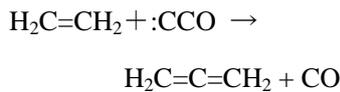


炭素鎖およびフラーレンへの気相炭素原子の直接挿入反応

(静岡大理) ○尾形照彦, 紫尾雄岳, 豊谷仁男

【序】1962年に Bayes は、二酸化三炭素 $O=C=C=C=O$ とエテンに紫外線を照射してアレンを合成した[1]。



一方、 C_3O_2 の高压質量分析法では、 C_3O_2 圧と共に C_nO^+ イオンの n が増

加することから、次々に炭素原子が挿入し C_nO^+ が成長する[2] $C_nO^+ + C_3O_2 \rightarrow C_{n+1}O^+ + 2CO$ 。

また、Ogata等は、 C_3O_2 分子を放電し、一連の一酸化炭素 C_nO ($n=2\sim 9$) の回転スペクトルを測定した。図1の様に $:C_2O$ に次々と $:C$ が挿入され、 C_nO が生成することを報告した[3]。この様に、カーボン挿入反応は、単純で、効率よく、副反応がほとんどない。

今回は、これらカーボン挿入反応の拡張として、フラーレン C_{60} に C_3O_2 を加え紫外線照射して、副反応なしにフラーレン C_{70} 合成した (図1) [4]。

【実験】反応は、中空の石英反応管に、原料フラーレン C_{60} を詰め、反応管の中央部分を電気炉に入れ、 $1,000^\circ C$ まで加熱する。その後、反応管に C_3O_2/He を加え、内側から中圧水銀灯で紫外線照射する。約5分間反応すると、フラーレン C_{70} が生成する。フラーレン C_{70} の生成は、TOF-MS 及び高速液体クロマトグラフィーにより確認した。

【結果】図2の a), c) は、それぞれ反応前、反応後のHPLCスペクトルである。原料の C_{60} には、0.0421%の C_{70} が含まれている。反応により C_{70} の量は、初めの5倍に増加した。しかし、図2 b) の様に、 C_3O_2 なしの同じ反応では、最初に混在していた C_{70} がわずかに減少した。

一方、TOF-MSによる測定結果では、 C_{70} の生成が確認されたが、それ以外の副生成物は観測されない。また、図2 c) でわかる様に、HPLCによる測定でも C_{70} 以外の副生成物は見られない。このことは、本反応が、 C_{60} の開裂なしに進行したことを示している。

