

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	WANG ZHE
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
<p>Reactivity of Singlet Diradicaloids Embedded in Macrocyclic Skeleton and Non-Aufbau Electronic Configuration of Triplet Diradicals</p> <p>(マクロ環状骨格を有する一重項ジラジカルの反応性及び三重項ジラジカルの非Aufbau 電子構造)</p>			
論文審査担当者			
<p>主 査 教 授 安倍 学 (学術・社会連携室)</p> <p>審査委員 教 授 灰野 岳晴</p> <p>審査委員 教 授 吉田 拓人</p>			
〔論文審査の要旨〕			
<p>不対電子を2個もつジラジカルは、結合のホモリシス反応において必ず発生する化学種である。ジラジカルには、一重項と三重項の2つのスピン状態があり、三重項ジラジカルは2つの電子が強磁性的に相互作用するため、分子磁性材料への応用が期待されている。一方、一重項ジラジカルは、結合のホモリシス過程で重要な中間体であり、その化学的性質を解明することは、結合形成や結合切断の基本過程をより深く理解することにつながる。近年、開殻性一重項種に非線形光学特性や一重項分裂現象が見いだされた。そのため、一重項ジラジカルは化学反応研究のみならず、材料科学の分野でも注目されている。Wang Zhe氏は、以下に示すように、(1) π単結合性を有する一重項ジラジカルの寿命に及ぼす新たなマクロ環効果と(2) 三重項ジラジカルにおける SOMO-HOMO エネルギー逆転現象を見出した。</p> <p>(1) π単結合性を有する一重項ジラジカルの寿命に及ぼす新たなマクロ環効果</p> <p>結合性軌道が最高被占分子軌道 (HOMO) にある一重項シクロペンタン-1,3-ジイルジラジカルは、炭素-炭素 π 単結合を形成することができる。 π 単結合化学種は HOMO-LUMO ギャップが小さく、高い酸化還元活性や非線形光学特性といったユニークな化学的性質を示すことが期待される。一般に、 π 単結合性を有する局在一重項ジラジカルは反応性が高く、対応する σ 結合性化合物を与える。また、短寿命であるため、その性質を実験的に解明することは困難である。そこで、シクロペンタン-1,3-ジイルジラジカルに「伸張効果」というアプローチを導入し、速度論的に安定な一重項ジラジカルを得ることに成功した。マクロ環骨格による伸縮効果により、2つのラジカル炭素が結合形成に対して逆方向に引っ張られることで、結合形成過程が抑制される。このため、遷移状態や σ 結合生成物は不</p>			

安定化し、一重項ジラジカルは速度論的に安定化する。このため、長寿命の一重項ジラジカルを生成するマクロ環構造を設計し、 π 単結合特性を持つ一重項ジラジカロイドの実験的研究を可能にすることができる。Wang Zhe 氏は、新たなマクロ環骨格を設計し、一重項ジラジカルの前駆体となるアゾアルカンを合成して、その光脱窒素反応によりマクロ環骨格内に発生した π 単結合性を有する一重項ジラジカルの発生を行った。ベンゼン中 293 K において、マクロ環骨格を持たないジラジカルの反応速度 $5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (209 ns) の約 1000 倍遅い $6.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (155.9 μs) という小さな炭素-炭素カップリング反応が観測された。また、その分子内ラジカル-ラジカルカップリング反応では、顕著な動的溶媒効果が観察された。さらに、 σ 結合生成物は伸縮効果により非常に不安定化し、大気圧下では直ちに分解したが、マクロ環状構造を持たない σ 結合生成物は大気圧下で安定であった。これらの研究により、伸張効果と溶媒粘性が σ 結合形成過程の遅延に重要な役割を果たすことが示され、一重項ジラジカルの性質の徹底解明と反応性中間体のより深い理解への道筋が開かれた。

