

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	秋坂 陸生												
学位授与の要件	学位規則第4条第①②項該当														
<p>論文題目</p> <p>Bulky substituents and solvent effects on the lifetime of singlet cyclopentane-1,3-diyls with π single bond character</p> <p>(π 単結合性をもつ一重項シクロペンタン-1,3-ジラジカルの寿命に及ぼす嵩高い置換基と溶媒効果)</p>															
<p>論文審査担当者</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="padding-right: 20px;">主 査</td> <td style="padding-right: 20px;">教 授</td> <td>安倍 学</td> </tr> <tr> <td>審査委員</td> <td>教 授</td> <td>灰野 岳晴</td> </tr> <tr> <td>審査委員</td> <td>教 授</td> <td>吉田 拡人</td> </tr> <tr> <td>審査委員</td> <td>講 師</td> <td>波多野 さや佳</td> </tr> </table>				主 査	教 授	安倍 学	審査委員	教 授	灰野 岳晴	審査委員	教 授	吉田 拡人	審査委員	講 師	波多野 さや佳
主 査	教 授	安倍 学													
審査委員	教 授	灰野 岳晴													
審査委員	教 授	吉田 拡人													
審査委員	講 師	波多野 さや佳													
<p>[論文審査の要旨]</p> <p>有機分子において、π電子構造はその化学的特徴と物性に大きく関与するため、ユニークなπ電子構造の創出は新たな有機機能性分子の開発に繋がる。一般に、炭素-炭素結合にはσ型とπ型が知られている。秋坂氏は、所属研究室で研究されている新奇な電子状態としてπ結合のみで形成される「π単結合」に興味を持ち、そのユニークなπ電子構造の解明に着手した。</p> <p>π単結合性をもつ一重項ジラジカルの実験的発生は、2つのラジカル発生部位が窒素で架橋されたアゾアルカンからの光脱窒素反応により達成された。発生した一重項ジラジカルは 570 nm に$\pi \rightarrow \pi^*$遷移に対応する吸収をもつ過渡種として観測され、ラジカル間でσ結合を形成することで閉環生成物を与える。これまで報告されていた一重項ジラジカルの寿命は室温(293 K)において 292 ナノ秒であり、核磁気共鳴法などによる詳細な電子状態の調査にはさらなる長寿命化が必要である。</p> <p>不安定化学種の特異な電子状態を保持した長寿命化の手法として、速度論的な安定化がある。一重項-1,3-ジラジカルの速度論的な長寿命化はこれまでも行われ、2位に置換したアルコキシ鎖とメタ位に置換基をもつアリール基の立体障害により一重項ジラジカルは長寿命化する。しかしながら、アリール基上の立体障害として導入された置換基はメトキシ基であり、より嵩高い置換基の導入による長寿命化に興味を持たれた。このため、本研究では極めて嵩高い置換基であるメシチル(Mes)基、トリイソプロピルフェニル(Tip)基などを導入し、より長寿命なπ単結合性をもつ一重項ジラジカルの発生を試みた。また、一重項ジラジカルの失活過程では、構造変化が起こることに注目し、その構造変化抑制に対する反応媒質の効果を調査した。</p> <p>(1)一重項シクロペンタン-1,3-ジラジカルの寿命に対する嵩高い置換基の効果</p> <p>光反応による一重項ジラジカルの発生を試みるため、アリール基上のメタ位に水素基、臭素基、メトキシ基、Mes 基、Tip 基を有するアゾアルカンを合成した。室温下、合成した</p>															

アゾアルカンに対し光照射すると定量的に閉環生成物が生じ、良好な光反応による脱窒素反応と閉環過程が確認された。さらに、115 K の 2-メチルテトラヒドロフランマトリックス中でアゾアルカンに対し光照射すると、580-600 nm 付近に極大吸収波長をもつ化学種が発生した。その吸収バンドは過去に報告されている一重項ジラジカルの最大吸収波長と概ね一致したため、観測した化学種を一重項ジラジカルであると同定した。

また、室温下、アゾアルカンのベンゼン溶液にレーザー光を照射し、一重項ジラジカルの発生とその寿命の決定を時間分解分光法により行った。無置換体の一重項ジラジカルに比べ Mes 置換体では約 10 倍、Tip 置換体では 50 倍近く長寿命化することに成功した。Mes 置換体と Tip 置換体の間で吸収波長に違いがなく長寿命化したことから、一重項ジラジカルは速度論的に安定化されたと言える。各一重項ジラジカルの寿命に対する温度依存性を調査し、閉環過程に対する活性化パラメーターを算出した。その結果、Mes 基と Tip 基をアリール基のメタ位に導入することで、活性化障壁の上昇が確認され、一重項ジラジカルが速度論的に安定化された。

