

## シクロカーボン：新しい炭素分子合成への挑戦



戸部 義人\*

## Cyclocarbons : Challenge to Synthesizing New Carbon Molecules

Key Words : carbon cluster, cyclocarbon, fullerene, polyynes, annulene

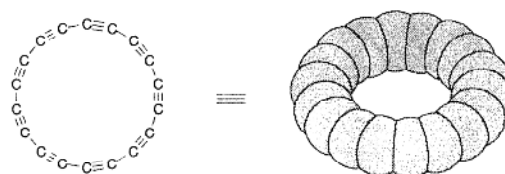
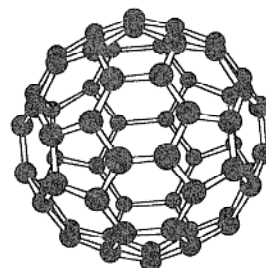
## 1. はじめに

フラーレンやナノチューブといった新しい炭素同素体の仲間が次々と発見され、炭素同素体(炭素クラスター)が多様な構造をとりうる事が再確認されてきた。新しい炭素クラスターの発見は様々の機能性物質の開発に結びつくことから、分子レベルから物質レベルまで種々のクラスターに関して幅広い研究が精力的に行われている。本稿では、シクロカーボンという比較的分子量の小さい( $C_{10} \sim C_{30}$ 程度)新しい炭素分子の合成について、筆者の研究を交えて紹介したい。

## 2. シクロカーボンとは

炭素数が10個までの比較的小さな炭素クラスターに関しては、振動ならびに回転スペクトルの解析に基づく多くの構造研究がなされており、それらが直線形であることがわかっている<sup>1)</sup>。炭素数が増えるにしたがって構造を決めるのは困難になるが、炭素数が10個から20個までの炭

素クラスターは単環構造が最も安定であり、おそらくそのような構造をしていると推定されている<sup>2)</sup>。この単環構造をもつ炭素クラスターはシクロ[n]カーボン(cyclo[n] carbon: nは炭素数を表す)とよばれ、以下に述べる理由から特に興味もたれている化合物群である<sup>3)</sup>。もっと炭素数が増えると、二環、三環といった多環構造がより安定になり、やがてフラーレンのように閉じた多環状のカゴ型構造が最も安定になる(スキーム1)。



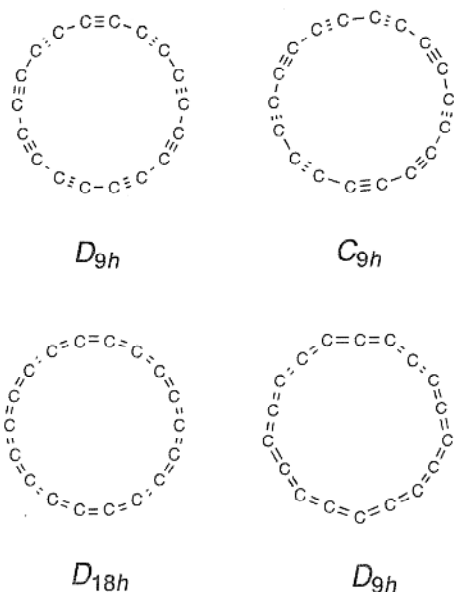
スキーム1 フラーレンとシクロ[18]カーボン

シクロカーボンが注目される理由はなにか? 第一にこの分子の特異なパイ電子構造がある。この分子はsp混成の炭素だけでできており、このような物質にはカルピン(carbyne)<sup>4)</sup>とよばれる直線状分子とシクロカーボンしか考えら

\* Yoshito TOBE  
1951年10月10日生  
1979年大阪大学大学院工学研究科  
石油化学専攻後期課程修了  
現在、大阪大学大学院、基礎工学  
研究科、化学系専攻、助教授、工  
学博士、有機化学  
TEL 06-850-6227  
FAX 06-850-6229  
E-Mail tobe@chem.es.osaka-  
u.ac.jp



れない。シクロカーボンの互いに直交する二つのパイ軌道は環状に並んでいて、パイ電子雲はドーナツのような形をしている(スキーム1)。このパイ電子構造についてはアヌレンの化学に関連して、理論化学の分野で熱い議論の的となっている。たとえば $C_{18}$ の構造については、計算方法や用いる基底関数の違いによって予測される最安定構造が全く異なり、 $D_{9h}$ あるいは $C_{9h}$ 対称のポリイン構造を予測する報告もあれば $D_{18h}$ または $D_{9h}$ 対称のクムレン構造を予測する結果もある(スキーム2)<sup>5)</sup>。次に指摘しておかねばならないのは、シクロカーボンがフラレーンの生成機構において重要な役割を果たしていると推測されている点である<sup>6)</sup>。フラレーンの生成機構は未だ明らかになっていないが、なぜ60個というマジックナンバーの炭素原子が寄せ集まるのか、まだどのようにして球状の分子が形成されていくのかは自然科学における大きな謎である。シクロカーボンはこの謎を解く鍵を握っていると考えられている。さらに、シクロカーボンの一種 $C_{18}$ が、「天文学の最後の大问题」といわれている拡散星間バンドとよばれる紫外一可視光線中の正体不明の暗線のうち、6614 Åと5797 Åのバンドの原因物質である可能性も指摘されている<sup>7)</sup>。このように、シクロカーボンを合成してその構造および電子状態を

