



Title	Challenges toward the World Record of the Longest C-C Bond: Expandability of the Ultimate Covalent Bond and its Application to the C-O Bond [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	内村, 康人
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第12474号
Issue Date	2016-09-26
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/63397
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Yasuto_Uchimura_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

Challenges toward the World Record of the Longest C-C Bond:

Expandability of the Ultimate Covalent Bond and its Application to the C-O Bond

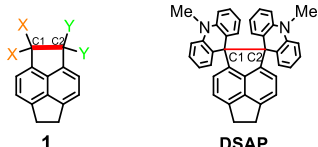
(世界最長の炭素-炭素結合への挑戦：究極的共有結合の伸長性と炭素-酸素結合への展開)

通常、炭素-炭素(C-C)単結合長は 1.54 Å の値をとるが、大きな立体歪みを持つ化合物では、その立体障害に起因して標準結合長を大幅に超える極めて長い結合を有することが知られている。ヘキサフェニルエタン(HPE)型構造を有する対称置換テトラアリアルピラセン類 **1** (X=Y) は 1.7 Å を超える結合を有しており、特に、**DSAP** は 2005 年より C-C 結合長の世界記録 1.791(3) Å を保持している。一方、最も短い非結合性 C...C 原子間距離は 1.80(2) Å であるという報告がされている。本研究では、世界最長の C-C 結合を有する化合物の合成研究を通じて、C-C 結合と非結合の境界およびその極限で起こる現象の解明を目指し、以下に述べる 4 つのテーマに関する研究を行った。

【第一章 フローマイクロ合成法を用いた非対称置換 1,1,2,2-テトラアリアルピラセンの合成と置換基効果】

第一章では、結合の伸長に対する置換基の電子的効果の影響を調査した。フローマイクロ合成法を用いて、アリアル基上の置換基を非対称 (X≠Y) に導入した 1,1,2,2-テトラアリアルピラセン **1a-1g** を合成した。それらの X 線構造解析から、①置換基の電子的効果は結晶中での結合長に直接影響しないこと、②結合長は C1-C2 結合周りの 3 つのねじれ角の合計値から算出した『重なり性 χ 』に相関することを見出した (Table 1)。また、**1g** の擬多形結晶についての構造解析から、同一分子でありながらも結晶中に取り込まれた溶媒の違いによる、わずかな環境の変化によって結合長が大きく異なること [1.700(6)-1.739(6) Å]、更には、同一結晶中に含まれる結晶学的に独立した分子が、大きく異なる結合長を示すこと [$\Delta 0.026(7)$ Å] を見出した。以上の結果は 1.7 Å を超える非常に長い結合では、結晶場程度の小さなエネルギーで更なる結合の伸縮が容易に起こるといふ共有結合の『伸長性』を示すものである。

Table 1. Comparison of C1-C2 bond lengths of **1**

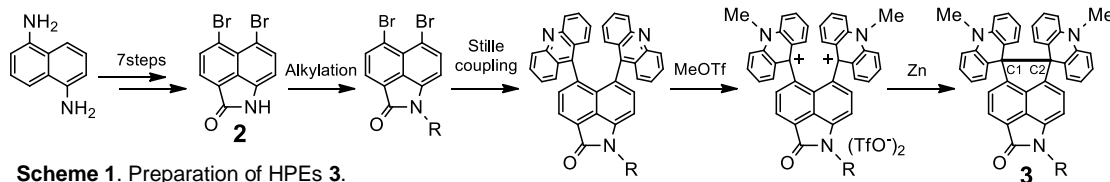


Ar substituent	C1-C2 bond length (Å)	sum of torsions (°)	eclipseness χ (%)
	1.761(4)	6.0(3)	96.7
	1.754(2)	7.65(18)	95.8
1a	1.740(3)	8.2(2)	95.4
1b	1.738(3)	12.9(2)	92.8
	1.730(2)	13.87(19)	92.3
1c	1.730(4)	19.4(3)	89.2
	1.726(3)	19.1(2)	89.4
1d	1.722(4)	18.51(19)	89.7
	1.717(4)	16.5(3)	90.8
1e	1.714(2)	15.8(3)	91.2
1f	1.712(8)	20.5(7)	88.6
1g	Pseudopolymorphs (See left)		

【第二章 1H-ベンゾ[cd]インドール-2-オン骨格を含む HPE 型化合物が有する究極に長い結合の伸長性】

第二章では、従来の記録を大幅に超える、世界最長の C-C 結合を有する化合物の合成を行った。ナフタレンのペリ位への架橋の導入により、他方のペリ位炭素間距離が大きくなるという“Scissor 効果”の誘起を期待して、ナフタレンのペリ位に γ ラクタム環が縮環した、1H-ベンゾ[cd]インドール-2-オン骨格を含むヘキサフェニルエタン(HPE)型化合物を新たに設計した。ジプロモ体 **2** は市販の 1,5-ジアミノナフタレンから 7 段階で合成された。N-アルキル化と Stille カップリング、続く MeOTf を用いたカチオン化と Zn 還元を経ることで、目的の HPE 型化合物 **3** の合成に成功した (Scheme 1)。第一章の結果と同様に、直接的に立体障害の増減に寄与しないアミドの窒素原子上の置換基の違いによって結合長が大きく変化することが見出された。そこで、置換基の異なる数多くの誘導体で詳細な

