



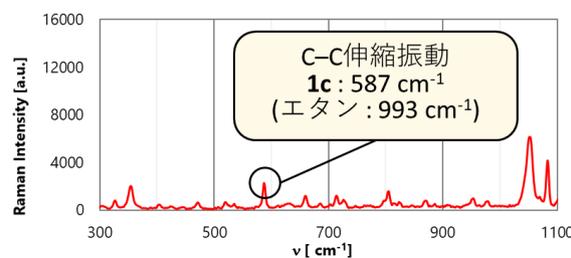
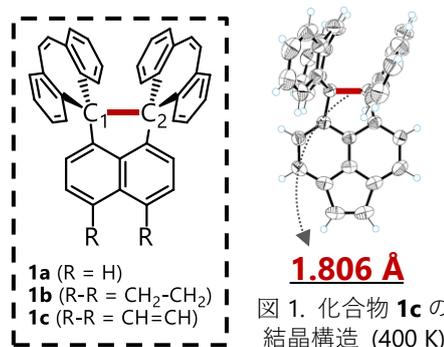
分子内コア-シェル型高歪化合物：C-C 単結合の限界への挑戦 Highly Strained Compounds Based on Intramolecular Core-Shell Strategy: Challenges toward the Limit of C-C Single Bond

島尻 拓哉¹・石垣 侑祐²・鈴木 孝紀² (¹北大院総化・²北大院理)

共有結合は有機化学の根幹を成す概念である。一方、原子間相互作用との区別は極めて困難であり、その境界は明確ではない。そのため、共有結合の極限状態の探求は、化学真理の解明において極めて重要といえる。我々は有機化合物の必須元素である炭素に着目し、Csp³-Csp³ 結合の伸長を通して共有結合の限界、すなわち結合と非結合の境界で生じる科学現象の解明を目指すこととした。

Csp³-Csp³ 結合の標準結合長は 1.54 Å であり、伸長/切断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。一方で、Csp³-Csp³ 結合の伸長を目指した研究は古くから行われており、ダイヤモンドイドダイマー¹⁾やヘキサフェニルエタン型化合物^{2,3)}において 1.7 Å を超える Csp³-Csp³ 結合が報告されている。また、ごく最近カルボランのような特殊な電子構造を持つ分子において長い C-C 結合が報告されている⁴⁾。以上のように異なるアプローチで C-C 結合の伸長に関する研究が報告されているが、我々は極度に長い Csp³-Csp³ 結合を有する分子を安定に取り出し、実験的に結合の限界を明らかにすることとした。

そこで、伸長した結合（コア）の周囲を剛直な sp² 炭素（シェル）で覆うことでコアを安定化する独自の戦略に基づき、二つのジベンゾシクロヘプタトリエンを有する炭化水素 **1a-1c** を設計・合成した。X 線結晶構造解析を行ったところ、**1a-1c** は 200 K において 1.7 Å を超える Csp³-Csp³ 結合を有していた。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 Csp³-Csp³ 結合長を記録した（図 1）。X 線結晶構造解析により得られた電子密度分布とラマン測定によって伸長した Csp³-Csp³ 結合の C-C 伸縮振動に対応するラマンシフトが観測されたことから、結合の存在を実験的に証明した（図 2）。最短の非結合性 C⋯C 原子間接触[1.80(2) Å]⁵⁾を超えたこの結合を、“超結合 (hyper covalent bond)” と称することとし⁶⁾、さらなる伸長による Csp³-Csp³ 結合の限界に挑戦中である。



<参考文献>

- 1) P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P.A. Gunchenko, E.Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, 477, 308.
- 2) K. Tanaka, N. Takamoto, Y. Tezuka, M. Kato, F. Toda, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3761.
- 3) T. Takeda, Y. Uchimura, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 954.
- 4) J. Li, R. Pang, Z. Li, G. Lai, Q. Xiao, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 1397.
- 5) J. L. Adcock, A. A. Gakh, J. L. Politte, C. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3980.
- 6) Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, T. Suzuki, *Chem* **2018**, 4, 795.

発表者紹介

氏名 島尻 拓哉 (しまじり たくや)
所属 北海道大学大学院 総合化学院
総合化学専攻
学年 博士後期課程 1 年
研究室 有機化学第一研究室

