

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

学位論文 博士（理学）

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

慶應義塾大学大学院理工学研究科

鈴木 良太

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

目次

第1章	序論	
1.1	研究の目的と意義	1
1.2	ジヒドロアクリジン誘導体と分子機能	3
1.3	π 共役分子の分光学的性質	
1.3.1	光の吸収と放出	4
1.3.2	スピン軌道相互作用	10
1.3.3	Si、Ge の導入効果	12
1.3.4	ソルバトクロミズムと蛍光ソルバトクロミズム	15
1.4	有機ラジカルの物理化学的性質	
1.4.1	有機ラジカルの安定性	18
1.4.2	スピン整列に関する理論	20
1.4.3	磁化率の温度依存性とモデル式	23
1.4.4	磁氣的相互作用の計算化学的評価	24
1.4.5	有機ラジカルの ESR スペクトル	25
	引用文献	28
第2章	ジヒドロアクリジンの物理化学的性質に及ぼす架橋原子置換効果	
2.1	緒言	31
2.2	合成	34
2.3	X 線結晶構造解析	36
2.4	分光学的測定	
2.4.1	紫外可視吸収スペクトル測定	42
2.4.2	ESR スペクトル測定	48
2.4.3	蛍光スペクトル測定	51
2.5	電気化学的測定	53
2.6	ラジカルの安定性の評価	55
	引用文献	58

第3章	ジヒドロアクリジンの π 共役系拡張による分光学的性質におよぼす効果	
3.1	緒言	60
3.2	合成	62
3.3	X線結晶構造解析	64
3.4	分光学的測定	
3.4.1	紫外可視吸収スペクトル測定	68
3.4.2	蛍光スペクトル測定	70
3.5	電気化学的性質	74
3.6	蛍光溶バトクロミズム特性の評価	75
3.7	電子構造解析	80
	引用文献	81
第4章	スピロ骨格を有するジヒドロアクリジンの合成とその物理化学的特性	
4.1	緒言	83
4.2	合成	85
4.3	X線結晶構造解析	87
4.4	分光学的測定	
4.4.1	紫外可視吸収スペクトル測定	91
4.4.2	ESR スペクトル測定	94
4.5	電気化学的性質	99
4.6	磁氣的性質	101
4.7	計算化学手法による磁氣的相互作用の評価	103
	引用文献	109
第5章	総括、展望	111
第6章	実験項	115
研究業績		133
謝辞		134

第1章 序論

1.1 研究の目的と意義

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、 π 共役分子では、 π 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。9,10-ジヒドロアクリジン骨格は、ジフェニルアミンを *o* 位でメチレン架橋した構造を有し、剛直な π 共役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ことが期待される。さらに、NH 部位を有し、酸化により有機ラジカルに変換可能であるため、分子磁性体のスピン中心の前駆体とみなすことができる。

本研究では、9,10-ジヒドロアクリジン骨格の化学修飾が、分光学的性質に及ぼす効果を明らかにした上で、9,10-ジヒドロアクリジン誘導体の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 14 族元素の置換、フェニル環を導入した π 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1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2章では、9,10-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。架橋原子を Si および Ge に置換することが、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。紫外可視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 と隣接芳香環炭素との $\sigma^*-\pi^*$ 相互作用に起因すると考察した。また、9,10-ジヒドロアクリジンの発光スペクトルを測定し、蛍光性を有することを確認した。さらに、Si 置換体では蛍光量子収率が増大することを見出した。

第3章では、9,10-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。9,10-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を観測した。蛍光ソルバトクロミズムの発現は、ドナーアクセプター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4章では、スピロ原子を介して 2 つの 9,10-ジヒドロアクリジン骨格を連結したスピロ共役型ビ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、分光学的手法により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。

第 5 章では、本論文の総括と今後の展望について、第 6 章では、実験内容の詳細について記述した。

以上、本研究では、ジヒドロアクリジンの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。

1.2 ジヒドロアクリジン誘導体と分子機能

9,10-ジヒドロアクリジンの骨格は、ジフェニルアミンをメチレン架橋した骨格と見なすことができ、平面性が高い剛直な構造である。そのユニークな分子構造より、これまで機能性分子材料として活用されてきた。古くは色素として知られており、9-アクリドン誘導体等は分散染料として商業化され、工業的スケールで活用されている¹。また、抗バクテリアや抗マラリア剤¹、その高い平面性を活用した DNA の塩基対間に相互作用する DNA へのバインダー^{1,2}、安定性を利用したポリマーの光安定剤³としての応用が報告されている。ジヒドロアクリジンに関する長い研究の歴史の中で、機能性材料としての研究は、いまなお活発に進められており、火薬の検知試薬⁴、光スイッチ材料⁵、化学発光材料⁶、電子移動材料⁷などへの活用が期待されている。

また、9,10-ジヒドロアクリジンに適切な酸化剤を作用させると、対応するニトロキシドラジカルが得られ、隣接芳香環上にスピン密度が広がる非局在型の安定有機ラジカルとなる。その高い平面性より、隣接芳香環上に高いスピン密度を有する分子となると期待され、分子磁性体⁷やスピンラベリング剤として研究がなされてきた⁸⁻¹²。

ジヒドロアクリジンの架橋部位に高周期 14 族元素であるケイ素、ゲルマニウムを導入した分子はそれぞれ 5,10-ジヒドロフェナザシリン、5,10-ジヒドロフェナザゲルミンと呼ばれており(図 1-1)、ジヒドロアクリジン類縁体として研究がなされている。

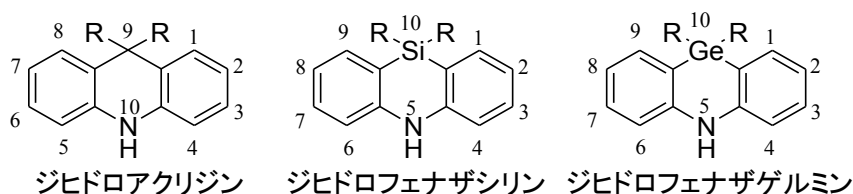


図 1-1 ジヒドロアクリジン誘導体の構造

1.3 π 共役分子の分光学的性質

1.3.1 光の吸収と放出

通常の有機化合物では、基底状態 S_0 においてそれぞれの分子軌道に 2 つの電子が配置されており、基底一重項状態となっている。これに対し、励起状態では 1 つの電子が高いエネルギー準位へと昇位し、1 つの電子が配置された分子軌道が 2 つ存在することとなる。電子スピンの向きによって一重項状態と三重項状態が存在する。原子間の結合距離が振動することによる振動エネルギーを有しており、 S_0 状態、 S_1 状態、・・・といった各状態に対し、いくつか存在するエネルギーレベルは分子の振動レベルを表す。

基底状態からの光吸収の素過程を示したエネルギーダイアグラムは Jablonski 図と呼ばれている(図 1-2)¹³。まず、基底状態から光を吸収し、上位のエネルギー状態の高振動数レベルに励起される(1.光吸収)。励起される準位は吸収する光の波長(エネルギーの大きさ)に依存し、短波長の光(高エネルギー)では高いエネルギー準位へと励起される。高振動レベルに励起された後、分子内の他の振動レベルや周辺の溶媒分子に余剰エネルギーを渡し、励起状態のゼロ点振動レベルのエネルギー準位まで落ちる(2.振動緩和)。振動緩和の速度は速く、次の素過程へはゼロ点振動レベルから起こる。これは Kasha 則と呼ばれている。励起状態のゼロ点振動レベルから最低励起一重項もしくは基底状態の高振動レベルへと光の放出を伴わずに乗り移り、さらに各状態のゼロ点振動レベルまで緩和する(3.無放射遷移)。同じスピン多重度間での無放射遷移は内部変換と呼ばれている。一方、 S_1 状態から光の放出を伴い、基底状態に落ちる過程は放射遷移と呼ばれている。この時、放出される光は蛍光と呼ばれている(4.蛍光)。光吸収では、基底状態から励起状態の高振動レベルに昇位するのにに対し、蛍光発光では、励起状態のゼロ点振動レベルから基底状態の高振動レベルに降位する。そのため、蛍光は吸収波長より長波長側に観測される。また、 S_1 状態から光の放出を伴わずに T_1 状態に遷移する過程は項間交差と呼ばれている(5.項間交差)。励起三重項状態は励起一重項より安定であり、低いエネルギー準位にある。 T_1 状態から S_0 状態への失活は無放射遷移と発光を伴う遷移があり、この時放出される光が燐光と呼ばれている(6.燐光)。三重項状態のエネルギー準位からわかるように燐光は蛍光よりもさらに長波長側に観測される。

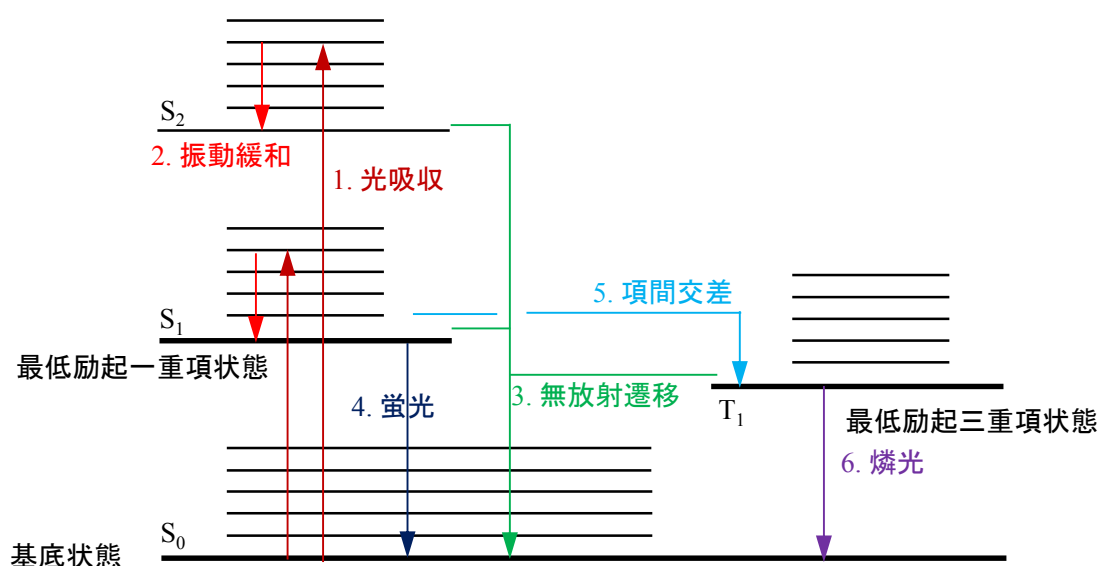


図 1-2 Jablonski 図

分子内の電子と光の相互作用について考える^{14,15,16}。分子内の電子は、原子の骨格に固定された双極子とみなすことができる。一方、光は電磁波の一つであり、振動する電場・磁場による波としての性質があり、空間を満たす双極子となる。この時、分子の大きさは光の波長よりも十分に小さく、均一な強度の電場に置かれている状態となる。そのため、光と分子内の相互作用は、この二つの振動する電気双極子相互作用として捉えることができる。分子内の電子が、空間内を振動する双極子と共鳴する振動数を持ち、双極子-双極子相互作用をすることで、電磁場から光子としてエネルギーの授受を行うことができる。分子の遷移エネルギーは、遷移前後のエネルギーギャップ ΔE に対応し、 $\nu = \Delta E/h$ の振動数の光子が吸収、放出される。続いて、分子軌道の点から水素分子と光の相互作用について考えると光吸収は図 1-3 のようになる。光子が球対称である 1s 軌道どうしの σ 結合と相互作用し、原子から離れた場所まで揺さぶられ、p 軌道(π 軌道)に遷移する。この時、光子は 1 単位のスピン角運動量を持っており、電子の 1s 軌道では軌道角運動量を持たない。また励起後の 2p 軌道では軌道角運動量を 1 単位持っている。すなわち、光の励起過程では、エネルギー保存則と角運動量保存則を満たす必要がある。

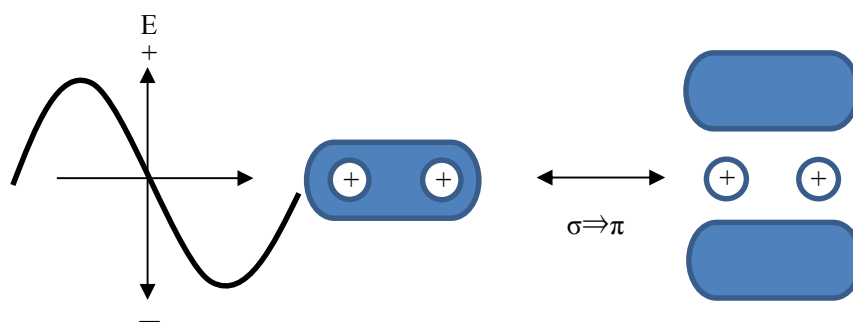


図 1-3 分子による光吸収の概念図

光が 1 波長分の距離を進むのに要する時間は、 $0.3 \sim 4 \times 10^{-15}$ 秒程度であり、この間に分子が光を吸収する。これに対し、原子間の振動は C-H や O-H といった大きな原子と小さな原子の間の強い結合で最も速く、 10^{-14} 秒程度、C-C 結合やさらに弱い結合では 10^{-13} 秒に 1 回以下の頻度で振動する。また、分子の回転、並進は分子サイズや周辺環境に依存し、 $10^{-3} \sim 10^{-12}$ 秒程度となる。すなわち、光の吸収、放出速度に比べると分子の動きは非常に遅く、電子遷移の際の各座標の変化は無視できる。これは、Franck-Condon 原理と呼ばれている¹⁷。

蛍光や燐光の寿命は、光の放射速度自体を示すのではなく、励起状態から光を放出し、基底状態になるまでの全ての時間を表す。蛍光寿命と燐光寿命は、それぞれ $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 秒、 10^{-6} 秒以下となる。これに対し、内部変換、項間交差に要する時間は、それぞれ $10^{-5} \sim 10^{-12}$ 秒、 $10^{-6} \sim 10^{-11}$ 秒程度となる。放射失活と無放射失活は競争的に起こるため、蛍光、燐光が観測されるか否かは放射失活と無放射失活の速度差に依存することになる。

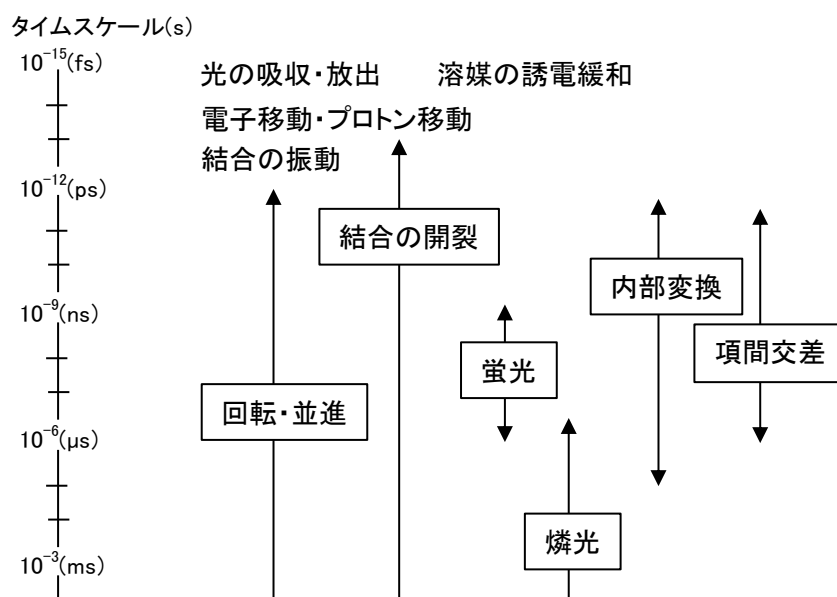


図 1-4 光化学の時間スケール

光吸収の電子遷移には選択性がある。電子遷移がエネルギーギャップの条件を満たせば光を吸収するわけではない。光を吸収する前の初期状態の波動関数を Ψ_1 、遷移後の波動関数を Ψ_2 、時間と共に変化する光の振動電磁場エネルギー、相互作用ハミルトニアンを $H'(t)$ とする。この時、 Ψ_1 から Ψ_2 への遷移確率 χ は次式で表すことができる^{17,18}。

$$\chi = \left(\frac{4\pi^2}{h^2}\right) \cdot \left[\int \Psi_1 H'(t) \Psi_2 d\tau\right]^2 \quad \text{eq.1_1}$$

$$m = \int \Psi_1 H'(t) \Psi_2 d\tau \quad \text{eq.1_2}$$

ここで m は遷移モーメントと呼ばれている。遷移モーメントが 0 のときには量子化学的に遷移は起こらず、禁制遷移となる。一方、積分値が 0 でない場合は許容遷移となり、光の吸収が起こりうる。系全体の波動関数 Ψ は電子運動の波動関数(Φ_e)、核運動の波動関数(χ_n)、電子スピン関数 (S)、核スピン関数(I)にて表すことができる。

$$\Psi = \Phi_e \cdot \chi_n \cdot S \cdot I \quad \text{eq.1_3}$$

よって、遷移確率については以下の式に書き換えることができる。

$$X = \left(\frac{4\pi^2}{h^2}\right) \cdot \left[\int (\Phi_e \cdot \chi_n \cdot S \cdot I)_1 H'(t) (\Phi_e \cdot \chi_n \cdot S \cdot I)_2 d\tau\right]^2 \quad \text{eq.1_4}$$

それぞれのハミルトニアンは $H'(\Phi_e)$ 、 $H'(\chi_n)$ 、 $H'(S)$ 、 $H'(I)$ と書くことができる。各ハミルトニアンを代入すると、電子励起への遷移を表す次式が得られる。

$$\begin{aligned} & \int (\Phi_e \cdot \chi_n \cdot S \cdot I)_1 H'(\Phi_e) (\Phi_e \cdot \chi_n \cdot S \cdot I)_2 d\tau \\ &= \int (\Phi_e)_1 H'(\Phi_e) (\Phi_e)_2 d\tau_e \cdot \int (\chi_n)_1 (\chi_n)_2 d\tau_n \cdot \int (S)_1 (S)_2 d\tau_n \cdot \int (I)_1 (I)_2 \end{aligned} \quad \text{eq.1_5}$$

ここで、eq.1_5 の第 4 項である核スピンに関わる項は電子遷移で変化しないので 1 となる。よって、電子遷移は eq.1_5 の第 1 項の電子軌道部分、第 2 項の核振動部分、第 3 項の電子スピン部分の 3 つの項によっている。

(1) 電子軌道部分の積分

電場振動のハミルトニアン $H'(\Phi_e)$ は双極子モーメント $e\mathbf{r}$ と表すことができ、 $\mathbf{r}$ は $\mathbf{x}$ 、 $\mathbf{y}$ 、 $\mathbf{z}$ のベクトル和に分解でき、電子軌道部分の積分は 3 項の和となる。

$$H'(\Phi_e) = e\mathbf{r} = e\mathbf{x} + e\mathbf{y} + e\mathbf{z} \quad \text{eq.1_6}$$

$$\int(\Phi_e)_1(e\mathbf{x})(\Phi_e)_2d\tau_e + \int(\Phi_e)_1(e\mathbf{y})(\Phi_e)_2d\tau_e + \int(\Phi_e)_1(e\mathbf{z})(\Phi_e)_2d\tau_e \quad \text{eq.1_7}$$

ここで、 $\mathbf{x}$ 、 $\mathbf{y}$ 、 $\mathbf{z}$ のベクトルは奇関数なので、遷移前後の分子軌道の対称性が異なり、奇関数となれば、全体が偶関数となる。この時、積分値は大きな値をとり許容遷移となる。また、遷移前後の分子軌道の重なりが大きい程、積分値は大きくなる。例えば、 π - π^* 遷移は π 軌道と π^* 軌道が空間的に直交しているため、積分値が 0 となり禁制遷移となる。一方、 σ - σ^* 遷移では軌道の重なりが大きく、遷移確率の高い許容遷移となる。

(2) 電子スピン部分の積分

一重項から一重項への遷移は電子スピン部分の積分が 1 となり、許容遷移となる。一方、一重項から三重項への遷移は、スピン波動関数が 0 となり、禁制遷移となる。

(3) 核振動部分の積分

核振動部分の積分項は Franck-Condon 因子と呼ばれており、遷移前後における核振動波動関数の重なりを示す。すなわち、遷移前後の 2 つの状態での核の運動状態がどの程度類似しているかを示している。分子は Boltzmann 分布によりほとんど基底状態に分布しており、光の吸収は基底状態から励起状態の核振動状態へ垂直遷移する。このとき、Franck-Condon 因子の大きな遷移の吸収が大きくなる。分子が平衡構造付近にて微少振動しているとき、分子振動を調和振動と考えることができる。基底状態と励起状態での振動数が変化しないと仮定すると、振動量子数 0 から m への発光過程の Franck-Condon 因子は次式で与えられる。

$$|\langle x_m | x_0 \rangle|^2 = \exp(-S) \frac{S^m}{m!} \quad \text{eq.1_8}$$

$$S = \frac{\Delta Q^2}{2} \quad \text{eq.1_9}$$

ここで ΔQ は基底状態と励起状態の平衡位置のずれを表す因子となる。また、 S は Huang-Rhys パラメーター(S 因子)と呼ばれている。 S が 0 の場合には振動構造は現れない。一方、核変位が大きくなり S 因子が大きくなると数多くの振動構造が現れるようになる。

内部変換にて励起状態から基底状態に遷移する場合、電子部分の波動関数の mixing と核振動部分の Franck-Condon 因子が重要となる^{19,20}。二つの状態のポテンシャルエネルギー面が交差し、相互作用がない場合は、励起状態のポテンシャルエネルギー面から基底状態のポテンシャルエネルギー面へと乗り移ることができない。一方、ポテンシャル面での相互作用がある場合は、交差点で等エネルギー的に別のポテンシャルエネルギー面に移ることになる。この時、遷移速度は次式で与えられる¹⁷。

$$\text{遷移速度} = \left(\frac{2\pi}{h}\right) \rho \left[\int \Psi_1 H' \Psi_2 d\tau\right]^2 \quad \text{eq.1_10}$$

ただし、ここでは ρ は始状態と相互作用できる励起直後の状態密度となる。この式には Franck-Condon 因子も含まれており、内部変換の速度に大きな影響を与える。励起状態の基準振動準位から基底状態に遷移した場合、Franck-Condon 因子の大きさは交差点における核振動関数の値に依存するため、振動量子数が小さいと内部変換は速くなる。このことから、内部変換速度が基底状態と励起状態のエネルギーギャップ ΔE に依存するというエネルギーギャップ則が導かれる。実験データとしては、 ΔE が約 2.2 eV より大きいと、内部変換は蛍光や項間交差に比べて無視できる程度に小さくなる²¹。

1.3.2 スピン軌道相互作用

一重項から三重項への遷移は禁制遷移となるが、実際には励起一重項から項間交差し、励起三重項に遷移することがある。これは一重項状態と三重項状態の波動関数を単純化して考えたことに起因する。電子が軌道運動すると磁気モーメントが生じ、電子スピンと磁氣的に相互作用する。これはスピン軌道相互作用と呼ばれている。分子内に重原子を持つことで、スピン軌道相互作用が大きくなる(重原子効果)。原子核電荷が大きい程、軌道半径が小さくなるため、電子が軌道を動く際の円電流が大きくなり、軌道相互作用が大きくなる。そのため、重原子のまわりの電子が軌道運動する場合に、スピン軌道相互作用が顕著になる²²。スピン軌道相互作用なども含めた正しい波動方程式を解く必要があるが、摂動法を用いて正しいハミルトニアン近似を行うと、修正後の波動関数は以下の式で与えられる¹⁷。

$$\Psi'_1 = \Psi_1 + \sum \lambda_2 \Psi_2 \quad \text{eq.1_11}$$

$$\lambda_2 = \frac{[\int \Psi_1 H' \Psi_2 d\tau]}{|E_1 - E_2|} \quad \text{eq.1_12}$$

係数 λ は励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差にあたるので、それぞれのエネルギー準位が近いと係数が大きくなり、交じり合い(mixing)が起こる。項間交差には互いに僅かに含まれる同じ多重度どうしの波動関数より遷移確率が0とならず、エネルギー準位が近い場合には項間交差が起こりやすくなる。一重項と三重項の mixing について n- π^* 遷移どうし、 π - π^* 遷移どうしは mixing が小さく項間交差は起こりにくいのに対し、n- π^* 遷移と π - π^* 遷移の間の mixing は大きいという規則がある(El-Sayed 則)²³。

ここで、n- π^* 遷移と π - π^* 遷移の溶媒効果について考察する。カルボニル基を有する化合物について溶媒極性が与える影響は n π^* 励起状態と $\pi\pi^*$ 励起状態では逆となる。一般に π^* 軌道は、分子全体に広がって分布し、基底状態に比べて大きく分極しているため、極性溶媒中にて π - π^* 励起状態は大きな安定化が得られる。一方、基底状態では分極は小さく、極性溶媒による安定化の効果は小さい。n- π^* 遷移において、基底状態ではカルボニル基の電子は酸素側に大きく分極しているので、極性溶媒中で安定化させられる。特にプロトン性溶媒では水素結合の効果により安定化が大きい。一方、n- π^* 励起状態では π^* 軌道は炭素側に分極しており、極性溶媒による安定化の度合いは基底状態に比べて小さい。そのため、 π - π^* 遷移では極性溶媒中ではエネルギー差が小さく、n- π^* 遷移は極性溶媒中でエネルギー差が大きくなる¹⁷。

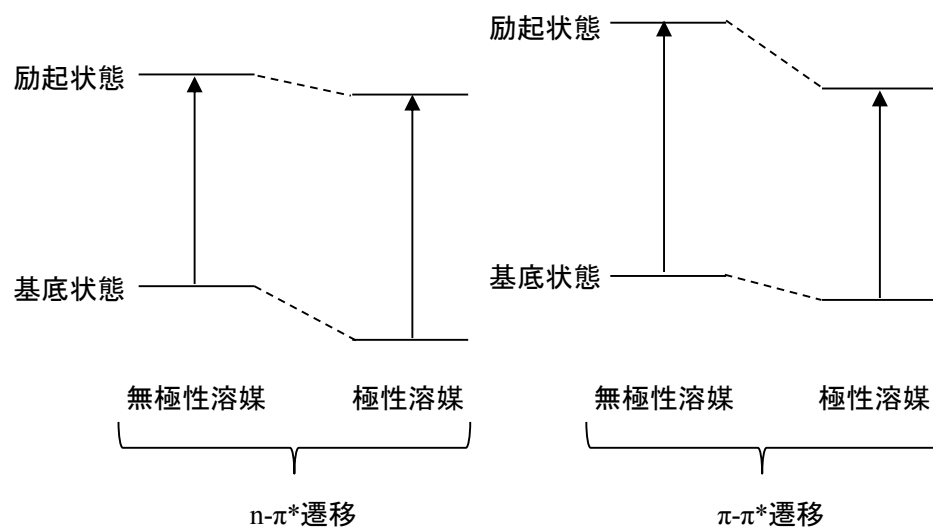


図 1-5 n- π^* 遷移と π - π^* 遷移の溶媒効果

1.3.3 Si、Ge の導入効果

ケイ素、ゲルマニウムは、周期表において炭素と同じ 14 族に属し、高周期側に位置するより重たい元素である。同族元素は、同じ価電子数を取りやすく、類似の構造を取りうるが、有機炭素化合物とは、電気陰性度、結合強度、反応性といった点で異なる性質を示す²⁴。炭素、ケイ素、ゲルマニウムでは、 $(ns)^2(np)^2$ となる同じ価電子配置を取るが、主量子数が異なるため、表 1 に示すように価電子軌道のエネルギー準位や軌道半径がケイ素、ゲルマニウムでは大きくなる²⁵。これは、内殻に有する電子数が異なり、価電子と内殻電子との反発が異なることに起因する。なお、ゲルマニウム、スズ、鉛の価電子軌道半径について詳細に議論するには内殻電子との相互作用の他、d-ブロック収縮やランタノイド収縮等を考慮する必要がある^{26,27}。

表 1-1 14 族元素の価電子軌道エネルギーと軌道半径

		C	Si	Ge	Sn	Pb
軌道エネルギー(eV)	np	-11.7	-7.5	-7.3	-6.7	-6.5
	ns	-19.4	-14.8	-15.5	-13.9	-15.4
軌道半径(Å)	np	0.64	1.15	1.19	1.38	1.43
	ns	0.64	0.95	0.95	1.09	1.07

ここで、炭素とケイ素、ゲルマニウムが形成する化学結合について考える。結合距離は価電子軌道の重なりによる結合性軌道の安定化と核間の電荷反発等によって決定される。ケイ素、ゲルマニウムは内殻電子数が多いため、結合距離が炭素-炭素結合に比べて大きくなる。具体的には、炭素-炭素間、炭素-ケイ素間および炭素-ゲルマニウム間の結合距離はそれぞれ約 1.5、1.95、および 2.00 Åとなる²⁸。従って、ケイ素、ゲルマニウムでは p 軌道の重なりが小さくなり結合性エネルギー準位は高く、反結合性軌道のエネルギー準位は低くなる。

14 族の原子の中で、Si 有機化合物についてはとりわけ機能性材料として応用されており、Si の効果について体系的にまとめられている。シリル基の α 位と β 位の原子は Si と周辺原子と軌道間相互作用し、被占軌道や空軌道のエネルギー準位に影響を受ける(α 効果、 β 効果)²⁹⁻³¹。これは、ケイ素と隣接炭素との σ 軌道のエネルギーが高く、 σ^* 軌道のエネルギーが低いことに起因する。図 1-6 にそれぞれの軌道相互作用の概念図を示す。 α 効果には二つあり、 α 位の被占軌道と空軌道が Si を含む σ^* 軌道と相互作用したものである。それぞれ、被占軌道と空軌道のエネルギー準位の安定化をもたらす。一方、 β 効果は Si を含む σ 軌道が β 位の空軌道、被占軌道と相互作用することに起因する。空軌道と相互作用する場合は空軌道の安定化をもたらす、被占軌道と相互作用する場合には、四電子相互作用により、被占軌道のエネルギー準位が上昇する。ジヒドロフェナザシリン、ジヒドロフェナザゲルミンに関しては主に α 効果が重要となる。

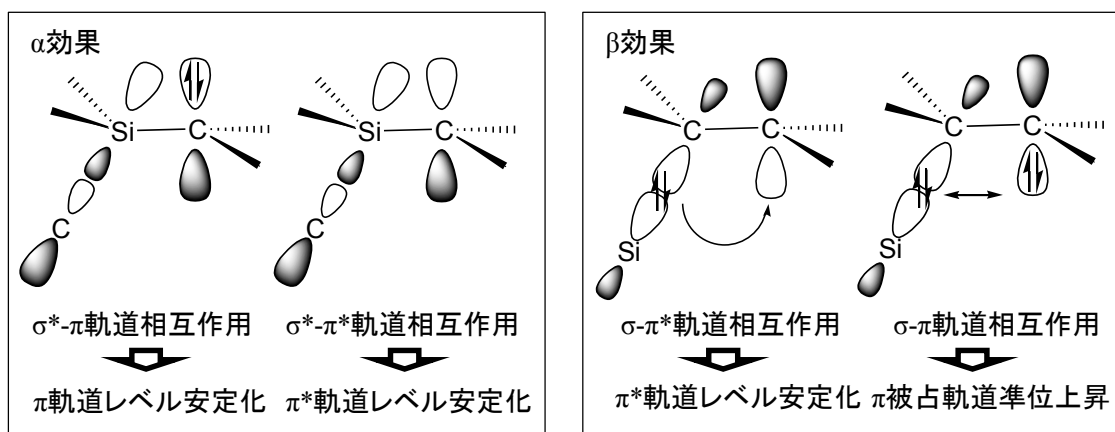


図 1-6 ケイ素と周辺原子との軌道相互作用

ここで、 α 効果を示す分子の具体例の一つ挙げる。cyclopentadiene の 1 つの炭素原子を Si 原子に置換したものは silole と呼ばれている。HF/6-31G*により計算したそれぞれの HOMO と LUMO のエネルギー準位を示す(図 1-7)。silole における HOMO のエネルギー準位は、cyclopentadiene の HOMO 準位と比較して約 0.4 eV 低いのにに対し、LUMO のエネルギー準位は約 1.3 eV 低い³²⁻³⁴。この LUMO の大きな安定化はブタジエン部位の π^* 軌道とシリレン部位の σ^* 軌道の相互作用の影響によるものである。LUMO の分子軌道からもわかるように silole の LUMO は Si 原子上に大きく広がっており、 σ^* - π^* 軌道相互作用がみてとれる。このようにケイ素の効果により、分子の電子構造に影響を与えるため、この効果を利用した機能性物質の開発に活用されている^{35,36}。

また、Ge 原子置換体である germole における HF/6-31G*の計算結果を図 1-7 に併記する。 σ^* - π^* 軌道相互作用が germole においても見られている。ゲルマニウムや他の高周期 14 族元素における軌道間相互作用についてもいくつかの報告例があり、相互作用の強さや反応性に関する評価がなされている^{32,37,38}。今後はケイ素より高周期 14 族元素の機能性材料としての応用もさらに進んでいくのではないかと考えられる。

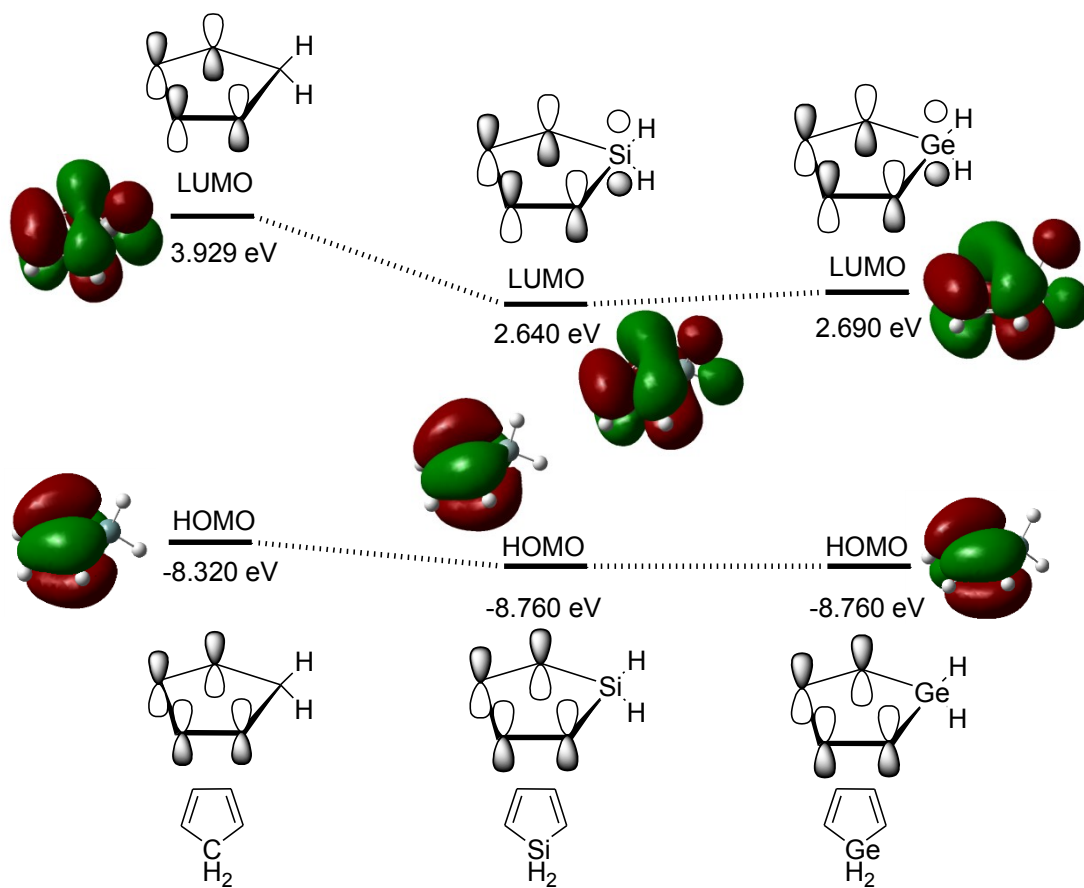


図 1-7 cyclopentadiene、silole および germole の構造と HOMO、LUMO エネルギー準位

1.3.4 ソルバトクロミズムと蛍光ソルバトクロミズム

紫外可視吸収スペクトルの波長に対する溶媒効果はソルバトクロミズムと呼ばれている。溶媒の極性が高くなると、吸収波長が長波長シフトすることは正のソルバトクロミズム、短波長シフトすることは負のソルバトクロミズムと呼ばれている。一般に、基底状態と励起状態で電気双極子モーメントの大きさが異なる分子にて、顕著なソルバトクロミズムを示すことが知られている。溶媒効果を考えるうえで、基底状態と励起状態の溶質-溶媒相互作用が重要となる。溶媒と溶質は、それぞれが持つ永久双極子、誘起双極子、分散力に由来する双極子によって、静電相互作用を示す。そのため、お互いの配向によって、引力または反発力を示し、エネルギー的に安定な配向を取る。一般にイオン性液体では高極性溶媒中では励起状態に比べて基底状態が安定するため、溶媒の極性が上がるほど吸収スペクトルが短波長シフトする(負のソルバトクロミズム)。

一方、蛍光波長の溶媒依存性は蛍光ソルバトクロミズムと呼ばれている³⁹。分子の双極子モーメントは光吸収の遷移によって変化するが、**Franck-Condon** の原理より、遷移直後の溶媒配向は変わらない。そのため、遷移直後は配向分極による不安定化エネルギーを持った、非平衡溶媒和状態である。その後、励起状態における平衡状態に向かって溶媒の再配列が起こる。溶媒の配向緩和時間は一般に蛍光寿命より短いため、蛍光のほとんどは励起平衡状態から起こり、吸収スペクトルと発光スペクトルのシフト(ストークスシフト)が生じる。そのため、溶媒の極性により励起平衡状態が大きく変化すると、ストークスシフトが変化する。

ソルバトクロミック色素の各溶媒での吸収波長の違いから、溶媒の極性を定量化することができる。その代表的なものとして、 $E_T(30)$ がある⁴⁰。これは **pyridinium *N*-phenolate betaine dye** (ベタイン 30) と呼ばれる色素分子の室温、大気圧下で各溶媒下における mol あたりの電子遷移エネルギーを求めたもので、次式で与えられる⁴¹。

$$E_T(30) \text{ (kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = hcN_A \tilde{\nu}_{\max} = \frac{28591}{\lambda_{\max}} \quad \text{eq.1}_{13}$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 N_A はアボガドロ数、 $\tilde{\nu}_{\max}$ は波数、 $\lambda_{\max}$ は最も長波長側に現れる吸収帯の極大波長となる。ベタイン 30 の電子遷移に伴う分子内電荷移動により、フェノレートの酸素原子上の電子密度が低下することで、水素結合のアクセプター性と双極子モーメントが低下する。この性質を利用し、 $E_T(30)$ は溶媒の水素結合性と静電相互作用の強さを表現するパラメーターとして利用されている。すなわち、 $E_T(30)$ と極大吸収波長をプロットすることで、ベタイン 30 を参照物質として蛍光ソルバトクロミズムの程度を評価することが可能である。

溶媒の極性を変化させたときの、基底状態と励起状態の双極子モーメントの差異と、吸収波長と蛍光波長の差異については、次の **Lippert-Mataga** の式で与えられる⁴²⁻⁴⁵。

$$\nu_A - \nu_F = \frac{2\Delta f}{hc} \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} \quad \text{eq.1}_{14}$$