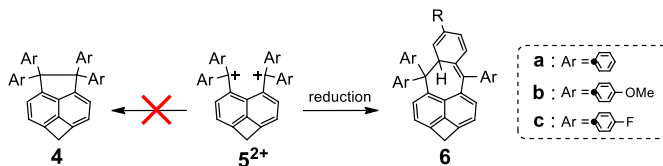
検討を行った結果、*p*-フルオロベンジル基を有する化合物において、他の誘導体よりも際立って長い結合長が観測された。更に、様々な温度で X 線構造解析を実施した結果、測定温度の上昇に伴って結合が大きく伸長し、400 K において、従来の記録 1.791(3) Å を大幅に上回る 1.877(6) Å もの長さを誇る結合を有していることが明らかとなった。通常、熱エネルギーによる結合長の変化が観測されることはないが、本研究で見出した結合では、熱エネルギーの作用によってその長さに可逆的な変化が観測されており、共有結合の『伸長性』が示す新たな特性を見出した。



Scheme 1. Preparation of HPEs 3.

【第三章 前例のないヘキサフェニルエタン α,α -異性体の創製】

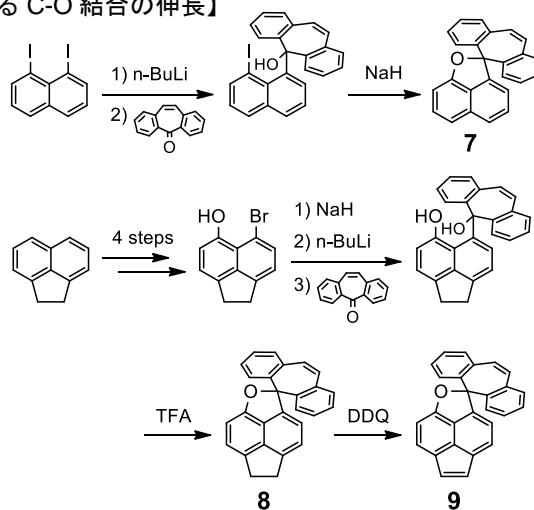
第三章では、架橋部の立体歪み効果をより増強させるという戦略の下、HPE の新たな異性体の創製を行った。現在までにトリチルラジカルの二量体は α,α -と α,p -ダイマーしか報告されていない。しかし、メチリウム炭素間での結合形成が不可能な距離まで”Scissor 効果”を誘起できれば、 α,α -および α,p -カップリングを抑制できると考え、ナフタレンのペリ位に四員環が縮環したシクロブタナフタレン骨格を組み込んだ分子を設計した。実際に、前駆体であるジカチオン種 5^{2+} を還元すると、 α,α -異性体 **4** ではなく、 α,o -位で新たな結合形成が起こった PE 型化合物の α,o -異性体 **6** を単離することに成功した (Scheme 2)。得られた α,o -異性体はメチレンシクロヘキサジエン構造が特徴的な安定な黄色結晶であり、水素移動を伴う芳香環形成による異性化は観察されなかった。また、DFT 計算から、 α,o -異性体 **6a** は対応する α,α -異性体 **4a** よりもエネルギー的に 8.18 kcal/mol 有利であることが示された。さらに、新しく形成した **6b** の $C_{\alpha}-C_{ortho}$ 結合は電解酸化によって容易に開裂し、ジカチオン種 $5b^{2+}$ が生成することから、この系は劇的な色の変化を伴う、エレクトロクロミズム挙動を示すことを見出した。



Scheme 2. Preparation of the novel α,o -adduct of HPE 6.

【第四章 2*H*-ナフト[1,8-*bc*]フラン誘導体での”Scissor 効果”による C-O 結合の伸長】

第四章では、長い非イオン性 C-O 結合を有する化合物の合成研究へと展開した。導出した知見に基づき、”Scissor 効果”を 2*H*-ナフト[1,8-*bc*]フラン骨格に対して適用することで、C-O 結合の伸長を観測できると期待した。ナフトフラン **7** は芳香族求核置換反応を利用した文献既知の方法に従って合成した (Scheme 3)。一方、アセナフテン誘導体 **8** は前駆体ジオールの酸処理によって導いた。更に、DDQ 酸化を行うことでアセナフチレン誘導体 **9** に変換した。これらの CH_2Cl_2 溶媒和結晶を用いた X 線構造解析から、**7** は標準結合長 (1.43 Å) を上回る 1.477(3) Å もの C-O 結合を有することが明らかとなった。さらに、五員環が縮環した誘導体では、**8**: 1.491(2) Å、**9**: 1.493(3) Å と更なる伸長が観測され、”Scissor 効果”が C-O 結合の伸長に寄与していることを見出した。



Scheme 3. Preparation of 7-9.

以上、申請者は分子内の立体歪み効果を利用した分子設計に基づき、①世界最長の C-C 結合を有する化合物、②世界初の HPE 型化合物の α,o -異性体、③長い C-O 結合を有する化合物、の合成および構造決定に成功した。また、極限まで伸長した結合が示す『伸長性』に由来する特異な現象を数多く観測すると共に、精微な分子設計により、結合と非結合が重複する原子間距離領域が存在することを見出した。