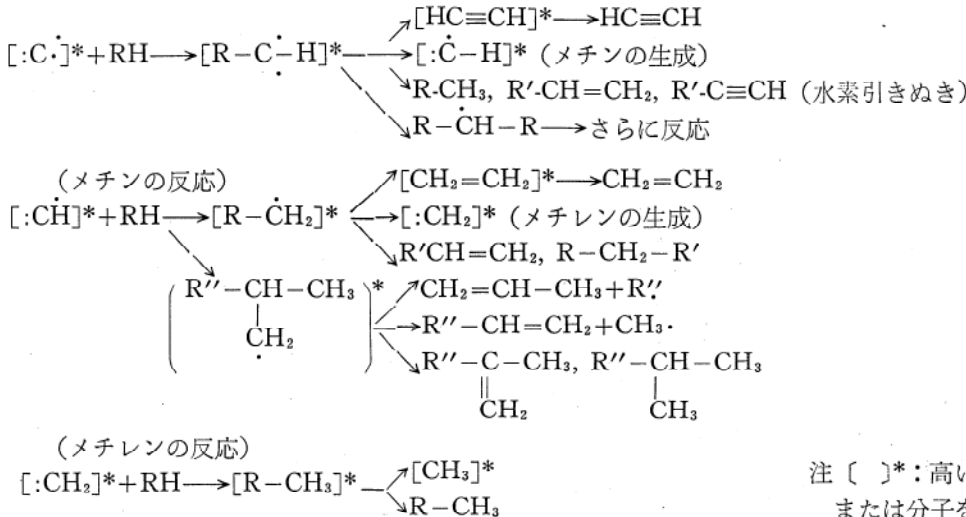
この際希ガス等の導入などにより、これらの hot atom のもつ kinetic energy を除去すると、減速されたこれらの原子は、通常の化学反応種の挙動に次第に近いものとなってくる (hot atom → thermalized atom)。しかし一般に核反応で得られる原子状炭素の反応をみると、前述の炭素アークより得られた炭素原子の反応と相違して、依然まだかなり大きいエネルギー状態にあったものと思われる挙動を示す。

3.2 飽和炭化水素との反応

脂肪族飽和炭化水素と原子状炭素との反応は、まず炭化水素のC-H結合への挿入反応により開始される。この過程は多くの研究者により認められており、この反応によってできるカルベンは励起不安定中間体であり、更に種々の分解、転位などの過程を経て、安定な生成物へ至る (hot reaction という)。

脂肪族飽和炭化水素と原子状炭素との反応の主な過程と生成物を表2に示す。

表2 飽和炭化水素と原子状炭素の反応過程



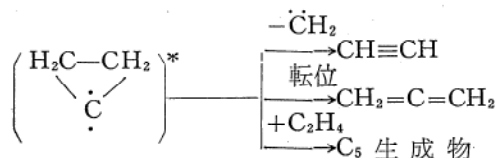
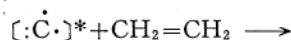
注 []*: 高い励起状態にある原子または分子を示す。

表2から知られるように中間体として生成するメチン, $[\text{CH}]^*$ は, メチレン $[:\text{CH}_2]^*$ およびメチルラジカル $[:\text{CH}_3\cdot]^*$ 原子状炭素の反応過程において主要な役割りをなしており, これらは高い励起状態として生み出されるのでさらに炭化水素分子と反応し種々の分解, 転位反応などをおこなう. かくして種々の反応, 衝突をくりかえしてエネルギーを失った分子は最終生成物として反応系に残ることになる.

3.3 オレフィンとの反応

不飽和炭化水素と原子状炭素との反応では, 二重結合における反応が一般に優先して起る. すなわち二重結合の π 電子との反応によりまず励起付加化合物を生じる.

たとえばエチレンとの反応はつぎのように示される.



このアセチレンへの分解はシクロプロパン中間体のエネルギーが大きいほど促進され, 逆に小さいとアセチレンの生成は減少する. たとえばガス状エチレンとの反応では主生成物はアセチレンであるが, これに減速剤としてネオンガスを添加するとアセチレンの生成割合は減少する. 液状エチレンとの反応では, 液相においてはエネルギー移動が容易であるためにアセチレンの生成量は少くなる.

このようにオレフィンとの反応においても, アーク法で得られる原子状炭素との反応の間にかかなりの反応性の差異がみられるが, いずれにせよ核反応で得られる炭素原子の反応は hot reaction としての様相を多分に呈するものであり, これら二法で得られる炭素原子のエネルギー差がかなり大きいことを示している.

4. おわりに

以上原子状および分子状炭素の反応を, そのエネルギー状態および他の分子との化学反応を中心として概説したが, このような原子状炭素の反応は, アークやプラズマジェットなどを用いる種々の合成反応の基本をなすものと考えられる. この分野の基礎研究は現在開始されてあまり時を経ていないが, かような基本的活性種の反応性を解明してゆくことにより, 将来種々の新しい合成反応への応用が広く開拓されるものと期待される.

文 献

- 1) W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Phys. Chem., **59**, 100 (1955)
- 2) R. J. Tnorn, G. H. Winslow, J. Chem. Phys., **26**, 186 (1957)
- 3) P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., J. P. Golstein, R. R. Engel, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2829 (1965).
- 4) P. S. Skell, R. R. Engel, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1135 (1965).
- 5) P. S. Skell, R. R. Engel, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1136 (1965)
- 6) P. S. Skell, R. C. Woodworth, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4496 (1956)
- 7) P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1023 (1963).
- 8) J. L. Sprung, S. Winstein, W. F. Libby, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1812 (1965)
- 9) A. P. Wolf, "Advance in Physical Organic Chemistry" Vol. 2, p201, (1964), Academic Press.
- 10) Chem. Eng. News, **43**, No. 29, 40 (1965).
- 11) R. Wolfgang et al., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4741 (1964),
- 12) R. Wolfgang et al., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4747 (1964).
- 13) R. Wolfgang et al., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2399 (1961).
- 14) A. P. Wolf et al., J. Am. Chem. Soc., **85**, 229 (1963).
- 15) R. Wolfgang et al., J. Am. Chem. Soc., **84**, 308 (1962).
- 16) R. Wolfgang et al., J. Am. Chem. Soc., **87**, 3008 (1965)