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{eq.1}_{15}$$

ここで、 ν は吸収・発光波長(cm^{-1})、 h はプランク定数、 c は光速、 ε は誘電率、 n は屈折率、 μ は双極子モーメント、 a は空洞半径である。吸収極大波長と蛍光極大波長の差は、溶媒の誘電率と屈折率から与えられたパラメーター Δf の下、基底状態と励起状態の双極子モーメントの差の2乗に比例することを示している。 Δf は **orientation polarizability** と呼ばれており、第1項の $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ は、溶媒双極子の再配列と溶媒分子中の電子の再分配によるスペクトルシフトを表す項である。一方、第2項の $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ は溶媒分子中の電子の再分配のみを表している。また、空洞半径 a については、分子の長軸の40%の値を用いた報告^{46a}、結晶構造解析から求めた分子長を用いた報告^{46b}、ドナーとアクセプター間の距離を用いた報告^{46c}が知られている。

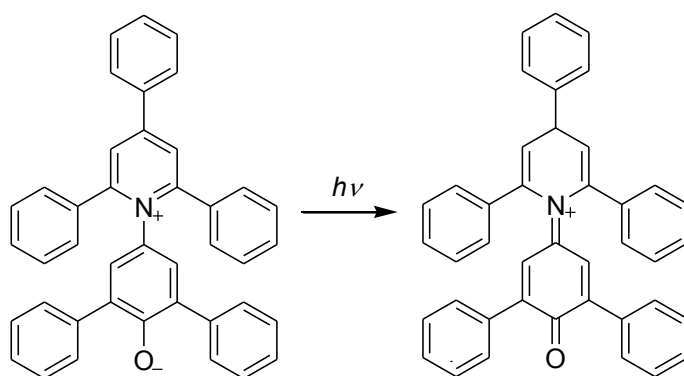


図 1-8 pyridinium *N*-phenolate betaine dye の構造と遷移プロセス

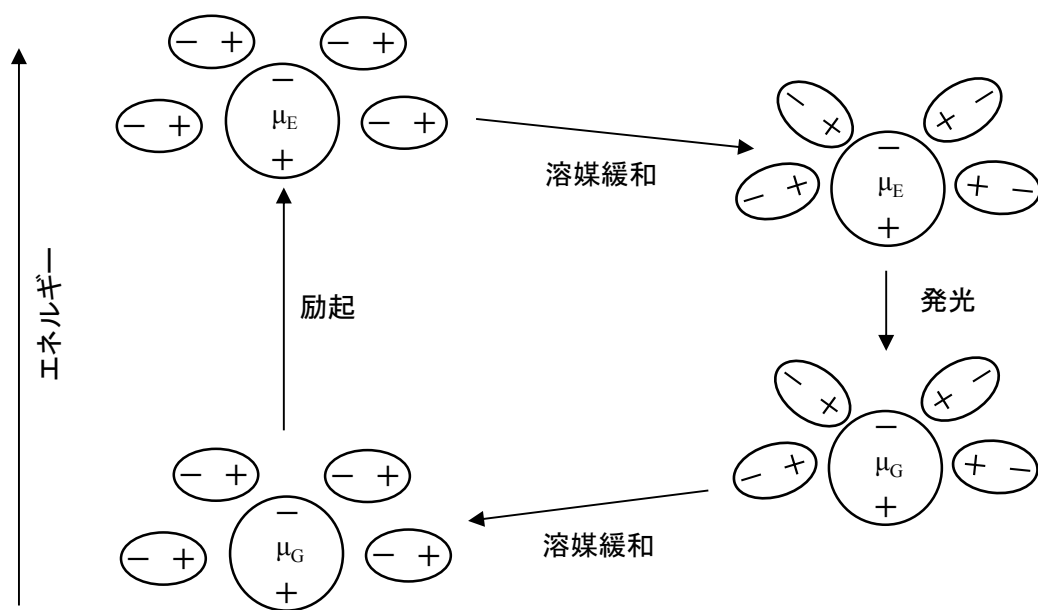


図 1-9 光吸収、発光における溶媒緩和

1.4 有機ラジカルの物理化学的性質

1.4.1 有機ラジカルの安定性

有機ラジカルは、反応中間体や活性種等の不安定な化合物であり、短時間しか存在できないものとして一般に知られている。一方、室温大気下でも安定に単離可能なラジカルも存在し、それらは安定有機ラジカルと呼ばれている。ラジカルが安定に存在するためには、“速度論的安定性”と“熱力学的安定性”の2つの条件があり、それら条件が重なり合い、分子の化学的安定性が決定される。

速度論的安定性は、主に立体効果に起因する安定性である。立体障害の大きな置換基により、反応点であるラジカル中心を保護することで、安定性向上を図ることができる。立体効果により遷移状態のエネルギー準位が高まり、 $\Delta G^\ddagger$ が大きくなることで反応速度が小さくなり、ラジカル種が安定となる(図 1-10)。安定ラジカルとして知られるトリチルラジカルは炭素中心ラジカルであるが、プロペラ上に芳香環が捻じれ、ラジカル中心が周辺分子と反応しにくい構造を有している。

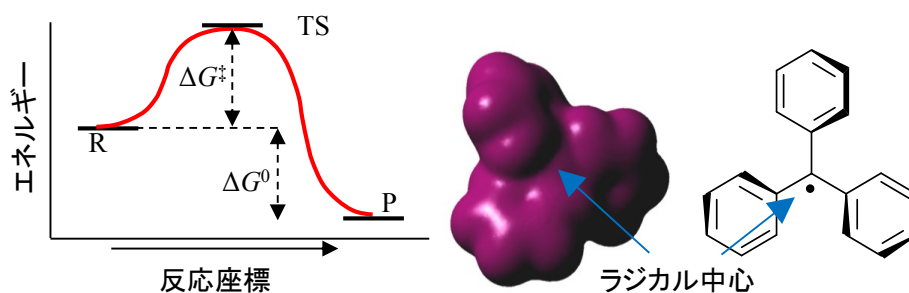


図 1-10 立体障害と有機ラジカルの速度論的安定性

一方、熱力学的安定性は、ラジカル種のエネルギー準位がどの程度安定であるかを示す指標である。反応速度は出発物質と生成物のエネルギー差に依存するため、ラジカル種のエネルギー準位が低い程、安定性が向上する。熱力学的安定性を評価する指標としては、代表的な参照物質との水素引き抜き反応におけるエンタルピー差によって評価される⁴⁷。アミンラジカルにおいてはアンモニアが参照分子として良く使われる。

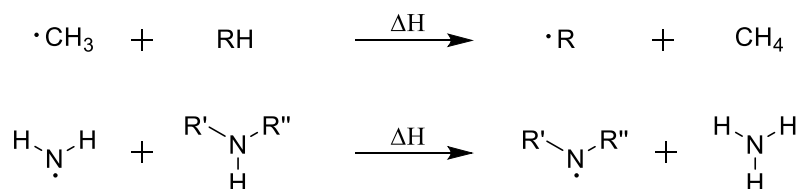


図 1-11 有機ラジカルの熱力学的安定性

アミニルラジカルの安定性に関する隣接基効果について、計算化学的な手法により、詳細な評価がなされている⁴⁷。芳香族が隣接置換基として存在した場合、アミニルラジカルが安定化することが知られており、これは不対電子が芳香環上に広がり、共鳴安定化することに起因すると考えられる。実際、芳香族隣接アミニルラジカルでは芳香環上にスピンの広がっていることが ESR 測定により確認されている。また、計算結果上では、芳香環上の *p* 位の置換基としては電子求引性基では不安定化し、電子供与性基では安定化するが知られている⁴⁷。

1.4.2 スピン整列に関する理論

有機ラジカル化合物は不対電子を持つ常磁性種であり、有機ラジカルを規則的に整列させることで磁石としての機能を発現させようとする試みが 20 世紀前半よりなされてきた。これにはラジカルが 3 次元的にかつ強磁性的に連鎖する必要があるが、ここではまず分子内でスピンを整列させるためのこれまでの理論について言及する。

分子内のスピン整列に関する理論は、1936 年の Hückel による Schlenk-Braun の炭化水素に対する考察を端緒としている^{48,49}。その後、1950 年に Longuet-Higgins によって交互炭化水素のトポロジー的対称性を利用した分子内のスピンを整列させる理論が提唱された⁵⁰。これは電子を 1 つだけ持つ非結合性軌道の数を出算する以下の規則である。

$$\text{電子を 1 つだけ持つ非結合性軌道の数} = N - 2T \quad \text{eq.1_16}$$

N : 2p 原子軌道の数

T : 化学構造式に含まれる可能な二重結合の数

図 1-12 にキノジメタン異性体の分子内におけるスピン整列の様子を示す。図に示す通り、メタ異性体のみ 2 個のスピンが平行に揃う。すなわち、ラジカル中心をベンゼン環のメタ位を介してつなぐことでスピンの揃うと予測される。その後、Ovchinnikov、Klein らによってラジカル中心をメタ位でつないだ時に分子内のスピンの整列することが証明された^{51,52}。交互炭化水素は隣接する炭素上のスピン密度の正負がスピン分極により交互に並ぶため、スピン量子数 S はアップスピンとダウンスピンの差で与えられる。

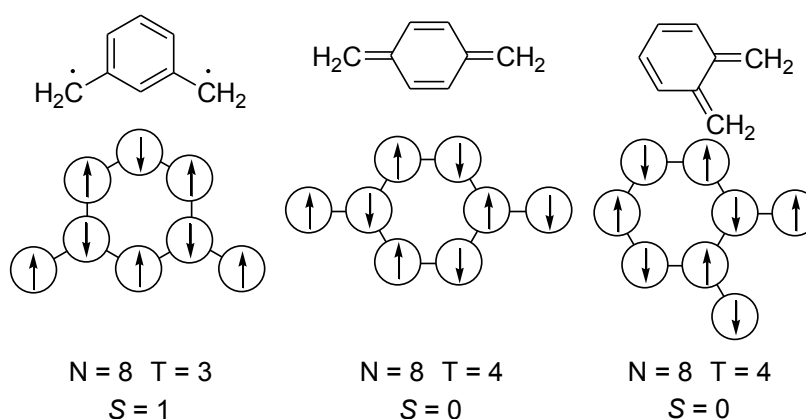


図 1-12 キノジメタン異性体の分子内スピン整列

分子内でスピンを平行に並べることができても、結晶中で隣接分子との間に反強磁性的相互作用が働けば巨視的には磁氣的性質は相殺されてしまう。そのため、分子間での強磁性的相互作用を示すことが重要である。分子間のスピン整列モデルの基本的な理論は、McConnell により 1963 年に提唱され⁵³、1995 年に Hoffmann らによってさらなる解釈がなされた⁵⁴。

McConnell は、 $(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)$ のスピンを持つ二つの交互炭化水素系の分子がスタックした場合の磁氣的相互作用の強さを次式で表した。有機分子では一般に近接原子間で反平行に並びやすく、分子間の J_{ij}^{AB} が負の値を取ると考えると、最も相互作用が大きい炭素のスピン密度が逆符号である場合に分子間でスピンの並びやすいと考えられる。そこで、結晶にてスピン密度が逆符号の原子が近接するようにすることで、分子間での強磁性的相互作用を発現しようとする考えである。

$$X = -2 \sum_{ij} J_{ij}^{AB} \mathbf{S}_i^A \mathbf{S}_j^B = -2 \mathbf{S}^A \mathbf{S}^B \sum_{ij} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B \quad \text{eq.1}_{17}$$

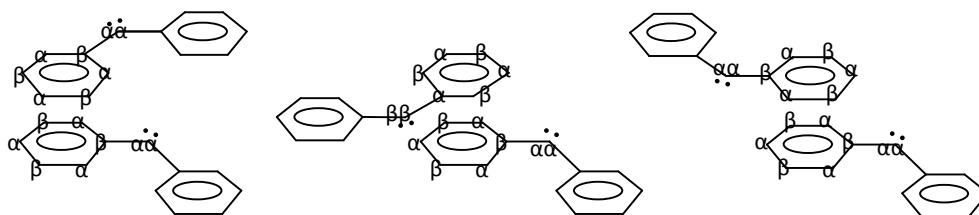


図 1-13 ジカルベンの分子間磁氣的相互作用の McConnell モデル

一方、Hoffmann らは、分子のスピン密度ではなく、SOMO の軌道間相互作用に着目した。図 1-14 に 2 つのアリルラジカルが異なる接近方法で相互作用する様子を示す。(a)、(b)では、2 分子の軌道の重なり積分 S は 0 ではない。そのため、 ϕ_+ のエネルギー準位が不安定化、 ϕ_+ のエネルギー準位が安定化し、それぞれのエネルギー準位が分裂するため、2 つのスピンの結合性軌道に反平行に入る。すなわち、2 つのアリルラジカルが反強磁性的相互作用をされると考えられる。それに対し、(c)では 2 つのアリルラジカル重なり積分 S が 0 となり、それぞれの軌道のエネルギー準位は変化せず縮退している。2 つのスピンは同一の軌道に入った場合、電子反発による不安定化するため、それぞれの軌道に 1 つずつ平行に配置されると考えられる。すなわち、Hoffmann らの理論に従うと分子間の SOMO の軌道を直交させるように分子設計を行うべきということになる。分子内、分子間の磁氣的相互作用の理論については多くの成書および総説にまとめられている⁵⁵⁻⁶⁴。

$$S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau \quad \text{eq.1}_{18}$$

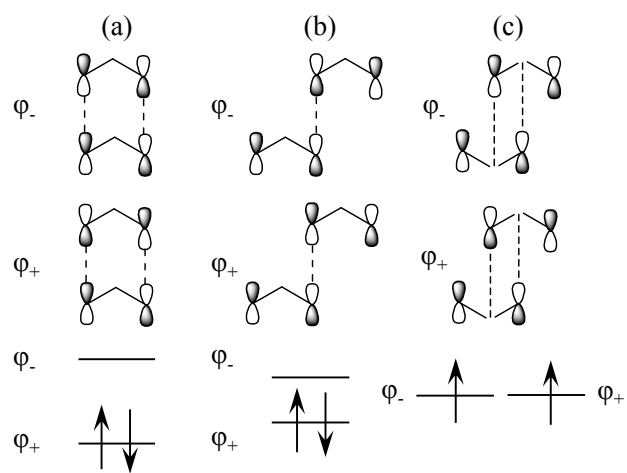


図 1-14 アリルラジカル間の磁氣的相互作用

1.4.3 磁化率の温度依存性とモデル式

物質の磁氣的性質は物質のおかれた温度と強い相関がある。Curie によって物質の磁化率は温度の逆数に比例することが見いだされた。すなわち温度が上昇すると物質の磁化率は小さい値を示す。これを Curie 則といい、その比例定数 C は、Curie 定数と呼ばれている。強磁性の物質では分子の運動エネルギーに対し十分に低温となると、強磁性的性質を示す。この原因について、Weiss は物質自体の内部で各磁気モーメントに磁場が発生していると考えた。Curie 則に Weiss の分子場の補正を、Weiss 温度 θ で表現したものは Curie-Weiss 則と呼ばれており、次式で表される⁶⁵。

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{eq.1}_{19}$$

$\theta > 0$: 隣接スピンサイト間に強磁性的相互作用

$\theta = 0$: 隣接スピンサイト間に相互作用無し

$\theta < 0$: 隣接スピンサイト間に反強磁性的相互作用

試料の磁気測定を行い、分子間の磁氣的相互作用の強さを見積もる際、分子の相互作用の仕方、言い換えればスピンの接近の仕方によって分子全体としての磁気特性への現れ方が異なる。そこで、スピンの接近様式により異なるモデル式を用いて磁氣的相互作用を算出する。代表的なものとして二量体モデル(Breane-Bowers 式)と Heisenberg 一次元鎖モデル(Bonner-Fisher モデル)がある。二量体モデルは二つの不対電子が対をなして存在しており、周りとは相互作用しないときに適用されるモデルであり、次式で磁化率が表される⁶⁶。

$$\chi_{mol} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{T} \frac{2}{3 + \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right)} \quad \text{eq.1}_{20}$$

μ_B : ボーア磁子

k_B : ボルツマン定数

また、スピンの一次元的な連鎖を形成していて、反強磁性的相互作用を示す場合は次式で磁化率が表される⁶⁷⁻⁶⁹。

$$\chi_{mol} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{1}{T} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad \text{eq.1}_{21}$$

$$x = \frac{|J|}{k_B T}$$

二量体モデル、一次元鎖モデルの式内に分子場の項を導入し、式を応用することも可能であり、分子により適切な式を用いる必要性がある。

1.4.4 磁氣的相互作用の計算化学的評価

二つの磁気サイト 1、2 における磁氣的交換相互作用について、ハイゼンベルグの有効スピンハミルトニアンは次式で表すことができる⁷⁰。このとき、 $\hat{S}_1$ と $\hat{S}_2$ はそれぞれスピン角運動量の演算子となり、 J が正の値のとき、強磁性的相互作用を示す。

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{eq.1_22}$$

ここで、ラジカルを二つ持つビラジカルの場合、 J の値は三重項状態と一重項状態のエネルギー差によって表される。よって、三重項状態と一重項状態のエネルギーを計算することでビラジカルの磁氣的相互作用の強さを見積もることが可能となる。

$$E(S = 1) - E(S = 0) = -2J \quad \text{eq.1_23}$$

それぞれのエネルギーを算出するためのアプローチとしては 2 つあり、一つはそれぞれのエネルギーを正確に求める CI アプローチである⁷¹⁻⁷³。但しこれは計算の負荷が非常に高い。そこで、broken-symmetry(BS)法という方法が開発された。 α スピンと β スピンをそれぞれ別の分子軌道に当てはめて計算を行うが、一重項状態のエネルギーを算出する際、三重項状態によるスピンコンタミネーションにより、正しいエネルギーが計算できない^{74,75}。そこで、以下の 3 式が提案されている。

$$J^{(2)} = \frac{(E_{BS}^{DFT} - E_T^{DFT})}{S_{max}^2} \quad \text{eq.1_24}$$

$$J^{(3)} = \frac{(E_{BS}^{DFT} - E_T^{DFT})}{S_{max}(S_{max}+1)} \quad \text{eq.1_25}$$

$$J^{(4)} = \frac{(E_{BS}^{DFT} - E_T^{DFT})}{\langle S^2 \rangle_T - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad \text{eq.1_26}$$

$J^{(2)}$ は Ginsberg、Noodleman、Davidson らによって考案されており、磁気軌道の重なりが十分に小さい場合によく実験結果を再現する⁷⁶⁻⁷⁸。一方、 $J^{(3)}$ は Ginsberg、Noodleman、Davidson の他 Bencini、Ruiz^{79,80} らによって導入された式であり、磁気軌道の重なりが大きい場合に適用できる。最後に $J^{(4)}$ は山口らにより上記 2 式を発展させたものであり、磁気軌道の重なりが大きい場合も、小さい場合もどちらもよい結果を与えることが知られている⁸¹⁻⁸³。本論文では、山口らによる式を用いて、磁氣的相互作用の大きさを見積もることとした。

1.4.5 有機ラジカルの ESR スペクトル

不対電子の存在の確認および不対電子の状態を評価する手段として、電子スピン共鳴 (ESR) がある。不対電子は分子内に孤立した電子が存在し、その電子は磁気モーメントを有している。外部から磁場をかけた際、電子の磁気モーメントは、磁場に平行か反平行かの二つの方向しかとることができず、二つの量子化された状態をとる。そのため、ラジカルに磁場をかけた状態で、電磁波を照射すると、二つの状態間のエネルギー差に対応した電磁波が吸収される。これが電子スピン共鳴の基本的な原理である。

ラジカルの磁気モーメントを β 、電磁波の振動数を ν 、磁場を H とする。磁場に平行なラジカルと反平行なラジカルのエネルギー E_1 、 E_2 はそれぞれ $E_1 = -1/2g\mu_B H$ 、 $E_2 = 1/2g\mu_B H$ で与えられる。よって、電磁波の吸収される条件は以下となる。

$$E_2 - E_1 = g\mu_B H = h\nu \quad \text{eq.1_27}$$

ここで、定数 g を g 因子と呼び約 2 の値をとるが、電子の軌道運動に起因する磁気モーメントおよび原子核の磁気モーメントの影響により、2 からわずかにずれたラジカル固有の値を示す。ラジカルの磁気モーメントがスピンだけによる場合も、相対論を考慮した厳密な理論によると若干の補正がつき、 $g_e = 2.002319230$ となる。 g 因子について分子軌道を用いて表すと次式となる。

$$g_{xx} = g_e \left(1 + \zeta \sum_{m \neq p}^n \frac{|\langle \varphi_m | L_x | \varphi_p \rangle|^2}{\epsilon_p - \epsilon_m} \right) \quad \text{eq.1_28}$$

$$g_{yy} = g_e \left(1 + \zeta \sum_{m \neq p}^n \frac{|\langle \varphi_m | L_y | \varphi_p \rangle|^2}{\epsilon_p - \epsilon_m} \right) \quad \text{eq.1_29}$$

$$g_{zz} = g_e \left(1 + \zeta \sum_{m \neq p}^n \frac{|\langle \varphi_m | L_z | \varphi_p \rangle|^2}{\epsilon_p - \epsilon_m} \right) \quad \text{eq.1_30}$$

ここで、 ζ はスピン軌道相互作用定数、 φ はラジカルの分子軌道、 ϵ はそのエネルギー、 p 、 m はそれぞれの分子軌道を区別する記号、 L は各軸周りの軌道の回転を表す演算子である。一般に g_{xx} 、 g_{yy} 、 g_{zz} は異なる値を示すが、溶液中では異方性が緩和され、等方的な値を示す事となる。上式からわかるように g 因子はスピン結合定数と分子軌道の波動関数の項、分子軌道のエネルギー項の積について各分子軌道の和をとったものとなる。C、Si、Ge の自由原子における p 電子のスピン軌道結合定数はそれぞれ、C:29、Si:149、Ge:940 cm^{-1} で与えられ、重原子であるほど、スピン結合定数は大きくなる⁸⁴。

ESR スペクトルを測定すると、不対電子と核スピンとの相互作用により、スペクトルの分裂が観測され、ラジカルの電子状態について評価することができる。スペクトル分裂幅(超微細結合定数 a) は原子の軌道上の不対電子密度と核磁気モーメントを持つ原子毎の比例定

数の積で表せ、各原子における不対電子の広がりを求めることができる。ここで、炭素の p_z 軌道上の不対電子と炭素と結合する水素との相互作用について考える。原子価結合法にて考えた場合、炭素と水素の結合間には 2 つのスピンの向きが異なる電子がある。交換力の影響で、炭素の p_z 軌道上の不対電子と同一方向のスピンのエネルギー的に安定化されるため、水素上にスピンの分極されることとなる。よって、水素の超微細結合定数 a を調べることで、隣接炭素上の不対電子密度を次式で求めることができる (McConnell の関係)。ここで、比例定数 Q は -23.0 で与えられる。

$$a^H = Q\rho^C \quad \text{eq.1_31}$$

不対電子を二つ持つビラジカルでは、二つのスピンの平行であれば、分子全体として磁気モーメントを有するため、ESR 活性を持つ。この時、外部磁場に対する配向としては、両方とも平行、片方のみ平行、両方とも反平行の 3 つの状態が考えられる。ここで、 $g = 4$ のスペクトルが観測されれば、三重項状態を示す強い証拠となる。ビラジカルの場合、対となる不対電子が作る磁場の影響により、超微細結合定数と同様スペクトルが分裂する。分裂幅 $2D$ は不対電子間距離 R (Å) に依存し、 $D = 27800/R^3$ となる。

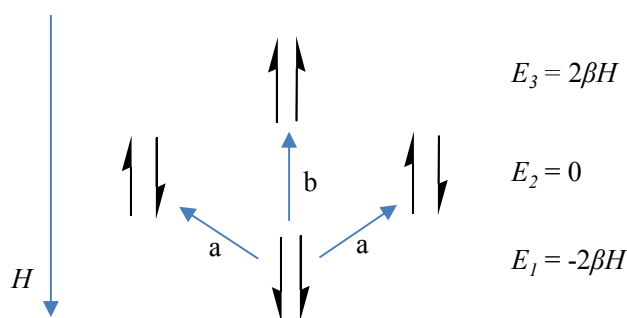


図 1-15 三重項状態のエネルギー

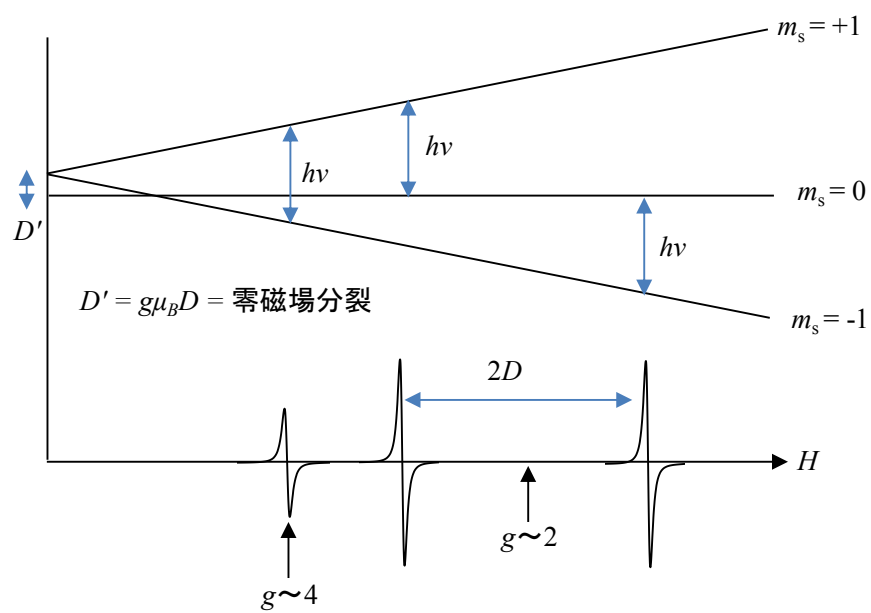


図 1-16 三重項状態のエネルギー準位と $\Delta m_s = \pm 1$ と $\Delta m_s = \pm 2$ の遷移

第 1 章の引用文献

1. R. M. Acheson, “*ACRIDINES*”, John Wiley & Sons, New York, 1973.
2. M.F. Braña, L. Casarrubios, G. Domínguez, C. Fernández, J. M. Pérez, A. G. Quiroga, C. Navarro- Ranninger, B. de Pascual-Teresa B, *Eur. J. Med. Chem.*, **2002**, 37, 301.
3. P. Carloni, L. Greci, A. Mar’lin, P. Stipa, *Polym. Degrad. Stab.*, **1994**, 44, 201.
4. T. L. Andrew, T. M. Swager, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 2976.
5. L. Grubert, W. Abraham, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 10778.
6. T. Imanishi, Y. Ueda, M. Minagawa, N. Hoshino, K. Miyashita, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3967.
7. O. Pestovsky, A. Bakac, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37 1616.
8. R. Imachi, T. Ishida, M. Suzuki, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami, *Chem. Lett.*, **1997**, 26, 743.
9. M. Nakagawa, T. Ishida, M. Suzuki, D. Hashizume, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 302, 125.
10. M. Seino, Y. Akui, T. Ishida, T. Nogami, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 581.
11. M. Beyer, J. Fritscher, E. Feresin, O. Schiemann, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 2209.
12. H. Oka, H. Kouno, H. Tanaka, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1209.
13. S. E. Braslavsky, K. N. Houk, *Pure. Appl. Chem.*, **1988**, 60, 1055.
14. W. Robinson, “*Experimental Methods of Physics Vol.3*”, Academic Press, 1962, p. 154.
15. G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.*, **1939**, 25, 273.
16. D. R. McMillin, *J. Chem. Ed.*, **1978**, 55, 7.
17. 井上晴夫, 高木克彦, 佐々木政子, 朴鐘震, “基礎化学コース 光化学 I”, 丸善, 2007.
18. 佐々木陽一, 石谷治 編著, “金属錯体の光化学”, 三共出版, 2007, 第 3 章.
19. G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 37, 1962.
20. G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 1187.
21. J. B. Birks, “*Photophysics of Aromatic Molecules*”, John Wiley, 1970, p. 143.
22. N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, “分子光化学の原理 *Principles of Molecular Photo Chemistry An Introduction*”, 井上晴夫, 伊藤攻 監訳, 丸善出版, 2014.
23. M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2834.
24. F. A. コットン, G. ウィルキンソン, “無機化学(上)”, 第 4 版, 山本格, 中原勝儼 訳, 培風館, 1987, p. 369.
25. 吉良満夫, 玉尾皓平, “現代ケイ素化学”, 曾根良介, 化学同人, 2013, p. 17.
26. M. Karni, J. Kapp, P. v. R. Schleyer, Y. Apeloig, “*The Chemistry of Organic Silicon Compounds Vol. 3*”, Wiley, 2001, p. 1.
27. W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, 23, 272.
28. 持田邦夫, 有機合成化学協会誌, 1991, **49**, 288.

29. P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 186.
30. R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246.
31. 野依良治, 柴崎正勝, 鈴木啓介, 玉尾皓平, 中筋一弘, 奈良坂紘一, “大学院講義有機化学 I 分子構造と反応・有機金属化学”, 東京化学同人, 2011, 第 1 章.
32. S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3693.
33. S. Yamaguchi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327.
34. 山口茂弘, 玉尾皓平, 有機合成化学協会誌, 1998, **56**, 500.
35. 玉尾皓平, “有機ケイ素化学の応用展開-機能性物質のためのニューシリーズ”, シーエムシー出版, 2010, 第 1 章, 第 4 章.
36. 櫻井英樹, “有機ケイ素材料科学の進歩”, シーエムシー出版, 2006, 第 3 章, 第 13 章.
37. C. G. Pitt, *J. Organometal. Chem.*, **1973**, *61*, 49.
38. 細見彰, 有機合成化学, 1976, **34**, 215.
39. J. R. Lakowicz, “*Principles of Fluorescence Spectroscopy Third Edition*”, Springer, 2006, p. 205.
40. C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2319.
41. J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, K. Sraïdi, *J. Phys. Org. Chem.*, **2014**, *27*, 512.
42. E. Lippert, *Z. Naturforsch.*, **1955**, *10a*, 541.
43. E. Lipeert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1957**, *61*, 962.
44. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1955**, *28*, 690.
45. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1956**, *29*, 465.
46. (a) S. I. van Dijk, P. G. Wiering, C. P. Groen, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. M. Warman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 2107. (b) J. Hacaloglu, A. Gokmen, S. Suzer, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 7095. (c) O. A. Kucherak, L. Richert, Y. Mély, A. S. Klymchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 2292.
47. J. Hioe, D. Šakić, V. Vrček, H. Zipse, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 157.
48. E. Hückel, *Z. Phys. Chem. Abt. B.*, **1936**, *34*, 339.
49. S. Patai, Z. Rappoport, “*The chemistry of the quinoid compounds Vol. 2*”, John Wiley & Sons, 1988.
50. H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 265.
51. A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chem. Acta.*, **1978**, *47*, 297.
52. D. J. Klein, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 299.
53. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
54. K. Yoshizawa, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6921.
55. 伊藤公一編, “分子磁性-新しい磁性体と反応制御”, 学会出版センター, 1997.
56. P. M. Lahti, “*Magnetic Properties of Organic Materials*”, Marcel Dekker, 1999.

57. 原田明, 樋口弘行編著, “有機機能性材料化学-基本原理から応用原理まで”, 三共出版, 2008.
58. 菅原正, 有機合成化学協会誌, 1989, **47**, 306.
59. 塚田秀行, 有機合成化学協会誌, 1989, **47**, 154.
60. 岩村秀, 泉岡明, 日本化学会誌, 1987, **4**, 595.
61. 岩村秀, 有機合成化学協会誌, 1994, **52**, 295.
62. 岩村秀, 応用物理, 1989, **58**, 1061.
63. 木下實, 応用物理, 1992, **61**, 994.
64. 伊藤公一, 日本応用磁気学会誌, 1990, **14**, 9.
65. O. Kahn, “*Molecular Magnetism*”, Wiley-VCH, 1993.
66. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **1952**, 214, 451.
67. J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, **1964**, 135, A640.
68. R. L. Orbach, *Phys. Rev.*, **1958**, 112, 309.
69. W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1415.
70. W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1928**, 49, 619.
71. M. Mitani, H. Mori, Y. Takano, D. Yamaki, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 4035.
72. F. Illas, J. Casanovas, M. A. Garcia-Bach, R. Caballol, O. Castell, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 3549.
73. J. Casanovas, F. Illas, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 8257.
74. T. Onishi, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, D. Yamaki, S. Takamizawa, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 343, 133.
75. T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 319, 223.
76. A. P. Ginsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 111.
77. L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 5737.
78. L. Noodleman, E. R. Davidson, *Chem. Phys.*, **1986**, 109, 131.
79. A. Bencini, F. Totti, C. A. Daul, K. Doclo, P. Fantucci, V. Barone, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5022.
80. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comp. Chem.*, **1999**, 20, 1391.
81. K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1987**, 26, L1362.
82. K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, K. N. Houk, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 149, 537.
83. K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K. N. Houk, *Theor. Chim. Acta*, **1988**, 73, 336.
84. 栗田雄喜生, “電子スピン共鳴入門”, 講談社, 1975.

第 2 章 ジヒドロアクリジンの物理化学的性質に及ぼす架橋原子置

換効果

2.1 緒言

分子機能性材料を設計する上で、分子の骨格内にヘテロ原子を導入することは、分子の電子構造が著しく変化するため、興味深くかつ一般的に用いられる手法である。導入するヘテロ原子の候補のひとつとして、14 族元素が考えられるが、Si、Ge といった 14 族元素は炭素と同族に位置しており、価電子に s^2p^2 の 4 電子を持つ電子構造となる。そのため、第 1 章で既述したように、類似の構造を取りながら、高周期 14 族元素と隣接基との相互作用が起こると考えられる。この相互作用を利用して、高周期 14 族含有分子は、近年とりわけ光物性の分野において興味深い物理化学的性質を示すことが明らかとなってきた。9-silafluorene¹、silole²、germole²、anthrylsilane³、14 族元素置換 dipyrin⁴、pyronines⁵ や rhodamine⁵ 等の高周期 14 族含有分子が報告されており、その光物性や電子構造について研究が活発に進められている。それらは発光波長や、蛍光量子収率等の観点から、炭素類縁体とは異なる光特性を示し、今後の有機エレクトロニクスへの展開が期待されている。

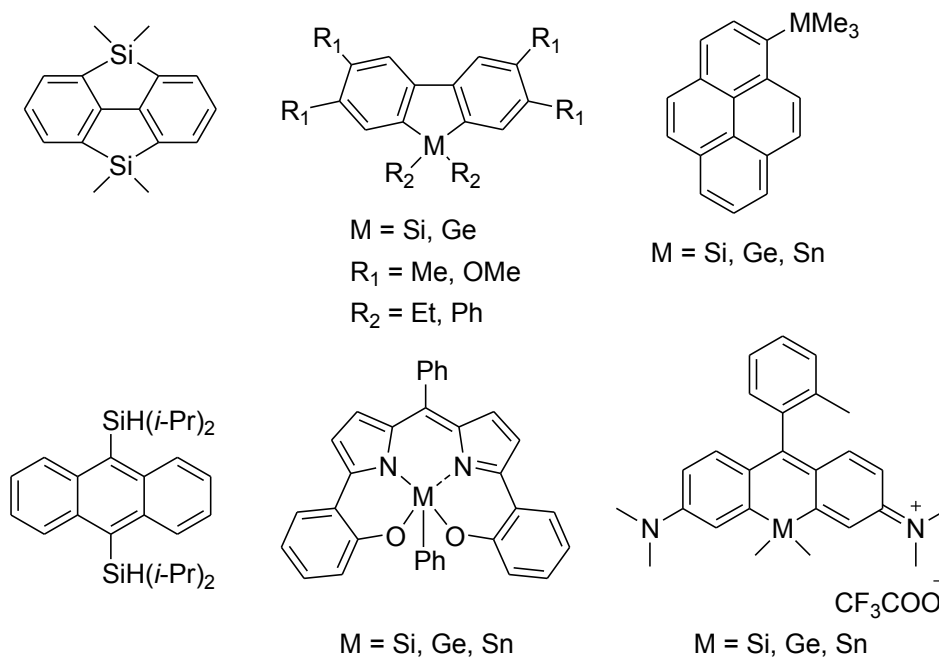


図 2-1 14 族元素を含む機能性分子の例

分子の骨格内にヘテロ原子を含む有機ラジカル種に関する研究として、Hicks らにより報告されている verdazyl ラジカルへのリン置換体⁶や、西原らにより報告されている部分塩素置換 triphenylmethyl ラジカルへの窒素原子置換体⁷、Rubin らによる 2-azaphenalenyl ラジカル⁸が知られている。これらの報告例では、ラジカルの電子構造を大きく変化させることを狙って、ヘテロ原子を導入し、ラジカルの新規物性の探索が進められている。高周期 14 族元素を含むラジカルに関して言及すれば、ニトロキシドラジカルを Si 原子で連結した分子について研究がこれまでなされている⁹。有機ラジカルを用いて有機磁性体を構築する上で、強磁性的相互作用を三次元的に伝達するのが理想的であるが、分子内のスピン伝達に有効な共役分子は平面構造をとりやすいという問題点がある。そこで、Si 原子を介したスピン伝達が可能であれば、Si の sp^3 混成軌道に起因する正四面体構造より、三次元的な磁気伝達が可能なビルディングブロックの一つとなり得る。

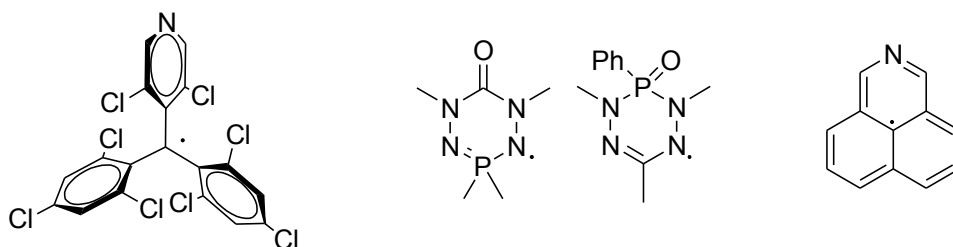


図 2-2 ヘテロ元素を含むラジカルの例

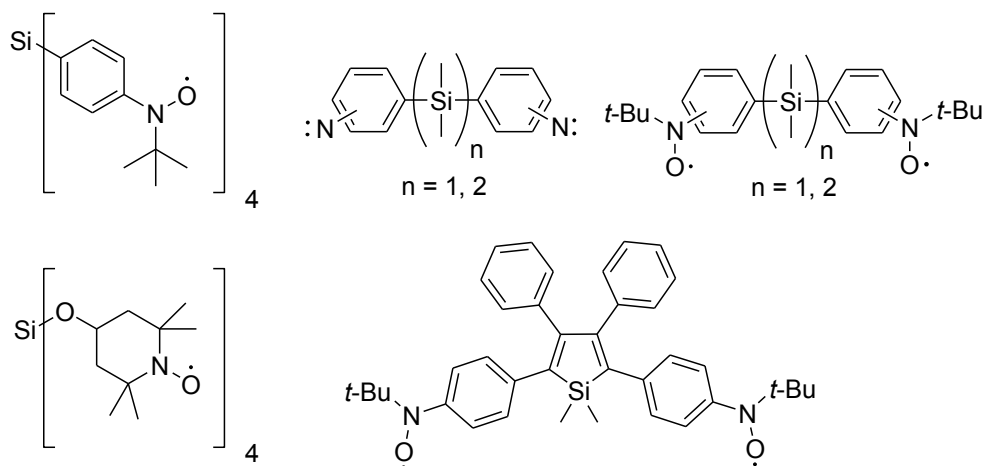


図 2-3 14 族元素を含むラジカルの先行研究例

5,10-ジヒドロフェナザシリン誘導体は、これまで電子輸送材料¹⁰や薄膜トランジスタ¹¹、酸化防止剤¹²、エレクトロクロミズムを示す分子¹³等に応用されており、とりわけ高分子材料として研究が良くなされている。一方、色素自体としての応用例はないが、その剛直な分子構造より、光機能性の分野での今後の研究が期待される。5,10-ジヒドロフェナザゲルミン誘導体に関しては、その物性に関する報告例は少なくあまり研究が進んでいない領域である。また、5,10-ジヒドロフェナザシリンと5,10-ジヒドロフェナザゲルミンのニトロキシドラジカル誘導体の報告例はほとんど無く、その立体構造、電子構造は明らかにされていない。従って、以下の**2-1**から**2-6**までの化合物についての立体構造、電子構造を明らかにすることは有意義であり、本章では、これら誘導体の分子構造、分光学的性質について記述する。

