



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_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 内村 康人

審査担当者	主査	教授	谷野 圭持
	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	稲辺 保
	副査	教授	伊藤 肇

学位論文題名

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)

申請者は本学位申請論文に於いて、縮環ヘキサフェニルエタン (HPE) 構造をモチーフとして、世界最長の炭素 - 炭素結合を持つ物質の創成に成功し、また、究極的に伸長した共有結合の「伸長性」という新たな性質を見出した。またその分子設計を炭素 - 酸素結合伸長へと展開した。

さて、これまで合成されているほぼすべての有機化合物に於いて、その炭素 - 炭素結合長は 1.54\AA という標準値にごく近い値をとり、大きな立体歪みがある場合にのみ、標準値から逸脱した大きな値となる。このような背景の下申請者は、究極までに伸長した炭素 - 炭素結合を持つ化合物を設計合成し、その特性を明らかにすることで、共有結合に関する新たな知見が得られると考え、厳密に決定されたこれまでで最大の炭素 - 炭素結合長の値 (1.79\AA) や、最短の非結合接触距離として報告されている値 (1.80\AA) を超える結合長を持つ化合物の発生単離を目指した研究を展開した。

申請者は、ナフタレン骨格ペリ位に炭素間を縮環することで骨格歪を誘起するという、Scissor 効果を用いて新たに提案して分子設計を行い、DFT 計算での構造の予想を経て、フローマイクロ合成などの新手法を採用して物質創成を行った。これら合成した化合物の結合長は、低温での単結晶 X 線構造解析により精度良く決定することに成功している。結合長が 1.7\AA を超える一連の HPE 型化合物についての検討から、芳香環上の置換基の電子効果は結合長に直接影響を与えないこと明らかとするともに、置換基の種類で結合長が変化する現象から、究極的に伸長した共有結合の「伸長性」という特性の存在を指摘した。更に、多くの擬多形結晶を与える分子を合成し、同一化合物の擬多形結晶の構造解析から、大きく異なる結合長の存在を実験的に示した。これは、結晶場から与えられる程度の小さなエネルギーで、結合長が伸縮するという「伸長性」を実証するものである。「伸長性」の為に同一単結晶中の分子の炭素 - 炭素結合が、加熱によって更に伸びる場合があることを見出し、高温での X 線構造解析から、 1.9\AA にせまるほどの結合長の実測にも成功した。またより大きな Scissor 効果を持つ前駆体からは、もはや HPE 型分子が発生しないことを実験的に明らかにし、炭素 - 炭素結合長の限界の値が 2.0\AA 程度であることを示した。

以上のように申請論文は、特異な構造を有する HPE 型分子の設計、合成、構造解析を通じて、共有結合の新たな一面を明らかにしたものである。また、本論文の一部は既に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員は著者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。