(2)一重項シクロペンタン-1,3-ジラジカルの寿命に対する動的溶媒効果

大きな構造変化を伴う化学反応では、構造変化が起きるために必要な溶媒和した溶媒分子の再配列過程が溶媒の粘性によって阻害される粘性(動的溶媒)効果が観測される。一重項ジラジカルの閉環過程は、ラジカル炭素が平面構造からピラミダル構造へと変化する大きな構造変化が期待でき、ラジカル部位に隣接したアリール基を嵩高くすることでその構造変化の度合いを大きくすることができる。そこで、第三章では一重項ジラジカルの寿命に対する溶媒効果を調査し、動的溶媒効果の実証と長寿命な一重項ジラジカルの発生を行った。

まず置換基を持たない一重項ジラジカルの寿命を調査すると、その寿命には溶媒の極性依存性が確認された。これは、一重項ジラジカルが双性イオン性も有するためであると解釈できる。一方、嵩高い Tip 置換基をアリール基のメタ位に導入した一重項ジラジカルの寿命は、溶媒の極性ではなく粘度に依存する様子が確認され、寿命の対数が粘度の対数に比例した。高粘性な溶媒である 2,4-ジシクロヘキシル-2-メチルペンタン(DCMP)中では一重項ジラジカルは 290 マイクロ秒まで長寿命化した。さらに、アリール基にメトキシ基や Mes 基をもつ一重項ジラジカルでも溶媒効果を調査したところ、いずれの場合も粘度効果が観測され、また、その寿命は最も置換基が嵩高い Tip 置換基を有する一重項ジラジカルで最大となった。

さらなる高粘性な環境下での一重項ジラジカルの挙動に興味を持たれたことから、一重項ジラジカルの寿命に対する圧力効果を調査した。一般に有機溶媒の粘度の対数は圧力に比例し、特に高粘性な溶媒は圧力依存性が大きい。DCMP 中で Tip 基を有する一重項ジラジカルの寿命に対して圧力効果を調査すると、4000 気圧において 2 秒となり、大気圧下に比べ 6000 倍以上長寿命化した。DCMP 中での一重項ジラジカルの寿命の対数を圧力に対してプロットすると、良好な直線関係が得られた。このことから、一重項ジラジカルの高圧下での長寿命化は、溶媒の粘性により閉環反応が抑制されたものと考えられる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) Bulky Substituent Effect on Reactivity of Localized Singlet Cyclopentane-1,3-diyls with π -Single Bonding (C- π -C) Character. Rikuo Akisaka and Manabu Abe, *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*, 4223-4228.

(2) Dynamic Solvent Effect in Radical–Radical Coupling Reactions: An Almost Bottleable Localised Singlet Diradical. Rikuo Akisaka, Yasushi Ohga and Manabu Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 27949-27954.

参考論文

(1) Is π -Single Bonding (C- π -C) Possible? A Challenge in Organic Chemistry.

Manabu Abe and Rikuo Akisaka *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1586-1592.

(2) Pinpoint-Fluorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (F-PAHs): Syntheses of Difluorinated Subfamily and Their Properties. Kohei Fuchibe, Kento Shigeno, Nan Zhao, Hiromichi Aihara, Rikuo Akisaka, Toshiyuki Morikawa, Takeshi Fujita, Kie Yamakawa, Toshihiro Shimada, Junji Ichikawa, *J. Fluor. Chem.* **2017**, *203*, 173–184.

(3) Kinetic Stabilization of Localized Singlet Diradicaloids With π Single Bonding Character. Rikuo Akisaka and Manabu Abe, In *Kinetic Control in Synthesis and Self-Assembly*; Elsevier, **2019**; pp 1–20.

(4) Impact of the Macrocyclic Structure and Dynamic Solvent Effect on the Reactivity of a Localised Singlet Diradicaloid with π -Single Bonding Character. Zhe Wang, Rikuo Akisaka, Sohshi Yabumoto, Tatsuo Nakagawa, Sayaka Hatano and Manabu Abe, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 613-625.