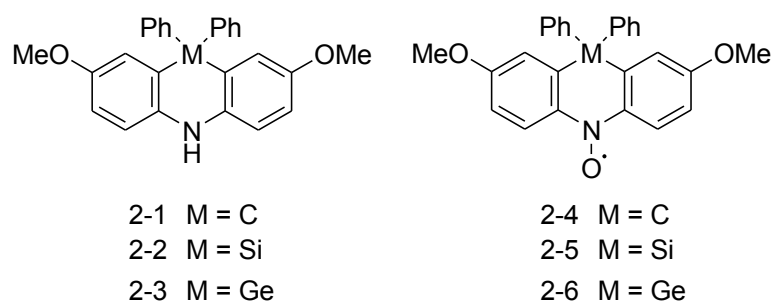
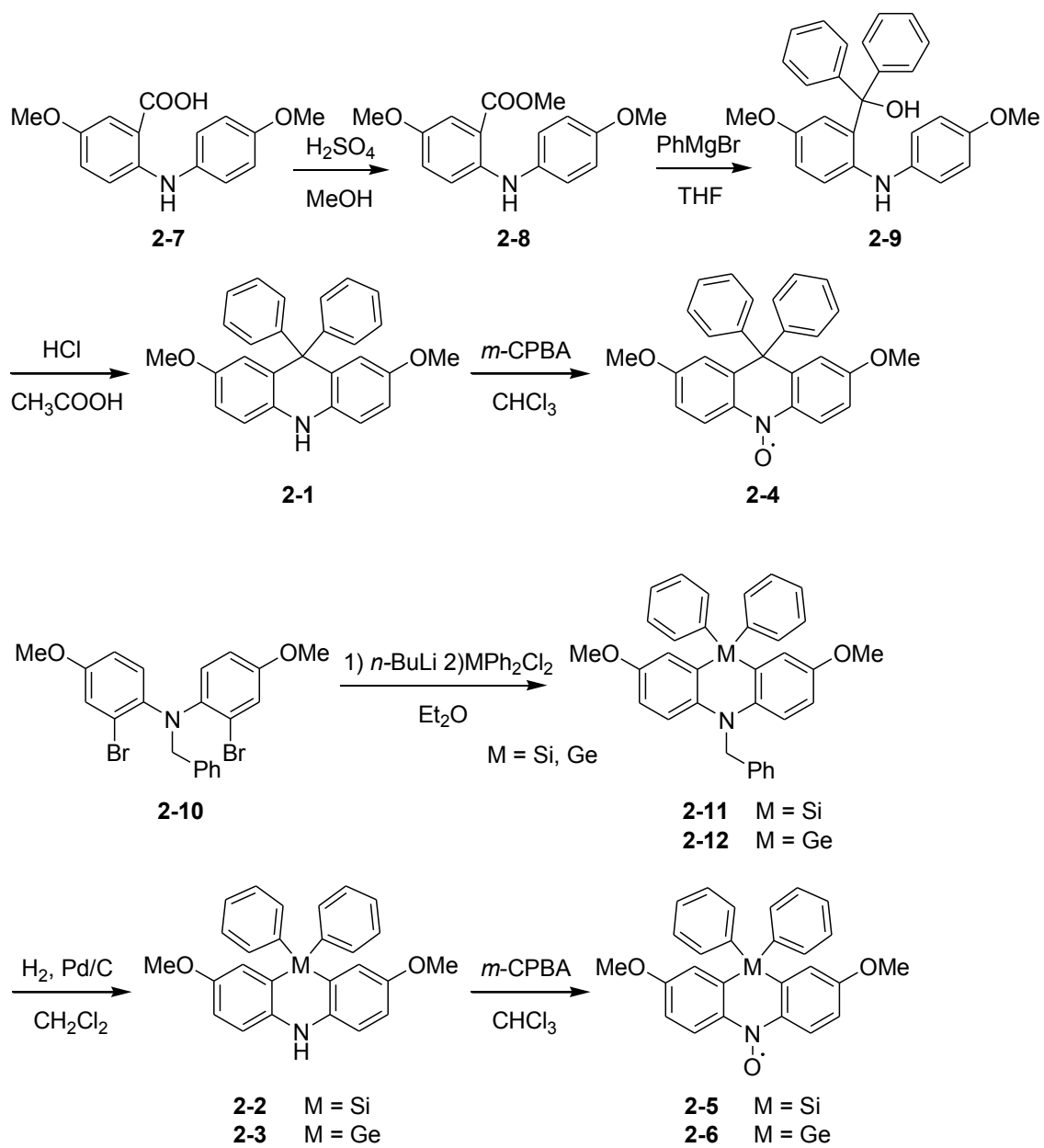


図 2-4 5,10-ジヒドロフェナザシリンと 5,10-ジヒドロフェナザゲルミンのアミン体とニトロキシドラジカル誘導体

2.2 合成



Scheme 2-1 合成ルート

Scheme 2-1 に示す合成ルートに従い、ジアリールアミン **2-1**、**2-2** および **2-3** とその酸化体である **2-4**、**2-5** および **2-6** を合成した。**2-1** の合成では 9,10-ジヒドロアクリジン骨格を形成する一般的な手法を用いた。5-methoxy-2-[(4-methoxyphenyl)amino]benzoic acid¹⁴ を出発物質として、硫酸触媒中 MeOH によるエステル化反応にて化合物 **2-8** を得た。続いて、PhMgBr によるカルボニル基への求核付加反応により化合物 **2-9** を合成し、最後に酸触媒による環化反応を経て **2-1** を合成した。

5,10-ジヒドロフェナザシリンおよび 5,10-ジヒドロフェナザゲルミンの合成法は Gilman らにより報告されており、dibromodiarylamine と *n*-BuLi のリチウム-ハロゲン交換反応からの 14 族ハロゲン化物への求核付加反応により収率良く得られることが知られている¹⁵。本合成法に準拠し、*N*-benzylbis(2-bromo-4-methoxyphenyl)amine¹⁵ を出発物質として化合物 **2-11**、**2-12** を合成した後、Pd/C を触媒とした水添反応によりベンジル基を脱保護し **2-2**、**2-3** を得た。**2-1**、**2-2** および **2-3** を *m*-CPBA にて酸化することで、ラジカル体 **2-4**、**2-5** および **2-6** を得た。

2.3 X線結晶構造解析

これまで5,10-ジヒドロフェナザシリンおよび5,10-ジヒドロフェナザゲルミンのニトロキシドラジカル誘導体の合成およびその結晶構造については報告例がない。そこで、架橋原子の違いによる構造の差異を評価するため、それぞれのX線結晶構造解析を行った。

アセトニトリル中からの溶媒蒸発法により、**2-1**、**2-2**、**2-3**、**2-4**、**2-5** および **2-6** の単結晶が得られた。得られた単結晶についてX線結晶構造解析を行ったところ、その構造を決定することができた。それぞれの構造解析結果のORTEP図を図2-5に、結晶データおよび構造精密化のパラメータの詳細を表2-1に示す。

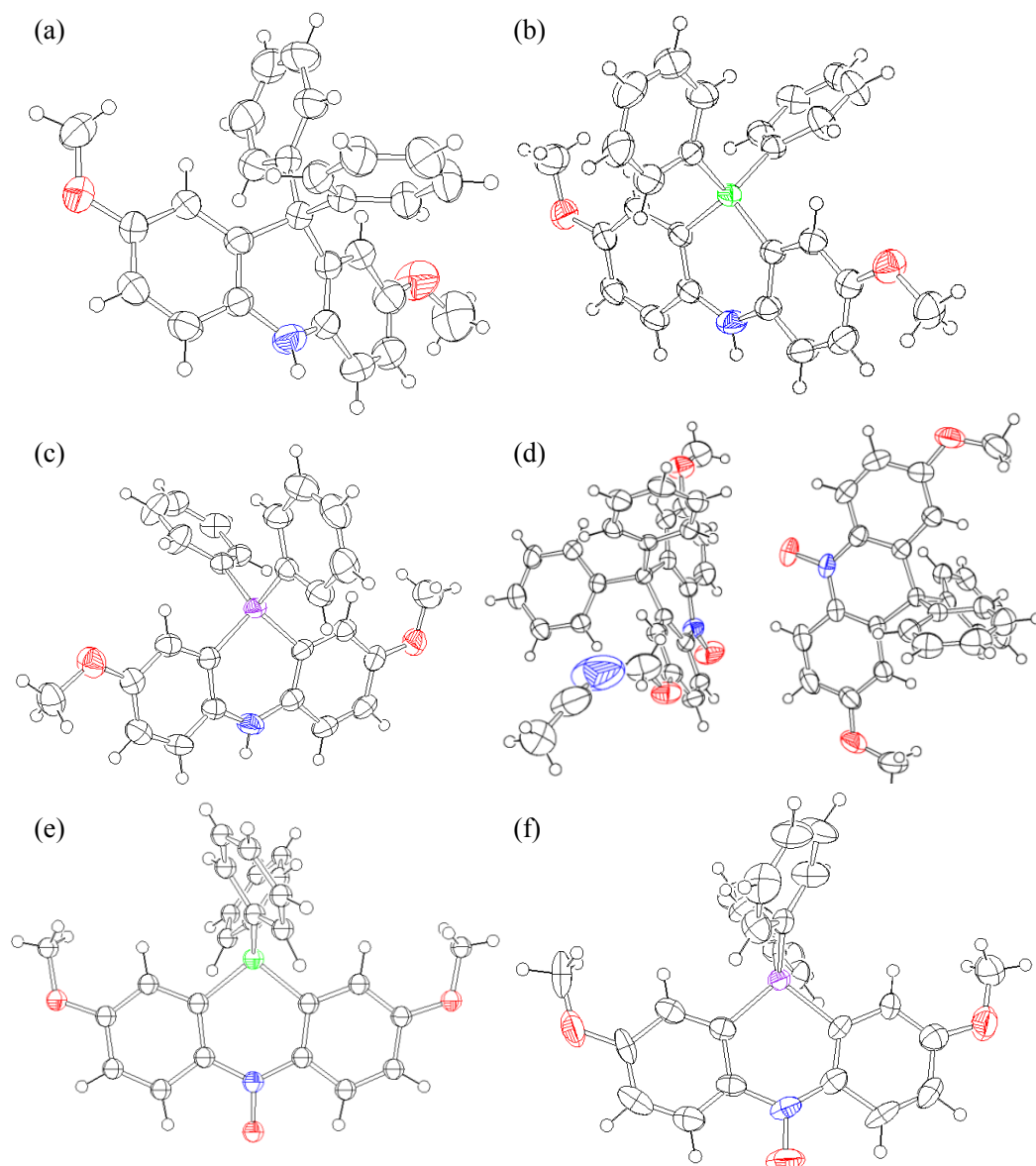


図 2-5 化合物 **2-1**(a)、**2-2**(b)、**2-3**(c)、**2-4**(d)、**2-5**(e)および **2-6**(f)の ORTEP 図(熱振動楕円体は 50%の存在確率)

表 2-1 化合物 **2-1**、**2-2**、**2-3**、**2-4**、**2-5** および **2-6** の結晶データおよび
構造精密化のパラメータ

Compounds	2-1	2-2	2-3
Formula	C ₂₇ H ₂₃ N O ₂	C ₂₆ H ₂₃ N O ₂ Si	C ₂₆ H ₂₃ Ge N O ₂
<i>T</i> (K)	296.(2)	296.(2)	296.(2)
λ	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P 2 ₁ /c	P b c a	P b c a
<i>Z</i>	4	8	8
<i>a</i> (Å)	17.1678(10)	11.0482(9)	11.1619(8)
<i>b</i> (Å)	15.1888(10)	17.7537(14)	17.7106(12)
<i>c</i> (Å)	8.0488(6)	21.8706(17)	21.9266(16)
α (°)	90	90	90
β (°)	90.294(2)	90	90
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2098.8(2)	4289.8(6)	4334.5(5)
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.245	1.268	1.392
μ (mm ⁻¹)	0.078	0.132	1.436
F(000)	832	1728	1872
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Measured reflection	14644	36027	38814
Independent reflection	3710	5879	6008
<i>R</i> _{int}	0.0694	0.0554	0.0743
Observed reflection	2980	3911	3786
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.917	1.115	1.020
<i>R</i> , <i>R</i> _w (I2σ(<i>I</i>))	0.0583, 0.1944	0.0615, 0.1671	0.0419, 0.1097
<i>R</i> , <i>R</i> _w (all data)	0.0694, 0.2146	0.0986, 0.1861	0.0893, 0.1291
Resd density • min, max(e Å ⁻³)	-0.351, 0.335	-0.390, 0.305	-0.514, 0.508

Compounds	2-4•CH ₃ CN	2-5	2-6
Formula	C ₂₉ H ₂₅ N ₂ O ₃	C ₂₆ H ₂₂ N O ₃ Si	C ₂₆ H ₂₂ Ge N O ₃
<i>T</i> (K)	296.(2)	296.(2)	296.(2)
λ (Å))	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	C2/c	Cc
<i>Z</i>	8	4	4
<i>a</i> (Å)	9.4558(5)	14.4127(12)	14.5525(9)
<i>b</i> (Å)	35.1657(18)	17.1535(14)	17.2845(10)
<i>c</i> (Å)	13.6034(7)	9.1028(8)	9.0760(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	102.237(2)	105.648(3)	105.877(2)
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4420.6(4)	2167.1(3)	2195.8(2)
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.227	1.301	1.419
μ (mm ⁻¹)	0.080	0.137	1.423
<i>F</i> (000)	1720	892	964
θ min, max (°)	2.3164, 25.0560	2.6690, 28.7290	2.3566, 28.6268
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -41 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Measured reflection	35176	9883	9967
Independent reflection	7785	2720	4520
<i>R</i> _{int}	0.0275	0.0325	0.0195
Observed reflection	6051	1957	4020
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.099	1.264	1.092
<i>R</i> , <i>R</i> _w (I2σ(<i>I</i>))	0.0415, 0.1310	0.0535, 0.1630	0.0274, 0.0631
<i>R</i> , <i>R</i> _w (all data)	0.0579, 0.1451	0.0835, 0.1872	0.0345, 0.0692
Resd density•min, max(e Å ⁻³)	-0.193, 0.219	-0.252, 0.417	-0.318, 0.280

図 2-5 に示す通り、**2-4** は溶媒であるアセトニトリルを結晶内に内包した、2 分子独立の状態が存在することが明らかとなった(それぞれを **2-4A**、**2-4B** とする)。**2-4**、**2-5** および **2-6** いずれの分子も、高い対称性を持った構造を有していたが、なかでも **2-5** についてはとりわけ対称性が高く、N 原子と Si 原子を結ぶ線上に対称面を持つ構造で結晶構造を解くことができた。また、9,10-ジヒドロアクリジン骨格の π 共役平面部分については架橋原子の原子半径が増大しても、高い平面性を維持していた。

表 2-2 に X 線結晶構造解析および DFT 計算により得られた結合長と結合角を示す。N-O 間距離はそれぞれ **2-4** : 1.2851(17) Å、1.2874(16) Å、**2-5** : 1.292(3) Å、**2-6** : 1.288(3) Å であった。これらの値はこれまで報告されている 9,10-dihydroacridine-10-oxide 誘導体の N-O 距離と同程度の値である。一般的なニトロキシドラジカルの N-O 距離は 1.25 Å から 1.30 Å、N-OH の単結合距離は ~1.43 Å、N=O 二重結合距離は ~1.20 Å であることが知られており、構造の観点から、**2-4**、**2-5**、**2-6** はニトロキシドラジカルであると考えられる¹⁶。架橋原子 C、Si、Ge とその隣接炭素原子との結合距離(C6-M)およびその結合角(C6-M-C7)はそれぞれ、**2-1** : 1.539(2) Å、1.536(2)、107.70°、**2-2** : 1.8504(19) Å、1.8510(18) Å、102.63°、**2-3** : 1.925(2) Å、1.930(2) Å、101.39°、**2-4** : 1.5323(19) Å、1.5334(19) Å、1.5267(18) Å、1.5348(19) Å、111.06°、109.68°、**2-5** : 1.8473(19) Å、102.24°、**2-6** : 1.907(9) Å、1.934(8) Å、100.41°であった。これまで報告されている Si、Ge と隣接炭素原子の結合距離はそれぞれ 1.95 Å、2.00 Å 程度であり、**2-1** から **2-6** の X 線結晶構造解析から得られた値は過去の報告値より若干短い値となった¹⁷。**2-6** の架橋原子と隣接炭素の結合距離は **2-4** と **2-5** と比較してもっとも長い距離となっており、原子半径の大きさを反映する結果となった。続いて 9,10-ジヒドロアクリジン骨格のベンゼン環に着目すると、**2-4**、**2-5** では C2-C3 の結合距離を除きほぼ同じ長さを保っているが、**2-6** では一部の結合距離が短くなり、ベンゼン環の結合距離の短長が交互に変化している。最短の結合距離は 1.322 Å であり、C=C 二重結合と同程度の結合距離となった。この構造的な歪みは架橋部位の原子半径が大きく、かつ 9,10-ジヒドロアクリジン骨格が平面性を保持していることに起因していると考えた。N 原子と隣接炭素原子との結合距離はそれぞれ **2-1** : 1.401(2) Å、1.391(2) Å、**2-2** : 1.390(3) Å、1.392(3) Å、**2-3** : 1.394(3) Å、1.395(3) Å、**2-4** : 1.3970(19) Å、1.401(2) Å、1.398(2) Å、1.403(2) Å、**2-5** : 1.420(2) Å、**2-6** : 1.391(14) Å、1.457(14) Å となった。**2-6** では N 原子と隣接炭素原子との距離が大きく異なり、ジヒドロアクリジン骨格の対称性が低くなっている。

実験結果と計算化学的手法より得られた結果を比較する。計算結果ではジヒドロアクリジンは N 原子と架橋原子を結ぶ 2D 軸対称性を持っていた。計算結果は実験結果を概ね再現していた。結合角に大きなずれはなく、結合距離については計算結果が若干大きな値を示している。理論化学計算は真空状態を前提としているが、実験結果は固体状態であるため、分子間の相互作用で分子が圧縮されていると推測した。

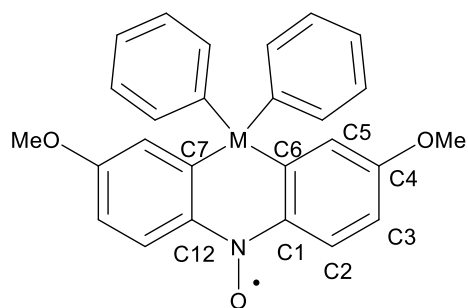


表 2-2 化合物 **2-4**、**2-5** および **2-6** の結合長および結合角

	2-1		2-2		2-3	
	X-ray	Calc.	X-ray	Calc.	X-ray	Calc.
Bond lengths (Å)						
N-C1	1.391, 1.401	1.387	1.394, 1.388	1.393	1.394, 1.396	1.395
C6-M	1.536, 1.539	1.551	1.850, 1.853	1.872	1.925, 1.930	1.926
C1-C2	1.388, 1.388	1.409	1.400, 1.406	1.413	1.392, 1.401	1.412
C2-C3	1.372, 1.376	1.383	1.362, 1.372	1.381	1.357, 1.366	1.382
C3-C4	1.375, 1.380	1.403	1.385, 1.389	1.405	1.383, 1.387	1.404
C4-C5	1.382, 1.383	1.393	1.378, 1.379	1.392	1.371, 1.380	1.392
C5-C6	1.377, 1.389	1.406	1.402, 1.404	1.413	1.385, 1.398	1.407
C1-C6	1.393, 1.394	1.403	1.401, 1.407	1.411	1.394, 1.397	1.407
Bond angles (deg.)						
C1-N-C12	118.96	123.1	128.52	129.47	130.06	130.39
C6-M-C7	107.7	110.82	102.7	102.5	101.38	101.28
C2-C1-C6	119.74, 119.75	119.82	119.07, 119.18	119.31	118.26, 118.47	118.86
C1-C6-C5	118.51, 118.99	118.25	117.74, 118.26	118.45	118.73, 119.18	119.13
C6-C5-C4	120.81, 121.08	121.84	121.64, 122.57	121.88	121.31, 122.49	121.66
C5-C4-C3	119.52, 120.27	119.31	118.91, 119.41	118.93	118.42, 118.93	118.83
C4-C3-C2	119.03, 120.43	119.66	120.08, 120.19	120.31	120.24, 120.53	120.29
C3-C2-C1	120.41, 121.14	121.12	121.28, 121.61	121.12	121.57, 121.80	121.22

	2-4			2-5		2-6	
	X-ray(2-4A)	X-ray(2-4B)	Calc.	X-ray	Calc.	X-ray	Calc.
	Bond lengths (Å)						
N-O	1.285	1.287	1.238	1.292	1.286	1.288	1.287
N-C1	1.397, 1.401	1.398, 1.403	1.413	1.421	1.429	1.392, 1.457	1.432
C6-M	1.532, 1.533	1.527, 1.535	1.540	1.847	1.870	1.934, 1.908	1.922
C1-C2	1.401, 1.398	1.396, 1.395	1.398	1.406	1.412	1.338, 1.464	1.412
C2-C3	1.352, 1.366	1.366, 1.367	1.391	1.359	1.380	1.322, 1.386	1.381
C3-C4	1.390, 1.387	1.389, 1.380	1.401	1.377	1.406	1.402, 1.350	1.405
C4-C5	1.380, 1.370	1.385, 1.383	1.403	1.389	1.395	1.349, 1.421	1.395
C5-C6	1.390, 1.394	1.387, 1.377	1.392	1.397	1.409	1.403, 1.369	1.403
C1-C6	1.396, 1.389	1.394, 1.397	1.411	1.408	1.409	1.367, 1.423	1.405
	Bond angles (deg.)						
C1-N-C12	121.22	120.76	119.17	127.01	126.28	128.06	127.03
C6-M-C7	111.06	109.68	108.15	102.24	101.85	100.41	100.41
C2-C1-C6	120.37, 120.56	120.44, 119.98	120.92	119.77	119.84	117.62, 120.19	119.38
C1-C6-C5	117.72, 118.07	118.27, 118.10	120.49	117.99	118.45	121.13, 116.91	119.11
C6-C5-C4	121.49, 121.36	121.24, 121.57	119.32	121.51	121.63	120.49, 122.46	121.42
C5-C4-C3	119.68, 119.87	119.69, 120.03	119.82	119.05	119.0	119.28, 118.05	118.92
C4-C3-C2	120.04, 121.19	119.99, 119.36	121.56	121.5	120.49	121.64, 120.17	120.49
C3-C2-C1	120.59, 119.94	120.35, 120.92	117.86	120.15	120.59	119.78, 122.12	120.68

2.4 分光学的測定

2.4.1 紫外可視吸収スペクトル測定

各化合物の電子状態を調べるため、EtOH 溶媒中にて、紫外可視吸収スペクトル測定を行った。図 2-6 に **2-1**、**2-2** および **2-3** の測定結果を示す。

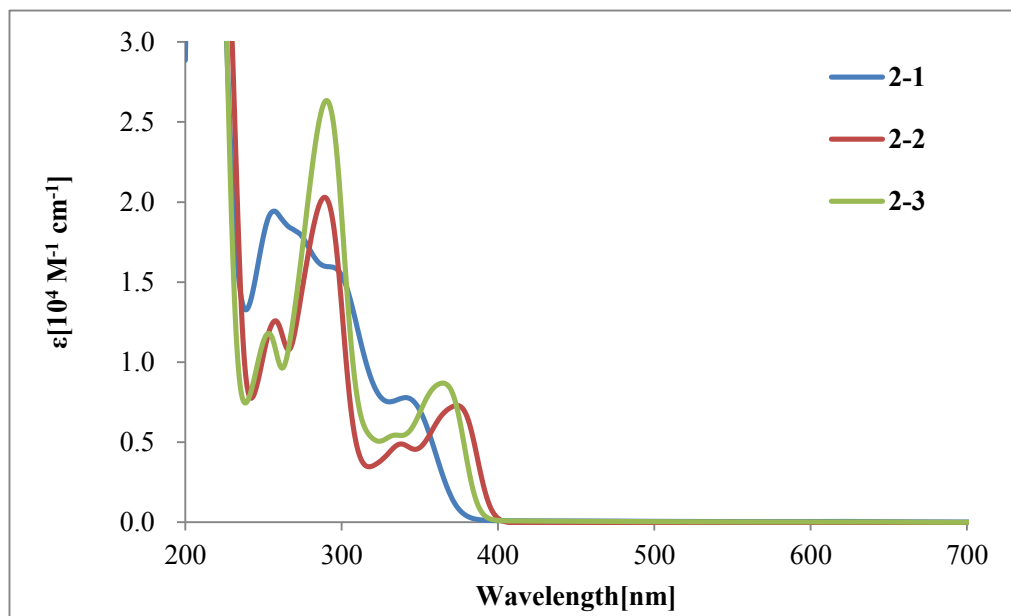


図 2-6 化合物 **2-1**、**2-2** および **2-3** の UV-vis スペクトル(室温、EtOH 溶媒)

図 2-6 に示す通り、**2-2**、**2-3** では、**2-1** とは若干異なるスペクトルの形を与えた。**2-1** では 260 nm 付近に極大吸収が、350 nm 付近に最も長波長側の吸収が観測された。一方、**2-2**、**2-3** では 300 nm 付近に極大吸収が、360 nm 付近に最も長波長側の吸収が観測された。**2-2**、**2-3** では **2-1** と比べて吸収波長が数十 nm 長波長シフトしており、高周期元素の導入により、分子に電子的な摂動が与えられたものと考えられる。

UV-Vis スペクトルの結果を詳細に検討するため、TD-DFT 計算を実施した¹⁸。計算結果およびエネルギーダイアグラムを図 2-7 に示す。HOMO に着目すると **2-1**、**2-2** および **2-3** では同じ軌道の形をしている。一方、LUMO および NLUMO に着目すると **2-1** と **2-2**、**2-3** ではエネルギー準位が逆転している。**2-2**、**2-3** の LUMO が Si、Ge 原子上に大きく広がっており、これは芳香環上の π^* 軌道と C-Si (Ge) の σ^* 軌道の相互作用により、LUMO が安定化し、エネルギー準位が下がったことに起因すると考えられる。また、**2-2**、**2-3** にて最も長波長側の吸収を帰属すると、主に HOMO から LUMO への遷移に起因する π - π^* 遷移であると考えられる。silole では σ^* - π^* 相互作用により LUMO のエネルギー準位を下げるため、cyclopentadiene と比較して吸収波長が長波長シフトすることが知られているが、**2-5**、**2-6** では NLUMO のエネルギー準位を下げることで吸収波長が長波長シフトすることが明らかとなった。

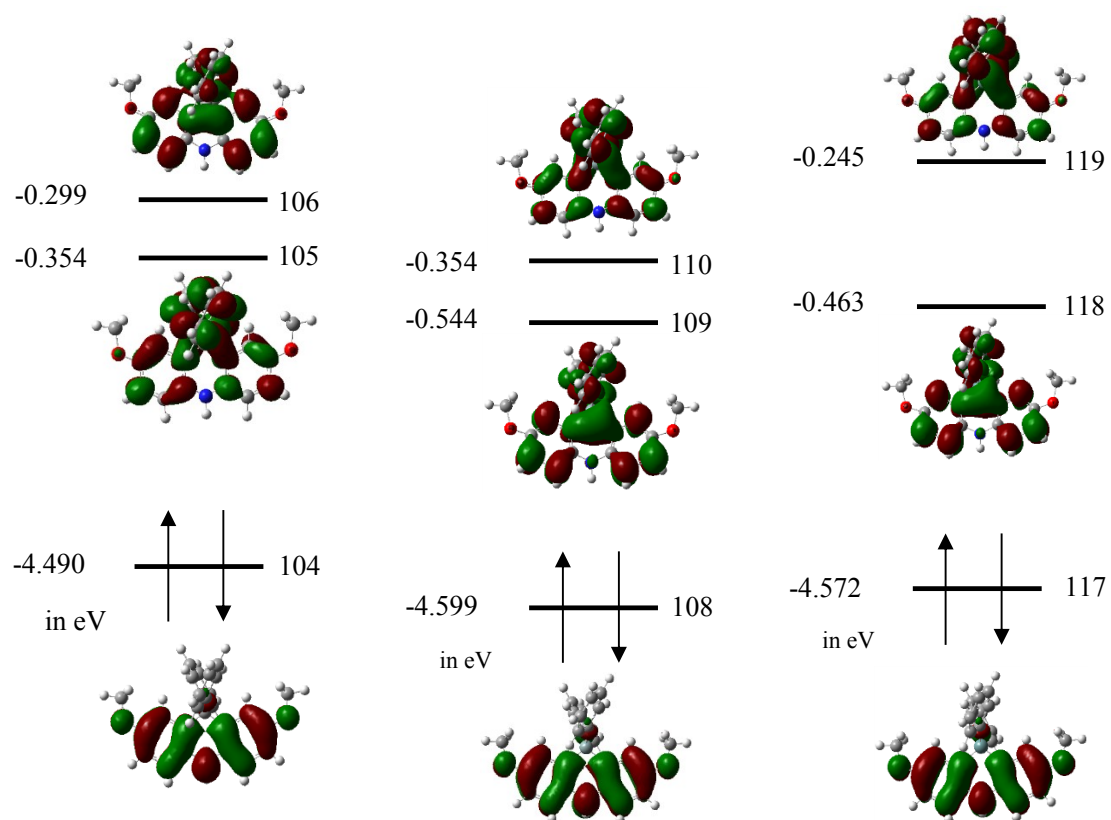


図 2-7 化合物 2-1、2-2 および 2-3 の分子軌道図

次に **2-4**、**2-5** および **2-6** の UV-Vis スペクトルを図 2-8 に示す。なお、**2-4**、**2-5** および **2-6** も **2-1**、**2-2** および **2-3** と同条件にて測定を行った。

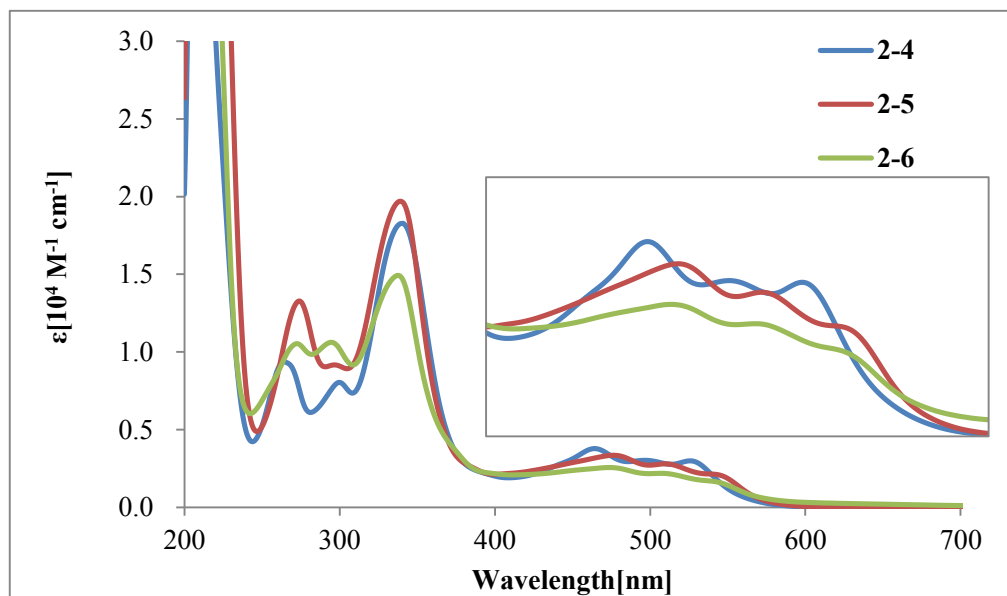


図 2-8 化合物 **2-4**、**2-5** および **2-6** の UV-vis スペクトル(室温、EtOH 溶媒)

アミン体 **2-1**、**2-2** および **2-3** の場合と異なり、いずれのスペクトルの形状もほぼ同じであった。340 nm 付近にシャープな極大吸収が、450～550 nm に弱いブロードな吸収が観測された。

2-4、**2-5** および **2-6** においても、TD-DFT(UB3LYP/6-31G*)計算にて電子状態の詳細な解析を試みた。それぞれの計算結果およびエネルギーダイアグラムを図 2-9、図 2-10、図 2-11 に示す。計算結果より、最も長波長側の吸収は振動子強度が 0 となっており、主に n 型の軌道を持つ β スピンから SOMO の β スピンへの遷移であることわかる。これより、450 ～ 550 nm 付近の弱いブロードなピークは $n\text{-}\pi^*$ 遷移に帰属される。LUMO と NLUMO のエネルギー準位については **2-4**、**2-5** および **2-6** も **2-1**、**2-2** および **2-3** の場合と同様に逆転していた。一方、計算結果から極大吸収の帰属はできなかったため、極大吸収波長は架橋原子が変わってもシフトが見られない理由については明らかにできなかった。この点についてさらなる検討が必要である。

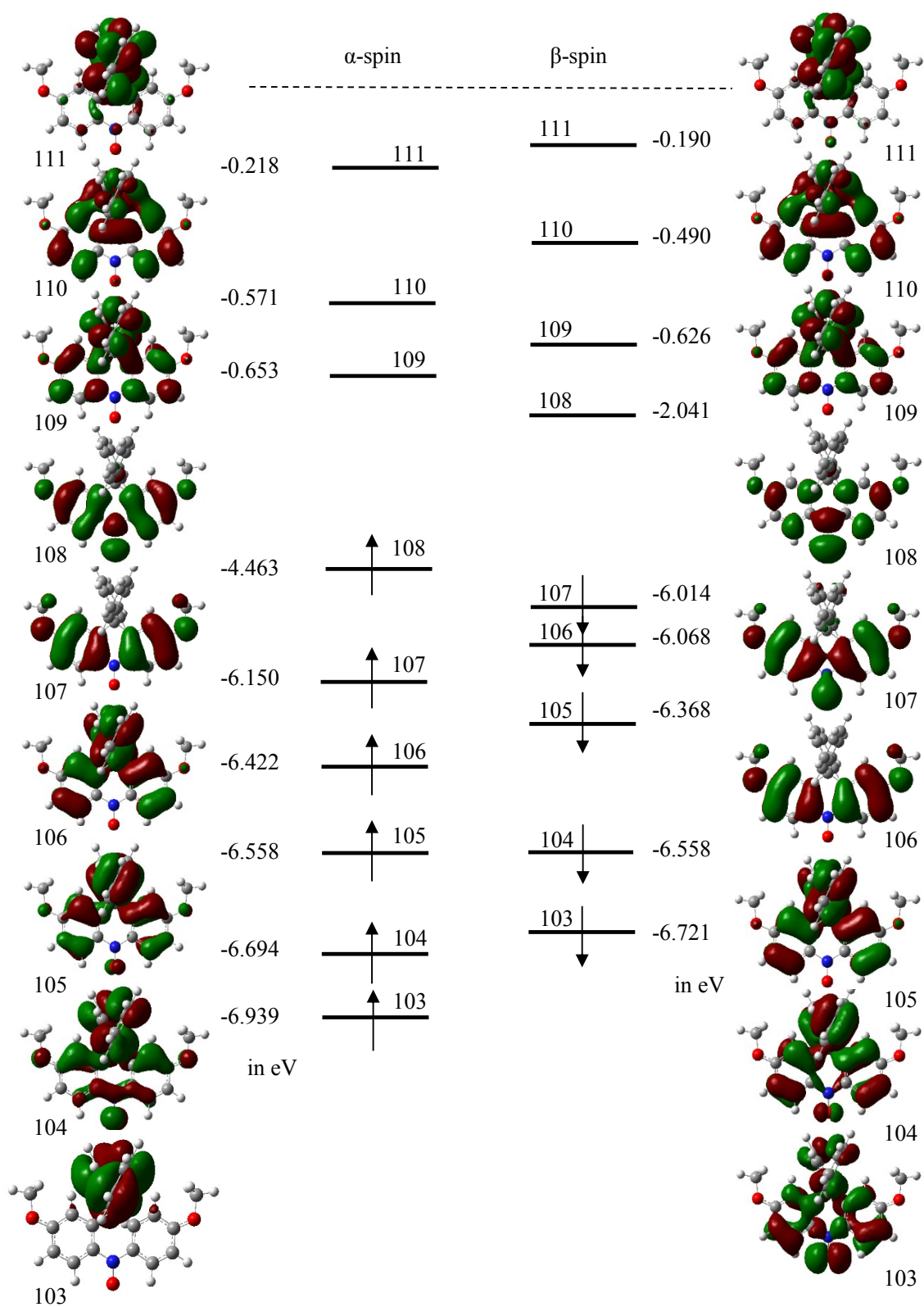


図 2-9 化合物 **2-4** の分子軌道図

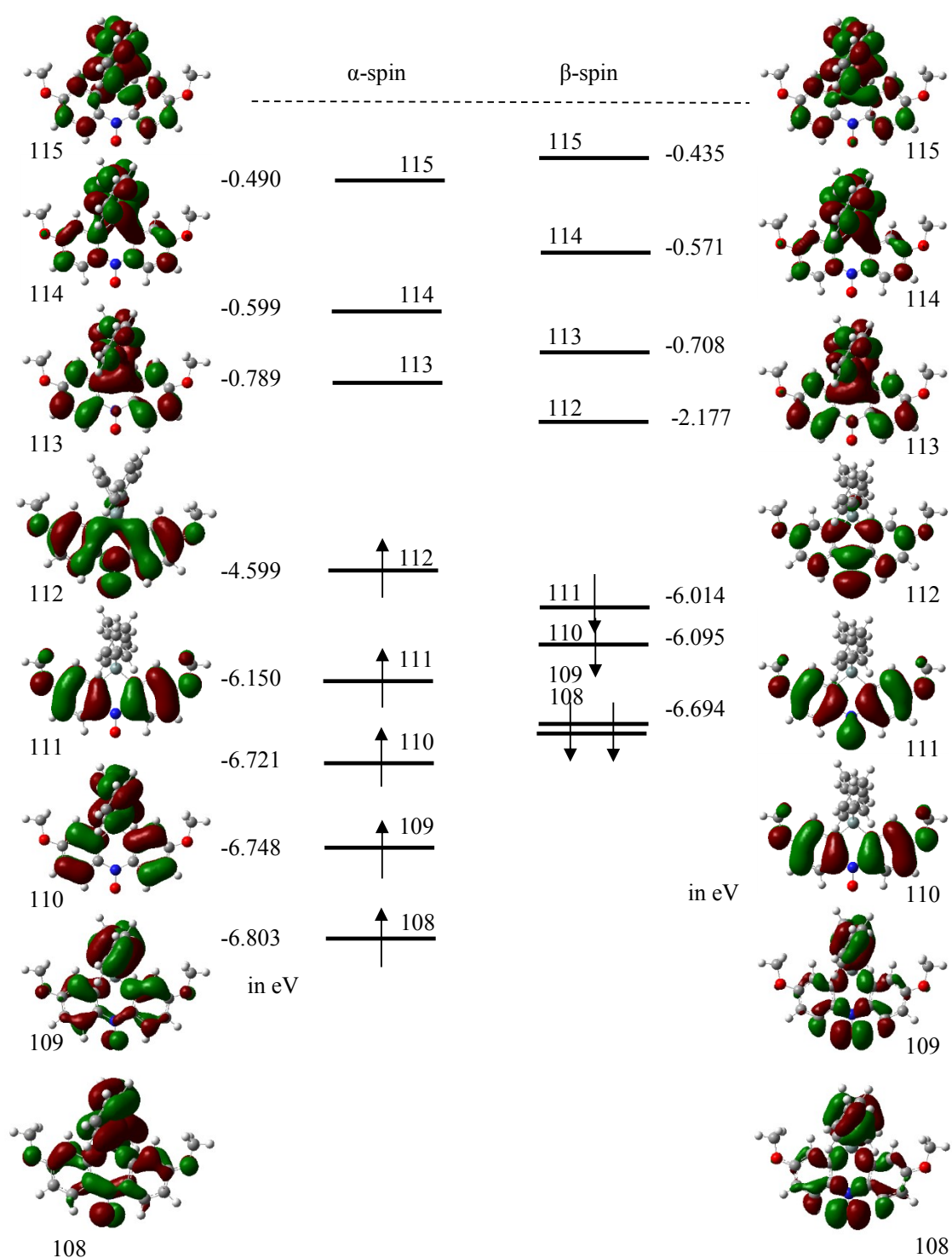


図 2-10 化合物 **2-5** の分子軌道図

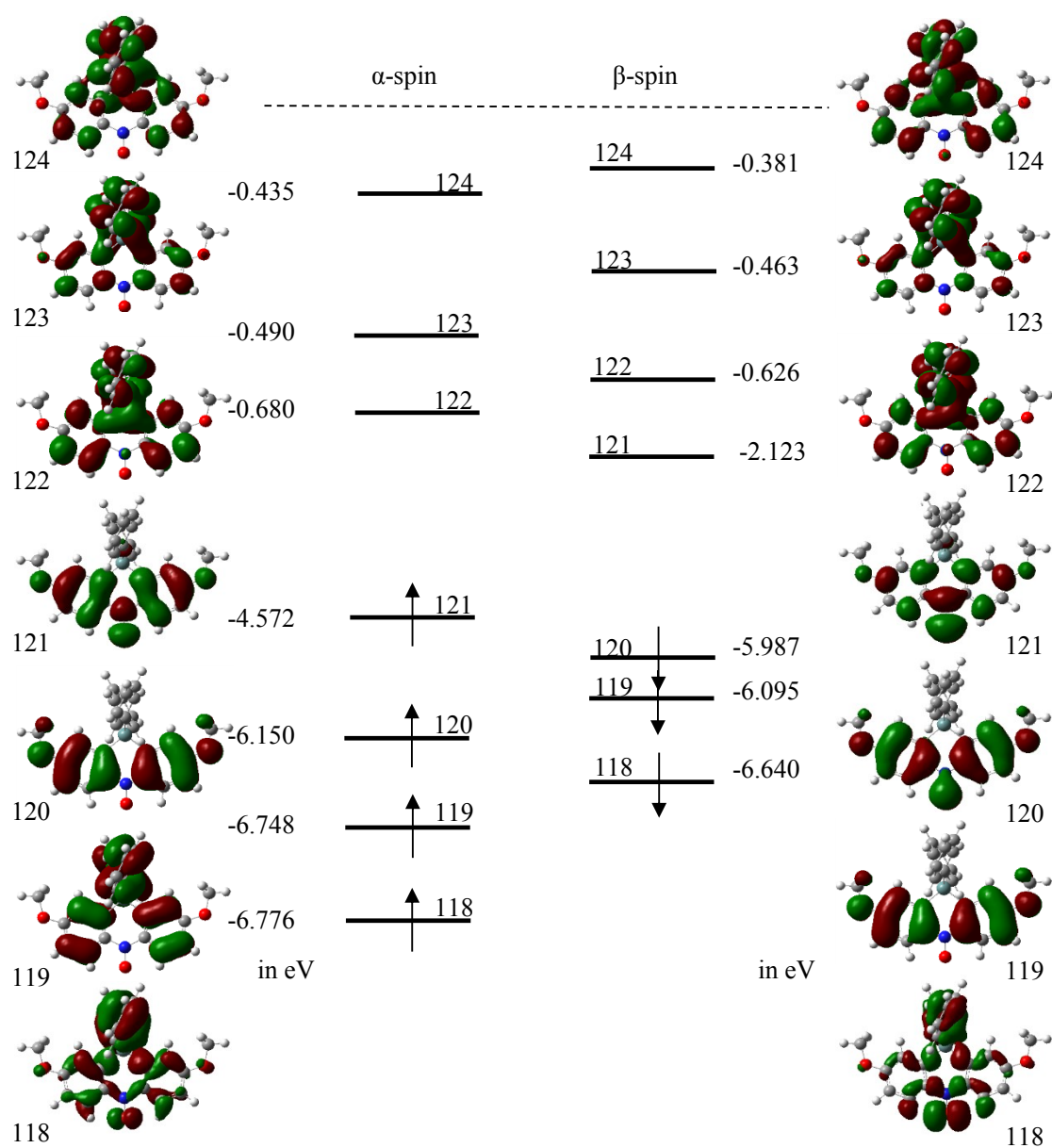


図 2-11 化合物 **2-6** の分子軌道図

2.4.2 ESR スペクトル測定

2-4、**2-5** および **2-6** が電子スピンを有するラジカル種であることを確認するため、またそれらの電子スピン状態を調べるための ESR スペクトル測定を実施した。トルエン溶媒中、室温下でのそれぞれの ESR スペクトルを図 2-12 に示す。また、ESR スペクトルのパラメータを決定するため、PEST. WinSim version: 0.96 を用いて超微細結合定数を算出した。