(2) 三重項ジラジカルにおける SOMO-HOMO エネルギー逆転現象

Aufbau の原理により、一般的に、ラジカルの電子基底状態では、単占有分子軌道 (SOMO) が最高二重占有分子軌道 (HOMO) よりもエネルギー的に高い場所に位置している。しかし、この 10 年間、SOMO-HOMO エネルギー逆転した化学種が報告されるようになってきた。しかしながら、ディストニックアニオンラジカルやニトロキシドなど、限られたラジカルグループで報告されているにすぎない。Wang Zhe 氏は、理論計算により、遠隔位置にアントラセンユニットを有する三重項 2,2-ジフルオロシクロペンタン-1,3-ジイルジラジカルに、SOMO-HOMO エネルギー逆転現象を見いだした。このことは、アントラセン部分の高い HOMO エネルギーと、フッ素置換基効果 (スルーボンド相互作用) によりエネルギー的に SOMO-1 が低くなることが、SOMO-HOMO エネルギー逆転現象の鍵であることを示している。さらに、中性ジラジカルの一電子酸化により生成するカチオンラジカルは、SOMO-HOMO エネルギー逆転されたモノラジカルであることを見いだした。この計算化学的研究は、新たな SOMO-HOMO エネルギー逆転化学種の分子設計のためのアプローチを示した。

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資格があるものと認める。

公表論文

(1) Impact of the macrocyclic structure and dynamic solvent effect on the reactivity of a localised singlet diradicaloid with π -single bonding character.

WANG Zhe, AKISAKA Rikuo, YABUMOTO Sohshi, NAKAGAWA Tatsuo, HATANO Sayaka and ABE Manabu.

Chemical Science, 12(2) (2021) 613–625.

(2) SOMO–HOMO Conversion in Triplet Cyclopentane-1,3-diyl.

WANG Zhe, MURATA Ryo and ABE Manabu.

ACS Omega, 6(35) (2021) 22773–22779.

参考論文

(1) Extremely Long Lived Localized Singlet Diradicals in a Macrocyclic Structure: A Case Study on the Stretch Effect.

HARADA Yuta, WANG Zhe, KUMASHIRO Shunsuke, HATANO Sayaka and ABE Manabu.

Chemistry – A European Journal, 24(55) (2018) 14808–14815.

(2) 1,3-Diradicals Embedded in Curved Paraphenylene Units: Singlet versus Triplet State and In-plane Aromaticity.

MIYAZAWA Yuki, WANG Zhe, MATSUMOTO Misaki, HATANO Sayaka, ANTOL Ivana, KAYAHARA Eiichi, YAMAGO Shigeru and ABE Manabu.

Journal of the American Chemical Society, 143(19) (2021) 7426–7439.

(3) SOMO–HOMO Conversion in Triplet Carbenes.

MURATA Ryo, WANG Zhe, MIYAZAWA Yuki, ANTOL Ivana, YAMAGO Shigeru and ABE Manabu.

Organic Letters, 23(13) (2021) 4955–4959.

(4) Long-lived localised singlet diradicaloids with carbon–carbon π -single bonding (C– π –C).

WANG Zhe, YADAV Pinky and ABE Manabu.

Chemical Communications, 57(86) (2021) 11301–11309.

(5) Singly Occupied Molecular Orbital–Highest Occupied Molecular Orbital (SOMO–HOMO) Conversion.

MURATA Ryo, WANG Zhe and ABE Manabu.

Australian Journal of Chemistry, 74(12) (2021) 827–837.

(6) New Insights into Bond Homolysis Process and Discovery of Novel Bonding System (C– π –C) by Generating Long-lived Singlet Diradicals.

ABE Manabu, WANG Zhe and AKISAKA Rikuo.

AsiaChem, 2(1) (2021) 32–41.

(7) Impacts of Solvent and Alkyl Chain Length on the Lifetime of Singlet Cyclopentane-1,3-diyl Diradicaloids with π -Single Bonding.

LIU Qian, WANG Zhe, and ABE Manabu.

The Journal of Organic Chemistry, 87(3) (2022) 1858–1866.