



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	The Nature of Ultralong C-C Bonds : Demonstration of the Longest Csp ³ -Csp ³ Single Bond beyond 1.8 Å and Discovery of Flexible Covalent Bonds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	島尻, 拓哉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14902号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85240
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SHIMAJIRI_Takuya_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 島尻 拓哉

学位論文題名

The Nature of Ultralong C–C Bonds: Demonstration of the Longest Csp^3-Csp^3 Single Bond beyond 1.8 Å and Discovery of Flexible Covalent Bonds

(極度に長いC–C結合の性質：1.8 Åを超える世界最長の Csp^3-Csp^3 単結合の実証と共有結合の柔軟性の発見)

有機化合物には炭素が必ず含まれており、その骨格は主に原子と原子が共有結合により繋がることで構築されている。従って、炭素を主とする有機化学において、炭素原子間の共有結合は極めて重要な概念である。最も基本的な Csp^3-Csp^3 単結合の標準結合長は1.54 Åであり、伸縮には大きなエネルギーを要するためその長さは通常変化しない。この常識を打ち破る結合の創出は困難であるため、そこで生じる現象は解明されてこなかった。即ち、結合状態と開裂状態の境界ともいえる長い結合状態は不安定であり、容易に切断されてしまうため、その極限状態における性質は未解明である。一方で、ヘキサフェニルエタン（HPE）類、ダイヤモンドイドダイマー、ジアミノカルボラン類において、1.7 Åを超えるC–C結合が報告されているが、理論研究により結合の限界と予想された1.803 Åを超える結合の存在が実証された例はない。このような背景のもと、長く弱い結合であっても化合物自体を安定に保つアプローチを用いれば、これまでに報告された限界を超える Csp^3-Csp^3 単結合を創出することができ、その特性について詳細に調査可能と考えた。本研究では、1.8 Åを超える Csp^3-Csp^3 単結合の創出・実証と、結合の極限状態でこそ発現する特異な性質を解明することとした。

本学位論文は三章で構成されており、第一章では本研究の背景および目的について述べている。

第二章では、分子内コア-シェル戦略に基づき、1.8 Åを超える Csp^3-Csp^3 単結合の創出とその実証について述べた。極限まで伸長した結合は結合解離エネルギーが小さく容易に切断されるため、空気中の酸素や溶媒分子との反応により過酸化物や水素付加物等の分解物を生じる場合がある。そのため、伸長した Csp^3-Csp^3 単結合を有する化合物を安定に単離する手法の確立が鍵となる。そこで、極度に長く弱い結合（コア）を剛直な sp^2 シェルで覆い保護する分子内コア-シェル戦略を新たに考案した。理論計算を組み合わせた検討により、剛直な sp^2 シェルとして二つのジベンゾシクロヘプタトリエンユニットを採用し、炭化水素**1a-1c**を設計・合成した。これらの中で、骨格

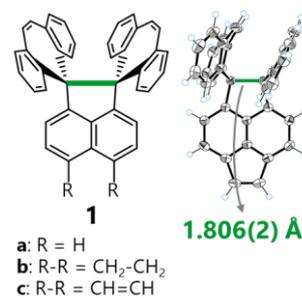


図1.1cの結晶構造 (at 400 K)

への角歪みに基づく scissor 効果の発現を考慮すると、**1c**において最も長い結合の存在が期待される。得られた**1a-1c**の単結晶を用いたX線結晶構造解析の結果、いずれも1.7 Åを超える極めて長い Csp^3-Csp^3 単結合を有しており、特に**1c**は400 Kにおいて1.806(2) Åという中性炭化水素で最長の値を記録した(図1)。X線回折実験により得られた2Fo-Fc図では炭素原子間の結合電子の存在が確認され、またラマン測定によりC–C対称伸縮振動が観測されたことから、1.8 Åを超える Csp^3-Csp^3 単結合の存在の実証に成功した。固体状態での200 °Cを超える加熱や、クロロホルム溶液で100日放置しても全く分解しなかったことは、分子内コア-シェル戦略の高い有効性を示す結果である。

また、理論研究によって、この 1.8 Å を超える結合が二つの電子からなる σ 結合であることが確かめられた。結合の限界とされてきた 1.8 Å を超えたこの結合を、"超結合 (hyper covalent bond)" と称することを提唱した。