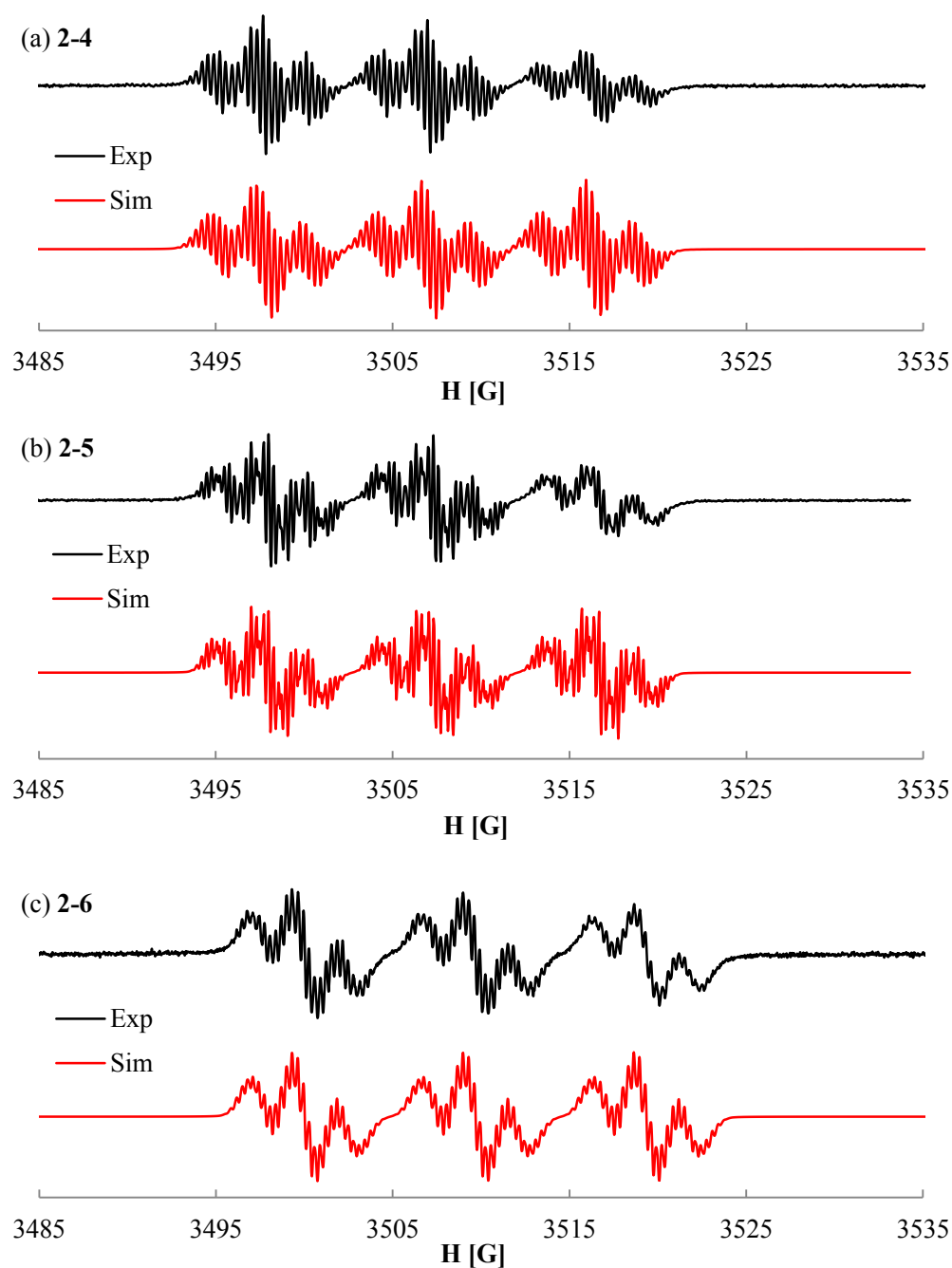


図 2-12 化合物 **2-4**、**2-5** および **2-6** の ESR スペクトルデータ(トルエン溶媒、室温)

2-4、**2-5** および **2-6** いずれも強い ESR シグナルが観測され、ラジカル種であることが確認された。スペクトルの形状としては、大きな 3 本線の中に微細な分裂を持つ形をしている。3 本線は電子スピンと N 原子の核スピンとの相互作用に起因し、微細な分裂は芳香環の水素原子の核スピンとの相互作用に起因するものと考えられる。これは電子スピンの芳香環上まで広がり、非局在安定化していることを示唆するものである。**2-4** ではシャープな分裂をしていたが、**2-5**、**2-6** と架橋原子が高周期元素になるに従ってスペクトルの分裂がブロードとなった。この原因については明らかにできなかったが、重原子効果により ESR スペクトルに影響を与えるのではないかと考えている。

次に **2-4**、**2-5** および **2-6** の電子状態を定量的に評価するため、超微細結合定数(hfcc)を求めた。また、理論化学計算と実験値を比較するため、DFT 計算(B3LYP/6-31G*)を実施した。計算により求めた超微細結合定数を合わせて表 2-3 に記載する。また理論化学計算から求めたスピン密度分布を図 2-13 に記載する。

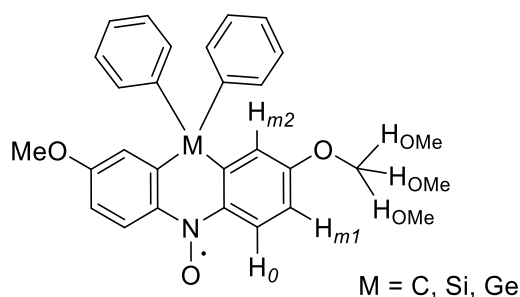


表 2-3 超微細結合定数の実測値と理論値

Compd.	2-4		2-5		2-6		
	obsd.	calcd.	obsd.	calcd.	obsd.	calcd.	
g_{iso}	2.0052	-	2.0056	-	2.0048	-	
a_{N}	9.30	6.97	9.33	9.850	9.66	9.993	
a_{Ho}	2.44	-2.20	2.23	-2.251	2.21	-2.245	
hfcc [G]	a_{Hm1}	0.60	0.79	0.70	0.970	0.54	0.948
	a_{Hm2}	0.70	0.855	0.56	0.849	0.69	0.860
			0.606		0.533		0.540
	a_{HOMe}	0.35	0.593	0.27	0.524	0.44	0.528
			-0.060		-0.053		-0.053



図 2-13 化合物 **2-4**、**2-5** および **2-6** のスピン密度分布

2-4、**2-5** および **2-6** の g 値は 2.0050 前後の値を示している。既報のジヒドロアクリジン骨格を有するニトロキシドラジカルの g 値が 2.0050~2.0075 であり¹⁹、**2-4**、**2-5** および **2-6** はいずれも既報の値と同程度であった。Si、Ge では C と比較して大きなスピン軌道結合定数を持つが(C : 29、Si : 149、Ge : 940 cm^{-1})、 g 因子のシフトは観測されなかった。これは、Si、Ge 上の電子スピン密度が低く、高周期元素である Si、Ge を含む **2-4**、**2-5** においても、軌道運動が電子スピンにほとんど影響していないことに起因すると考えられる。

2-4、**2-5** および **2-6** の a_N 値を比較すると、**2-6** で大きな値を示している。これは N 原子上のスピン密度が高いことを示唆している。X 線結晶構造解析の結果より、**2-6** では N 原子と隣接炭素距離が長い。そのため、N 原子の p 軌道と芳香環上の p 軌道の相互作用が **2-4**、**2-5** と比較して小さいため、N 原子上のスピン密度が高くなっていると推測する。理論化学計算においても、N 原子上に高いスピン密度を持ち、一部の電子スピンが芳香環上に広がる結果となったが、超微細結合定数の絶対値については実験結果を精度よく再現することはできなかった。

2.4.3 蛍光スペクトル測定

各化合物の発光特性を調べるため、蛍光スペクトルを測定した。表 2-4 に極大吸収波長、極大蛍光波長、蛍光量子収率をまとめた。また、図 2-14 にそれぞれの蛍光スペクトル、図 2-15 に励起スペクトルを示す。

表 2-4 吸収、蛍光スペクトルの各測定結果

Compd.	Absorption		Emission		
	$\lambda_{\max}^a$ [nm]	ϵ^b [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{ex}^c [nm]	λ_{em}^d [nm]	ϕ_F^e
2-1	256	2.0	340	398	0.11
2-4	339	1.9	-	-	-
2-2	289	2.0	345	403	0.15
2-5	338	1.9	-	-	-
2-3	290	2.6	336	391	0.011
2-6	335	1.5	-	-	-

a wavelength of absorption maxima

b molar absorbance coefficient

c excitation wavelength,

d wavelength of emission maxima,

e fluorescence quantum yield

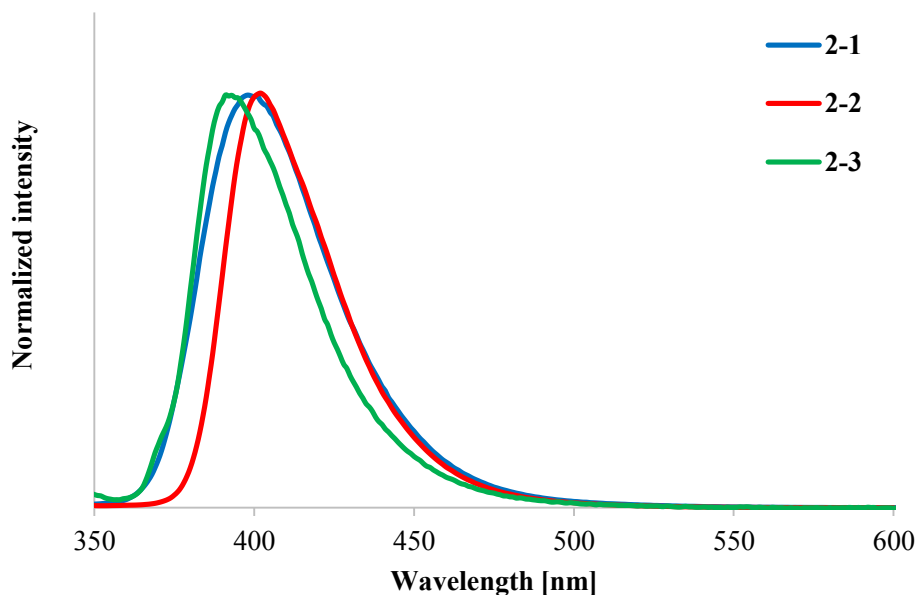


図 2-14 化合物 **2-1**、**2-2** および **2-3** の蛍光発光スペクトル(室温、EtOH 溶媒、励起波長：**2-1** : 340 nm、**2-2** : 345 nm、**2-3** : 336 nm)

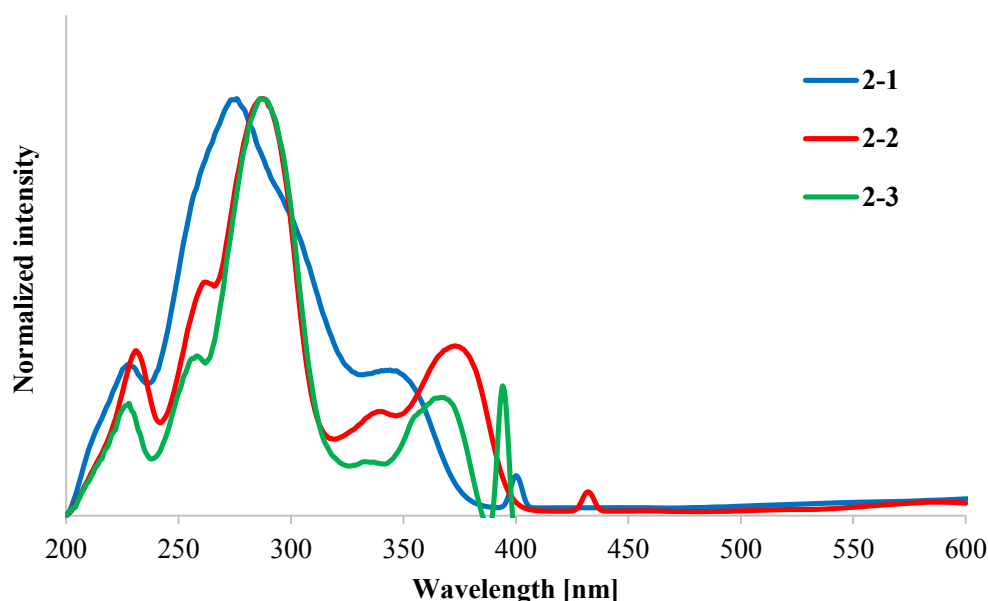


図 2-15 化合物 **2-1**、**2-2** および **2-3** の蛍光励起スペクトル(室温、EtOH 溶媒、蛍光波長 **2-1** : 398 nm、**2-2** : 431 nm、**2-3** : 394 nm)

2-1、**2-2** および **2-3** では蛍光が観測されたが、**2-4**、**2-5** および **2-6** では蛍光スペクトルは観測されなかった。ニトロキシドラジカルは一般に消光することが知られており、異なる架橋原子を導入した場合でも同様に消光することが確認された。**2-1**、**2-2** および **2-3** の蛍光スペクトルの極大発光波長はほぼ同じ位置であった。蛍光は最低励起一重項状態から基底状態に移る際に放出される光であるから、**2-1**、**2-2** および **2-3** の第一励起状態はほぼ同じエネルギー準位であると考えられる。また、図 2-15 に示す通り、励起スペクトルが UV-Vis スペクトルとよく一致しており、得られた蛍光スペクトルの信頼性は十分にあるものと判断できる。

2-2 では蛍光量子収率が **2-1** に対し約 1.5 倍に増加しているのに対し、**2-3** では約 0.1 倍まで低下している。これまで silole、germole や dipyrin、rhodamine 等で 14 族元素を含む色素の蛍光量子収率の違いについて評価されているが、分子構造により違いがあり、統一された傾向は見られていない。例えば、dipyrin では $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ と含む元素が高周期になるに従って蛍光量子収率は増加するが、rhodamine では Si を含む分子において高い蛍光量子収率を示し、他の元素を含む場合ではあまり大きな差異はない。また、種々の silole、germole 誘導体の蛍光量子収率を報告されているが、germole は silole に比べて小さい蛍光量子収率を示している。本化合物では Ge 原子を含む分子において、蛍光量子収率が低下した。

2.5 電気化学的測定

図 2-16 に **2-1**、**2-2** および **2-3**、図 2-17 に **2-4**、**2-5** および **2-6** のアセトニトリル溶媒中の室温における CV 測定の結果を示す。また、表 2-5 の測定結果よりもとめた酸化電位の値を示す。

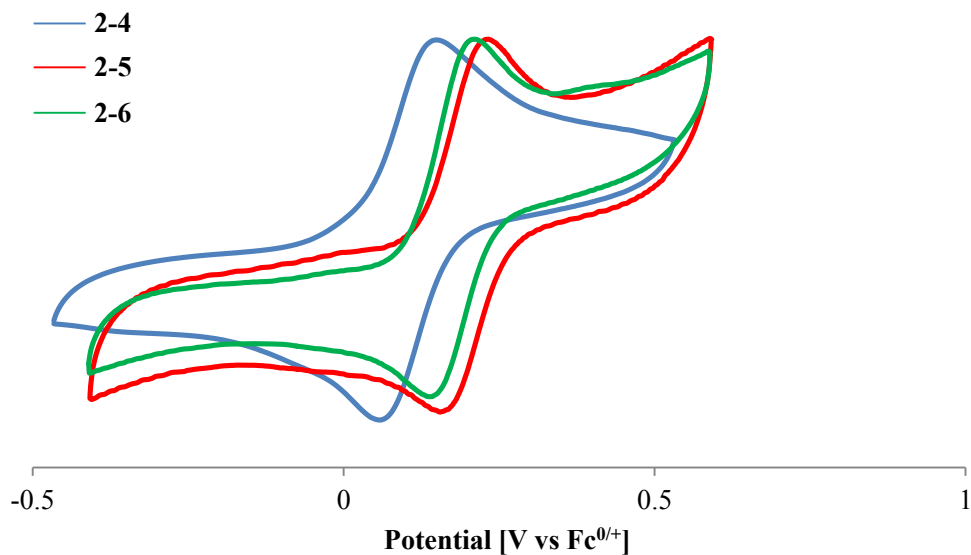


図 2-16 化合物 **2-1**、**2-2** および **2-3** のサイクリックボルタモグラム(室温、アセトニトリル溶媒、支持塩：0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate、スキャン速度：100 mV・s⁻¹)

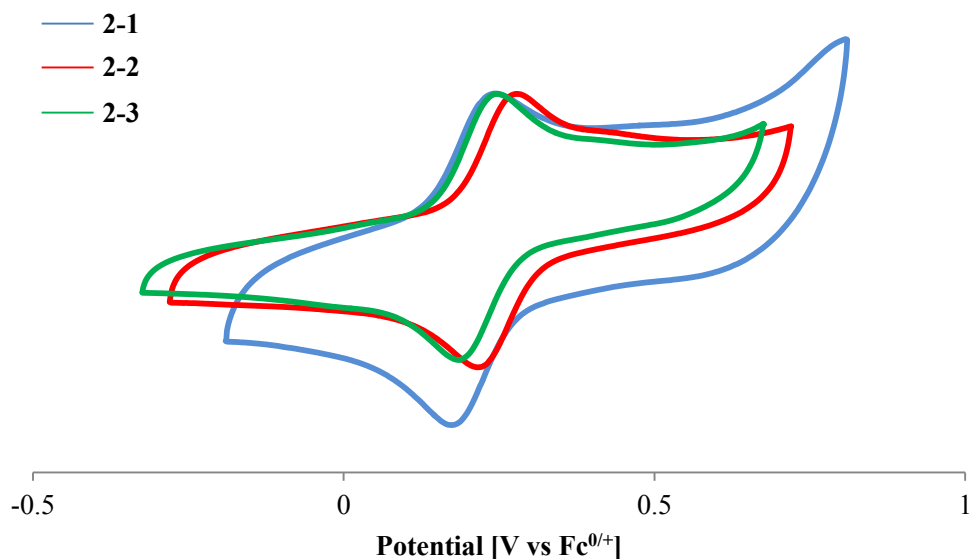


図 2-16 化合物 **2-4**、**2-5** および **2-6** のサイクリックボルタモグラム(室温、アセトニトリル溶媒、支持塩：0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate、スキャン速度：100 mV・s⁻¹)

表 2-5 2-1、2-2、2-3、2-4、2-5 および 2-6 の酸化電位

Compd.	酸化電位 [V]
2-1	0.19
2-2	0.23
2-3	0.19
2-4	0.10
2-5	0.19
2-6	0.17

図に示す通り、それぞれ 1 つの可逆な酸化波が観測され、各分子は電気化学的に安定な物質であった。2-1、2-2 および 2-3 は HOMO、2-4、2-5 および 2-6 は SOMO の酸化電位を示す。2-4、2-5 および 2-6 は対応するアミン体より低い酸化電位を有しており、SOMO のエネルギー準位が HOMO よりエネルギー的に高いことがわかる。また、Si 原子を導入した分子は SOMO、HOMO が安定化されており、2-5 では炭素類縁体である 2-1 と同程度のエネルギー準位を有していた。

2.6 ラジカルの安定性の評価

ラジカル **2-4** の安定性について評価した。図 2-17 に CHCl_3 溶媒中にて疑似太陽光を照射した際の UV-vis スペクトルの経時変化を示す。350 nm と 550 nm 付近の吸収が減衰し、450 nm 付近に新たなピークが現れた。また、750 nm 付近の吸収の変化が確認された。同様のスペクトル変化が CH_2Cl_2 や CCl_4 などの含ハロゲン溶媒にて確認されたが、アセトニトリルやトルエンといった他の溶媒下ではスペクトル変化は見られなかった。含ハロゲン溶媒中に光を当てることでラジカルが分解しているものと考えられる²⁰。この分解物を CHCl_3 溶媒中から溶媒蒸発法にて再結晶することで、赤色の単結晶を得ることができた。得られた単結晶について X 線結晶構造解析を行い、図 2-18 に示す amine-*N*-oxide 構造を有していることを明らかとした。

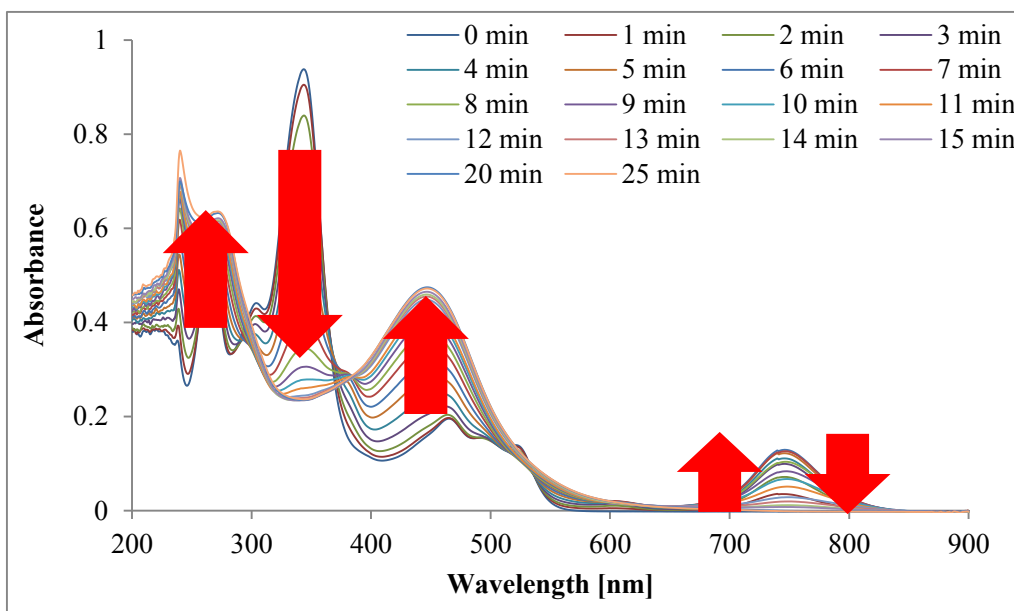


図 2-17 **2-4**(CHCl_3 溶媒中)に疑似太陽光を照射した際の UV-vis スペクトルの経時変化

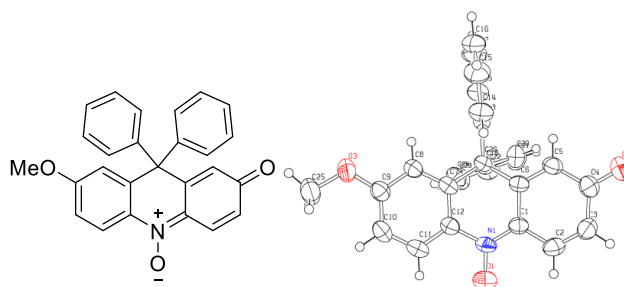


図 2-18 **2-4** の分解物の構造と ORTEP 図(熱振動楕円体は 50%の存在確率)

一方、対応するアミン体である **2-1** についても同様の実験を行った。 CHCl_3 溶媒中にて疑似太陽光を照射した際の UV-vis スペクトルの経時変化を示す(図 2-19)。**2-4** にて観測された 750 nm 付近の吸収が極めて大きな吸光度で観測された。2 級アミンからラジカルカチオンを生成したときに 800 nm 付近に吸収が現れることが知られている²¹。そこで、**2-1** に疑似太陽光を当てた後、ESR スペクトルを測定した(図 2-20)。4 本線に分裂したスペクトルが観測され、**2-1** はハロゲン溶媒中にてラジカルカチオンを容易に生成するものと考えられる。また、**2-4** の UV-vis スペクトルにて 750 nm 付近の吸収が観測されていることより、分解物の一つとして、ニトロキシドラジカルの酸素原子が脱離した分子が一部存在していたことが示唆される。

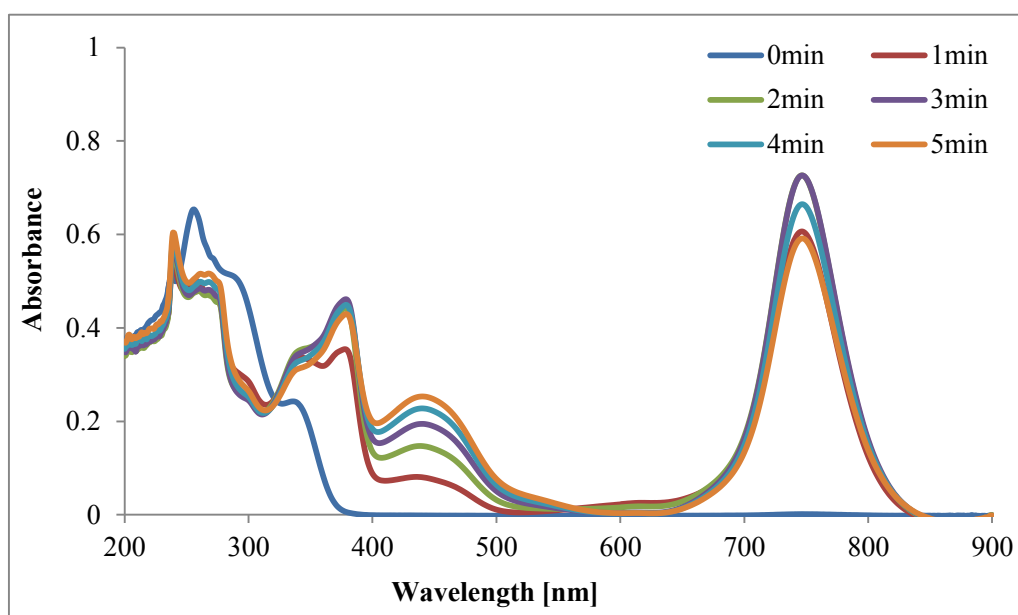


図 2-19 **2-1**(CHCl₃ 溶媒中)に疑似太陽光を照射した際の UV-vis スペクトルの経時変化

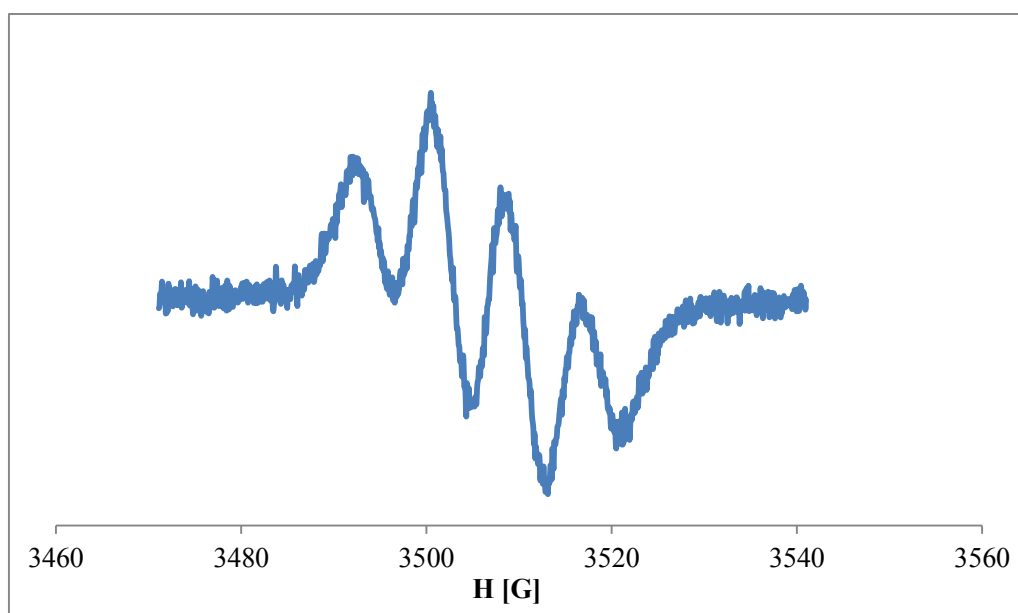


図 2-20 **2-1** に疑似太陽光を照射した際の ESR スペクトル(室温、CHCl₃/トルエン溶媒)

第2章の引用文献

1. (a) M. Shimizu, T. Hiyama, *Synlett*, **2012**, 23, 973. (b) M. Shimizu, H. Tatsumi, K. Mochida, K. Oda, T. Hiyama, *Chem. Asian. J.*, **2008**, 3, 1238.
2. (a) Y. Yabusaki, N. Ohshima, H. Kondo, T. Kusamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 5581. (b) T. Agou, Md. D. Hossain, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 368. (c) S. Yamaguchi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 2327. (d) H. J. Tracy, J. L. Mullin, W. T. Klooster, J. A. Martin, J. Haug, S. Wallace, I. Rudloe, K. Watts, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2003.
3. (a) S. Kyushin, M. Ikarugi, M. Goto, H. Hiratsuka, H. Matsumoto, *Organometallics*, **1996**, 15, 1067. (b) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *Organometallics*, 1998, 17, 4347. (c) S. Satoh, H. Suzuki, Y. Kimata, A. Kuriyama, *Synthetic Metals*, **1996**, 79 97.
4. M. Yamamura, M. Albrecht, M. Albrecht, Y. Nishimura, T. Arai, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1355.
5. Y. Koide, Y. Urano, K. Hanaoka, T. Terai, T. Nagano, *Chem. Biol.*, **2011**, 6, 600.
6. (a) R. G. Hicks, L. Öhrström, G. W. Patenaude, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1865. (b) R. G. Hickes, R. Hooper, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 284.
7. Y. Hattori, T. Kusamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 11845.
8. S. Zheng, J. Lan, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5786.
9. (a) J. Ohsita, T. Iida, N. Ohta, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Kunai, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 403. (b) T. Iida, J. Ohshita, T. Uemura, H. Fukuoka, N. Ohta, K. Komaguchi, Y. Itagaki, M. Shiotani, S. Yamanaka, A. Kunai, *Silicon Chemistry*, **2002**, 1, 383. (c) N. Roques, P. Gerbier, J.-P. Sutter, P. Guionneau, D. Luneau, C. Guérin, *Organometallics*, **2003**, 22, 4833. (d) N. Roques, P. Gerbier, U. Schatzschneider, J.-P. Sutter, P. Guionneau, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, E. Rentschler, C. Guérin, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 5547. (e) A. S. Ichimura, N. Koga, H. Iwamura, *J. Phys. Org. Chem.*, **1994**, 7, 207 (f) M. Baskett, P. M. Lahti, F. Palacio, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2363.
10. (a) H. Hayashi, H. Nakao, A. Adachi, H. Kimura, K. Okita, T. Hayashi, M. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2000**, 688. (b) H. Hayashi, T. Yamamoto, M. Sakamoto, K. Iida, H. Nakao, Hirano, M. Kawaguchi, T. Hibino, S. Takenaka, T. Hattori, *Polym. J.*, **2005**, 37, 52.
11. H. Hayashi, M. Murase, T. Koizumi, K. Ohara, T. Miyabayashi, M. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, 83, 1282.
12. V.O. Reifel'd, Yu. S. Finogenov, S. S. Al'tman, L. B. Malikina, N. I. Rozova, *Issled Obl. Fiz. Khim. Kauch. Rezin.* **1973**, 2, 14.
13. (a) G. Casalbore-Miceli, G. Beggiato, S. S. Emmi, A. Geri, S. Daolio, L. Favaretto, D. Pietropaolo, *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, 20, 989. (b) G. Casalbore-Miceli, G. Beggiato, S. Daolio, L. Favaretto, A. Geri, G. Giro, D. Pietropaolo, *Ann. Chim.*, **1991**, 81, 95. (c) G.

- Casalbore-Miceli, A. Geri, G. Giro, S. Daolio, G. Zotti, *Synth. Met.*, **1991**, *40*, 317. (d) G. Casalbore-Miceli, G. Beggiato, N. Camainoi, L. Favaretto, D. Pietropaolo, G. Poggi, *Ann. Chim.*, **1992**, *82*, 161. (e) M. Mastragostino, A. Zanelli, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, *Synth. Met.*, **1995**, *68* 157.
14. M. Orda-Zgadaj, W. Abraham, *Synthesis*, **2007**, *21*, 3345.
 15. A. Ito, M. Urabe, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 921.
 16. R. G. Hicks, “*Stable Radicals; Fundamental and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*”, Wiley, New York, 2010.
 17. (a) H. Hayashi, M. Murase, T. Koizumi, K. Ohara, T. Miyabayashi, M. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, *83*, 1282. (b) M. E. Lee, H. M. Cho, C. H. Kim, W. Ando, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1472 (c) H. Hayashi, H. Nakao, S. –Y. Onazawa, A. Adachi, T. Hayashi, K. Okita, *Polymer Journal*, **2003**, *35*, 704.
 18. Y. Tian, K. Uchida, H. Kurata, Y. Hirao, T. Nishiuchi, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 12784.
 19. L. Hermosilla, J. M. García de la Vega, C. Sieiro, P. Calle, *J. Chem. Theo. Comp.*, **2011**, *7*, 169.
 20. (a) A. R. Forrester, S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1974**, *1*, 2208. (b) A. Calder, A. R. Forrester, G. McConnachie, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **1974**, *1*, 2198. (c) L. Greci, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 677.
 21. Y. Hirao, H. Ishizaki, A. Ito, T. Kato, K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *1*, 186.