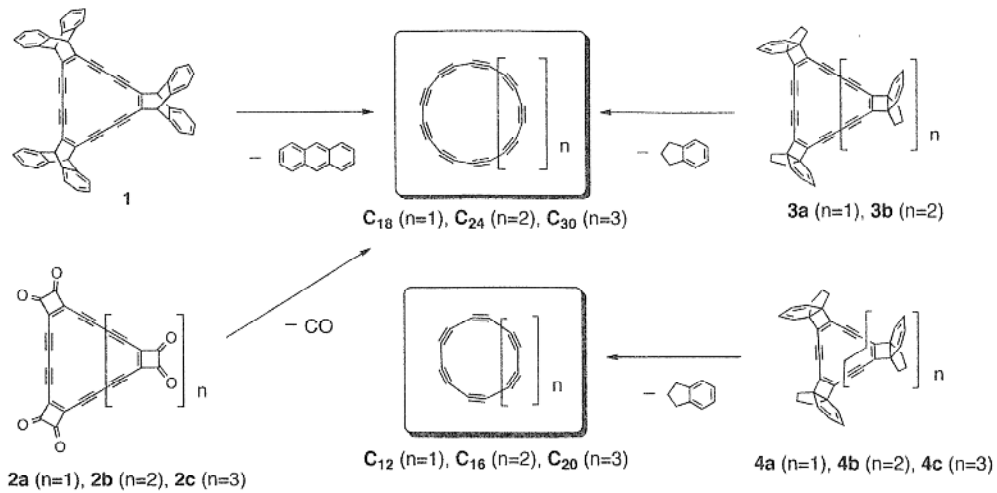


スキーム2 シクロ[18]カーボンの構造

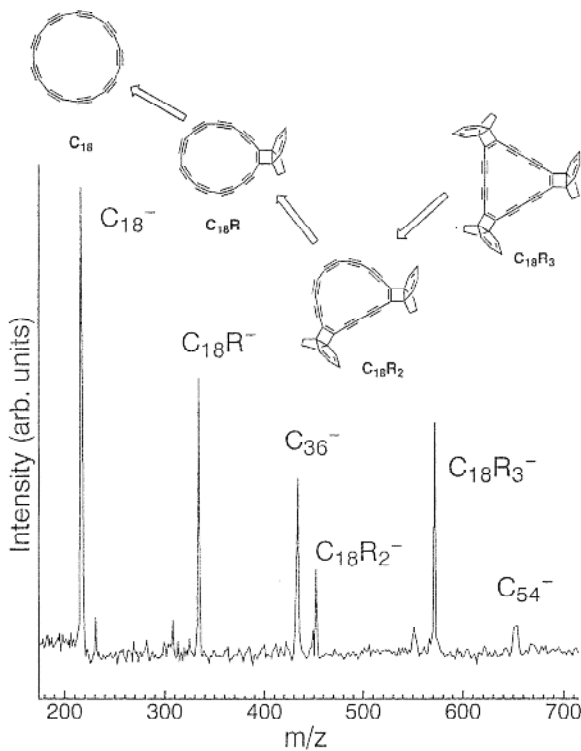
解明することは、化学の分野にとどまらず自然科学における様々の大問題にとって重要な意味をもっている。

### 3. シクロカーボンの合成

シクロカーボンは、グラファイト(黒鉛)をレーザーを用いて蒸発させて生成する多種類の炭素クラスターのなかから、質量分析器により $C_{10}$ ~ $C_{20}$ の質量を選択すると微量ながら検出することができる。しかし、この方法では特定の炭素数をもつ炭素クラスターを選択的にしかも大量に合成することはできない。したがって、シクロカーボンだけを作るには、有機化学的方法を用いるのが最も適している。つまり、特定の大きさの環状構造をもつ前駆体から穏やかな条件下で脱離反応を行い、次々と環に三重結合を導入する方法が考えられる。このような計画に基づき、Diederich<sup>8)</sup>と我々<sup>9)</sup>の研究グループでは、各々1, 2および3, 4のようなデヒドロアヌレン構造をもつ前駆体を設計し、それらの合成を行った。1は[4+2]開裂(逆Diels-Alder)反応でアントラセンが脱離することにより、2は脱カルボニル化、3, 4は[2+2]開裂反応でインダンが脱離することによりシクロカーボンを生成するという設計である。実際、いずれの前駆体もレーザーデソープションマスマスペクトルにおいて予想通りの脱離反応を起こし、シクロカーボンを生成することがわかった。すなわち前駆体1~3からは $C_{18}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ 、4からは $C_{12}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{20}$ をカチオンあるいはアニオン種として観測することに成功した(スキーム3, 図1)。特に前駆体2cからは、一旦生成したシクロ[30]カーボンが二量化した $C_{60}$ フラレーンカチオンのピークが強く観測されていることは注目値する<sup>10)</sup>。なぜなら、これは上に述べたように、フラレーン生成機構にシクロカーボンが関与していることの証拠だからである。また前駆体3aのフラン中での光分解ではインダンがフランと置き代わった生成物が得られることから、紫外光照射によってもシクロカーボンが生成する可能性も明らかとなり、大量合成の可能性もでてきた。生成した炭素クラスターが確かに環状構造をしていることは、アニオンの



