

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	宮澤 友樹
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論 文 題 目			
Chemistry of Multiradicals Embedded in Cyclic Paraphenylene Units (湾曲したパラフェニレンで繋がれたマルチラジカルの化学)			
論文審査担当者			
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 拓人	
審査委員	准教授	加藤 真一郎 (滋賀県立大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>二つの不対電子をもつジラジカルは、その共鳴構造としてキノイド構造を描くことが出来る。キノイド構造は、小さな HOMO-LUMO ギャップに由来した高い酸化還元活性や可視から近赤外領域での光応答性を持つことが予想される。本論文（本研究）では、湾曲構造内のマルチラジカルに着目している。具体的には、(1) シクロパラフェニレン内のジラジカルと (2) 二つのジラジカルユニットを導入したテトララジカルの挙動について調査を行われた。</p> <p>第 1 章では、ジラジカル種の化学に関するこれまでの研究と本研究の動機について述べられている。</p> <p>第 2 章では、環状骨格内でのジラジカルの挙動を調査するため、アゾユニットを導入した環状分子の合成が行われた。通常、環状化合物の合成は、その高い湾曲エネルギーから構築が難しいことが知られている。検討の結果、有機リチウム試薬を用いた直鎖アゾ分子のケトアセタール化合物への付加反応、続く、酸加水分解、同様の付加反応を用いることにより、シクロヘキサジエン骨格を導入した環状前駆体の合成している。この前駆体の Ni 触媒による分子内環化反応、続く、還元的芳香族化によって、6 枚のベンゼン環を有するアゾ化合物の合成を全収率 1% で達成している。光脱窒素反応で発生するジラジカルの捕捉を EPR 測定によって行われた。4 K において Hg ライトを 4 時間照射し続けることで、1650 G 付近のハーフフィールドの領域に三重項種に特徴的な <math>\Delta M_s = \pm 2</math> の禁制遷移に由来するシグナルが観測された。温度可変 EPR 測定によるシグナル強度プロット <math>I</math> と測定温度 <math>T</math> による <math>IT-T</math> プロットを作成され、一重項-三重項ギャップ <math>\Delta E_{S-T} = -15.8 \pm 0.5 \text{ cal mol}^{-1}</math> と算出され、直鎖では三重項基底であったジラジカルが、環構造に組み込むことによって基底一重項になることが明らかになった。</p>			

第3章では、パラシクロフェニレン骨格内にテトララジカルを発生させ、その反応強度の調査が行われた。二つのジラジカルユニットを4枚ずつのベンゼン環で架橋したテトララジカルを設計し、これまでの環状ジラジカル分子と同様に、環構造によって誘起されるジラジカル性の寄与により、ベンゼン環4枚でのキノイド特性の発現が期待された。同様のNi触媒による分子内環化反応、続く還元的芳香族化を用いることで、二つのアゾユニットが4枚ずつのベンゼン環で架橋された環状アゾ分子の合成が全収率0.03%で達成された。環状アゾ分子の光照射によって生じる化学種の検出を行うために、低温下でのEPR測定が行われた。観測されたEPRシグナルのスピンの状態を決定するため、2D-pulse EPR測定を行ったところ、19.4 MHzの共鳴周波数を持つ三重項種が観測され、五重項種のような高スピン種は観測されないことが明らかになった。

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十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。