第3章 ジヒドロアクリジンの π 共役系拡張による分光学的性質に

およぼす効果

3.1 緒言

これまで多くの有機蛍光分子が開発され、優れた機能を持つ蛍光色素分子の探索が進められている。特に、周囲の環境に高感度に応答する機能を持つ蛍光色素分子は大変に興味深い。溶媒の極性変化に対して発光特性が変化する現象は蛍光溶バトクロミズムと呼ばれており、この機能を有する分子は高機能材料などへの応用が期待され、近年盛んに研究が進められている¹。代表的な分子としては 4-dimethylamino phthalimide (4-DMAP)²、2-propionyl-6-dimethylaminonaphthalene (PRODAN)³、4-amino-1,8-naphthalimide (4-DMN)⁴や 6-N,N-dimethylamino-2,3-naphthalimide (6-DMN)⁵等がこれまで報告されており、いずれも高い溶バトクロミズム特性を示すことが知られている。これらの分子の特徴として、分子中にドナー-アクセプター型構造が含まれており、溶バトクロミズム特性を発現する分子をデザインする上での有効な手法となっている⁶。

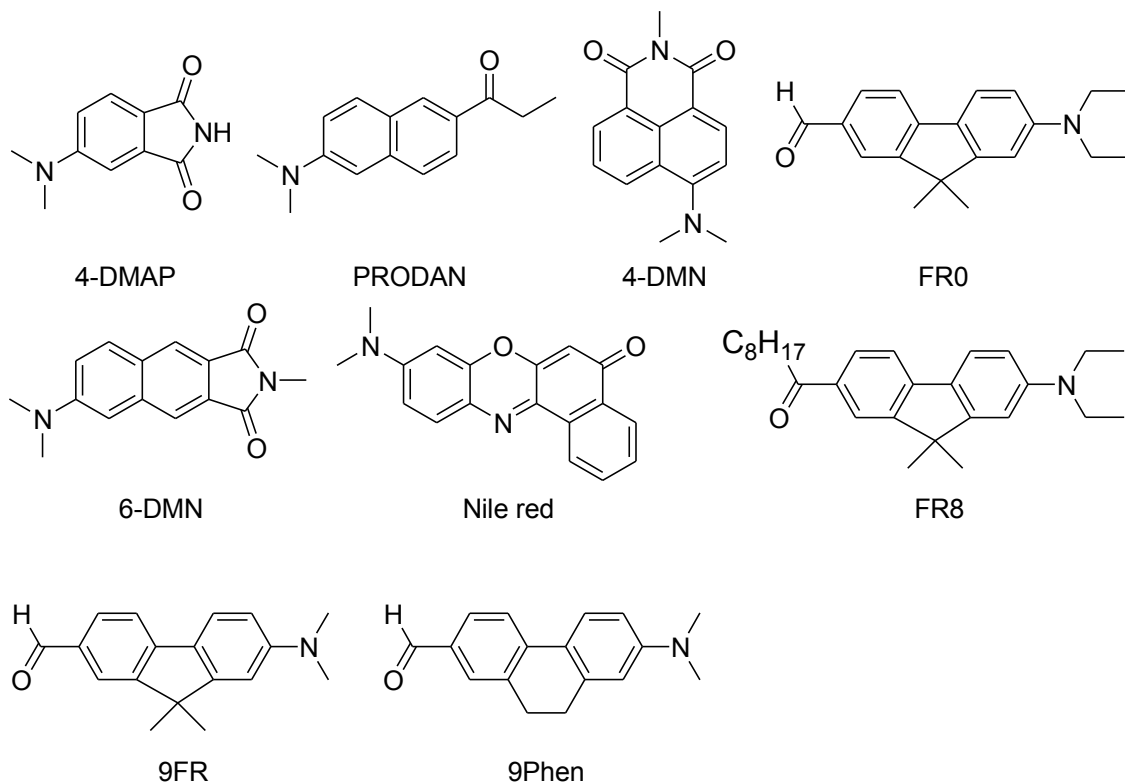


図 3-1 ソルバトクロミズム特性を示す蛍光色素

ジフェニルアミンが架橋された骨格を持つ 9,10-ジヒドロアクリジン¹は、高い平面性を持つ剛直な構造を有し、蛍光特性を示す上で適切な構造となっている。9,10-ジヒドロアクリジンの 2,7 位に芳香族置換基の導入を試みたところ、9,10-ジヒドロアクリジンを環拡張した 2,7,9,9-tetraphenyl-9,10-dihydroacridine² が高い蛍光性を示すことを見出した。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、9,10-ジヒドロアクリジンの N 原子をドナーとしたドナーアクセプター型の分子を合成することが可能であると考え、その光化学的性質を評価した。第 2 章では、Si 原子の導入により、蛍光性が高くなることを見出しており、5,10-ジヒドロフェナザシリン誘導体も合わせて評価することとした。図 3-2 に示す分子 **3-1**、**3-2** および **3-3** について合成し、その光物性を分光学的測定、電気化学測定、計算化学的手法により評価したので、その結果について以下に記述する。

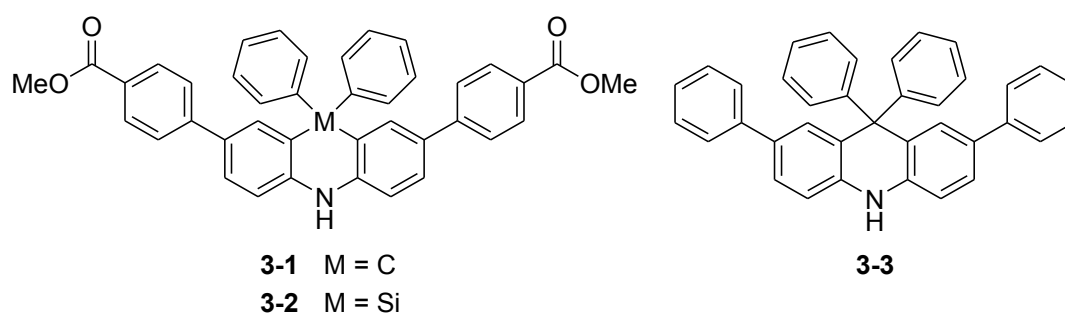
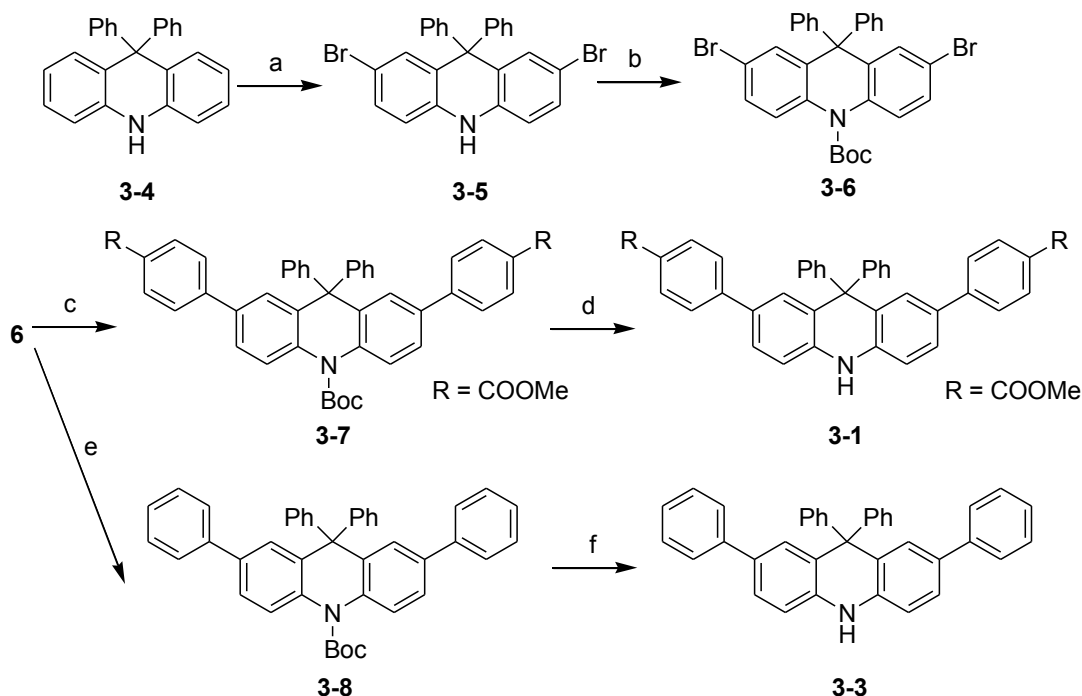


図 3-2 9,10-ジヒドロアクリジン環拡張分子 **3-3** とドナーアクセプター型分子 **3-1**、**3-2** の化学構造

3.2 合成

化合物 **3-1**、**3-2** および **3-3** について Scheme 3-1、3-2 に従って合成した。

9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine(**3-4**)⁷ を出発物質として、NBS による Br 化により **3-5** を合成した後、BOC 保護し化合物 **3-6** を得た。その後、4-methoxycarbonylphenylbionic acid pinacol ester との鈴木-宮浦クロスカップリングにて 2,7 位にアクセプター部位を導入し **3-7** を得た。得られた **3-7** の BOC 基を HCl により脱保護し、最終化合物 **3-1** を計 4 ステップにて得ることができた。**3-5** から **3-1** を直接合成すべく、鈴木-宮浦クロスカップリングを試みたが、収率が低かった。鈴木-宮浦クロスカップリングの収率向上を図るため、BOC 基を導入することとした。**3-3** も同様に、PhB(OH)₂ との鈴木-宮浦カップリング反応を経由して高い収率で目的物を得ることができた。

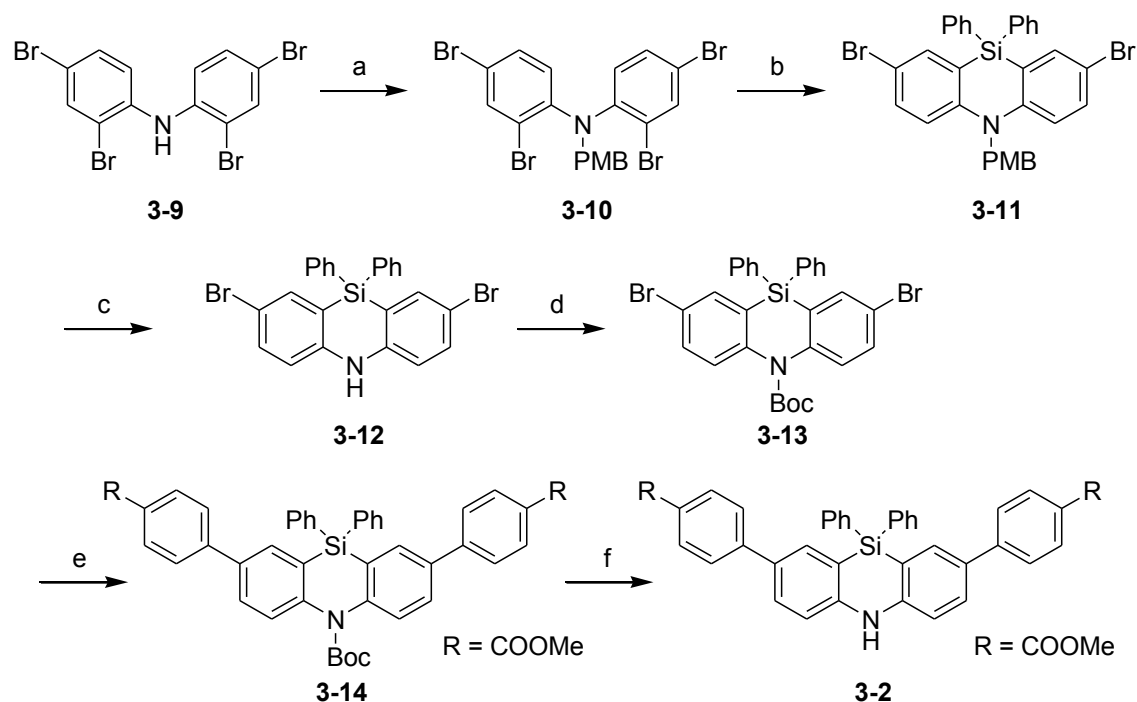


(a) NBS, DMF (95%); (b) (Boc)₂O, DMAP, THF (92%); (c) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, 2-(4-methoxycarbonylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, THF (75%); (d) HCl, AcOEt (56%); (e) PhB(OH)₂, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF (90%); (f) HCl, AcOEt (95%).

Scheme 3-1 化合物 **3-1**、**3-3** の合成ルート

2,2',4,4'-tetrabromodiphenylamine(**3-8**)⁸ を THF 溶媒下、NaH を塩基として用い、PMBCl と反応させることで PMB 保護し、**3-9** を合成した。**3-9** を Et₂O 溶媒下、*n*-BuLi にて Li ハロゲン交換した後、SiPh₂Cl₂ と反応させ **3-10** を合成し、5,10-ジヒドロフェナザシリン骨格を構築した。その後、PMB 基を Pd/C 触媒による水添反応により脱保護し、**3-11** を合成した。**3-1** の合成ルートと同じく、**3-11** を BOC 保護した後、鈴木-宮浦クロスカップリングにて **3-13** を得た。**3-13** を MeOH 溶媒下、H₂SO₄ にて BOC 基を脱保護し、最終化合物 **3-2** を計 6 ステ

ップにて合成することができた。5,10-ジヒドロフェナザシリン骨格を構築するにあたり、PMB 基を保護基として使用したが、合成ステップを短縮するため、BOC 基の使用を試みた
が、5,10-ジヒドロフェナザシリン骨格を構築することができなかった。また、**3-2** を合成する
にあたり、**3-1** と同じく AcOEt 溶媒下 HCl にて脱保護を試みたが、分液にてエマルジョン
を生成し、分離精製が困難であった。メチルエステルが加水分解されカルボン酸が生成
したことに起因すると考えられる。溶媒を MeOH とし、酸を H₂SO₄ とすることで良好な収
率(65%)で **3-2** を得ることができた。



(a) PMBCl, NaH, DMF (90%); (b) *n*-BuLi, SiPh₂Cl₂, Et₂O (77%); (c) Pd black, H₂, CH₂Cl₂ (63%); (d) (Boc)₂O, DMAP, THF (89%); (e) 2-(4-methoxycarbonylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF (51%); (f) H₂SO₄, MeOH (65%)

Scheme 3-2 化合物 **3-2** の合成ルート

3.3 X線結晶構造解析

3-1、**3-2** の構造を明らかにするため、それぞれの単結晶作製および X 線結晶構造解析を実施した。アセトニトリル溶媒を用いた溶媒蒸発法により、それぞれ薄黄色のブロック状結晶を得られた。**3-1** の ORTEP 図を図 3-3 に、**3-2** の ORTEP 図を図 3-4 に、それぞれの結晶データと構造精密化のパラメータを表 3-1 に記載する。

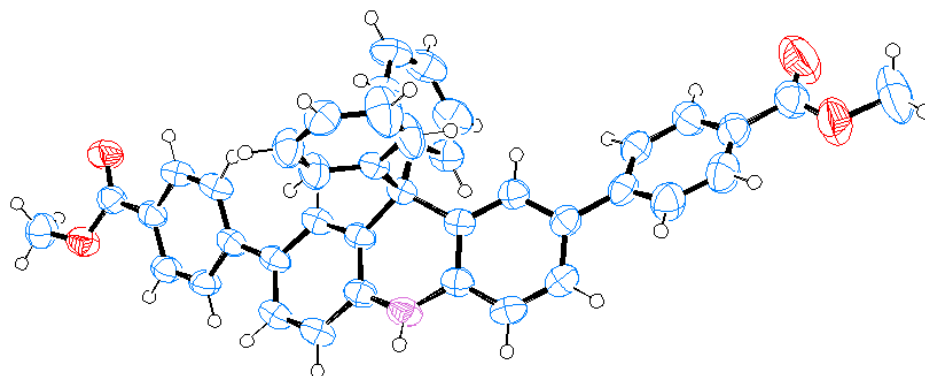


図 3-3 化合物 **3-1** の ORTEP 図(熱振動楕円体は 50%の存在確率)

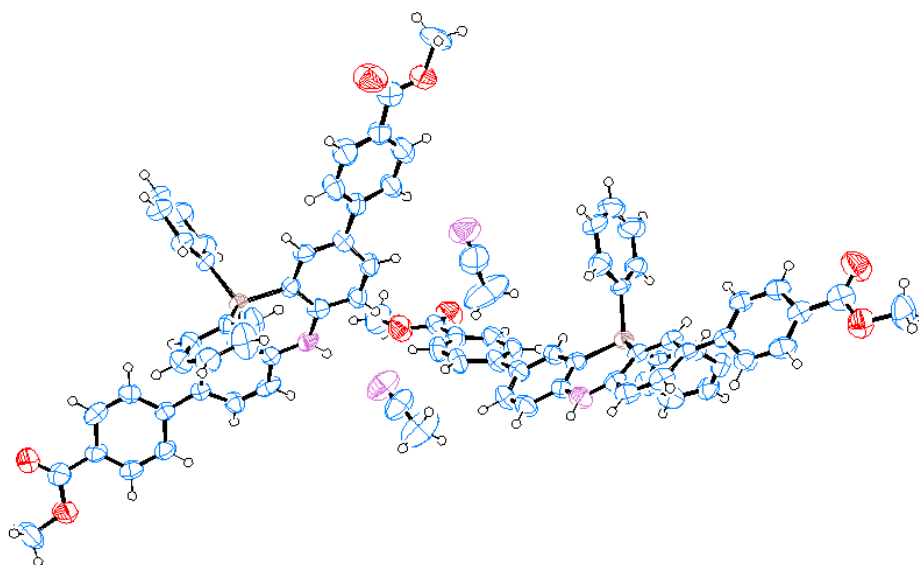


図 3-4 化合物 **3-2** の ORTEP 図(熱振動楕円体は 50%の存在確率)

表 3-1 化合物 **3-1** と **3-2** の結晶データおよび構造精密化のパラメータ

Compounds	3-1	3-2
Formula	C ₄₁ H ₃₁ NO ₄	C ₄₀ H ₃₁ NO ₄ Si • CH ₃ CN
<i>T</i> (K)	296.(2)	296.(2)
λ	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>Z</i>	4	8
<i>a</i> (Å)	12.2394(7)	35.973(9)
<i>b</i> (Å)	18.8894(11)	9.0438(19)
<i>c</i> (Å)	13.5842(8)	21.966(6)
α (°)	90	90
β (°)	92.6687(18)	99.707(8)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3137.2(3)	7044.(3)
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.274	1.165
μ (mm ⁻¹)	0.082	0.112
<i>F</i> (000)	1264	2768
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 40, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Measured reflection	29202	30691
Independent reflection	5890	10183
<i>R</i> _{int}	0.0324	0.1365
Observed reflection	3878	4272
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.035	0.955
<i>R</i> , <i>R</i> _w (I2σ(<i>I</i>))	0.0458, 0.1350	0.0745, 0.1541
<i>R</i> , <i>R</i> _w (all data)	0.0829 0.1714	0.2164, 0.2138
Resd density • min, max(e Å ⁻³)	-0.203, 0.214	-0.270, 0.241

3-1 は単一分子の結晶として、**3-2** は溶媒であるアセトニトリルを結晶に含む、2 分子独立の結晶として構造を解くことができた。それぞれの 9,10-ジヒドロアクリジン、5,10-ジヒドロフェナザシリン平面は、若干歪んだ構造をしており、また 9,10-ジヒドロアクリジンの 9 位、5,10-ジヒドロフェナザシリンの 10 位に置換されているフェニル基が 9,10-ジヒドロアクリジン平面に対して対称に結合されていなかった。4-methoxycarbonylphenyl 基とジヒドロアクリジン骨格の芳香環によるビアリアル部位が平面から 30°程度ねじれていた。

図 3-5、図 3-6 に **3-1**、**3-2** の結晶内でのパッキングの構造を示す。4-methoxycarbonylphenyl 基の芳香環が接近しており、 π スタックした構造となっていた。

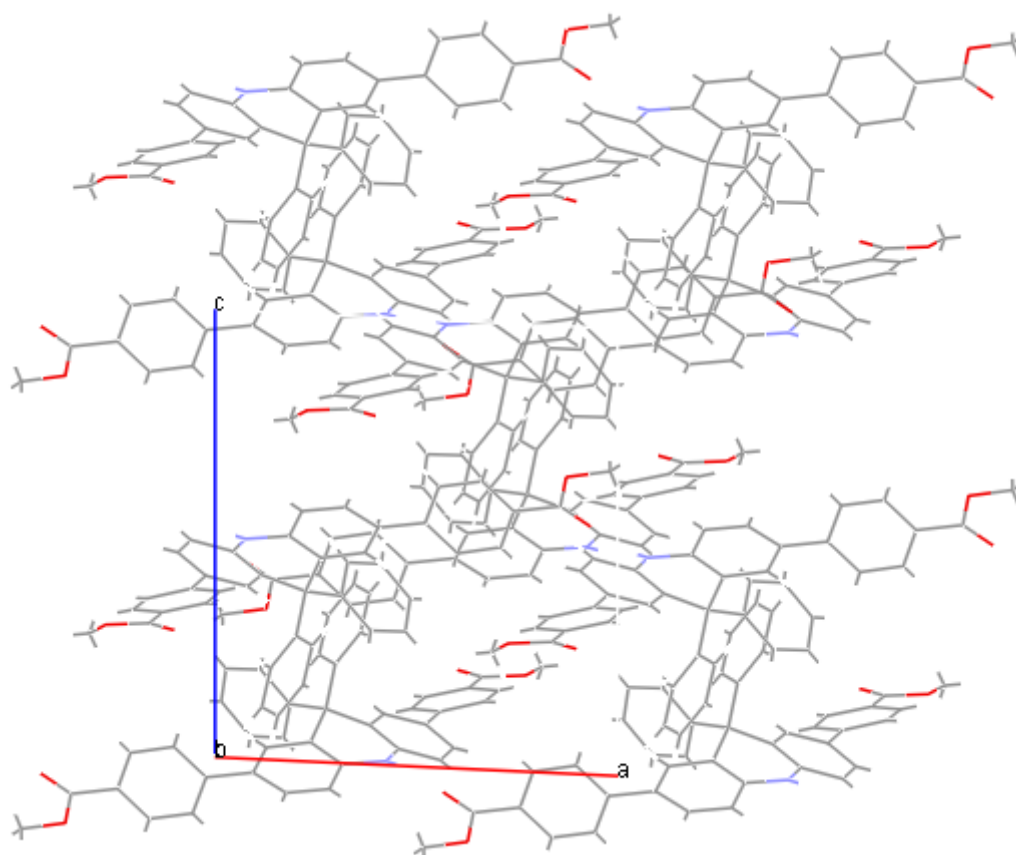


図 3-5 化合物 **3-1** の結晶内のパッキング

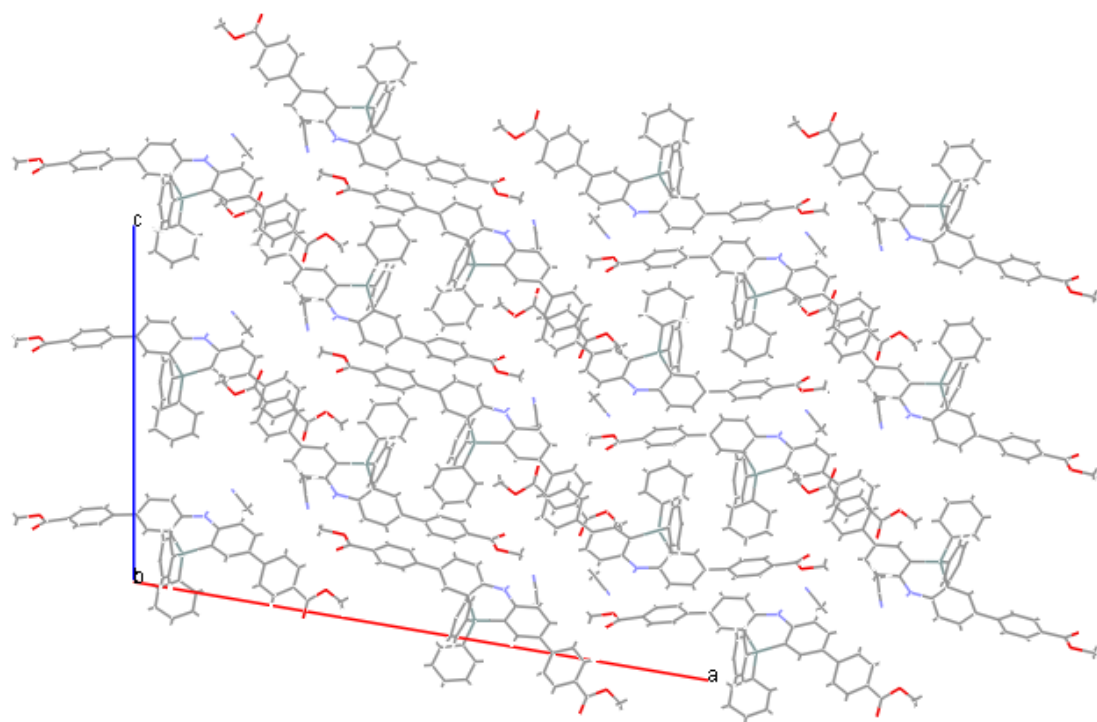


図 3-6 化合物 **3-2** の結晶内のパッキング

3.4 分光学的測定

3.4.1 紫外可視吸収スペクトル測定

π 共役系の拡張による吸収波長への影響を調べるため、**2-1**、**3-3** および **3-1** の UV-vis スペクトルの差異について評価した(図 3-7)。それぞれの極大吸収波長は 256、335 および 370 nm であり、 π 共役系の拡張により、極大吸収波長が大きく長波長シフトした。

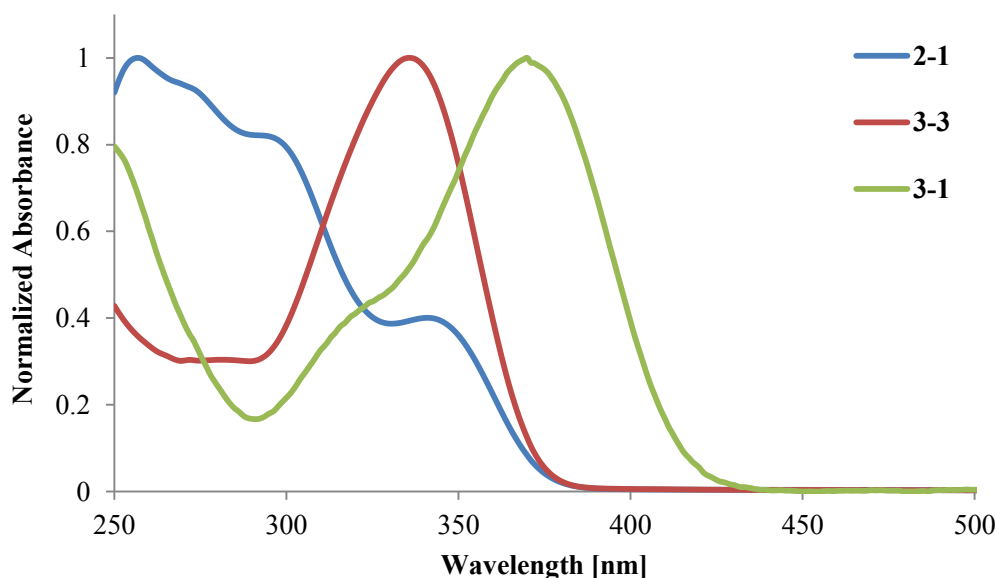


図 3-7 **2-1**、**3-3** および **3-1** の UV-vis スペクトル(MeOH 溶媒)。

図 3-8、図 3-9、図 3-10 に **3-1**、**3-2** および **3-3** の各溶媒での UV-vis スペクトルを示す。図に示す通り、極性溶媒になると吸収波長が長波長シフトするが、そのシフト幅は小さい程度であった。

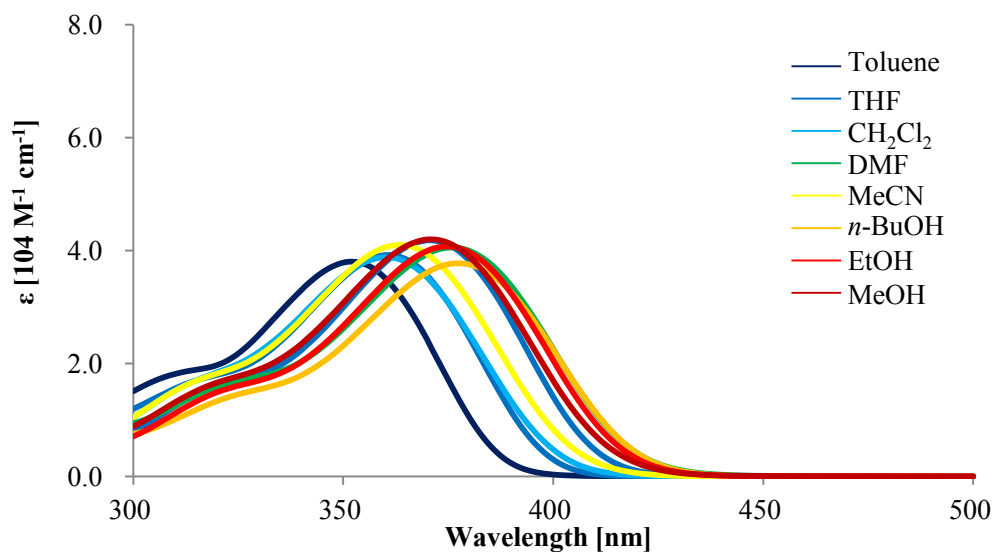


図 3-8 **3-1** の各溶媒での UV-vis スペクトル

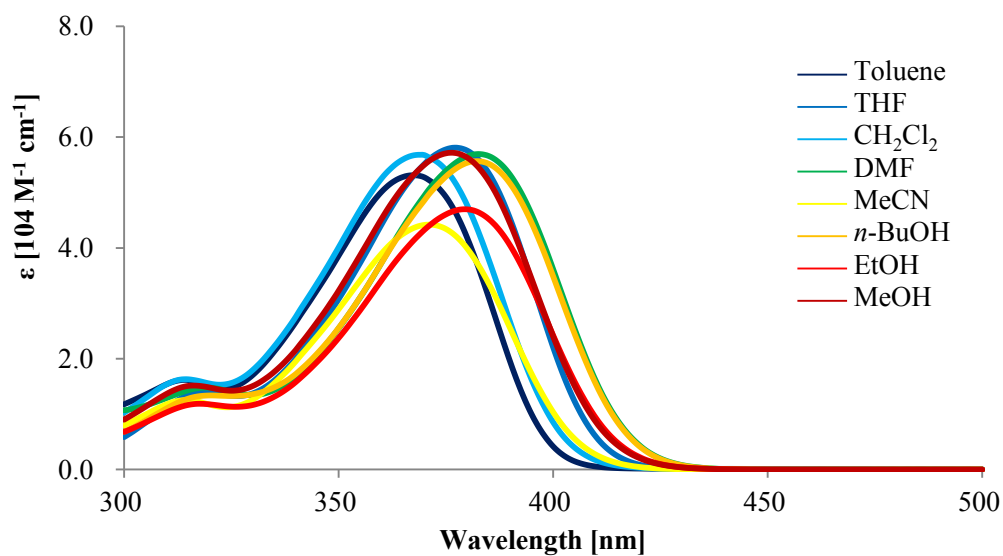


図 3-9 3-2 の各溶媒での UV-vis スペクトル

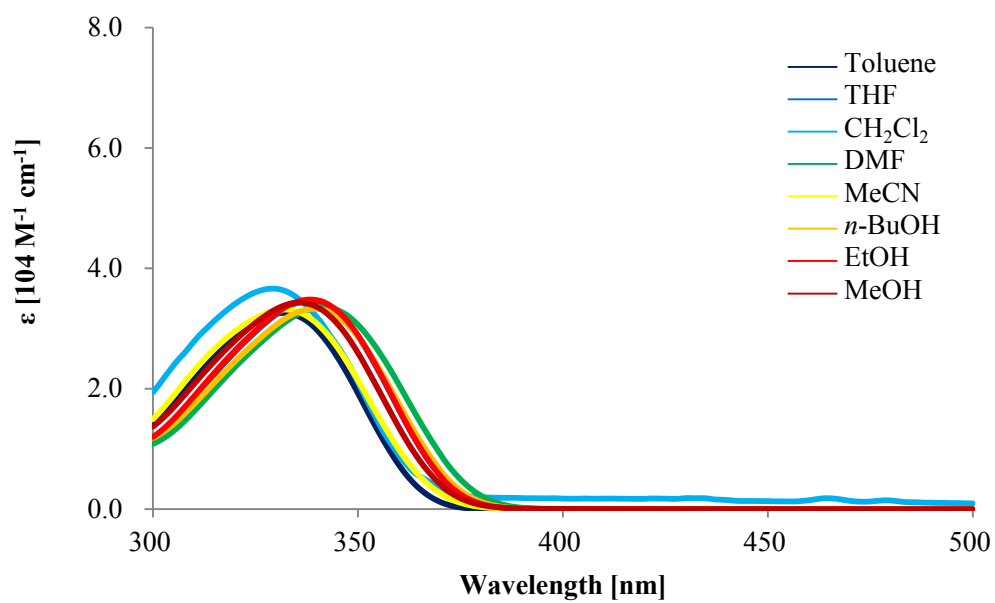


図 3-10 3-3 の各溶媒での UV-vis スペクトル

3.4.2 蛍光スペクトル測定

3-1、**3-2** および **3-3** の種々の溶媒における蛍光スペクトルを図 3-11、図 3-12、図 3-13 に示す。各溶媒における分光学的測定結果と蛍光量子収率について表 3-2 にまとめる。なお、ここで $E_T(30)$ 、 $f(\epsilon)$ は溶媒の極性を表すパラメータであり、 $f(\epsilon)$ は屈折率 n と比誘電率 ϵ から定める値となる。

図 3-13 より、**3-3** ではトルエンから MeOH までの蛍光スペクトルの極大吸収波長の差は 14 nm であり、大きなスペクトルのシフトは見られなかった。また、トルエン、MeOH 中でのストークスシフトはそれぞれ 48 nm、58 nm であった。一方、図 3-11、図 3-12 に示す通り、**3-1**、**3-2** では溶媒の極性により蛍光スペクトルの極大発光波長に大きな差異が見られた。シフトの大きさとしては **3-1** では 98 nm、**3-2** では 77 nm となった。**3-1**、**3-2** のトルエン中ではストークスシフトはそれぞれ 53 nm、41 nm に対し、MeOH 中でのストークスシフトは 142 nm と 108 nm であった。極性溶媒中における大きなストークスシフトはドナーアクセプター型の分子構造に起因するものであると考えられる。すなわち、本分子では励起状態において、ドナーとアクセプター間で π 共役系を介した Charge Transfer(CT)プロセスが生じており、この CT プロセスは励起状態にて双極子モーメントを著しく増大させ、ソルバトクロミズムの特性を発現していると考えられる。

図 3-14 に非極性溶媒、極性溶媒における **3-1** の発光の様子を示す。非極性溶媒では紫色の発光をしていたが、極性溶媒では緑色の発光となった。溶媒の極性変化による発光波長の変化が、目視にて顕著に観測された。**3-1**、**3-2** で吸収波長はほぼ差異がないにも関わらず、モル吸光係数に大きな差異が見られた。

表3-2 3-1、3-2および3-3の各溶媒における分光学的測定結果と蛍光量子収率

solvent	$E_{\pi}(30)$	$f(\epsilon)$	$\lambda_{\text{Abs, max}}$ [nm]			ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]			$\lambda_{\text{Em, max}}$ [nm]			ϕ_{F} [%]			$\epsilon \times \phi_{\text{F}}$ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]		
			3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3
toluene	33.9	0.24	361	366	332	3.9	5.5	3.2	414	407	380	65	69	63	2.5	3.8	2.0
THF	37.4	0.41	371	375	329	4.2	5.8	3.5	441	433	391	68	72	58	2.9	4.2	2.0
CH_2Cl_2	40.7	0.42	360	367	332	3.9	5.7	3.6	449	439	386	64	67	49	2.5	3.8	1.8
DMF	43.2	0.48	376	381	338	4.1	5.7	3.4	472	462	399	60	62	69	2.5	3.5	2.3
MeCN	45.6	0.48	363	370	341	4.1	4.4	3.3	466	458	393	54	56	58	2.2	2.5	1.9
<i>n</i> -BuOH	49.7	0.46	378	382	339	3.8	5.6	3.3	472	461	392	53	53	63	2.0	3.0	2.1
EtOH	51.9	0.47	375	379	338	4.1	4.8	3.5	478	467	391	45	50	62	1.8	2.4	2.2
MeOH	55.4	0.48	370	376	336	4.2	5.7	3.5	512	484	394	17	25	57	0.7	1.4	2.0

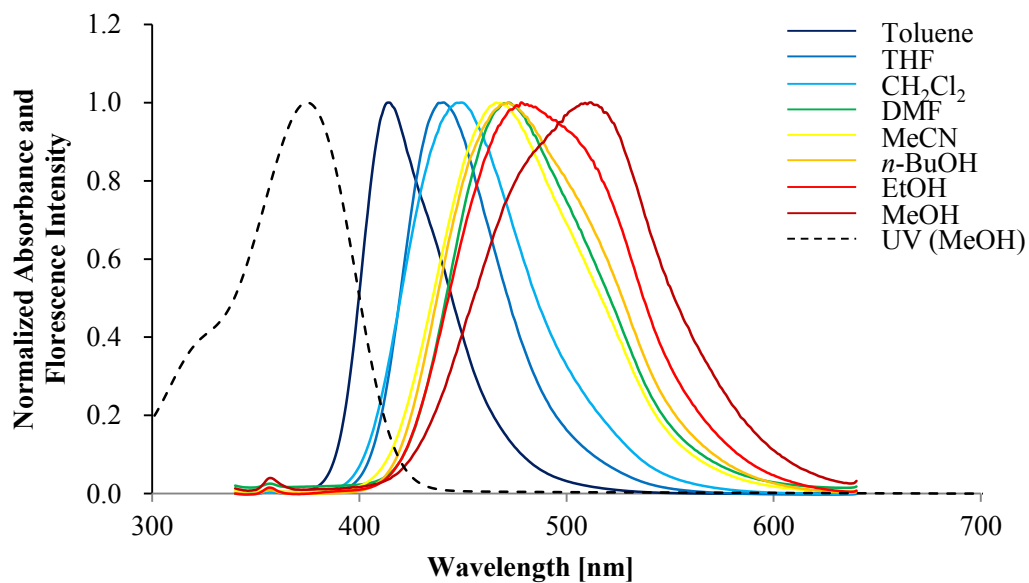


図 3-11 **3-1** の各溶媒での蛍光スペクトル(励起波長：325 nm)

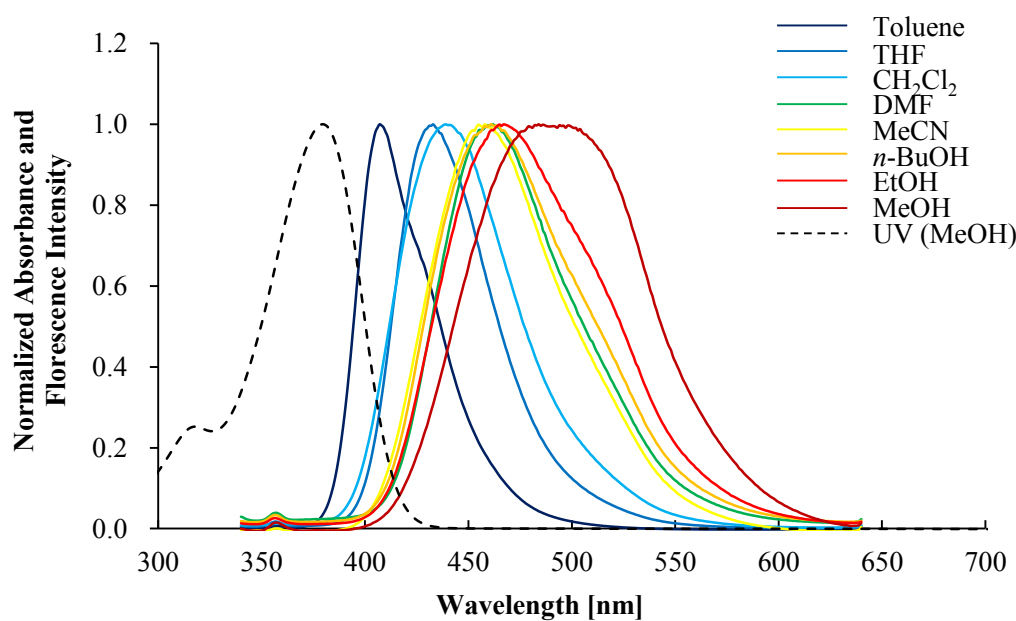


図 3-12 **3-2** の各溶媒での蛍光スペクトル(励起波長 325 nm)

