1.2.3 炭素-炭素四重結合はあるのか，ないのか

2原子炭素の存在　炭素数が2個の炭化水素としてC−C単結合のC_2H_6(エタン)，二重結合のC_2H_4(エチレン)，三重結合のC_2H_2(アセチレン)と順にHを減らしていったとき，C_2に対応する化合物が存在しないかという問題である．炭素の原子価が4であるということから考えると当然浮かび上がってくる疑問である（このような疑問を持つことが豊かな発想力の源となる）．また，酸素にO_2，窒素にN_2が単体（単純物質）として安定に存在するのに，どうして炭素の単体はC_2ではなくて，ダイヤモンドやグラファイトのような高分子になってしまうのだろうかという疑問にも広がっていくはずである．

分子状炭素（molecular carbon）ともよばれる2原子炭素C_2は，確かに実在することがわかっている．例えば，炎の光の中にはC_2分子のスペクトルが観測され，真空中で炭素電極に高電圧をかけて電弧放電すると発生することが知られている[1)]。宇宙空間を漂う星間分子(interstellar molecule)の中にも存在すると言われている．

C_2の結合は？　それでは，このC_2分子の結合は果たして四重結合なのであろうか？まず，AOからC_2という等核二原子分子の形成に可能なオービタル占有状態を考察すると，2個のπオービタルによる二重結合の形成が予測される．なぜ4つの価電子をすべて結合に使わないのだろうかという疑問に対しては，2sと2pオービタルのエネルギーに差があるので，残りの電子が$2s^2$の非結合電子対としてとどまっているためと説明されている[2)]．しかし，アセチレンなどよりも高いエネルギー状態にあるはずのC_2でオービタルが混成しないとするのも納得しがたい．

普通の炭化水素に関して考えられている炭素原子の混成オービタルの形（例えば，sp^3混成では第4のオービタルの方向が逆向きとなる）から四重結合はできないと考えるのは当然かもしれないが，そう決めつけてしまうのは早計である．4つの結合がちょうど傘の形になって結合基が炭素原子の一方に片寄った一連の化合物が知られているからである．これらは一般にプロペラン

(propellane)とよばれ，有機化学的興味から多くのものが合成されている[3]．プロペランの両端の炭素の結合方向は片側に偏っている．ブリッジ炭素がなくなればC_2と同じになるから可能性はあるはずである．

四重結合の可能性　曲がり結合で説明する可能性を原子価結合（GVB）法という方法でMO計算した結果が報告されている[4]．

プロペランの場合は両端の炭素を直接つなぐ第4の結合の重なり積分0.62，反結合性5％，結合性95％であるから確かに結合していると言える．その対比として，C_2分子の結合については図-1(a)のように3つの曲がり結合と第4の結合からなっているとすると，曲がり結合の原子オービタルは(b)のように計算され，その間の重なり積分は0.82であった．これに対して第4の結合の原子オービタルは(c)のようになり，重なり積分の値は0.31しかなく，反結合性が高かった（反結合性78％，結合性22％）．この計算結果からは，C_2の場合は残念ながら第4の結合（つまり四重結合）の可能性は低いという結論が導かれる[5]．

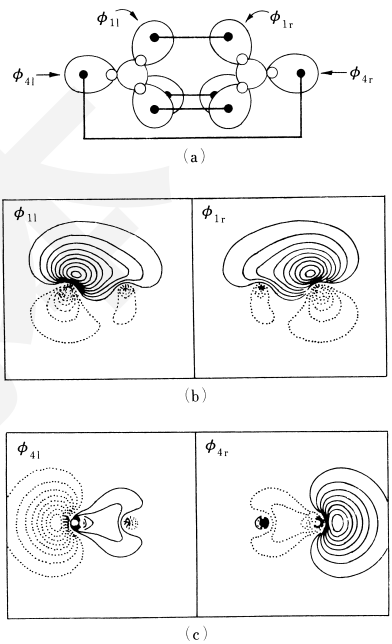


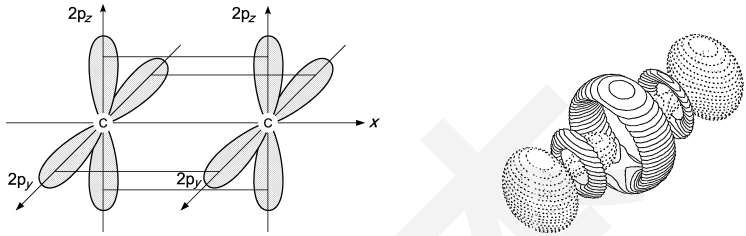
図-1 C_2分子のオービタル

結論的に，C_2の結合は1.3.2図-2(b)に示したアセチレンのような曲り結合による三重結合であり4番目の電子は，O_2の場合（1.1.6参照）のように，ビラジカルとなっていると解釈される．