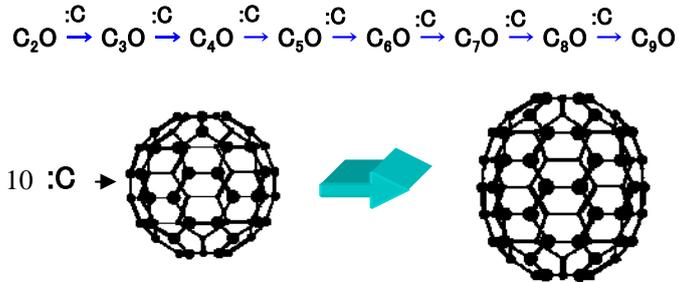


図1. カーボン挿入反応

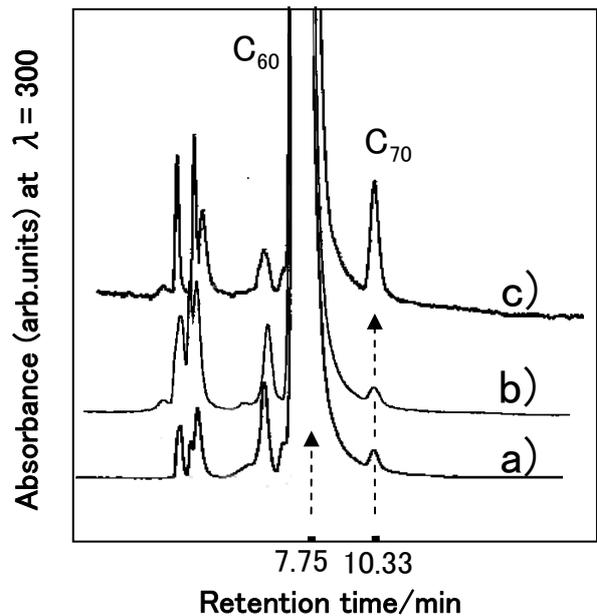


図2. カーボン挿入反応の HPLC スペクトル

【考察】質量分析によると、 C_3O_2 の主要なフラグメントイオンは、 $:CCO^+$ と $:C^+$ である。 $:CCO$ は、さらに $:C$ と CO に分裂するので、結局 C_3O_2 の反応系での実質的な活性化学種は $:C$ だけである。炭素原子 $:C$ は自発的に CC 結合に飛び込む。また、二重結合、一重結合のいずれにも挿入される。従って、 C_{60} のケージに沢山の炭素原子が挿入される。その後、アニーリングにより結合の再配列が起こる。その結果、最も安定な C_{60} と C_{70} が生成する。図3はフラーレン C_{60} の赤道に 10 個の炭素原子が挿入されて、5 分の 1 回転で C_{70} が生成する反応の Schlegel Diagram を示す。

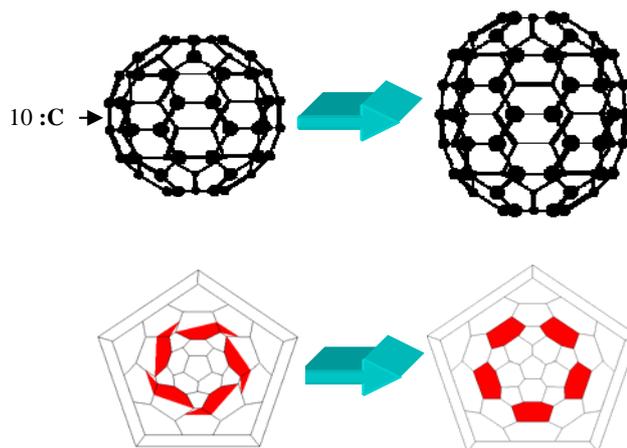


図3. $C_{60} + 10C \rightarrow C_{70}$ の Schlegel Diagram

既報の多くの論文は、上の炭素原子 $:C$ の挿入による C_{70} の生成機構を裏付けている。

- 1) C_{60} と C^+ イオンの反応では、 C_{60} に活性化エネルギーがゼロで C^+ が付加し C_{61}^+ を生じる。 $^{13}C^+$ イオンと C_{60} の反応では、 $^{13}C^+$ と C_{60} の ^{12}C とが完全にランダム化する[5]。
- 2) C_{60} と q 個の $:C$ との反応では、炭素数の偶奇の選択性なしに付加し、クラスター $C_{60}C_q$ を生成する。 $C_{60}C_q$ はレーザー脱離で、通常のフラーレン C_{60+q} と同様、高次イオン C_{60}^+ 、 C_{62}^+ 、 C_{70}^+ を生じる[6]。
- 3) C_{60} とメチレン $:CH_2$ との反応では、二重結合に対してはシクロプロパン型に、一重結合に対してはアヌレン型に挿入され、17 個までの $:CH_2$ が挿入される[7]。

- 【結論】
1. フラーレン C_{60} と C_3O_2 の光化学反応で、フラーレン C_{70} を生成した。
 2. 反応系の活性化学種は炭素原子 $:C$ だけであること、及び反応の副生成物がないことから、カーボン挿入反応によりフラーレン C_{70} が生成した。
 3. カーボン挿入反応は、

シンプル	: C と CC 結合があれば十分
クリーン	標的の開裂がないので副反応ない
効率的	ゼロ活性化エネルギーで自ら飛び込む
省エネルギー	C_2 とちがい解離エネルギーが不要

References

- [1] K.D. Bayes, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4077-4080 (1962); T. Ogata et al., *Chem. Lett.* **1985**, 1797-1798; T. Ogata et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7639-7641 (1987); T. Ogata et al., *J. Phys. Chem.*, **96**, 2089-2091 (1992).
- [2] S.M. Schildcrout and J.L. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 251-253 (1970).
- [3] T. Ogata, Y. Ohshima, Y. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3593-3598 (1995); Y. Ohshima, Y. Endo, T. Ogata, *J. Chem. Phys.*, **102**, 1493-1500 (1995).
- [4] T. Ogata, T. Mieno, and Y. Tatamitani, Proceedings of CARBON 2007 Conference B83, July 17th 2007, Seattle, USA.
- [5] M. Pellarin et al., *J. Chem. Phys.*, **117**, 3088-3097 (2002).
- [6] J.F. Christian, Z Wan, and S.L. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3574-3576 (1992).
- [7] A.B. Smith III et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5492-5502 (1995).