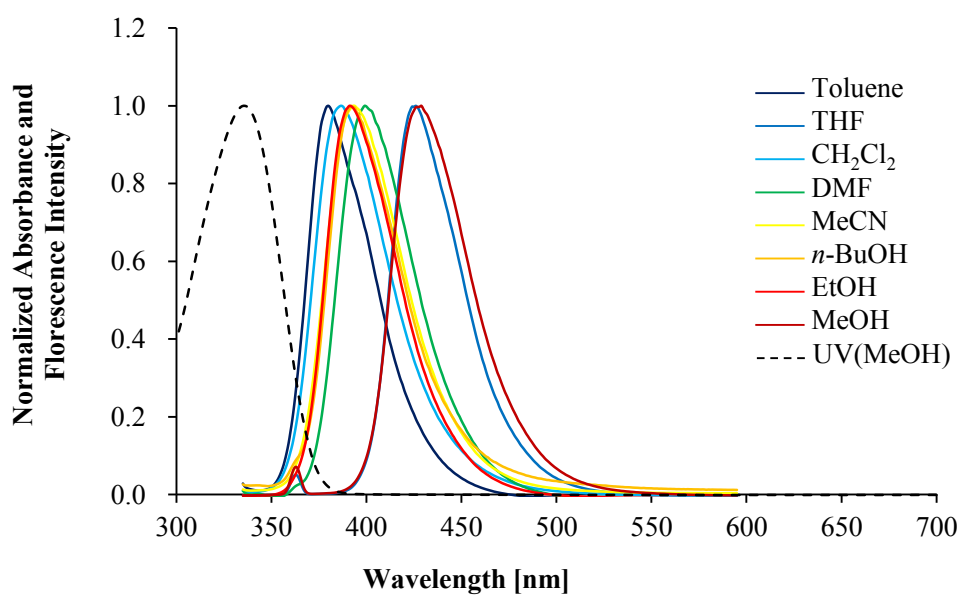


図 3-13 **3-3** の各溶媒での蛍光スペクトル(励起波長：325 nm)

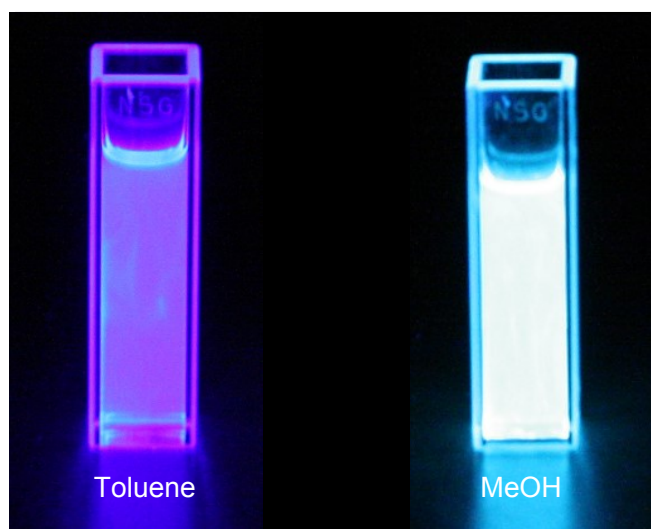


図 3-14 非極性溶媒(トルエン)、極性溶媒(MeOH)における **3-1** の発光の様子

3.5 電気化学的性質

3-1、**3-2** および **3-3** の電子状態を調査すべく CV 測定を行った。室温、アセトニトリル溶媒中での CV スペクトルを図 3-15 に示す。**3-1**、**3-2** ではほぼ同じ電位に 1 つの可逆な酸化波が確認され、**3-1**、**3-2** および **3-3** の酸化電位は 0.50 V、0.53 V、0.43 V であった。**2-1**、**2-2** の酸化電位は 0.19 V、0.23 V であり、 π 共役系の拡張により、HOMO が安定化されている。

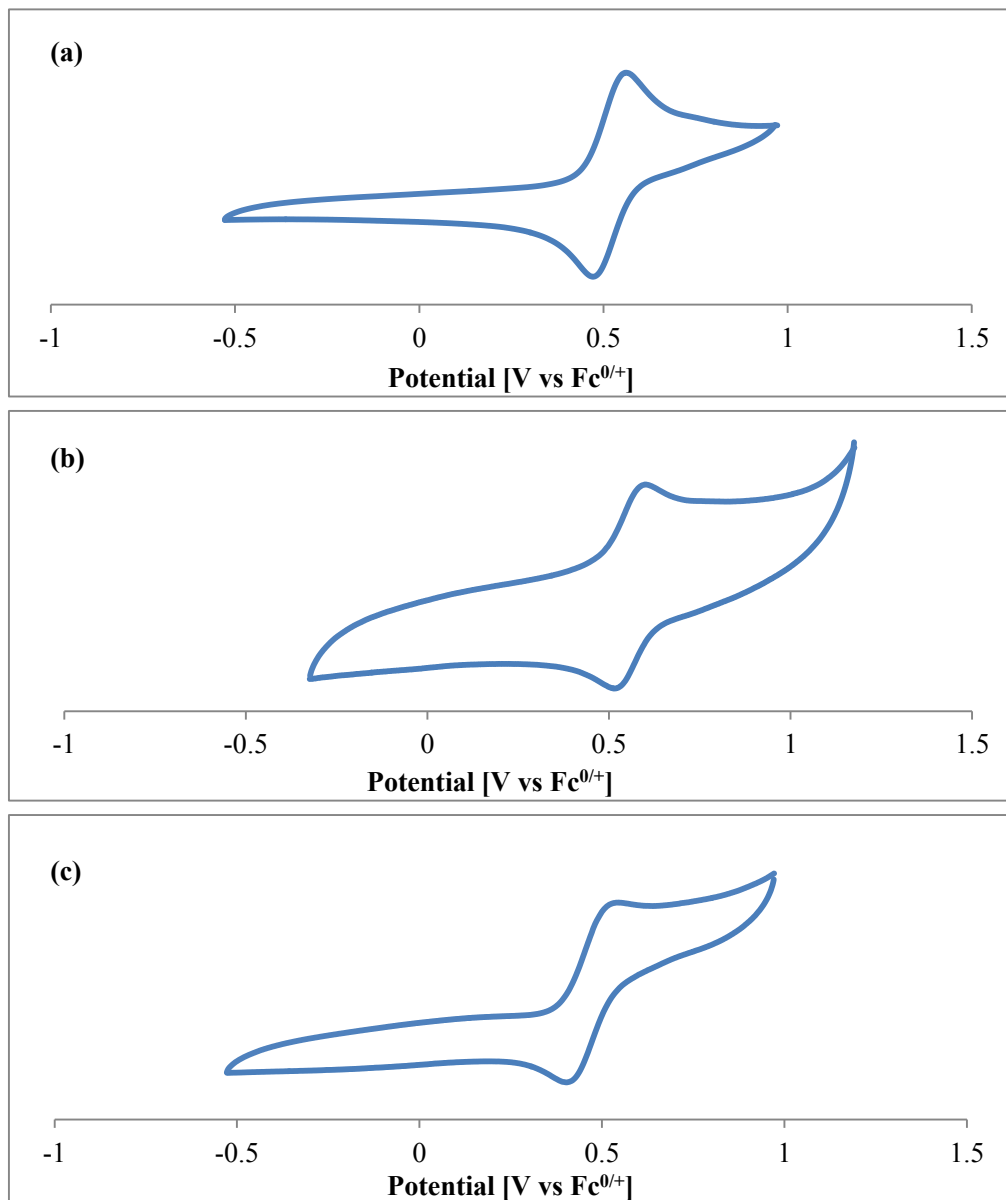


図 3-15 **3-1**、**3-2** および **3-3** のサイクリックボルタモグラム(A : **3-1**、B : **3-2**、C : **3-3**)
(室温、アセトニトリル溶媒、支持塩 : 0.1M tetrabutylammonium hexafluorophosphate)

3.6 蛍光溶バトクロミズム特性の評価

蛍光溶バトクロミズム特性について定量的に評価するため、 $E_T(30)$ と蛍光極大波長の関係性を評価した。前述したように、 $E_T(30)$ は pyridinium *N*-phenolate betaine dye を基準とした極性パラメータであるため、本評価方法は pyridinium *N*-phenolate betaine dye との蛍光溶バトクロミズム特性の比較を表している。

図 3-16 に示す通り、種々の溶媒において高い線形性が確認された。このとき、プロトン性溶媒ではデータのポイントが若干上方にシフトしている。これは溶媒と蛍光分子の水素結合による影響が pyridinium *N*-phenolate betaine dye に比べて小さいことが原因であると考えられる。

非プロトン性溶媒におけるプロットの直線の傾きは、**3-1**、**3-2** および **3-3** でそれぞれ、 240 cm^{-1} 、 241 cm^{-1} 、 78 cm^{-1} であった。プロットの直線の傾斜の勾配が急であるほうが、蛍光溶バトクロミズム特性が高いことを示し、**3-3**と比較して**3-1**、**3-2**では大きな傾きが得られ、アクセプターの導入により蛍光溶バトクロミズム特性が向上することが確認された。その数値としては、代表的な蛍光溶バトクロミズム特性を示す分子 PRODAN(220 cm^{-1})と同程度であった⁹。

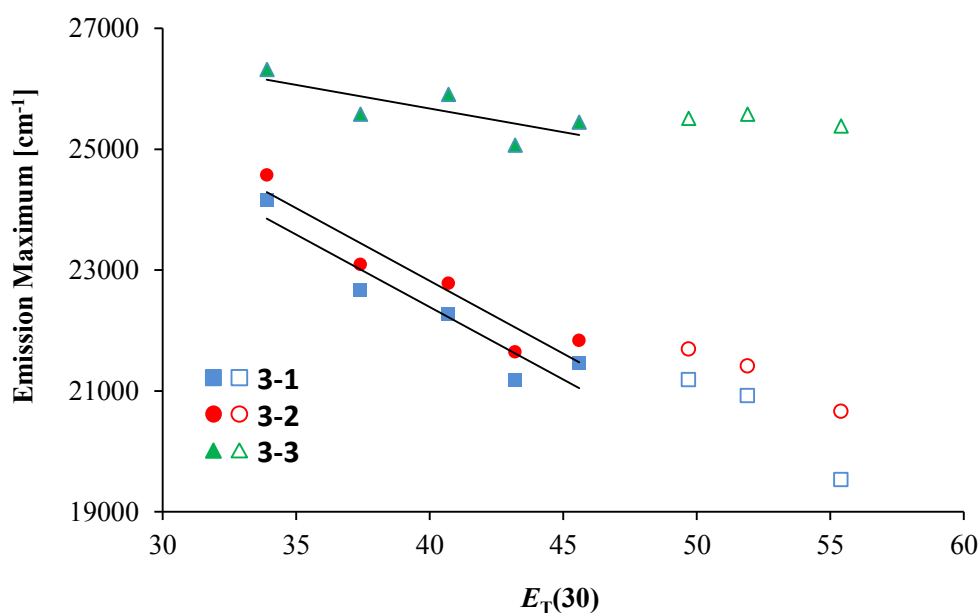


図 3-16 **3-1**、**3-2** および **3-3** の極大蛍光波長と溶媒極性パラメータ $E_T(30)$ との相関

(solid symbol : 非プロトン性溶媒、open symbol : プロトン性溶媒、直線の傾き

3-1 : 240 cm^{-1} ($R^2 = 0.897$)、**3-2** : 241 cm^{-1} ($R^2 = 0.906$)、**3-3** : 78 cm^{-1} ($R^2 = 0.584$))

図 3-16 において、プロトン性溶媒でのプロットが上方に偏差があった原因について調べるため、水素結合の影響を除いた一般的な双極子のみを考慮した誘電率による関数 $f(\epsilon)$ との相関を求めた。

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad \text{eq.3_1}$$

図 3-17 に $f(\epsilon)$ と極大蛍光波長との関係を示す。 $E_T(30)$ と蛍光極大波長との関係と同様に、非プロトン性溶媒では高い線形性が得られた。**3-1**、**3-2** ではプロトン性溶媒では、データのポイントが若干下方にシフトした値が得られている。プロトン性溶媒におけるプロットの偏差は、3-hydroxyflavone¹⁰ や 3-methoxychromone¹¹ においても報告されており、カルボニル基と溶媒との水素結合の影響により、エネルギー的に安定化したことによるものと考えられる。一方、**3-3** ではプロトン性溶媒でもプロットが直線上にあり、これは溶媒との水素結合が弱いと考えられる。

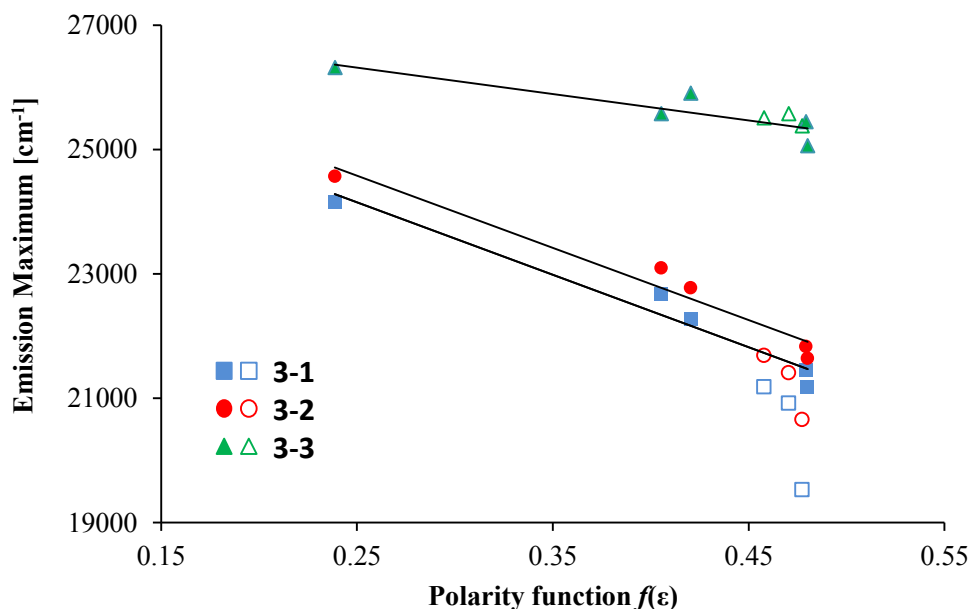


図 3-17 **3-1**、**3-2** および **3-3** の極大蛍光波長と溶媒極性パラメータ $f(\epsilon)$ との相関 (solid symbol : 非プロトン性溶媒、open symbol : プロトン性溶媒、直線の傾き **3-1** : 11600 ($R^2 = 0.960$)、**3-2** : 11600 ($R^2 = 0.958$)、**3-3** : 4200 cm⁻¹ ($R^2 = 0.784$))

3-1、**3-2** における蛍光溶バトクロミズム特性は、ドナーアクセプター構造による CT プロセスに起因すると推測される。そこで、基底状態と励起状態の双極子モーメントの差異を見積もるため、Lippert-Mataga の式を適用した。

Δf と $\nu_A - \nu_F$ の関係を算出するため、各溶媒における Δf とストークスシフトの関係をプロットし、プロットの傾きより、 $\nu_A - \nu_F / \Delta f$ を求めた(図 3-18)。Lippert-Mataga の式には空洞半径が必要となるが、その値に計算結果が依存する。ここでは、X 線結晶構造解析により得ら

れた構造より、空洞半径を求めた。ドナーアクセプター間の 50%の距離を空洞半径としたとき、基底状態と励起状態の双極子モーメントの差($\mu_E - \mu_G$)は **3-1** (11.0 D)、**3-2** (10.5 D)となった¹¹。一方、長軸の 40%の距離を空洞半径としたとき、($\mu_E - \mu_G$)は **3-1** (26.1 D)、**3-2** (26.2 D)となった¹²。代表的な蛍光溶バトクロミズム分子である Nile Red (6.8 D)、Prodan (7 D)らに匹敵する蛍光溶バトクロミズム特性を示した。

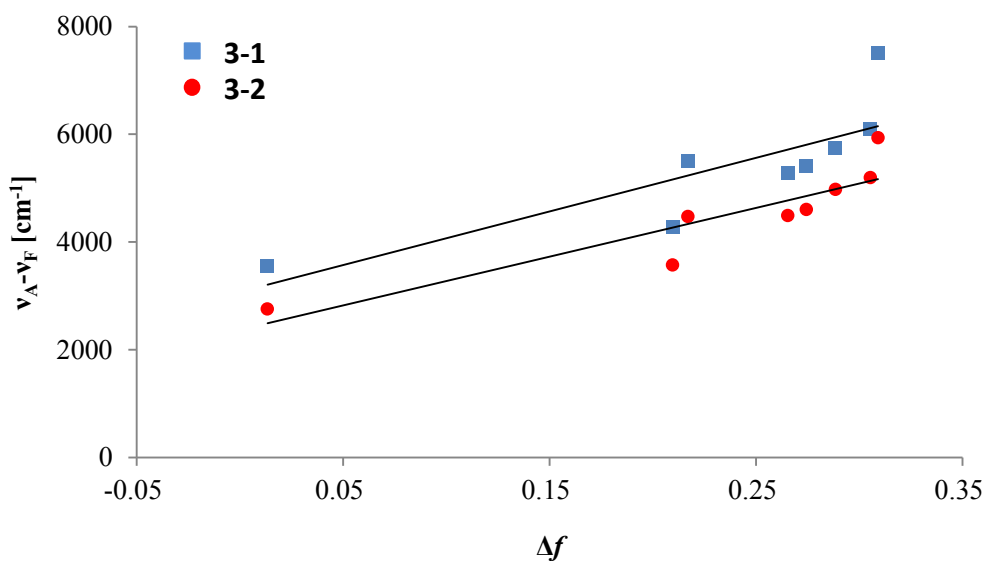


図 3-18 **3-1**、**3-2** のストークスシフトと orientation polarizability(Δf)との相関
(直線の傾き、**3-1** : 9959 cm⁻¹ ($R^2 = 0.673$)、**3-2** : 9038 cm⁻¹ ($R^2 = 0.805$))

蛍光溶バトクロミズム特性を示す分子の蛍光量子収率は溶媒によって大きく異なる。一般的に中程度の極性の溶媒では高い蛍光量子収率を示すが、その他の領域では低い蛍光量子収率となる分子も多い。この原因については以下のような考察がなされている。

(1) 非極性溶媒

ヘキサンといった非極性溶媒では凝集によるクエンチが起こりやすい。また、非極性溶媒では $n-\pi^*$ 励起状態が安定化するため、El-Sayed 則により項間交差の速度が促進される。

(2) 極性溶媒

溶媒が極性になるほど蛍光波長は長波長シフトし、HOMO と LUMO のエネルギーギャップは小さくなる。そのため、エネルギーギャップ則により内部変換速度が速くなる。そのため、極性溶媒での蛍光量子収率の低下がしばしば見られる。

(3) プロトン性溶媒

極性が高い事、カルボニル基とプロトン性溶媒との水素結合による影響、溶解性の低さによる凝集のため、プロトン性溶媒では急激な蛍光量子収率の低下が見られることがある。

3-1、**3-2** ではトルエンから EtOH まで蛍光量子収率がおよそ 50%以上あり、高い蛍光特性を示した(表 3-2)。発光を伴う過程と内部変換等の発光を伴わない過程が競争的に起こり、蛍光量子収率が決定されるため、ソルバトクロミズム特性と広い溶媒極性の範囲での高い蛍光量子収率の両立は難しい課題である。**3-1**、**3-2** において非極性溶媒であるトルエン溶媒中でも高い蛍光量子収率を示したが、これは $n-\pi^*$ 励起状態と $\pi-\pi^*$ 励起状態のエネルギー差が十分に大きいことに起因すると考えられる。

極性溶媒では $n-\pi^*$ 励起状態が不安定化し、項間交差の速度を抑制するが、HOMO と LUMO のエネルギーギャップは小さくなり内部変換の速度が速くなる。すなわち、中程度から高極性溶媒においては El-Sayed 則とエネルギーギャップ則が競争的となる。**3-1**、**3-2** がトルエンからアセトニトリルまで高い蛍光量子収率を維持したのは、 $n-\pi^*$ 励起状態と $\pi-\pi^*$ 励起状態のエネルギーおよび適度な CT プロセスに起因する考えられる。

プロトン性溶媒である MeOH では他の溶媒と比較して蛍光量子収率の低下が見られた。図 3-11、図 3-12 において、EtOH 中の蛍光スペクトルに着目すると、長波長側で新しいピークが出現している。MeOH 中ではそのピーク付近にてスペクトルにブロードが見られる。これは異なる二つのスペクトルを観測しているためと推測できる。**3-1**、**3-2** では 9,10-ジヒドロアクリジンの 2,7 部位で回転することができ、Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) が起きているのではないかと考察した。

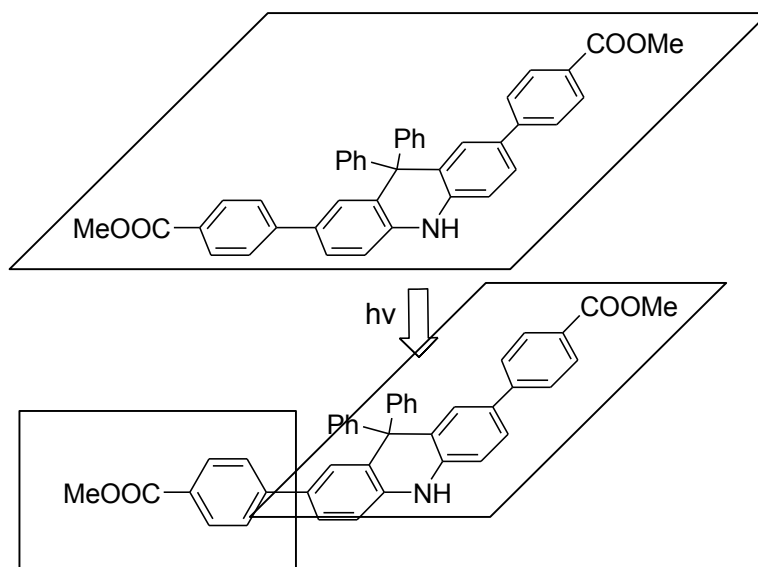


図 3-19 **3-1** で予想される TICT

これまでの先行研究として、3,8-dibutyl-6-(piperidin-1-yl)pyrene-1-carbaldehyde (PA) と 1-(3,8-dibutyl-6-(piperidin-1-yl)pyren-1-yl)butan-1-one (PK) が蛍光ソルバトクロミズムを示す

色素として、広範囲の溶媒において高い蛍光量子収率を示すことが知られている⁹。また、PRODAN, 7-diethylamino-9,9-dimethyl-9*H*-fluorene-2-carbaldehyde (FR0)¹³, 1-(7-diethylamino-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-2-yl)-nonan-1-one (FR8)¹³, 7-dimethyl amino-9,9-dimethyl-9*H*-fluorene-2-carbaldehyde (9FR)¹⁴, 7-dimethylamino- 9,10-dihydrophenanthrene-2-carbaldehyde (9Phen)¹⁴, 1,3-diphenyl-2- [4-(N,N-diphenylamino)phenyl]benzo[b]phosphole-*P*-oxide¹⁵ といった分子も比較的広範囲において高い蛍光量子収率を示している。**3-1**、**3-2** もそれらの分子の一つ見なすことができると考えている。

3.7 電子構造解析

3-1、**3-2**、**3-3** の電子構造について計算化学的な手法を用いて評価を行った。計算レベルは B3LYP/6-31G* とし、構造最適化とエネルギー計算を行った。

HOMO のエネルギー準位は **3-1**、**3-2** で大きな差異は見られず、実験結果を支持するものであった。**3-1**、**3-2** の HOMO と LUMO の分子軌道に着目すると、HOMO はドナー付近に分子軌道が分布しているのに対し、LUMO ではアクセプター付近に分子軌道が分布している。一方、**3-3** では LUMO において分子全体に分子軌道が分布している。これより、**3-1**、**3-2** では基底状態から励起状態に遷移する際、分子内電荷移動が生じていることを示唆する。計算化学的アプローチより、**3-1**、**3-2** における蛍光溶バトクロム性は分子内 CT プロセスに起因するものと推測できる。

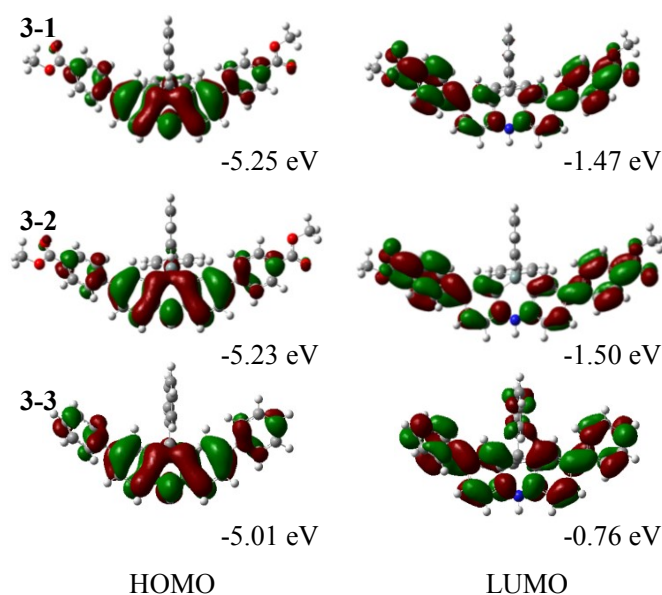


図 3-20 **3-1**、**3-2** および **3-3** のエネルギーダイアグラムおよび分子軌道図(B3LYP/6-31G*)

3 章引用文献

1. (a) J. R. Lakowicz, “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.”, Springer Science+Business, New York, 2010. (b) B Valeur, “*Molecular Fluorescence, Principles and Applications*”, Wiley-VCH, New York, 2002. (c) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515. (d) K. A. Willets, S. Y. Nishimura, P. J. Schuck, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 549. (e) M. S. T. Gonçalves, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 190. (f) R. W. Sinkeldam, N. J. Greco, Y. Tor, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2579. (g) Z. Yang, J. Cao, Y. He, J. H. Yang, T. Kim, X. Peng, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4563.
2. G. Saroja, T. Soujanya, B. Ramachandram, A. Samanta, *J. Floresc.*, **1998**, 8, 405.
3. (a) G. Weber, F. J. Farris, *Biochemistry*, **1979**, 18, 3075. (b) A. Balter, W. Nowak, W. Pawelkiewicz, A. Kowalczyk, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 8, 405.
4. G. Loving, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13630.
5. (a) M. E. Vazquez, J. B. Blanco, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1300. (b) A. R. Katritzky, T. Narindoshvili, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, 7, 627.
6. (a) S. Fery-Forgues, J.-P. Fayet, A. Lopez, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1993**, 70, 229. (b) B. E. Cohen, A. Pralle, X. Yao, G. Swaminath, C. S. Gandhi, Y. N. Jan, B. K. Kobilka, E. Y. Isacoff, L. Y. Jan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, 102, 965. (c) P. D. Zoon, A. M. Brouwer, *ChemPhysChem*, **2005**, 6, 1574. (d) Z. Lu, S. J. Lord, H. Wang, W. E. Moerner, R. J. Twieg, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 9651. (e) S. J. Load, Z. Lu, H. Wang, K. A. Willets, P. J. Schuck, H.-I. D. Lee, S. Y. Nishimura, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 8934. (f) H. Kotaka, G. Konishi, K. Mizuno, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 181. (g) K. Baathulaa, Y. Xu, X. Qian, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2010**, 216, 24. (h) A. Fakhari M., S. E. Rokita, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4222. (i) E. Benedetti, L. S. Kocsis, K. M. Brummond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 12418. (j) A. G. Gilani, M. Moghadam, M. S. Zakerhamidi, *Dyes Pigments*, **2012**, 92, 1052. (k) L. Giordano, V. V. Shvadchak, J. A. Fauerbach, E. A. Jares-Erijman, T. M. Jovin, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 1011. (l) Y. Kubota, Y. Sakuma, K. Funabiki, M. Matsui, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 8717. (m) A. Tigreros, A. Ortiz, B. Insuasty, *Dyes Pigments*, **2014**, 111, 45. (n) S. Kato, T. Furuya, M. Nitani, N. Hasebe, Y. Le, Y. Aso, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 3115.
7. T. L. Andrew, T. M. Swager, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 2976.
8. S. Kajigaeshi, T. Kakinami, K. Inoue, M. Kondo, H. Nakamura, M. Fujikawa, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 597.
9. Y. Niko, S. Kawauchi, G. Konishi, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 9760.
10. A. S. Klymchenko, A. P. Demchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 461.

11. O. A. Kucherak, L. Richert, Y. Mély, A. S. Klymchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 2292.
12. S. I. van Dijk, P. G. Wiering, C. P. Groen, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. M. Warman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 2107.
13. O. A. Kucherak, P. Didier, Y. Mély, A. S. Klymchenko, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 616.
14. S. Sasaki, Y. Niko, A. S. Klymchenko, G. Konishi, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 7551.
15. E. Yamaguchi, C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Sasaki, M. Ueda, N. Sasaki, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 4539.

第 4 章 スピロ骨格を有するジヒドロアクリジンの合成とその物理化学的特性

4.1. 緒言

安定有機ラジカルは、スピンラベリング剤¹、二次電池、有機半導体といった酸化還元活性を示す材料²、スピントロニクス材料等³、様々な電子デバイスへの応用が期待されている。その中のひとつとして、ラジカルのスピンの向きを制御することによって分子磁性体を構築する研究が、ここ数十年盛んに行われてきた⁴。しかし、有機ラジカルは本質的に非磁性化する傾向があり、スピン配列を制御するには第 1 章で記述したような分子設計が必要になるが、設計意図に即した結果が必ずしも得られるわけではない。このような背景のもと、分子磁性体の構成要素として重要な基底多重項分子の構築において最小単位となる基底三重項分子の構築を目指して、ビラジカルの研究が多くなされている。

2 つの磁気モーメントの向きを整列させるうえで、それぞれの SOMO が縮重する必要がある。その一つのアプローチとして、2 つの磁気モーメントの向きを空間的に直交するように繋げる方法がある。ビアリール化合物や、4 配位をとる中心金属とリガンドからなる分子系がそれに該当する。近年、その中でもスピロ共役を介する磁氣的相互作用について興味を持たれている。スピロ共役で結ばれたビラジカルは二つの共役平面が物理的に直角になっており、一般的な共役とは異なる磁気伝達を示す可能性がある。スピロ共役を有するラジカル分子としては、1972 年の Dreiding らによる spiro[5,5]undeca-1,4,6,9-tetraene-3,8-dione が最初である⁵。しかしながらスピロ共役分子の合成上のむずかしさにより報告例がきわめて少なく、磁氣的相互作用について詳細な解析がなされていなかった。2000 年になり、O. Kahn らによってスピロ共役を有するビラジカルが初めて報告され、ニトロニルニトロキシドラジカルを化学修飾したインダンのスピロ共役分子(**4-1**)における分子内で磁氣的な相互作用について初めて詳細な評価がなされた⁶。その後、石田らによってスピロアクリジンを基本骨格とするニトロキシドバイラジカルの構造磁性相関が報告された(**4-2**)⁷。また、田中らにより 9,10-ジヒドロアクリジンのカチオンラジカルを用いたスピロ分子に関する磁氣的相互作用について評価がなされた(**4-3**)⁸。

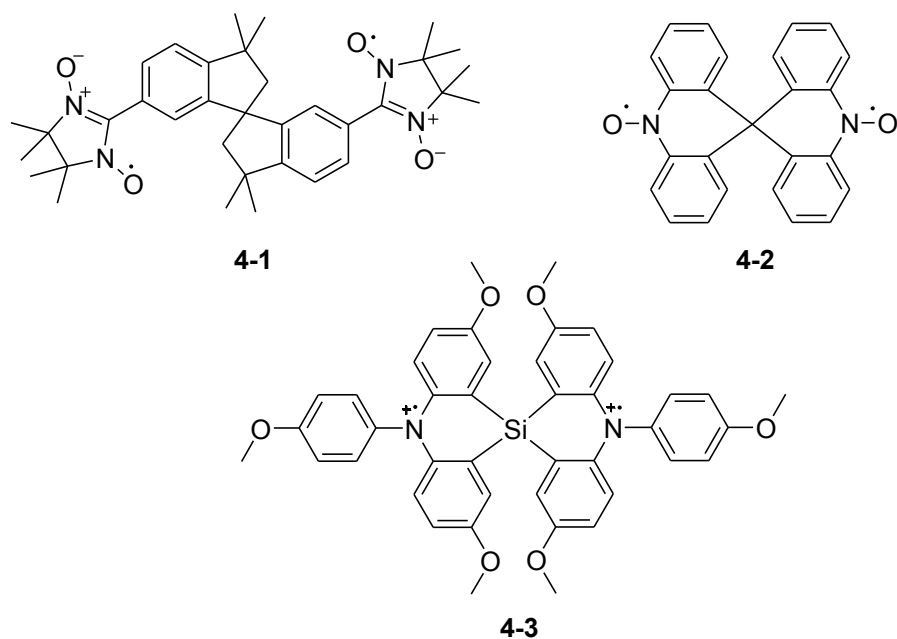


図 4-1 スピロ共役を有するビラジカルの先行研究

第 2 章において、5,10-ジヒドロフェナザシリンと 5,10-ジヒドロフェナザゲルミンを用いたニトロキシドラジカルの合成法を確立した。これらの合成法を応用して、スピロ中心を Si、Ge とした bisdihydroacridine 型のビラジカルの構築を目指した。スピロ共役を介したビラジカルは報告例が少ないこともあり、その合成および磁氣的相互作用の評価は意義があることと想着て、本研究に着手した。本章では、10,10'-spirobi-(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazasilin)-5,10-dioxyl (4-4) と 10,10'-spirobi-(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazagermine)-5,10-dioxyl (4-5) の合成と磁気特性を中心とした物性評価および、計算化学的手法によるスピロ共役分子の 2 面角と磁氣的相互作用の大きさについての考察を記述する。

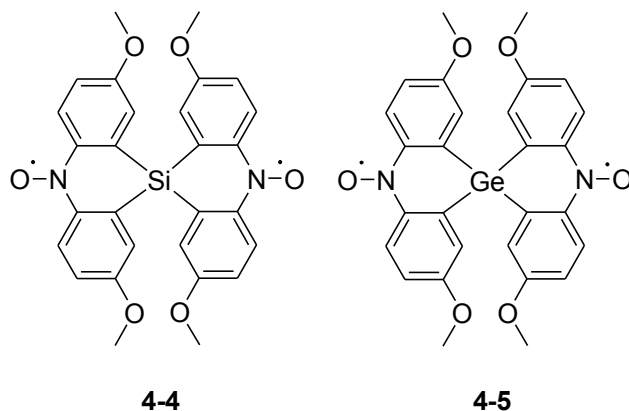
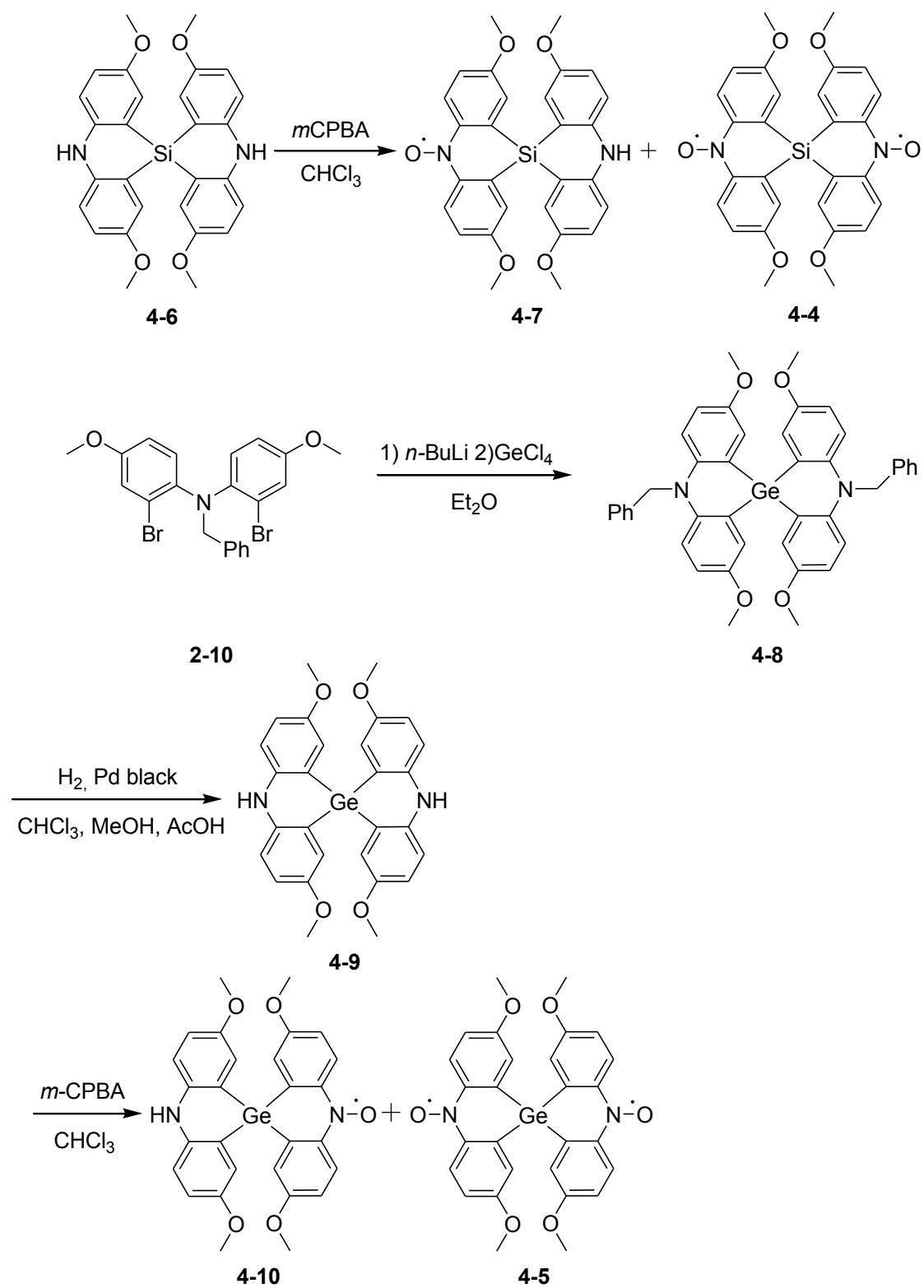


図 4-2 スピロ共役中心を Si、Ge とした bisdihydroacridine 型ニトロキシドラジカル

4.2. 合成



Scheme 4-1 bisdihydroacridine 型のビラジカルの合成ルート

5,10-ジヒドロフェナザシリンの合成を初めて行ったのは Gilman らである⁹。彼らは、*o*-dilithiodiphenylamine と種々の 14 族原子の塩化物を反応させることで 9,10-ジヒドロアクリジンの架橋部位を 14 族原子に置換した分子を合成することに成功した。この合成法はスピロ分子にも展開可能であり、田中らは、スピロ中心を Si とした bisdihydroacridine の合成を達成しており、triarylamminium bis radical cation (**4-3**) と 10,10'-spirobi-(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazasilane)-5-oxyl (**4-7**)を報告している¹⁰。本研究では、スピロ中心を Si、Ge とした bisdihydroacridine 型のビラジカルを Scheme 4-1 に従って合成した。

