

【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 $3,500^\circ\text{C}$ 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、アルキニルヨードン **1** を用いると、室温以下（ $> -30^\circ\text{C}$ ）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 はアルキニルヨードン **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