第三章では、極度に伸長した Csp^3-Csp^3 単結合の柔軟性の発見と、その刺激応答性について述べた。有機結晶において、共有結合は伸長収縮を示さない静的なものであるという概念は極めて一般的である。また、C-C 多重結合では多様な結合長が観測され得るが、これは周囲の電子環境に影響を受けやすい π 結合の電子数の変化、即ち結合次数に依存した値であり、同一の結合次数であれば結合長はほぼ変化しない。一方で、極度に長い結合は弱い結合であるため、小さな刺激であっても伸長収縮する"柔軟性"を示すと考えられる。ここで、伸長した結合をもつ **1** のシェルにおいて、3.2 Å 程に近接した二つの *cis*-スチルベン構造が含まれている点に着目した。即ち、スチルベン類縁体において、[2+2]光環化反応が進行することを考慮すると、分子内での光環化反応が溶液中のみならず固相でも進行することが期待される。実際に、**1** の溶液及び固体試料に紫外光を照射すると、いずれの場合でも定量的にかご型化合物 **2** を与え、中央の結合が収縮することを明らかにした。中でも、**1c** と **2c** は最大の結合長変化を示し、5%にも及ぶ結合の収縮が見られた (図2)。また、**2** の固体試料を加熱することで、長い結合を有する **1** を定量的に復元した。特に **1b/2b** では、結晶パラメータの類似性に基づき、単結晶-単結晶での転移が進行することを見出した。即ち、**1b** の単結晶への光照射により、単結晶状態を保ったまま **2b** へと変換される一方、**2b** の単結晶を加熱することによって、単結晶を維持したまま **1b** を再生することを明らかにした。これにより前例のない Csp^3-Csp^3 単結合の可逆的な伸長/収縮過程の直接的な観測に成功した。以上のように、極度に伸長した Csp^3-Csp^3 単結合に特異的な結合の柔軟性を見出した。

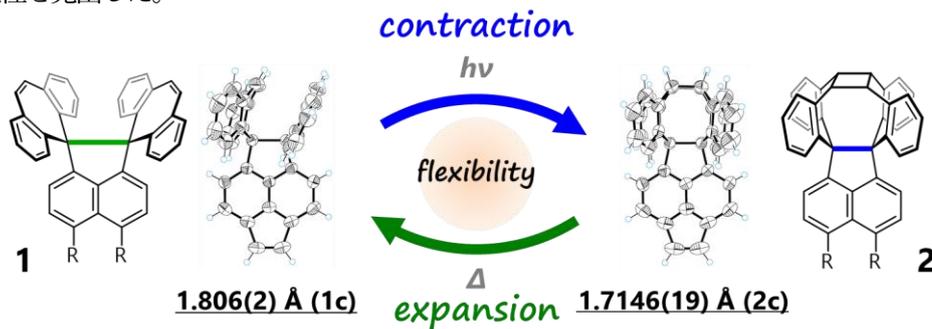


図2. 光熱刺激による構造変化と結晶構造 (at 400 K)

得られた **1** 及び **2** の酸化還元特性を調査した結果、結合の収縮とともに酸化電位が大幅に上昇し、特に **1c** と **2c** では約 1.1 V もの変化が見られた。また、光環化前後で酸化電位が劇的に変化したにもかかわらず、同一のジカチオン型色素 3^{2+} へと変換可能であった。 Csp^3-Csp^3 単結合の収縮に伴って酸化電位が減少したことから、結合長の変化が単に構造的な変化ばかりでなく電子状態の変化に直結することを見出した。加えて、これらの光熱酸化還元による構造変化は全て固相で進行し、固体状態における光熱酸化還元による三状態間の相互変換も達成した。

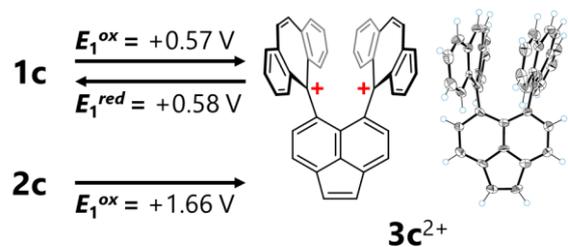


図3. 光熱異性化による酸化還元特性の制御

以上より、分子内コア-シェル戦略に基づいて設計した炭化水素 **1a-1c** が、1.7 Å を超える極めて長い Csp^3-Csp^3 単結合を有することを明らかにした。特に **1c** は、これまでに報告された中で最長の Csp^3-Csp^3 単結合長である 1.806(2) Å を示し、その存在を実験的に証明した。さらに、極度に長い結合は、小さな刺激であっても伸縮する"柔軟性"を有することを発見し、酸化還元特性のような分子そのものの機能性にまで影響を及ぼすことを見出した。