4-6 を CHCl₃ 溶媒中 0 °C にて *m*-CPBA にて酸化し、モノラジカル **4-7** とビラジカル **4-4** を得た。それぞれをカラムクロマトグラフィーにて分離後、速やかに固体とすることで単離・精製することに成功した。これらのラジカルは、固体状態においては、数週間に渡って安定であることを確認した。

同様の合成法を **4-5** にも適用することとした。化合物 **2-10** を出発物質として、*n*-BuLi とのリチウムハロゲン交換の後、GeCl₄ にて処理したところ、スピロ化合物 **4-8** が良好な収率で得た(51%)。この反応では溶質濃度が重要であり、第 2 章において **2-11**、**2-12** を合成した溶質濃度では反応はほとんど進行しなかったのに対し、溶質濃度を倍程度とすることで、著しい収率の改善がみられた。また、溶媒を THF とした場合も同様に目的の化合物は得られず、スピロ骨格を構築するにあたっては厳しい反応条件が必要であった。

4-6 の合成にあたり、Pd/C を触媒とした水添反応によりベンジル基を脱保護しており、同様の反応条件にてラジカル前駆体 **4-9** の合成を試みた。しかしながら、本反応は進行せず、原料回収となった。これに対し、水添触媒として Pd black を用いると、反応は良好に進行し、ラジカル前駆体 **4-9** を得た。最後に CHCl₃ 溶媒中 0 °C にて *m*-CPBA にて酸化し、モノラジカル **4-10** とビラジカル **4-5** を得た。

4.3. X 線結晶構造解析

ビラジカル **4-4**、**4-5** の結晶状態における構造を明らかにすることと、結晶中におけるパッキングの様式を調べるため、X 線結晶構造解析を試みた。ビラジカル **4-4**、**4-5** の単結晶を CHCl_3 と *n*-hexane の混合溶媒より溶媒蒸発法にて得た。得られた深紅色の板状結晶について X 線結晶構造解析にてその構造を決定することができた。ビラジカル **4-4** の ORTEP 図を図 4-3 に、ビラジカル **4-5** の ORTEP 図を図 4-4 に、それぞれの結晶データと構造精密化のパラメータを表 4-1 に記載する。

図 4-3 に示すように、ビラジカル **4-4**、**4-5** は CHCl_3 を結晶内に 1 分子含んでいた。**4-2** では 9,10-ジヒドロアクリジンユニットが平面構造を有していたが、ビラジカル **4-4**、**4-5** では π 共役平面に歪みがみられた。また、**4-2** では 9,10-ジヒドロアクリジンユニットの二面角が 90° であったが、ビラジカル **4-4**、**4-5** では若干のねじれが見られた。それぞれの結晶構造は類似しているにも関わらず、ビラジカル **4-5** の体積は **4-4** と比較して若干大きな値を示していた。これはスピロ原子の Ge が Si より大きいことに起因すると考えられる。

N-O の結合距離はビラジカル **4-4** では 1.286 Å、1.289 Å であり、ビラジカル **4-5** では 1.288 Å、1.290 Å となった。これまで報告されている 9,10-dihydroacridine-10-oxide 誘導体の N-O 距離は 1.283 Å から 1.292 Å であり、同程度の値となった¹¹。また、**2-4**、**2-5** および **2-6** の値ともほぼ同じ値であった。C-X-C 角はビラジカル **4-4** で 102.0° 、 102.1° であり、ビラジカル **4-5** では 100.8° 、 101.3° であった。ビラジカル **4-5** が若干大きな値を示した。**2-5**、**2-6** の C-X-C 角は 102.2° 、 100.4° であり、対応するスピロ分子とほぼ同じ値であった。スピロ分子においても、9,10-ジヒドロアクリジンユニットの構造に大きな差異は見られなかった。

また、ビラジカル **4-4**、**4-5** の N-O 中心間距離を求めると、それぞれ 7.626 Å、7.709 Å であった。後述する低温 ESR の D 値から算出したスピン間距離は 7.229 Å、7.626 Å であり、その値より大きな値を示している。これはスピンが N-O 部位のみでなく、9,10-ジヒドロアクリジンの芳香環上に分布していることに起因すると考えられる。

表 4-1 ビラジカル **4-4**、**4-5** の結晶データと構造精密化のパラメータ

Compounds	4-4 ·CHCl ₃	4-5 ·CHCl ₃
Formula	C ₂₉ H ₂₄ Cl ₃ N ₂ O ₆ Si	C ₂₉ H ₂₄ Cl ₃ N ₂ O ₆ Ge
<i>T</i> (K)	296.(2)	296.(2)
λ	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	2	2
<i>a</i> (Å)	10.8851(6)	10.7432(7)
<i>b</i> (Å)	11.2908(8)	11.3343(6)
<i>c</i> (Å)	12.2577(8)	12.4107(7)
α (°)	102.761(2)	102.5440(10)
β (°)	97.432(2)	96.849(2)
γ (°)	93.392(2)	93.815(2)
<i>V</i> (Å ³)	1450.93(16)	1457.93(15)
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.444	1.541
μ (mm ⁻¹)	0.403	1.371
<i>F</i> (000)	650	688
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Measured reflection	12989	43725
Independent reflection	7113	7257
<i>R</i> _{int}	0.0415	0.0230
Observed reflection	4618	5969
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.043	1.467
<i>R</i> , <i>R</i> _w (I2σ(<i>I</i>))	0.0892, 0.2719	0.0574, 0.1829
<i>R</i> , <i>R</i> _w (all data)	0.1267, 0.3145	0.0801, 0.2113
Resd density·min, max(e Å ⁻³)	-0.679, 1.003	-0.573, 0.514

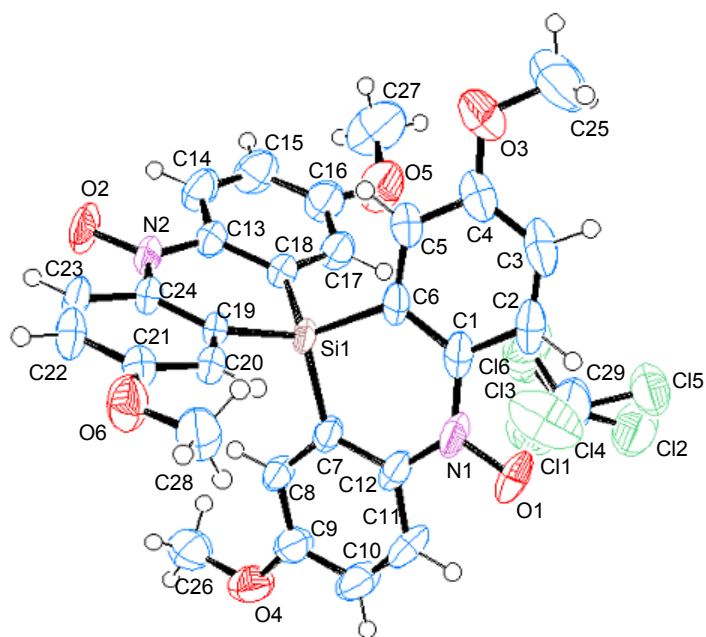


図 4-3 ビラジカル **4-4** の ORTEP 図(熱振動楕円体は 50%の存在確率)

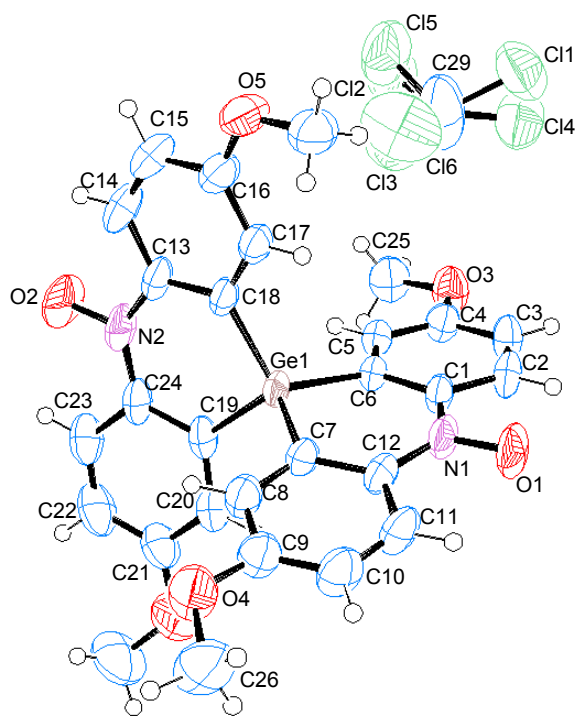


図 4-4 ビラジカル **4-5** の ORTEP 図(熱振動楕円体は 50%の存在確率)

続いて、分子間のパッキングの様式について評価を行った。図 4-5 にビラジカル **4-4** の 2 分子のパッキングの様式を示す。図に示す通り、2 分子の N-O 部位が接近した構造をとっていた。ビラジカル **4-4**、**4-5** における N-O 部位の原子間距離は、それぞれ 2.961 Å、2.983 Å と 2.903 Å、3.050 Å であった。この数値は 2 原子の van der Waals 半径¹²の合計値の約 3% 小さい値となる。ニトロキシドラジカル間の接近が見られた場合、分子間に反強磁性的相互作用が見られることが報告されており、ビラジカル **4-4**、**4-5** においても分子間の反強磁性的相互作用が強く働くと推測される¹³。石田らの推定によると、ニトロキシドラジカルが結晶状態で分子間の N、O 原子間で共有結合に近い状態にある可能性があり、これが反強磁性的相互作用の原因と考えられる⁷。

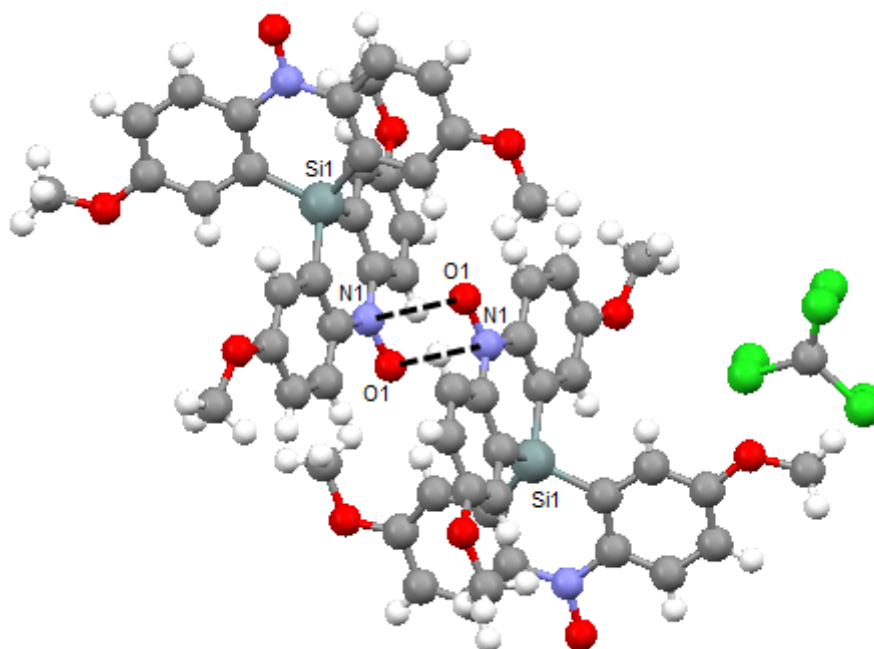


図 4-5 ビラジカル **4-4** のパッキング様式

4.4. 分光学的測定

4.4.1 紫外可視吸収スペクトル測定

スピロ中心を Si、Ge とした bisdihydroacridine 型ニトロキシドラジカルのラジカル前駆体 (4-6、4-9)、モノラジカル(4-7、4-10)、ビラジカル(4-4、4-5)について、アセトニトリル溶媒中にて UV-vis スペクトルを測定した。スピロ原子を Si とした化合物についてのスペクトルを図 4-6 に、Ge とした化合物のスペクトルを図 4-7 に示す。ラジカル前駆体では π - π^* 遷移に由来する吸収が 380nm 付近に鋭い吸収として観測された。ビラジカルでは 350nm 付近に π - π^* 遷移が観測され、400~550 nm の間に n- π^* 遷移に由来する吸収が新たに観測された。ラジカル前駆体、ビラジカルについては、第 2 章で記載した 2-2、2-3、2-5 および 2-6 とほぼ同じスペクトルが観測された。一方、モノラジカルでは 350 nm 付近と 380 nm 付近に π - π^* 遷移が、400~550 nm の間に n- π^* 遷移が観測された。ここで、ビラジカル、ラジカル前駆体の吸収のピークとモノラジカルの吸収のピークが一致していた。

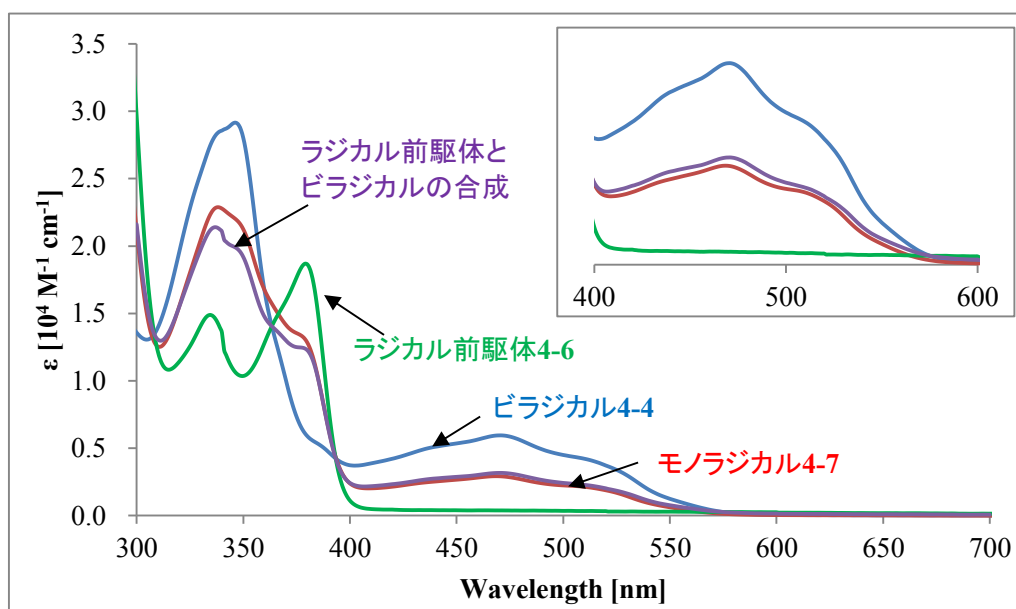


図 4-6 化合物 4-6、4-4 および 4-7 の UV-vis スペクトル(室温、アセトニトリル溶媒)

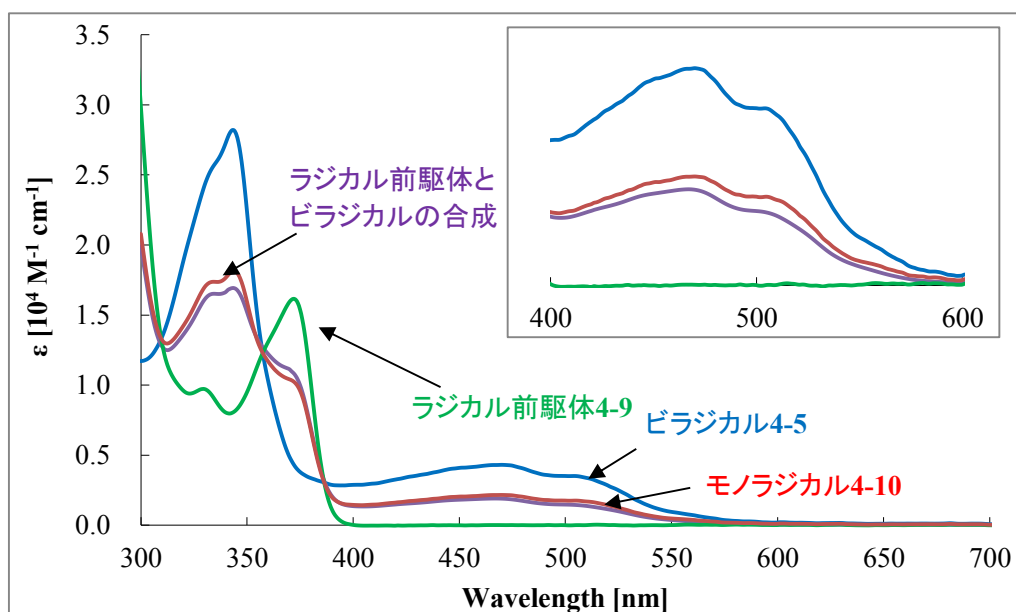


図 4-7 化合物 4-9、4-10 および 4-5 の UV-vis スペクトル(室温、アセトニトリル溶媒)

ここで、9,10-ジヒドロアクリジンのスピロ共役分子の分子軌道を考える。図 4-8 に 9,10-ジヒドロアクリジン分子のスピロ共役の概念図を示す。二つのアクリジンユニットが 90° の角度で捻じれており、スピロ原子を介して繋がる。スピロ原子の隣接炭素の電荷密度の位相により、それぞれのユニットの相互作用形態が異なる。すなわち、 π 共役平面に対し同一方向に位相が揃っている場合には軌道の重なりがなくなるために縮重し、位相が逆となった場合には軌道の相互作用がみられる。ここで、9,10-ジヒドロアクリジンの SOMO の軌道では位相が揃うために、ユニット間の相互作用がなく軌道が縮重すると期待される¹⁴。

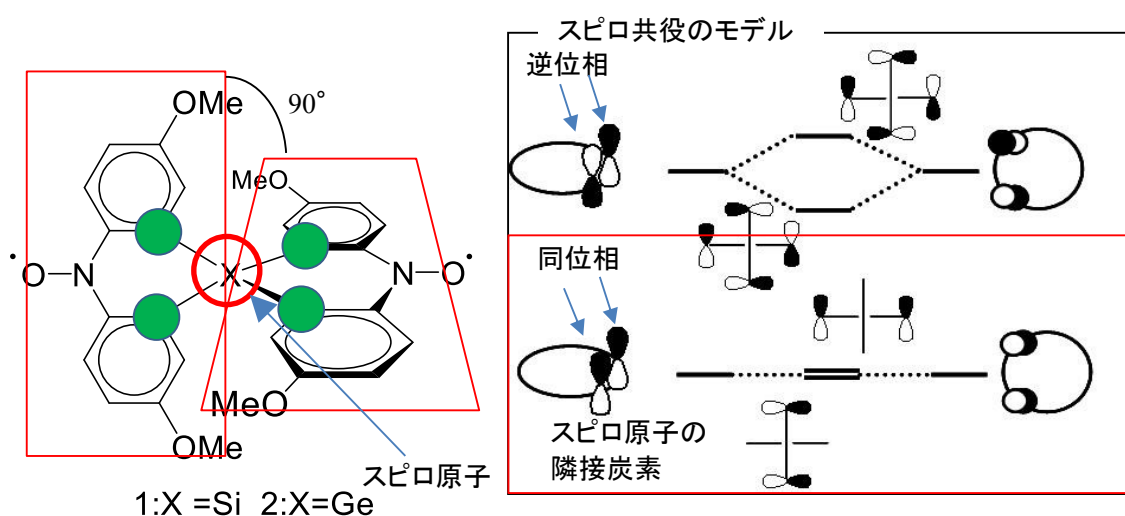


図 4-8 9,10-ジヒドロアクリジン分子のスピロ共役

モノラジカルの吸収波長はビラジカルおよびラジカル前駆体のそれと同じ波長に存在し、スペクトルのシフトが観測されなかった。この現象について定量的に評価するため、ラジカル前駆体とビラジカルの吸収スペクトルより合成スペクトルを作り、モノラジカルのスペクトルと比較した(図 4-6、4-7)。合成スペクトルとモノラジカルのスペクトルはほぼ完全に一致している。これは、それぞれの吸収スペクトルに関わる分子軌道が電子的に相互作用していないことを示唆するもので、SOMO 間での相互作用がなく、SOMO の軌道が縮重していると期待される。

4.4.2 ESR スペクトル測定

溶液状態のモノラジカル **4-7**、**4-10** とビラジカル **4-4**、**4-5** の ESR スペクトルを測定した。凍結脱気したトルエン溶媒に希釈し、室温下で測定を行った。また、ESR スペクトルのパラメータを決定するため、PEST. WinSim version: 0.96 を用いて超微細結合定数を算出した。モノラジカル **4-7**、**4-10** の測定結果を図 4-9 に、ビラジカル **4-4**、**4-5** の測定結果を図 4-10 に示す。

モノラジカル **4-7**、**4-10** の g 値はそれぞれ、 $g=2.0053$ と 2.0055 であった。微細な分裂を伴う 3 本線を示すスペクトルパターンを示した。3 本線は 1 つの窒素原子とのカップリング、微細な分裂はアクリジン骨格の水素原子とのカップリングに由来するものである。3 本線に分裂していることより、モノラジカルはスピロ原子を挟んだ反対側の窒素原子とはカップリングしておらず、スピンの多くは一つのアクリジンユニット内にて非局在化して存在していると考えられる。

シミュレーションによるスペクトルは測定結果をよく再現することができた。シミュレーションにより決定された、核スピンとのカップリング定数を表 4-2 に示す。窒素原子との超微細結合定数 a_N について、**4-10** が **4-7** より大きな値を示しており、N-O 間にスピンがより局在していることを示している。**2-5**、**2-6** の a_N が 9.33、9.66 G であり、それぞれ同程度の値であった。このことから、スピンが主に一つのアクリジンユニット内で分布していると考えられる¹⁵。

表 4-2 モノラジカル **4-7** と **4-10** の超微細結合定数

Compd.		4-7	4-10
hfcc [G]	a_N	9.26	9.65
	a_{Ho}	2.17	2.16
	a_{Hm1}	0.72	0.72
	a_{Hm2}	0.55	0.59
	a_{HOMe}	0.28	0.28

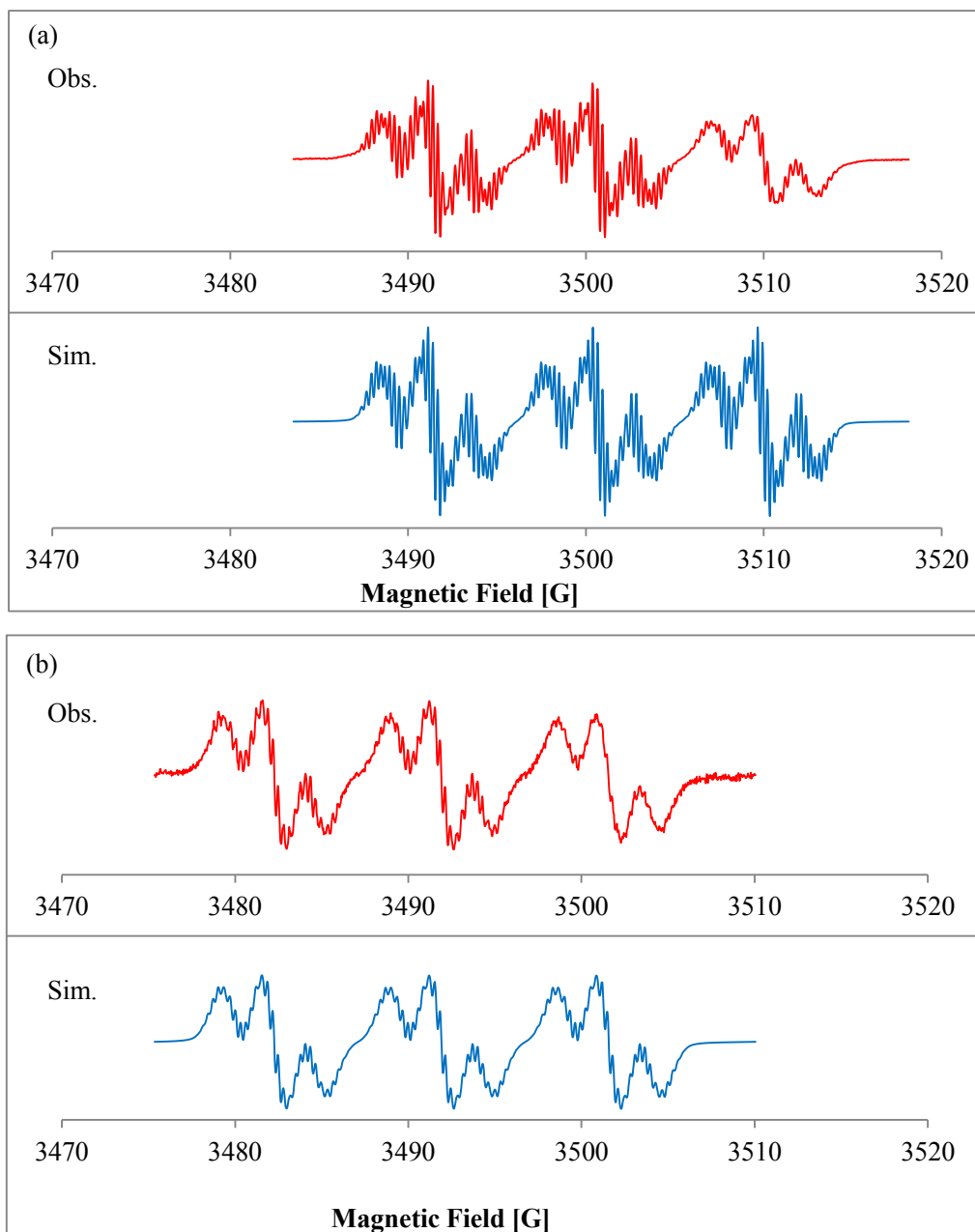


図 4-9 室温下、トルエン溶媒中のモノラジカル **4-7**、**4-10** の ESR スペクトル
(a)モノラジカル **4-7**、(b)モノラジカル **4-10**

ビラジカル **4-4**、**4-5** のスペクトルのピーク幅は **4-7**、**4-10** のそれとほぼ同程度であり、スペクトルの分裂が 3 本線から 5 本線へと変化した。交換相互作用定数 J が a_N に対し十分大きいとき ($J/a_N > 5$)、スペクトルの分裂がみられることが報告されており、スピン間で十分に相互作用していることが示唆される¹⁶。スペクトルがブロードになる現象も **4-2** にて報告されており、同様の相互作用が生じていると推察される。よって、ビラジカル **4-4**、**4-5** は 2 つのスピンが強く相互作用していると期待される。

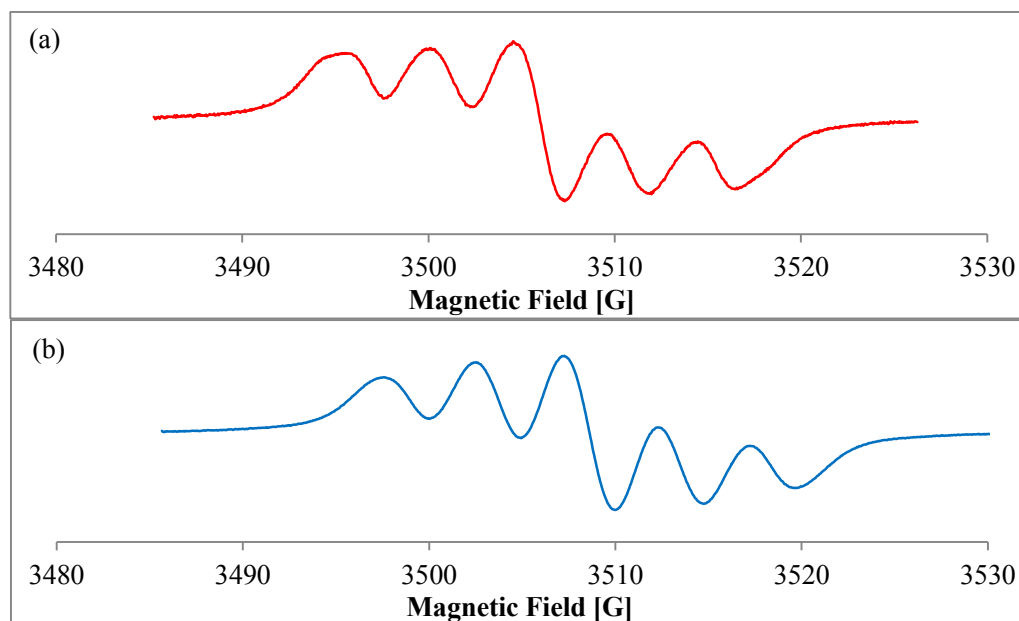


図 4-10 溶液状態におけるビラジカル **4-4**、**4-5** の ESR スペクトル(室温、トルエン溶媒)
(a)ビラジカル **4-4**、(b)ビラジカル **4-5**

ビラジカル **4-4**、**4-5** の電子状態とスピン間の双極子相互作用形式を明らかにするため、低温下の固体状態における ESR スペクトルを測定することとした。ビラジカル **4-4**、**4-5** を十分に凍結脱気した 2-methyl-tetrahydrofuran に溶解・希釈し、低温下にて氷結した状態でのスペクトル測定を実施した。それぞれの $\Delta m_s = \pm 1$ と $\Delta m_s = \pm 2$ のスペクトルを図 4-11 に示す。

図に示す通り、明確な微細結合によるスペクトルを確認することができた。また、禁制遷移である $\Delta m_s = \pm 2$ のスペクトルが 1670 G 付近に 3 本線として観測された。これはビラジカル **4-4**、**4-5** が三重項状態である強い証拠となる。

零磁場分裂定数 D 、 E を決定しようと試みた。 $\Delta m_s = \pm 1$ のスペクトルにおいて最も外側のスペクトルの幅が $2D$ に該当し、ビラジカル **4-4**、**4-5** における D はそれぞれ 74 G、63 G となった。一方、スペクトルは複雑であることより、異方性を表すパラメータである E を決定することはできなかった。これは氷結状態におけるビラジカル **4-4**、**4-5** がいくつかの立体配座を有していることに起因するのではないかと考えている。零磁場分裂定数 D よりスピン間の距離を見積もったところ、ビラジカル **4-4**、**4-5** にてそれぞれ 7.229 Å、7.626 Å となった¹⁷。

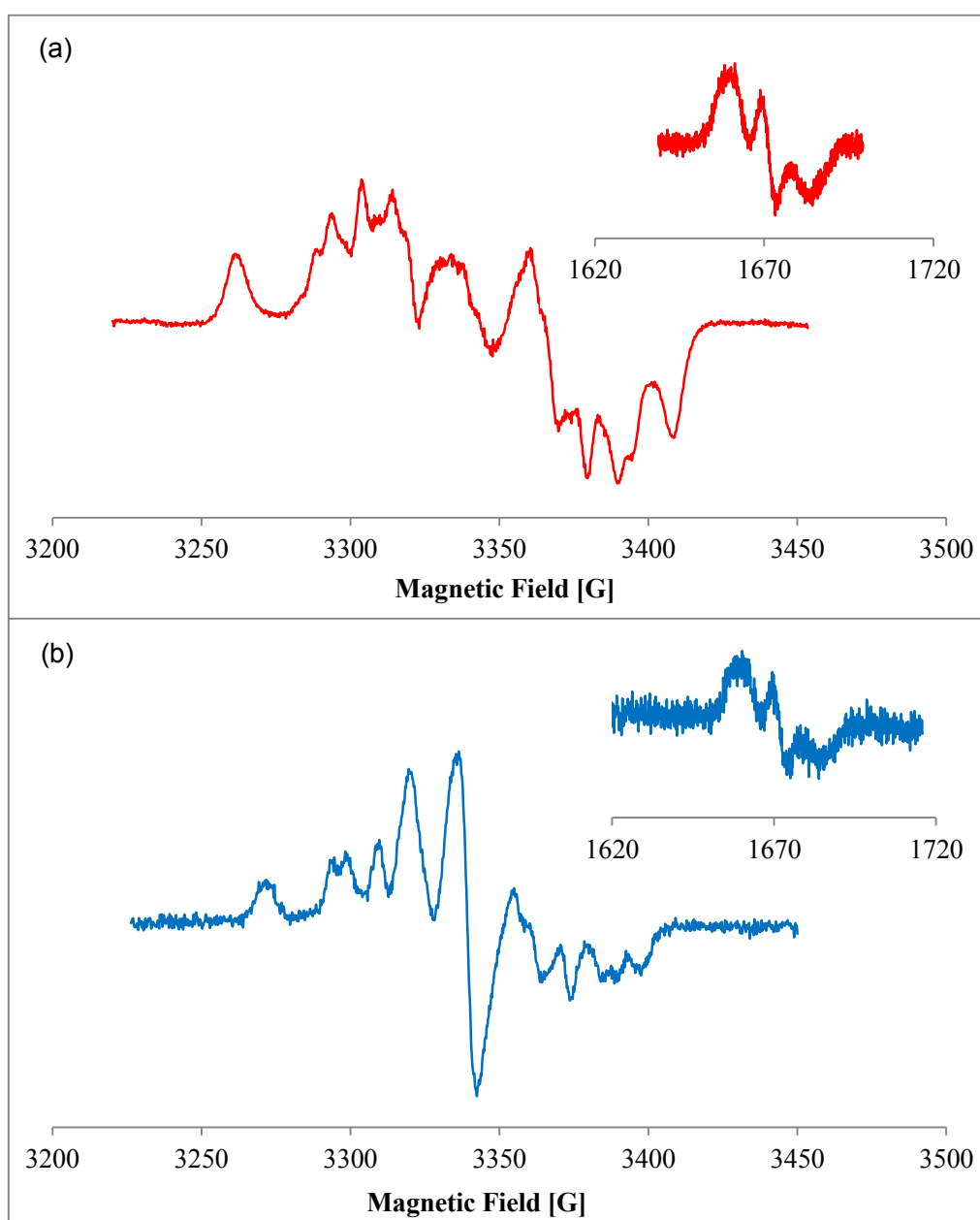


図 4-11 低温固体状態におけるビラジカル **4-4**、**4-5** の ESR スペクトル
 (2-methyl-tetrahydrofuran 溶媒、(a)ビラジカル **4-4** : $\Delta m_s = 1$ は 16.7 K、 $\Delta m_s = 2$ は 3.3 K にて測定、(b)ビラジカル **4-5** : $\Delta m_s = 1$ は 25.3 K、 $\Delta m_s = 2$ は 3.5 K にて測定

4.5. 電気化学的性質

ビラジカル **4-4** とビラジカル **4-5** の電気化学的性質を明らかにするため、アセトニトリル溶媒中にて CV および DPV を測定した。それぞれの測定結果を図 4-12、4-13 に、酸化還元電位を表 4-3 に示す。CV 測定により、二つの可逆な酸化波が観測された。それぞれの酸化電位は、ビラジカル **4-4** で 0.19 V、0.32 V (vs Fc/Fc⁺)、ビラジカル **4-5** で 0.20 V、0.33 V (vs Fc/Fc⁺)であった。

酸化還元が可逆であることより、ビラジカル **4-4**、**4-5** は電気化学的に安定なラジカル種であると言える。第 1 酸化波の酸化電位は対応するモノラジカル **2-5**、**2-6** の電位と同程度の値を示しており、SOMO の酸化電位を反映していると考えられる。

ビラジカル **4-4**、**4-5** において、第 2 酸化電位と第 1 酸化電位に 0.13 V の差異がみられた。一方、**4-2** においても二つの酸化波が見られており、その差は 0.16 V であった。これは、モノカチオンが二つのアクリジンユニットにて非局在化することにより、安定化していることに起因すると考えられる。

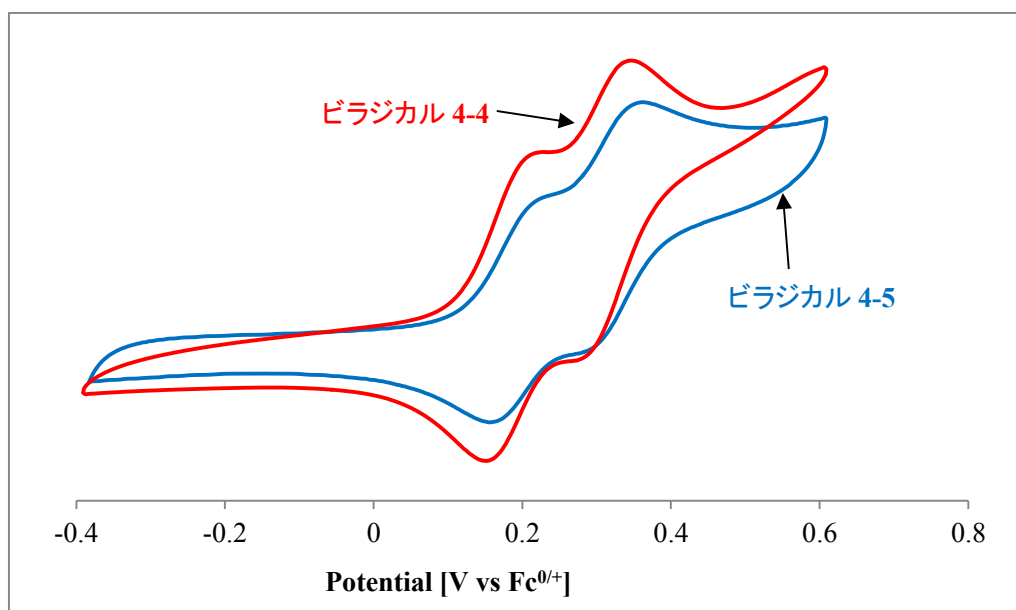


図 4-12 ビラジカル **4-4**、**4-5** のサイクリックボルタモグラム(室温、アセトニトリル溶媒)

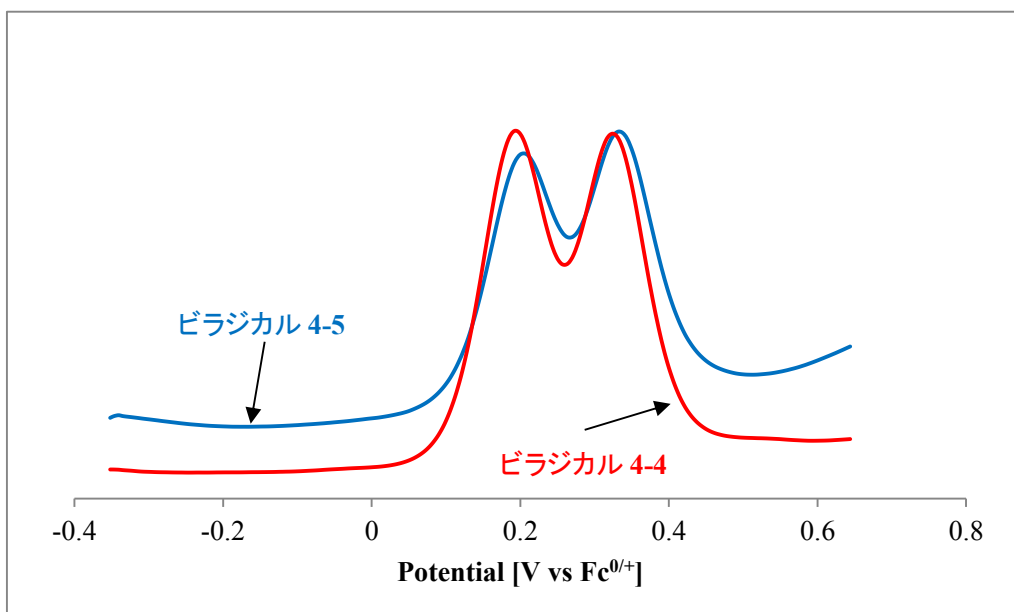


図 4-13 ビラジカル 4-4、4-5 の DPV 測定結果(室温、アセトニトリル溶媒)

表 4-3 ビラジカル 4-4、4-5 および比較分子の酸化還元電位

Compd.	酸化電位 [V]	
4-4	0.19	0.32
4-5	0.20	0.33
2-5	0.19	—
2-6	0.17	—
4-2	0.30	0.46

4.6. 磁氣的性質

ビラジカル **4-4**、**4-5** の固体状態における磁氣的性質を調べるために、SQUID 磁束計を用いた磁化率測定を行った。反磁性磁化率に関しては、パカルト法を用いて算出した。モル磁化率は測定結果より次式を用いて算出した。

$$\chi_m = \frac{M \times f - M'}{H} \times \frac{1}{w} \times F_w - X_a \quad \text{eq.4_1}$$