スキーム3 シクロカーボンの合成

図1 シクロ [18] カーボンの生成  
(負イオンモード-マススペクトル)

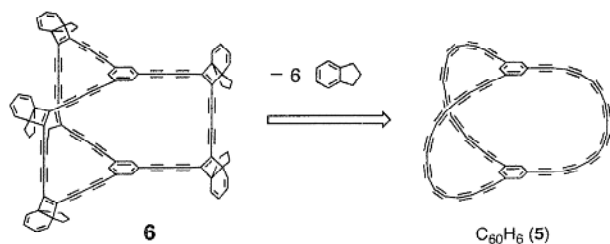
紫外光電子スペクトルから確かめられたが<sup>11)</sup>、シクロカーボンの構造がポリインなのかクムレンなのかは未だ謎であり、共同研究者の助けを得ながらその答えを求める挑戦を続けている。

#### 4. ポリイン環化とフラレーンの化学合成

フラレーンを化学的に合成できれば、特定の炭素数や構造をもつフラレーン、あるいは遷移

金属を内包したフラレーンの合成が可能になると期待されている。しかし、ベンゼン環を積み重ねていく方法を用いてこれまでに多くの合成の試みがなされたにもかかわらず、フラレーンの化学合成は未だ達成されておらず、有機化学に課せられた大きな課題となっている。筆者らはシクロカーボンの研究の一環として、環状ポリインの発生とその環化反応を利用することにより、この課題に取り組んでいる。

上述のシクロ [30] カーボンからの  $C_{60}$  フラレーンの生成もポリイン環化の一例であるが、これ以外にもポリイン環化がフラレーン生成に関わっているといういくつかの実験事実がある。たとえば、グラファイトのレーザー蒸発で生成する  $C_{60}$  フラレーンには、生成条件によっては微量のシクロ [60] カーボンが含まれることが見だされているが、このものは容易にフラレーンに異性化することがわかっている<sup>12)</sup>。このようなポリイン環化は、まるで一枚の紙をくしゃくしゃと丸めるように起こるのだろうか。このほかにも、これまでに提唱されているフラレーンの生成機構にはポリイン環化を含むもののがかなりある<sup>6, 13)</sup>。そこで筆者らは、最終段階でポリイン環化を用いることがフラレーンの化学合成の鍵であると考え、カゴ型ポリイン  $C_{60}H_6$  (5) を合成し、その脱水素を含むポリイン部分の環化反応により、フラレーンを化学的に合成する計画を立てた。カゴ型ポリインの合成には、シクロカーボン合成法と同様に [2+2] 開裂



スキーム4 C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>の合成法

反応を用いることにし、ポリイン5の前駆体であるカゴ型エンイン6の合成を行った。現在、前駆体6のからの5の生成とその異性化について検討している(スキーム4)<sup>14)</sup>。

以上のように、シクロカーボンに関連する化学には多くの興味ある問題が山積しており、一層筆者の挑戦意欲をかきたてている。

本研究は、東京都立大学理学部阿知波洋次教授、京都大学大学院理学研究科若林知成博士との共同研究によるものであり、また星間拡散バンドの研究については東京大学大学院総合文科研究科遠藤泰樹助教授、Nottingham大学P. Sarre教授と共同研究を進めている。共に記して感謝したい。

#### 参 考 文 献

- 1) W. Weltner, Jr., R. J. Van Zee, *Chem. Rev.*, **89**, 1713 (1989).
- 2) S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988); G. von Helden, M. -T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835 (1991).
- 3) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1101 (1992).
- 4) R. J. Lagow, J. J. Kampa, H. -C. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, E. Munson, *Sci-*

- ence*, **267**, 362 (1995).
- 5) D. A. Plattner, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4405 (1995).
- 6) G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *Nature*, **363**, 60 (1993).
- 7) T. H. Kerr, R. E. Hibbins, J. R. Miles, S. J. Fossey, W. B. Somerville, P. J. Sarre, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **283**, L105 (1996).
- 8) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science*, **245**, 1088 (1989); Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 495 (1991).
- 9) Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2758 (1996); Y. Tobe, H. Mataumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1800 (1996).
- 10) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *Science*, **259**, 1594 (1993).
- 11) T. Wakabayashi, M. Kohno, Y. Achiba, H. Shiromaru, T. Momose, T. Shida, K. Naemura, Y. Tobe, *J. Chem. Phys.*, in press.
- 12) J. Hunter, J. Fye, M. F. Jarrold, *Nature*, **260**, 784 (1993).
- 13) T. Wakabayashi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 465 (1992); J. M. Hunter, J. L. Fye, E. J. Roskamp, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1810 (1994).
- 14) Y. Tobe, N. Nakagawa, K. Naemura, unpublished results.

