



『世界一長い炭素-炭素単結合 (Csp³-Csp³) の創出』

研究者所属・職名 :
大学院理学研究院・助教

ふりがな いしがき ゆうすけ

氏名 : 石垣 侑祐

主な採択課題 :

- [研究活動スタート支援「極度に長いC-C単結合の伸長/切断を伴う高次応答系の実現」\(2016-2017\)](#)
- [若手研究「七員環構造を鍵とする高歪化合物の創出と特異な構造に基づく応答機能」\(2019-2021\)](#)

分野 : 構造有機化学、物理有機化学

キーワード : 高歪化合物、コア-シェル構造、超結合、ラマン分光法、X線結晶構造解析

課題

● 研究の背景・目的

有機化合物は炭素や水素、酸素、あるいは窒素といった原子で構成され、これらの原子同士が互いに結合することで有機分子を形作る。この「化学結合」は、物質を創る最も基本的な要素であり、その本質を理解することは極めて重要だ。中でも炭素-炭素共有結合は有機分子の基礎となる結合であり、ほぼすべての化合物で単結合長は1.54 Åという決まった値をとる。一方、1.7 Åを超える炭素-炭素結合長を有する化合物もいくつか報告されてきた。世界一長い炭素-炭素単結合の創出は、単なる数字の追求ではなく、化学（結合）の本質解明に向けた最重要課題ともいえる。

● 研究の手法

記録を更新するためには長く弱い結合（コア）をいかにして安定化させるかが課題であった。そこで本研究では、本来不安定なコアを剛直な骨格（シェル）で保護するような分子設計戦略「分子内コア-シェル構造」を採用し、図1に示す分子を設計することで克服を目指した。DFT計算により分子構造を予測したところ、効果的に保護するような構造に加えて、長い結合の存在が予想されたことから、実験的にその存在を明らかにすることとした。

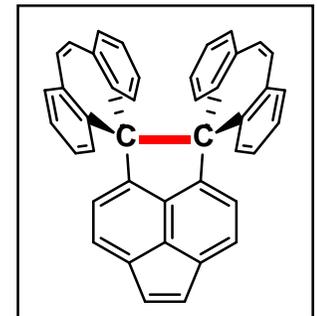


図1 新たに設計した分子

『世界一長い炭素－炭素単結合 (Csp³-Csp³) の創出』

研究成果

● 世界一長い炭素－炭素単結合 (Csp³-Csp³) の創出

新たに合成した化合物のX線結晶構造解析を低温 (-73℃) で行ったところ、計算により予測された構造とよく一致し、中央の炭素－炭素結合は1.7980(18) Åと従来の記録を超える結合長が明らかとなった。通常の単結合は強固であるため温度によって値が変化することは稀であるが、このように長い結合は結合エネルギーが小さく、伸縮性があると考えられる。そこで、様々な温度 (-173~+127℃) で測定を行ったところ、高温では結合が長くなり、+127℃において1.806(2) Åという最長のCsp³-Csp³結合長を示した。詳細な解析を行うことで、結合電子対の存在を確認することもできた。また、ラマン分光法によっても結合の伸縮振動が理論予測と一致して観測され、世界で初めてとなる1.8 Åを超える結合を実証した (図2)。

特筆すべき点はこの物質の安定性である。溶液中では分子の運動が大きくなり、結合が切断したり分解生成物が生じたりする可能性もあるが、今回合成した分子は溶液中、+127℃の高温下でも全く分解は見られず、大気中室温で100日放置しても安定だった。以上より、本分子設計指針である「分子内コア－シェル構造」の有効性が確かめられ、「世界一長い炭素－炭素単結合の創出」に成功した。

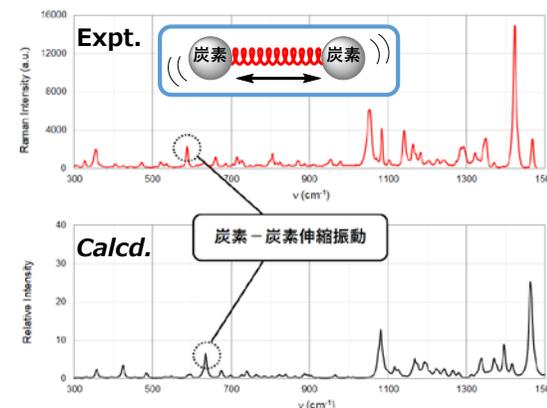
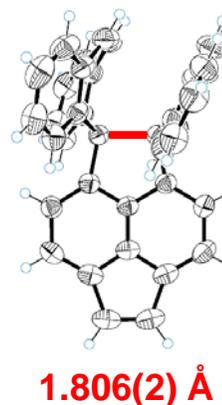


図2 合成した分子の結晶構造 (左) とラマンスペクトル (右)

今後の展望

● 期待される効果

今回の研究によって、1.8 Åを超える炭素－炭素単結合を創出し、その存在を実験的に証明することができた。ここで、最短の非結合性炭素…炭素原子間距離として報告されている、1.80(2) Åを超えた初めての例であることから、この新たな結合領域を『超結合』と呼ぶことを提唱した。本研究成果により有効性が明らかとなった「分子内コア－シェル構造」に基づく分子設計戦略は、さらなる記録への挑戦と、化学結合の本質解明に向けた鍵になると考えられる。



図3 長い結合を有する化合物の単結晶