

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	LIU QIAN
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>Dynamic Solvent Effect on the Lifetime of Singlet Diradicals with π-Single Bonding (π 単結合性をもつ一重項ジラジカルの寿命に及ぼす動的溶媒効果)</p>			
論文審査担当者			
<p>主 査 教 授 安倍 学 (学術・社会連携室) 審査委員 教 授 灰野 岳晴 審査委員 教 授 吉田 拓人</p>			
〔論文審査の要旨〕			
<p>外部刺激によって駆動する異性化反応は、光や熱エネルギーなどによって瞬時に分子の三次元的構造と物性を変化させることができるため、化学反応の重要な素反応の一つとして知られている。近年、異性化反応における媒体・溶媒の効果が活発に研究され、粘性の高い溶媒中では、反応基質と媒体との間の分子間摩擦の効果という観点から理解される動的溶媒効果が提唱されてきた。その結果、溶媒の極性のみならず粘性の両方が分子の異性化において極めて重要な役割を果たすことが示唆されてきた。例えば、1-prop-2-enylidene-naphthalen-2-one 誘導体の熱環化反応における動的溶媒効果の典型的な研究では、高粘度溶媒中では、熱閉環の速度過程が遅くなることが示された。さらに、溶媒の粘性は、分子の可動部位を特定するための実験ツールになり、2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene の光脱窒素反応の機構を明らかにされている。また、π 単結合を持つジラジカルの反応性に及ぼす溶媒の動的効果については、1,3-diphenylcyclopentane-1,3-diyl diradical の寿命と溶媒極性の間に中程度の線形相関が観察されているが、その寿命は溶媒の極性のみでは理解することができない。最近、マクロ環骨内に発生した一重項ジラジカルとスーパーメチル基などのかさ高いアリール基をもつ π 単結合性をもつ一重項ジラジカルの寿命に及ぼす動的溶媒効果を調べたところ、マクロ環構造を持たない一重項ジラジカロイドと比較して、マクロ環をもつジラジカルの異性化では、より顕著な粘性効果が観察された。特に、ラジカル中心に嵩高いアリール基をもつ一重項ジラジカルの寿命は、高圧下、高粘性溶媒中で室温で 2 秒に達することが報告されている。</p>			

Liu Qian 氏は、 π 単結合型一重項ジラジカルの σ 結合型異性体への異性化反応速度定数に及ぼす溶媒の粘性効果に及ぼすアルコキシ基の置換基効果を検討し、基質と媒体との相互作用に及ぼす基質内の置換基効果を詳細に検討した。まず、2,2-dialkoxy-1,3-diphenylcyclopentane-1,3-diyl diradical の2位のアルコキシ基 (OR) の置換基効果を調べるため、メトキシ基 (OR = OMe) とデシルオキシ基 (OR = O(CH₂)₉CH₃) の寿命値に対する溶媒極性と粘性の影響を、広い極性範囲 ($\pi^* = -1.11$ から $1.00 \text{ kcal mol}^{-1}$) と粘度範囲 (0.24 から 125.4 mPa s) を変化させたイオン液体を含む 18 種類の溶媒で徹底的に調べた。その結果、単結合ジラジカルの σ 結合異性化において、極性と粘性が重要な役割を果たすことが実験的に示された。特に、*n*-ヘキサンやジエチルエーテルなどの低 η 溶媒 (1 mPa s) では、ジラジカルの寿命パラメータで表される異性化過程が溶媒の極性に大きく依存することが明らかになった。高 η 溶媒 ($\eta > 2 \text{ mPa s}$)、特に [BMIM][PF₆] と GTA や DMSO の二元混合溶媒系では、 π^* に加え η の影響も大きく異性化速度が変化することが明らかになった。さらには、粘性の高い溶媒ではジラジカルの異性化速度が遅いことが確認された。

さらに、Liu Qian 氏は、基質の立体的な大きさを評価するため、ラジカル反応中心から遠隔位の長鎖アルキル基の置換基効果を調査した。対応するアゾアルカンから、遠隔位に調査アルキル基とラジカル近傍にデシルオキシ基を有するジラジカルを発生し、メトキシ基やデシルオキシ基のみを反応中心付近に有するジラジカルの反応性に及ぼす溶媒効果と比較検討した。その結果、低粘性溶媒中では、デシルオキシ基のみとデシルオキシ基と長鎖アルキル基をもつジラジカルの寿命はほぼ同じであったが、高粘性溶媒中では、長鎖アルキル基を持つジラジカルの寿命が、2 倍程度になることが判明した。本研究により、一重項ジラジカルの異性化反応に及ぼす動的溶媒効果が明らかとなり、 π 単重結合化合物の寿命をさらに延ばすための指針が得られた。

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

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

Qian Liu, Zhe Wang, Manabu Abe

J. Org. Chem. **2022**, *87*, 1858–1866.