

ジヒドロアクリジンを基本骨格とする  
分子機能材料の合成と物性評価

2015 年度

鈴木 良太

# 主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	鈴木 良太
主論文題目： ジヒドロアクリジンを基本骨格とする分子機能材料の合成と物性評価				
(内容の要旨) 近年、有機物性の研究はめざましく発展し、様々な分子機能材料が開発されている。特に、共役分子では、 $\pi$ 電子系の存在により光、電場、磁場などの外部環境に応答する多様な機能性を発現する。ジヒドロアクリジン骨格は、ジフェニルアミンが $\sigma$ 位でメチレン架橋された構造を有し、剛直な $\pi$ -共平面を有するとともに、窒素原子上の非共有電子対による電子供与能が高いため、化学修飾により多様な機能物性を発現する可能性がある。さらに、NH 部位を有するために、酸化により有機ラジカルに変換可能であるため、分子磁性体の構成要素としても活用することができる。 本研究では、ジヒドロアクリジン骨格を化学修飾し、分光学的性質に及ぼす効果を明らかにした上で、分子機能材料としての可能性を明らかにすることを目的としている。具体的には、9,10-ジヒドロアクリジン骨格に対する第 14 族元素の置換、フェニル環を導入した $\pi$ 共役系拡張、スピロ原子を挟んだ二量化を行い、これら一連の化学修飾が、分光学的性質ならびに電気化学的性質に及ぼす効果を電子構造解析と関連づけて議論した。さらに、酸化により生成するニトロキシドラジカル誘導体の電子状態、磁気特性を検討した。 第一章では、共役分子の電子状態と分光学的性質についての基礎的事項をまとめた。 第二章では、ジヒドロアクリジン骨格の架橋原子を Si および Ge にしたときの置換効果について議論した。2,7-位にメトキシ基を導入した 9,9-ジフェニル-9,10-ジヒドロアクリジン誘導体および対応するニトロキシドラジカルの物理化学的性質について記述した。分子構造および電子構造に及ぼす影響について、各種物理化学的手法を用いて評価した。Si および Ge で置換した誘導体では原子半径の大きさを反映し、分子構造に変化が見られた。紫外吸収スペクトルと酸化電位にシフトが見られた。これは Si および Ge と隣接芳香族炭素との $\sigma^*-\pi^*$ 相互作用に起因すると考察した。また Si 置換体では蛍光量子収率の増大することを見出した。 第三章では、ジヒドロアクリジン骨格に対する化学修飾が、分光学的性質に及ぼす効果を議論した。ジヒドロアクリジンの 2,7-位にフェニル基を導入した誘導体では、蛍光量子収率の増大が、さらにフェニル環 $p$ 位にメトキシカルボニル基を導入した誘導体では、顕著な蛍光ソルバトクロミズムが観測された。これらは、 $\pi$ 共役系の拡張ならびに push-pull 型分子の形成による分子内電荷移動相互作用による効果であることを明らかにした。 第四章では、スピロ原子を介して 2 つのジヒドロアクリジン骨格を連結したスピロ共役型ジラジカル分子の物理化学的性質について検討した。スピロ原子を Si および Ge とした誘導体を合成し、分子構造および結晶構造を明らかにし、分光学的手法に電子状態について評価した。さらに、磁気測定および計算化学的手法でこれら誘導体の電子構造ならびに磁氣的相互作用を解析した。分光学的測定および計算化学的手法では三重項状態を持つことが示唆されたが、固体状態では、分子間におけるスピン中心間の接近により、反強磁性的な相互作用が支配的であることを明らかにした。 以上、本研究では、ジヒドロアクリジンを基本骨格とした一連の共役分子を合成し、その構造とその物理化学的性質を詳細に検討し、有機蛍光材料および分子磁性材料として有用であることを見出した。				

# SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Fundamental Science and Technology	Student Identification Number	SURNAME, First name SUZUKI, Ryota
<b>Title</b>  The synthesis and characterization of dihydroacridine based functional materials		
<b>Abstract</b>  <p>In Chapter 1, the fundamental items were summarized about the electronic state and the spectroscopic properties on <math>\pi</math>-conjugated molecules.</p> <p>In Chapter 2, the substitutional effect of introducing Si and Ge into the bridging atom of dihydroacridine was discussed. The physicochemical properties of 2,7-dimethoxy-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine analogues and corresponding nitroxide radical derivatives. The influence on the molecular and electronic structure was evaluated by the various physicochemical methods. The change of molecular structure was observed on Si and Ge substituted dihydroacridine in proportion as the atomic radius. In UV-vis spectra for the bridged diphenylamine derivatives, red-shifts were observed in Si and Ge bridged molecules compared C bridged molecules and the shift in oxidation potentials were also observed. It is implicated that the <math>\sigma^*-\pi^*</math> interaction between the Si and Ge atom and the adjacent aromatic carbon. It was also elucidated that the Si atom enhanced the quantum yield.</p> <p>In Chapter 3, the effect of the chemical modification on the spectroscopic properties was discussed. The increase of the quantum yield was observed in 2,7-diphenyl substituted dihydroacridine and methoxy carbonyl substituted derivatives at <i>p</i>-position of phenyl rings exhibit the noticeable fluorescence solvatochromic properties. These properties were attributable to the CT processes caused by the extension of <math>\pi</math> conjugated system and the construction of push-pull system.</p> <p>In Chapter 4, the physicochemical properties of spiro conjugated diradicals which connected with two dihydroacridine moieties via spiro atom. The Si and Ge containing spiro conjugated diradicals were synthesized. Their molecular and crystal structures were elucidated and their electronic states were evaluated by the spectroscopic method. Their electronic structures and magnetic interaction were analyzed by the computational method and magnetic measurements.</p>		

The triplet state at the ground state was implied by the spectroscopic measurements and computational method. On the other hand, antiferromagnetic interaction was dominant at the solid state due the short contact with two spin centers.

In conclusion, the dihydroacridine based  $\pi$  conjugated molecules were synthesized and their structures and physicochemical properties were particularly investigated. Their availability was revealed as the organic fluorescence materials and molecular magnetic materials.