



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_review.pdf, 審査の要旨



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 島尻 拓哉

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	武次 徹也
	副査	教授	大熊 毅
	副査	准教授	石垣 侑祐

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)

「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)」というタイトルの博士論文の中で、申請者島尻君は、その緒論において、炭素を主とする有機化学における炭素原子間の共有結合概念の重要性を述べ、最も基本的な Csp^3 – Csp^3 単結合が標準結合長の 1.54Å からほとんど変化しないこと、ならびに、標準値から大きく異なる値を持つ化合物の創出は困難であるため、そこで生じる得る現象の解明がなされてこなかったことを示した。そのような背景の下、1.8Å 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の重要性が詳述されている。

次いで、1.8Å を超える Csp^3 – Csp^3 単結合の創出のための分子設計について述べられており、結合解離エネルギーが小さく容易に切断される伸長した結合を、空気中の酸素や溶媒分子との反応による分解を抑える方法として、分子内コア-シェル戦略が提案されている。具体的には、極度に長く弱い結合（コア）が剛直な sp^2 シェルで覆われて保護さえるような分子設計である。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、アセナフテン、ピラセン、ジヒドロピラシレン骨格にそのシェル部位を 2 箇所スピロ型に連結した炭化水素を設計することで、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計画を立てている。実際に合成された化合物群はいずれも安定な結晶であり、単結晶を用いた X 線結晶構造解析の結果は、どの化合物も 1.7 Å を超える極めて長い Csp^3 – Csp^3 単結合を有していることを示した。特に骨格への角歪みに基づく scissor 効果の発現から、最も長い結合の存在が期待されたジヒドロピラシレンは、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。X 線回折実験のさらなる詳細な解析から、長い結合に対応する炭素原子間に結合電子の存在が示され、また別途、単結晶のラマン分光により C–C 対称伸縮振動の測定及びスペクトルの理論シミュレーションに成功したことから、1.8 Å を超える Csp^3 – Csp^3 単結合の存在世界で初めて実証した。極度に伸長した Csp^3 – Csp^3 単結合には、標準結合長の場合には見られない特性が発現し得るとの仮定のもとで特性調査をすすめ、次いで申請者は、「共有結合の柔軟性」を発見し、結合長の刺激応答性をみだしている。当該の研究成果は、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常識を覆す成果である。

以上のような本学位論文の内容は、化学の分野における大きな進歩をもたらすものであり、博士（理学）の授与にふさわしいものであると認める。