先に述べたような感覚的な議論に対して，この論文は，四重結合の可否性を数量的に明らかにした点に価値があった．

分子軌道法によるC_2のイメージ　混成軌道を考慮しないMO法では，2つのCのAOの$2p_y$どうし，$2p_z$どうしがそ

れぞれ図-2(a)のように π 結合を形成すると考える．つまり，2つの π 結合による二重結合（結合次数2）ということになる．しかしながら，最近の *ab initio* MO計算の結果から結合電子密度の分布をよりビジュアルに表現（可視化という）することができる．それによると，図-2(b)に示したように，2つの π 結合は非局在化して円筒状になり C_2 分子のC—C結合軸上には結合電子が分布せず空洞化していることがわかる．このようなMO計算による結合電子の分布をみると，二重結合，三重結合あるいは四重結合であるとかないとかいう議論はあまり意味がないことがわかってくる．



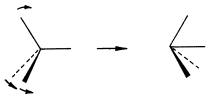
(a)　2つの π 結合　　(b)　*ab initio* MO計算による結合電子分布

図-2　C_2 分子の結合

1）C_2 のほかに原子状炭素 C_1，三原子炭素 C_3，四原子炭素 C_4 なとが検出されている．P. S. Skell, J. J. Havel and M. J. McGliehey, “Chemistry and the Carbon Arc”, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 97(1973).

2）R. L. DeKock,“The Chemical Bond”, *J. Chem. Educ.*, **64**(11), 940(1987).

3）Propellaneの代表的なものとしては次のような化合物がある（かっこ中は合成された年）．K. B. Wiberg, “Inverted Geometries at Carbon”, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 379(1987).



〔1.1.1〕propellane (1982)　〔2.2.2〕propellane (1973)　〔2.2.1〕propellane (1983)

4）R. P. Messmer, P.A.Schultz, “Generalized Valence Bond Description of the Bonding in [1.1.1] Propellane”, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7407(1986)．このほか，同じ著者によってアセチレン（*Physical Review Letters*, **57**, 2653(1986)）；二酸化炭素（*Chemical Physics Letters*, **126**, 176(1986)）に関する曲がり結合の理論的計算が報告されている．

化学史ノート　ケクレの夢

ケクレは，2つの大きな業績を残しているが，いずれも次のような夢によってその発想を得たとされている。

1．炭素鎖の理論（1858年発表）…1854-5年，ロンドンの乗合バスの2階での Träumerei 中，炭素原子が跳ね回る夢

2．ベンゼンの亀の甲構造（1865年発表）…1861-2年，ベルギーのゲントで自宅の暖炉の前での Halbschlaf 中，蛇が自分のしっぽを噛む夢

これらのエピソードは，1890年，ベルリンで行われたベンゼン環論文発表25周年を祝うベンゼン祭でのケクレの記念講演記録として，ドイツ化学会誌に掲載されている。

ケクレの夢は，科学者がどのようにして着想するかという好例として取り上げられているが，ある化学史家の研究によると，これはどうやらケクレの気まぐれな作り話であったようである。それ以前の20数年間に彼がその夢について語ったという記録も残っていないし，ベンゼン祭について報じた当時の新聞記事には，ロンドンの夢のことしか書かれていない。「ベルリンには速記者はいないのか。何を言ったかではなくて，何を言いたかったかを書けばよいのだな！」と編集者に文句を言った手紙が残されており，後で彼自身が講演記録の原稿を書かされた段階でゲントの夢は追加されたらしい。

6匹の猿が互いに足をつかんで輪になった図がベンゼンのモンキー構造として今も知られているが，これは，1886年に出された Berichite der Durstigen Chemischen Geselschaft （酒飲み化学会誌）という，ドイツ化学会誌をもじった冗談雑誌に載っている Findig の‘論文’のさし絵である。酒飲み化学会の会長は Kuleké（Kekulé ではない）ということになっている。偽名の筆者によってサルでかつがれたケクレは，ベンゼン祭でヘビでお返しをしようとしたのかもしれない。彼は酒好き冗談好きの人物であったらしい。

ところで，ベンゼンの環状構造を最初に言い出したのはケクレではないというショッキングなことも明らかにされている。1854年に出版されたローランの本にすでに六角形で表されており，ケクレがこの本を読んでいたという証拠もあがっているという。また，彼はライバルであったクーパーの研究を無視し続けた。なぜ彼だけが名誉を担っているのか。1つの推測として，彼の弟子やとりまきが彼を盛り立ててくれたからであろうと考えられる。いい弟子の有難さである。‘夢’のこともこのことも地下の本人に聞かなければ真実はわからない。いや，聞いてもわからないかもしれない。

山口達明，“ケクレは本当に夢を見たのか”，化学，**49**，24（1994）．