

## 論文審査の要旨

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                         |     |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----|-------|
| 博士の専攻分野の名称                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 博 士 ( 理 学 )             | 氏名  | 吉富 翔平 |
| 学位授与の要件                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 学位規則第4条第1・ <u>2</u> 項該当 |     |       |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                         |     |       |
| Nitrogen Atom Effect on Reactivity of the Localized Singlet 1,3-Diradicals<br>(局在化一重項 1,3-ジラジカルの反応性に及ぼす窒素原子効果)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                         |     |       |
| 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 | 水田 勉  |
| 〔論文審査の要旨〕                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                         |     |       |
| <p>                     化学反応には、閉殻分子であるイオン対が介在するヘテロリシス過程と開殻性をもつ一重項ラジカル対が介在するホモリシス過程が知られている。一重項ラジカル対は高い反応性のため、極めて短寿命な化学種であり、これまで、その化学的性質を実験的に捉えることは困難とされてきた。吉富氏が所属する研究室では、これまでに、分子内に一重項ラジカル対構造をもち、速度論的に安定化を受けた局在化一重項ジラジカルに着目し、その反応挙動に及ぼす置換基効果を調査してきた。局在化一重項ジラジカルの長寿命化することができれば、種々の分光学的な手法により、結合のホモリシス過程に存在する一重項ジラジカルの化学を明らかにすることができる。吉富氏は、一重項ジラジカルの長寿命化に及ぼす窒素効果に着目し、一重項ジラジカルの化学を明らかにし、結合ホモリシス過程の本質を明らかにすることを目的とした。                 </p> <p>                     通常、反応性の高い一重項ジラジカルは<math>\sigma</math>結合種よりエネルギー的に不安定な化学種であるため、一重項ジラジカルのラジカル再結合による<math>\sigma</math>結合種への一方向の反応のみが観測される。ところが、ラジカル隣接部位に窒素原子をもつ一重項ジラジカルの場合、一重項ジラジカルと<math>\sigma</math>結合種の熱平衡過程が存在することがわかり、その平衡過程を時間分解分光法によって直接観測できることを見出した。その一重項ジラジカルの反応性に及ぼす窒素元素効果と結合ホモリシス過程の機構を明らかにするため、アリール基に電子供与性置換基(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)、電子求引性置換基(4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)をそれぞれ導入し、異なる極性を持つ非プロトン性溶媒中でそれぞれ過渡吸収スペクトル測定を行った。得られた平衡定数と各過程の速度定数をベンジル位のイオン性を評価できる<math>\sigma_p^+</math>、並びに、ラジカル性を評価できる<math>\sigma_c</math>との相関を調査した。いずれの系においても4-H-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>と比較して平衡定数の減少を観測したが、電子求引性置換基を導入した場合、その置換基効果は<math>\sigma_c</math>から予測される値よりも小さく、一重項ジラジカルは純粋なラジカル性だけではなく、双性イオン性への重要な寄与があることを実験的に見出した。興味深いことに、アリール基に電子供与性置換基を導入した際、無極性溶媒中と比較して極性溶媒中で平衡定数の減少とともに閉環過程の速度定数の増大を観測した。これは閉環に伴う遷移状態                 </p> |                         |     |       |

(TS)のベンジル位が相対的にカチオン性を帯び、電子供与性置換基による TS の安定化に起因する。一方、アリール基に電子求引性置換基を導入した際、無極性溶媒中と比較して極性溶媒中で平衡定数の減少とともに閉環過程の減少を観測した。これは一重項ジラジカルの共鳴構造である双性イオンの寄与により極性溶媒中で一重項ジラジカルの安定化が生じ、 $\sigma$ 結合種を与える活性化障壁が増大したためである。

一重項ジラジカルを生じるアゾアルカンの光脱窒素反応では、その閉環体は単離されず、2種のアルコキシ基転位体 **MG1**, **MG2** の生成が確認された。興味深いことに、主生成物は toluene 中で **MG1**, acetonitrile 中では **MG2** であり、特にその生成比に及ぼす濃度効果はみられなかった (**MG1**/**MG2**= 7/3 in toluene, 3/7 in acetonitrile)。次に転位反応機構解明の足掛かりを掴むため、2種のアゾ化合物を用いたクロスオーバー実験を試みた。その結果、**MG1** は分子間生成物であり、**MG2** は分子内反応生成物であることが判明した。**MG1** の生成は、一重項ジラジカルと熱平衡にある三重項ジラジカルから C-O 結合がホモリシス開裂し、三重項ラジカルペアが生じ、項間交差後、アルコキシ基転位反応で生成するという機構が示された。そこでこの機構を立証すべくスピントラップ法を用いた三重項ラジカルペアの捕捉を試みた。EPR 測定および MASS 測定により、スピントラップ剤 *N*-tert-butyl- $\alpha$ -phenylnitron(PBN)とアルキルラジカル種間のスピニアダクト( $A^N = 14.71$  G,  $A^{H\beta} = 4.79$  G;  $[M]^+$ :  $m/z = 633.2719$ ,  $\delta$ : 1.798 ppm)の観測に成功し、確かに **MG1** は三重項ラジカルペアを経由して生じることが明らかとなった。さらに、一重項ジラジカルのアルコキシ基転位反応のポテンシャルエネルギー曲面に関する知見を得るため、生成物選択性 (**MG1**/**MG2**)に及ぼす温度依存性に関する調査を行った。その結果、36 °C付近を境に **MG1** と **MG2** の生成比率が逆転する挙動を観測した(**MG1**/**MG2** = 62/38 at 308 K, 9/91 at 311 K)。これは明らかに活性化エントロピー( $\Delta S^\ddagger$ )が反応機構の重要な役割を担っていることを示している。注意深く測定条件を設定した結果、各アルコキシ基転位体を与える活性化パラメーターを個々見積もることに成功した。**MG1**, **MG2** を与える反応経路の律速段階は、それぞれ、Singlet  $\rightarrow$  Triplet への項間交差過程( $\log(A/s^{-1}) = 5.5$ ), C-O 結合開裂過程( $\log(A/s^{-1}) = 12.9$ )であることが明らかとなった。

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る。

公表論文

1. Direct Detection of a Chemical Equilibrium between a Localized Singlet Diradical and Its  $\sigma$ -Bonded Species by Time-Resolved UV/Vis and IR Spectroscopy  
Yoshidomi, S.; Mishima, M.; Seyama, S.; Abe, M.; Fujiwara, Y.; Ishibashi, T.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2984–2988.
2. 1,2-Diazacyclopentane-3,5-diyl Diradicals: Electronic Structure and Reactivity  
Yoshidomi, S.; Abe, M.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3920-3933.