M (emu): 磁化率、 M' (emu): ブランク磁化率、 H (G): 外部磁場、 w (g): 試料重量、 F_w (g/mol): 試料式量、 f : 補正係数

ビラジカル **4-4**、**4-5** の $\chi_m T$ と χ_m プロットをそれぞれ図 4-14、4-15 に示す。いずれのグラフも温度の低下に伴って、 $\chi_m T$ 値が減少しており、反強磁性的な相互作用が支配的となっている。これは分子間のニトロキシドラジカル間の距離が近く、反強磁性的相互作用がはたらき、分子内の磁氣的相互作用が観測されていないと推測した。

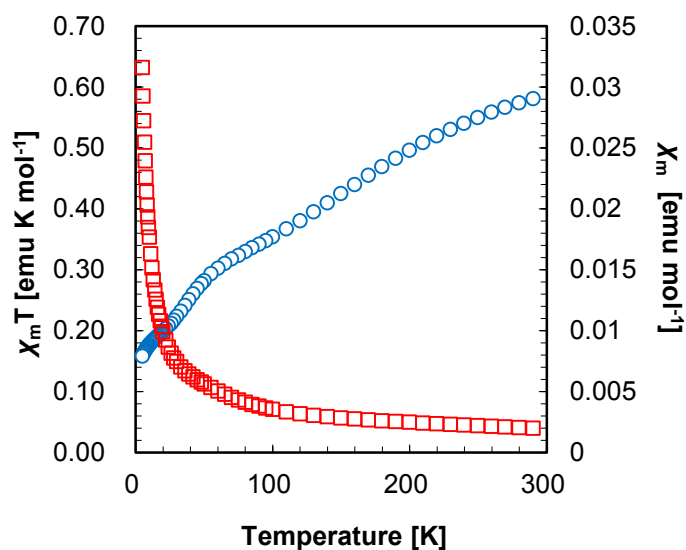


図 4-14 ビラジカル **4-4** の $\chi_m T$ と χ_m プロット(10000Oe)

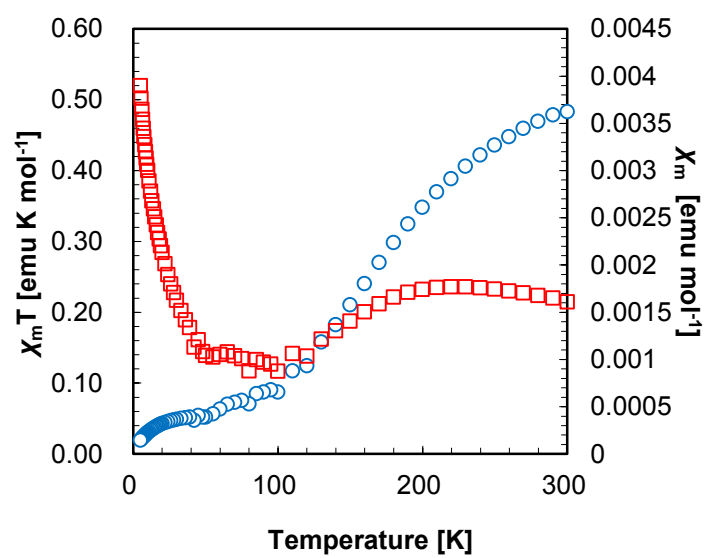


図 4-15 ビラジカル **4-5** の $\chi_m T$ と χ_m プロット (10000 Oe)

4.7. 計算化学手法による磁氣的相互作用の評価

近年のコンピューター技術と理論の進歩により、分子をデザインする段階で、分子の磁氣的相互作用の強さを計算で予測することが可能となってきた。そこで、様々なビラジカルの系について計算化学的手法により磁氣的相互作用について評価が行われている。一方、スピロ分子の二つの共役平面の角度と磁氣的相互作用に関する研究はこれまでなされていない。そこで、スピロ中心を C とした **4-11** をモデル分子として、2 面角と磁氣的相互作用の強さについて評価した。**4-11** について構造最適化を行い、Gauss View を用いて二面角が異なる構造を作製した。なお、計算レベルは UB3LYP/6-31g(d) とし、 J 値の算出は山口の式に基づいて行った¹⁸。

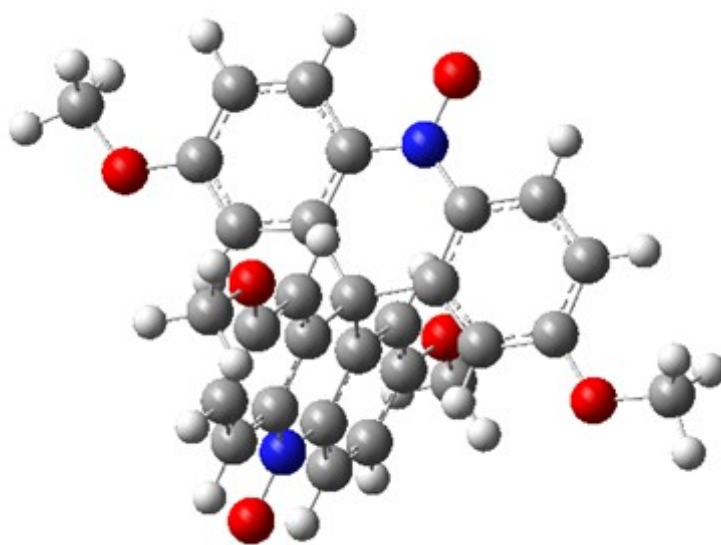


図 4-16 スピロ共役中心を C とした参照分子 **4-11** の構造最適化結果

構造最適化を行った結果、二つのアクリジンユニットの 2 面角はほぼ 90° となった。そこで、2 面角が 45° から 90° まで 5° 刻みで 2 面角が異なる分子モデルを作成し、それぞれの J 値を算出した(図 4-17、表 4-4)。2 面角が 90° において $2J$ は最大値 24 K をとり、2 面角が増大するに従って、放物線上に $2J$ の値は小さくなった。2 面角が 70° のとき $2J$ の符号が正から負に反転し、最終的に 2 面角が 45° のとき -253 K となった。スピン分極の観点からすると、**4-11** はスピンが整列し、交換相互作用が正の値をとると考えられるが、2 面角に依存する結果となった。図 4-18 に SOMO の分子軌道のエネルギーダイアグラムを示す。図に示す通り、2 面角が 90° の場合はアクリジンユニットの分子軌道が相互作用していないが、2 面角が 45° の場合はアクリジンユニット間での相互作用が見られた。そのため、2 面角が 45° では SOMO の縮重がとかれたと考察する。

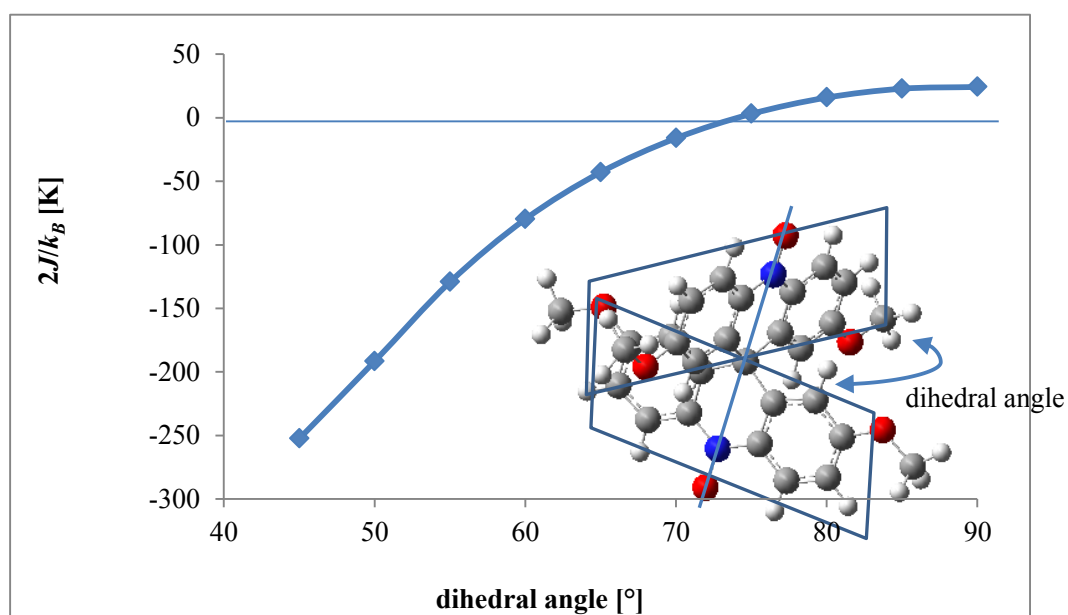


図 4-17 4-11 の 2 面角と J 値の関係

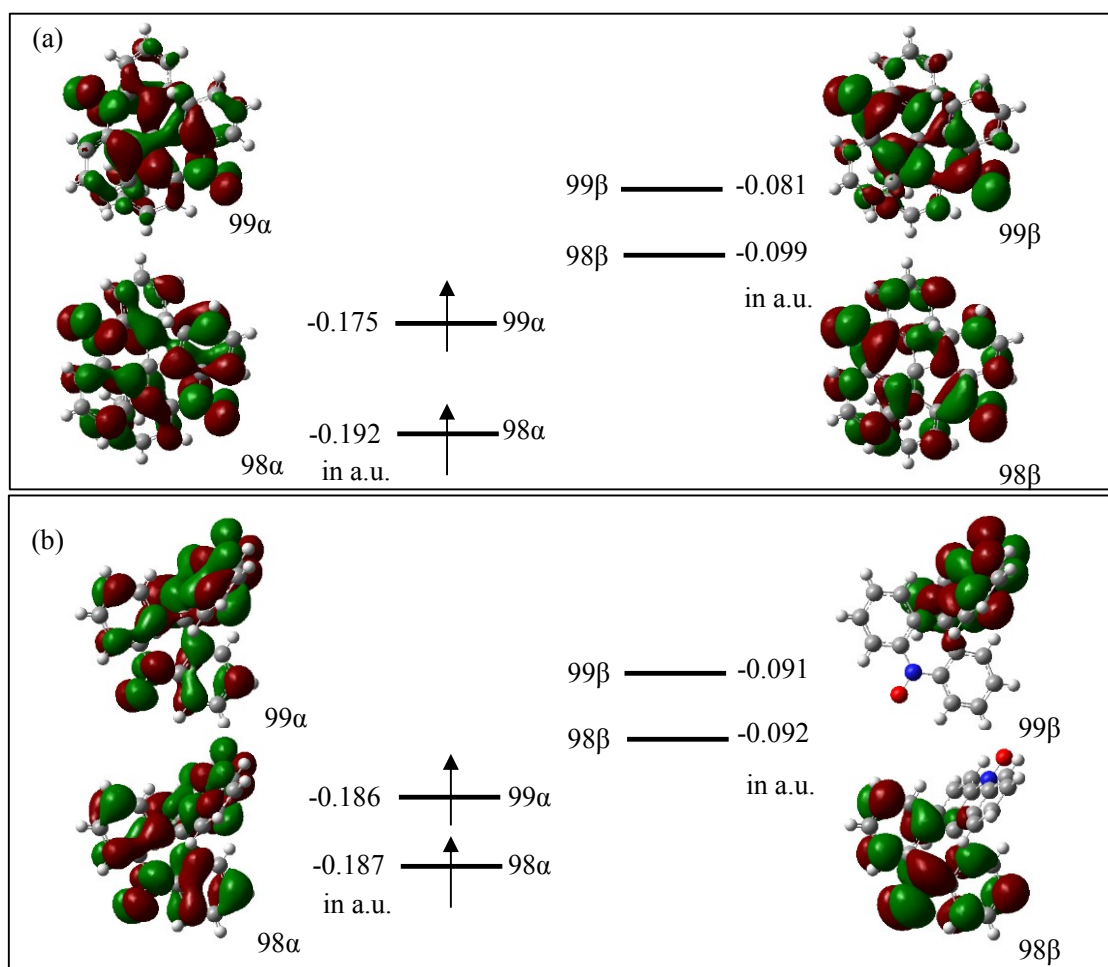


図 4-18 4-11 の SOMO の分子軌道とエネルギーダイアグラム(a:45°、b:90°)

表 4-4 4-11 の一重項、三重項状態のエネルギーと交換相互作用の値

Diradical	Dihedral angle	Energy [a.u.] <S ² >		ΔE [cm ⁻¹]	$2J/k_B$ [K]
		Singlet	Triplet		
4-11	45°	-1221.5850123 1.007035	-1221.5841953 2.029743	-179.3107686	-252.6
	50°	-1221.6979805 1.008729	-1221.6973623 2.028358	-135.6792132	-191.7
	55°	-1221.777733 1.012672	-1221.7773176 2.028211	-91.16975919	-129.3
	60°	-1221.8340143 1.016432	-1221.8337589 2.028211	-56.05381923	-79.8
	65°	-1221.873757 1.019669	-1221.87362 2.028284	-30.06802362	-42.9
	70°	-1221.9018462 1.022343	-1221.9017949 2.028239	-11.25904826	-16.1
	75°	-1221.921091 1.02447	-1221.9211006 2.028174	2.106956425	3.0
	80°	-1221.9336453 1.025998	-1221.9336955 2.028094	11.01762618	15.8
	85°	-1221.9406555 1.026902	-1221.9407279 2.028044	15.88996283	22.9
	90°	-1221.9427818 1.027148	-1221.9428585 2.028032	16.83370377	24.2

ビラジカル 4-4、4-5 および 4-11 について 6-31G から 6-311G**まで種々の計算レベルにて DFT 計算を実施し、スピロ中心を Si、Ge としたときの磁氣的相互作用に及ぼす影響について評価した。それぞれの分子について構造最適化を行い、エネルギー計算を行った。それぞれの計算結果を表 4-5 に、ビラジカル 4-4、4-5 および 4-11 の一重項、三重項状態のエネルギーと交換相互作用の値を図 4-19 にビラジカル 4-4、4-5 および 4-11 における($\Delta\langle S^2 \rangle - 1$)と $2J$ の相関を示す。 $\langle S^2 \rangle$ はスピンの期待値の 2 乗を表すが、BS 法で一重項状態を計算すると $\langle S^2 \rangle = 1$ となり、三重項状態を計算すると $\langle S^2 \rangle = 2$ となる。しかしながら、スピンコンタミネーションの影響でそれらの数値は若干ずれが生じる。興味深いことに($\Delta\langle S^2 \rangle - 1$)と $2J$ には綺麗な線形性が確認された。同様の計算結果が Datta らにより報告されており¹⁹、($\Delta\langle S^2 \rangle - 1$)の切片が磁氣的相互作用の実験値と近い値を示したことが報告されている。4-4、4-5 および 4-11 ではそれぞれ、4 K、5 K、8 K の値を示した。いずれにしても、ビラジカル 4-4、4-5 お

よび **4-11** では数 K から 20 K 程度の分子内の磁氣的相互作用を示すことが期待される。磁氣的相互作用の大きさとしては **4-11** > **4-5** > **4-4** (C > Ge > Si) となったが、大きな差異は見られず、磁氣的相互作用に大きな影響は及ぼさないことが明らかとなった。

表 4-6 に **4-4**、**4-5** および **4-11** の三重項状態におけるスピン密度分布(B3LYP/6-31G*) をまとめた。スピロ中心には電子密度分布がほとんどない。この計算結果は ESR 測定より g 値のシフトがほとんど見られなかったことを説明できる。磁氣的相互作用においても、本分子では Si、Ge は不対電子とあまり相互作用を示さないと考えられる。

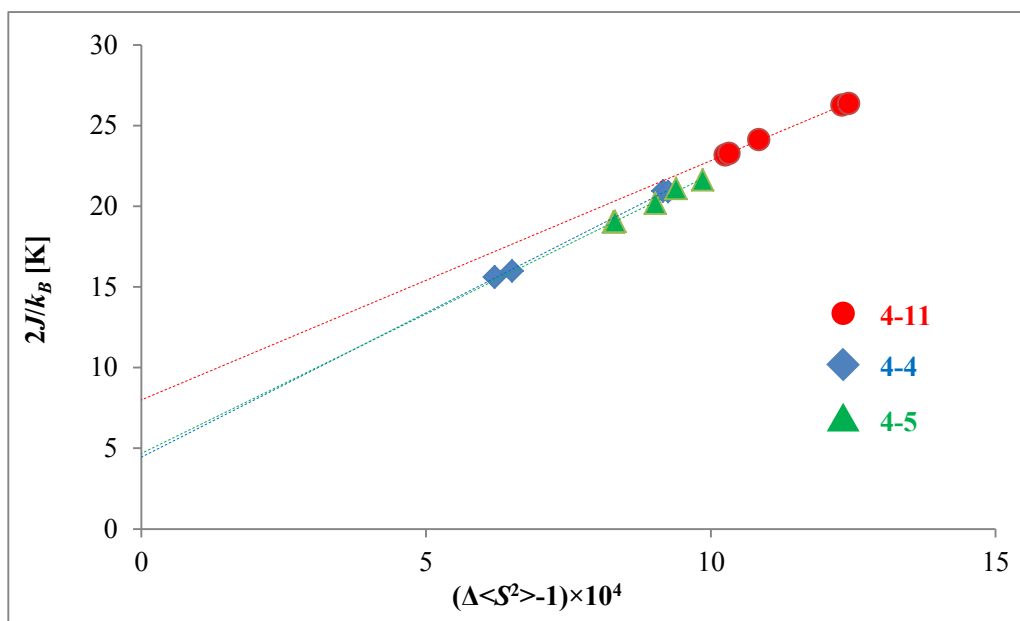


図 4-19 ビラジカル **4-4**、**4-5** および **4-11** における $(\Delta\langle S^2 \rangle - 1)$ と $2J$ の相関

表 4-5 4-4、4-5 および 4-11 の一重項、三重項状態のエネルギーと交換相互作用の値

Diradical	Basis sets	Energy [a.u.] <S ² >		$(\Delta\langle S^2 \rangle - 1) \times 10^4$	$2J/k_B[\text{K}]$
		Singlet	Triplet		
4-11	6-31G	-1679.7622686 1.02799	-1679.7623521 2.029232	12.42	26.37
	6-31G*	-1680.2162697 1.029785	-1680.2163461 2.030869	10.84	24.13
	6-311G	-1680.1557927 1.028494	-1680.1558759 2.029724	12.30	26.27
	6-311G*	-1680.5871016 1.02955	-1680.5871753 2.030582	10.32	23.28
	6-311G**	-1680.6245487 1.029434	-1680.6246221 2.030459	10.25	23.18
4-4	6-31G	-1931.1526168 1.0255	-1931.152683 2.026425	9.25	20.91
	6-31G*	-1931.6288748 1.027024	-1931.6289254 2.027675	6.51	15.99
	6-311G	-1931.5680913 1.025819	-1931.5681576 2.026735	9.16	20.94
	6-311G*	-1932.0158169 1.026839	-1932.0158663 2.027459	6.20	15.61
	6-311G**	-1932.0531007 1.026754	-1932.0531501 2.027375	6.21	15.61
4-5	6-31G	-3716.5877082 1.025278	-3716.5877767 2.026264	9.86	21.63
	6-31G*	-3717.1308362 1.026735	-3717.130903 2.027674	9.39	21.10
	6-311G	-3719.057952 1.025633	-3719.0580159 2.026536	9.03	20.18
	6-311G*	-3719.4815351 1.02664	-3719.0580159 2.027472	8.32	19.05
	6-311G**	-3719.5188105 1.026554	-3719.5188707 2.027383	8.29	19.02

表 4-6 4-4、4-5 および 4-11 の三重項状態におけるスピン密度分布(B3LYP/6-31G*)

Site	Spin population of triplet state 4-11	Spin population of triplet state 4-4	Spin population of triplet state 4-5
X(C,Si,Ge)	-0.035357	0.00612	-0.009644
N1	0.318736	0.306226	0.318204
O1	0.441694	0.456003	0.459359
C1	-0.090962	-0.084706	-0.088108
C2	0.110856	0.099843	0.087175
C3	-0.04972	-0.04642	-0.046633
C4	0.089898	0.079337	0.080099
C5	-0.059645	-0.047254	-0.047663
C6	0.112333	0.092219	0.112271
C7	0.112325	0.120647	0.094653
C18	0.112306	0.092667	0.099771
C19	0.112376	0.112905	0.106729

4 章引用文献

1. (a) O. H. Griffith, A. S. Waggoner, *Acc. Chem. Res.*, **1969**, 2, 17. (b) J. F. W. Keana, *Chem. Rev.*, **1978**, 78, 37. (c) M. Beyer, J. Fritscher, E. Feresin, O. Schiemann, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 2209. (d) D. A. Chernova, A. Kh. Vorobiev, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 121, 102.
2. K. Nakahara, S. Iwase, J. Iriyama, Y. Morioka, M. Suguro, M. Satoh, E. J. Cairns, *Electrochim. Acta.*, **2006**, 52, 921.
3. T. Yoshino, S. Nishida, K. Sato, S. Nakazawa, R. D. Rahimi, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Morita, M. Kitagawa, T. Takui, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 449.
4. (a) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4238. (b) K. Yoshizawa, T. Kuga, T. Sato, M. Hatanaka, K. Tanaka, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 3443. (c) J. Fujita, Y. Matsuoka, K. Matsuo, M. Tanaka, T. Akita, N. Koga, H. Iwamura, *Chem. Commun.*, **1997**, 2393. (d) A. Rajca, M. Vale, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 9099.
5. F. Gerson, R. Gleiter, G. Moshuk, A. S. Dreiding, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2919.
6. N. L. Frank, R. Clérac, J.-P. Sutter, N. Daro, O. Kahn, C. Coulon, M. T. Green, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2053.
7. T. Ishida, M. Ooishi, N. Ishii, H. Mori, T. Nogami, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1793.
8. (a) A. Ito, M. Urabe, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 921. (b) Y. Hirao, M. Urabe, A. Ito, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 3300. (c) A. Ito, K. Hata, K. Kawamoto, Y. Hirao, K. Tanaka, M. Shiro, K. Furukawa, T. Kato, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 10866.
9. D. Wittenberg, H. A. McNince, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5418.
10. A. Ito, M. Urabe, K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, **2003**, 3, 149.
11. (a) M. Seino, Y. Akui, T. Ishida, T. Nogami, *Synth. Met.*, **2003**, 133-134, 581. (b) M. Nakagawa, T. Isida, M. Suzuki, D. Hasizume, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 302, 125. (c) R. Imachi, T. Ishida, M. Suzuki, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami, *Chem. Lett.*, **1997**, 743. (d) M. Beyer, J. Fritscher, E. Feresin, O. Schiemann, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 2209.
12. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.
13. (a) A. Nakajima, J. Yamauchi, *Bull. Res. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **1976**, 54, 234. (b) S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6560. (c) P. Bertrand, C. More, B. Guigliarelli, A. Fournel, B. Bennett, B. Howes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3078.
14. (a) H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5208. (b) M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Chem. Soc. Perkin trans. 2*, **1979**, 443. (c) H. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, 17, 559. (d) L. McElwee-White, W. A. Goddard III, D. A. Dougherty *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3461.

15. P. Maslak, M. P. Augustine, J. D. Burkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5359.
16. G. Kurokawa, T. Ishida, T. Nogami, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 392, 74.
17. (a) H. Nishimaki, S. Mashiyama, M. Ysui, T. Nogami, T. Ishida, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3602. (b) T. Ishida, M. Ooishi, N. Ishii, H. Mori, T. Nogami, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1793.
18. M. E. Ali, S. N. Datta, *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 2776.
19. M. E. Ali, S. Vyas, S. N. Datta, *J. Phys. Chem. A.*, **2005**, 109, 6272.

第5章 総括、展望

5.1 総括

本研究では、9,10-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。

9,10-ジヒドロアクリジン骨格の架橋原子を Si および Ge とした分子はそれぞれ 5,10-ジヒドロフェナザシリン、5,10-ジヒドロフェナザゲルミンと呼ばれている。第2章では、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を合成し、それらの物理化学的性質について記述した。X線結晶構造解析により明らかとなった構造から、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、Si および Ge とその隣接芳香族炭素の結合長に変化が見られた。また、Si および Ge で置換した誘導体では、紫外吸収スペクトルと酸化電位にシフトが見られ、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が増大し、Ge 置換体では蛍光量子収率が減少することを見出した。さらに、ESR スペクトルや計算化学的手法により電子構造を明らかにした。5,10-ジヒドロフェナザシリン骨格を有するニトロキシドラジカルに関する報告は1例のみであり、またジヒドロフェナザゲルミン骨格を有するニトロキシドラジカルに関する報告例はない。これらの結晶構造や電子構造を明らかにできたことは構造有機化学の観点から意義のある知見である。

第3章では、9,10-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 **3-3** と、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 **3-1** と **3-2** を合成し、分光学的性質を評価した。**3-3** では第2章で合成した分子と比較し、共役系の拡張により、蛍光量子収率の増大が確認された。また、溶媒極性の変化と蛍光波長の相関について評価したところ、**3-1**、**3-2** では顕著な蛍光ソルバトクロミズムが観測された。溶媒極性パラメータ $E_T(30)$ と極大発光波長との相関をプロットすると高い線形性が得られ、そのプロットの直線の傾きは、それぞれ **3-1** : 240 cm^{-1} 、**3-2** : 241 cm^{-1} 、**3-3** : 78 cm^{-1} という値が得られた。**3-1**、**3-2** は代表的な蛍光ソルバトクロミズム分子である PRODAN (220 cm^{-1}) より大きな値を示した。また、基底状態と励起状態の双極子モーメントの差 ($\mu_E-\mu_G$) について Lippert-Mataga の式を用いて評価し、**3-1** : 11.0 D、**3-2** : 10.5 D を得、代表的な蛍光ソルバトクロミズム分子である Nile Red (6.8 D)、Prodan (7 D) らを上回る値を示すことを明らかにした。蛍光特性を示す分子の基本骨格として、fluorene、pyrene、PRODAN などが挙げられるが、ジヒドロアクリジン骨格が有機蛍光材料として有用であることを示した。

第4章では第2章におけるニトロキシドラジカルの合成法を活用し、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ビラジカル分子の物理化学的性質について検討した。X線結晶構造解析により、ビラジカルの結晶構造を明らかにした。分

光学的測定および計算化学的手法により電子構造を評価したところ、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。計算化学的手法により、2つのジヒドロアクリジン骨格の2面角と分子内の磁氣的相互作用について評価したところ、角度依存性が見られ、2面角が75°以上あれば、強磁性的相互作用を示すことが示唆された。また、Si、Geの置換効果が磁氣的相互作用に及ぼす影響は軽微であることを明らかとした。

5.2 今後の展望

本研究にて 9,10-ジヒドロアクリジン基本骨格として、高い蛍光溶バトクロミズムを示す分子を合成し、有機蛍光材料としての有用性を示すことができた。鈴木-宮浦クロスカップリングにより、ジヒドロアクリジンの 2,7 位にアクセプター部位を導入することで容易にドナーアクセプター型分子を得られる方法を確認した。ジヒドロアクリジン骨格に様々な分子修飾が可能となり、他の機能性色素への展開が期待できる。蛍光溶バトクロミズムをより高めるには、ドナーからアクセプターへの CT プロセスが重要となる。本研究では 2,7 位に同じアクセプターを導入し、A- π -D- π -A 型の分子を構築したが、異なる置換基を導入することで、D- π -D- π -A 型の分子をつくることも可能である。これにより、基底状態から励起状態への遷移双極子モーメントが増大し、蛍光溶バトクロミズム特性の向上が期待される。また、A- π -D- π -A 型分子は固体蛍光を発現するため分子設計指針の一つであり、固体蛍光への応用が期待できる。3-1 の蛍光量子収率は 1%程度と小さい値であったが、固体蛍光が観測された。X 線結晶構造解析の結果より、2,7 位に拡張した芳香環について、分子間の接近が見られており、分子間相互作用により消光していたものと推測される。結晶工学的な手法より、今後は固体蛍光への展開が可能と考えられる。また、アクリジン骨格の 2,7 位に置換基を導入した場合、芳香環のねじれにより消光する可能性があるため、アクリジン骨格の環拡張や、隣接芳香環を 3,6 位で結合したフルオレン型分子とすることも有用と考えられる。

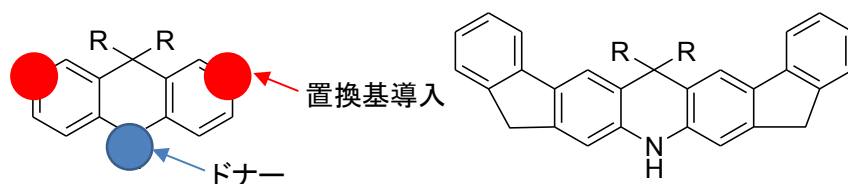


図 5-1 ジヒドロアクリジン骨格の蛍光色素としての応用

本研究において、スピロ共役を介して連結されたニトロキシドラジカル間の分子内の磁氣的相互作用について評価し、分子磁性材料として有用であることを見出した。スピロ共役で結ばれたビラジカルは二つの共役平面が物理的に直角になっており、一般的な共役とは異なる磁気伝達を示す可能性があり、注目を集めている構造である。分光測定および計算化学的手法により、三重項状態を持つことが示唆されたが、分子間のニトロキシドラジカル部位が接近し、分子間のスピンの相互作用が支配的になった。今後の課題としては、分子内の磁氣的相互作用の強さを直接実験的に観測することがあるが、ホスト結晶の中でドーピングする手法を用いることが有用ではないかと考えている。ホスト結晶としては、ラジカル前駆体を用いることになるが、前駆体の結晶系がラジカル誘導体と同じであることを確認する必要がある。スピロ共役を介したビラジカルは、高い対称性を有しており、結晶構造において三次元的ネットワークをつくることが期待できる。一次元鎖では強磁性への相

転移は起こさず、相転移には二次元以上の次元が必要となるため、スピロ分子は強磁性分子としての高い可能性を有している。本研究において、スピロ分子に Si、Ge を用いた場合でも、磁氣的相互作用への影響が小さいこと、分子内で強磁性的に相互作用していることが示唆された。スピロ中心に Si を用いることで、これまで合成上課題となっていたスピロ分子の構築が容易に達成できると考えられる。ジヒドロアクリジン骨格内に種々の置換基を導入し、結晶構造をコントロールすることで、強磁性分子集積体の構築に有用なビルディングブロックになると期待される。

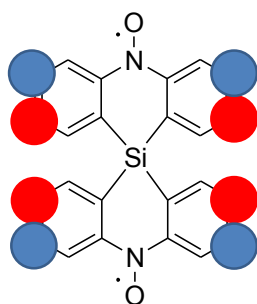


図 5-2 スピロ分子への置換基導入

第6章 実験項

6.1 生成物、中間体のキャラクタリゼーション手法

合成確認は ^1H NMR, ^{13}C NMR, 元素分析、融点測定、IR、低分解能質量分析、高分解能質量分析を用いて行った。それぞれの測定は以下の機器を用いることとした。NMR 構造解析では、溶媒として CDCl_3 ないしは acetone-d_6 を用い、TMS ($\delta = 0.00$ ppm)を内部基準として化学シフトを算出した。

^1H NMR :	JEOL JNM-LA300 FT NMR spectrometer (300 MHz)
^{13}C NMR :	JEOL JNM-LA300 FT NMR spectrometer (75 MHz)
元素分析 :	Organic Elemental Microanalysis(慶應義塾大学)
IR :	JASCO FT/IR-4100
低分解能質量分析 :	JEOL GC-MATE (EI) BRUKER ULTRA FLEX-ii (MALDI-TOF)
高分解能質量分析 :	JEOL GC-MATE

特に言及のない場合、合成反応は N_2 下で行った。合成反応、再結晶操作に使用した溶媒は、購入した特級試薬をそのまま使用することとした。また、反応、保存に際して使用した窒素は東横化学製の圧縮窒素を用いた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーは関東化学社製のシリカゲル(60N (球状、中性) 63-210 μm)を用いた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび分液操作には以下に示す工業用クラスの溶媒をそのまま使用した。

X 線結晶構造解析は Bruker 社製 Bruker D8 VENTURE を用いて X 線回析データを採取した。直接法により構造を決定し、水素原子以外の原子については SHELX-2013 ないしは SHELX-2014 を用いて完全行列最小二乗法にて解析データをリファインした。一方、水素原子は計算により与えることとした。

ESR スペクトルの測定装置としては Bruker Eleksys-II E500 CW-EPR 分光器を用いた。常温 ESR 測定には、toluene を溶媒として用い、測定濃度を $\sim 5 \times 10^{-4}$ M とし、ESR 試料管内にて 5 回凍結脱気後、 N_2 にて封入したものを使用した。測定に使用した溶媒は特級溶媒をそのまま用いた。

紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルについては JASCO V-650 分光器を測定装置として用い、東ソーコーツ製石英セル(光路長: 10 mm)を使用した。測定条件としては、励起バンド幅: 2.0 nm、データ取り込み間隔: 0.5 nm とした。

蛍光スペクトルについては JASCO FP-777W 分光器を使用し、石英セルは上記同様に東ソーコーツ社製 を用いた。測定条件としては励起バンド幅: 5 nm、蛍光バンド幅: 5 nm、データ取り込み間隔: 0.5 nm、感度: Low、レスポンス: 0.5 sec とした。蛍光スペクトルの

測定にあたり、UV-Vis スペクトルを測定した溶液を希釈し、濃度消光を起こさないよう、濃度を $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 以下となるよう溶液を調製した。2 章の化合物について、蛍光量子収率の算出にあたっては、1-naphtylamine を参照物質として用い、相対量子収率として次式に基づき算出した。

$$\frac{Q_x}{Q_s} = \frac{F_x}{F_s} \times \frac{A_s}{A_x} \times \frac{I_s}{I_x} \times \frac{n_x^2}{n_s^2}$$

S : 蛍光量子収率の標準試料

Q : 蛍光量子収率

F : 蛍光スペクトルの積分値

A : 励起波長における吸光度

I : 励起光の光子数(相対量子数)

n : 溶媒の屈折率

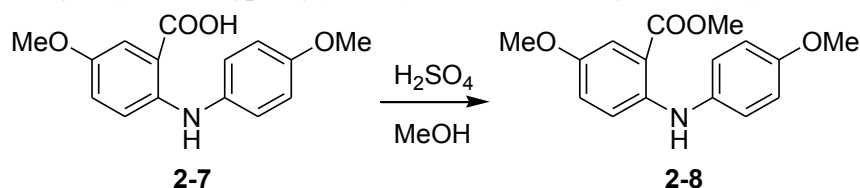
3 章の化合物の蛍光量子収率は、Shimadzu RF-6000 に積分球を取り付けた装置を用いて、絶対量子収率にて算出した。

CV 測定については、測定装置は BAS ALS/CH Instruments Model 6102B Electrochemical Analyzer を用い、作用電極：グラッシーカーボン、対向電極：Pt ワイヤ、参照電極：Ag/Ag⁺ とした 3 電極タイプにて測定した。測定に使用する溶媒はアセトニトリルもしくは CH₂Cl₂ とし、CaH₂ から常圧蒸留したものを使用した。支持電解質としては tetrabutylammonium hexafluorophosphate を使用し、濃度を 0.1 M とした。測定直前に窒素風船に溶媒を脱気した後、測定を行った。得られたデータは ferrocene/ferrocenium(Fc/Fc⁺)基準とするため、ferrocene を入れずに測定を行い、その後 ferrocene を加えて測定を行い、得られたデータを Fc/Fc⁺基準に補正した。

理論化学計算には Gaussian 03 プログラムを使用した。

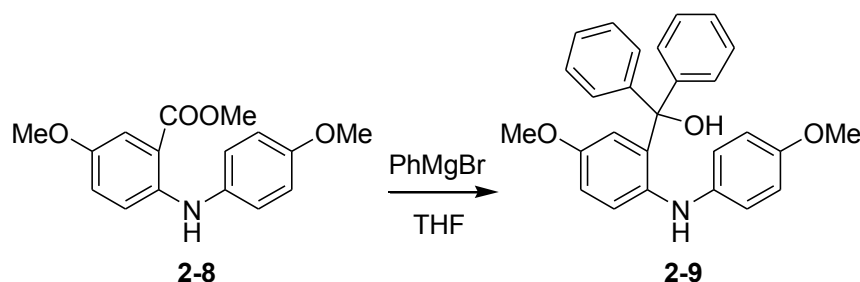
6.2 第2章の合成

6.2.1 5-methoxy-2-((4-methoxyphenyl)amino)benzoic acid methyl ester (**2-8**)



Conc. H_2SO_4 (2 ml) was added to a solution of 5-methoxy-2-[(4-methoxyphenyl)amino]benzoic acid (500 mg, 0.18 mmol) **2-7** in MeOH (30 ml), then the reaction mixture was refluxed for 18 h. The solution was cooled to room temperature and MeOH was evaporated under reduced pressure. The remaining residue was neutralized with an aqueous solution of Na_2CO_3 and extracted with ethyl acetate. The organic extracts were washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography on silica gel using *n*-hexane / CHCl_3 (1:1) as the eluent to afford a yellow oil (506 mg, 96 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.93 (s, 1H), 7.44 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.01-6.87 (m, 4H), 3.90 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.78 (s, 3H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 168.5, 156.1, 150.4, 144.0, 134.3, 124.8, 122.8, 115.4, 114.6, 113.6, 111.1, 55.7, 55.4, 51.7 ppm; IR (NaCl plate, cm^{-1}): 3335, 2997, 2950, 2832, 1683, 1592, 1505, 1214; LRMS (EI): 212 (50) $[\text{M}-\text{COOCH}_3]^+$, 255 (48) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 287 (100) $[\text{M}]^+$; HRMS (EI): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4$: 287.1158, found: 287.1158.

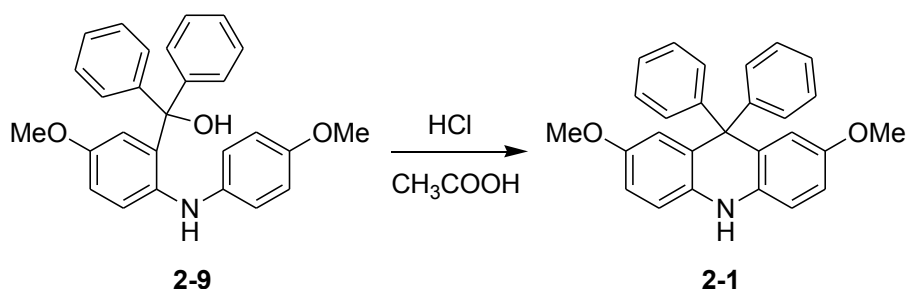
6.2.2 [5-Methoxy-2-(4-methoxyphenylamino)phenyl]diphenylmethanol (**2-9**)



To a solution of phenylmagnesium bromide prepared from magnesium (0.51 g, 20.85 mmol, 6 eq.) and bromobenzene (1.8 ml, 17.38 mmol, 5 eq.) in dry THF (9 ml) was dropwise added to a solution of **2-8** (1.00 g, 3.48 mmol) in dry THF (5 ml) under nitrogen. The mixture was refluxed overnight. After an aqueous saturated ammonium chloride solution was added to the mixture, the organic layer was separated, washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After the removal of the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography on silica gel using *n*-hexane / AcOEt (6:1) as the eluent to afford an orange oil (1.09 g, 76 %). ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 7.33-7.20 (m, 10H), 7.06 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 3.0 Hz, 8.8 Hz, 1H), 6.67 (m, 5H), 6.37 (s, 1H), 6.17 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.58 (s, 3H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6): δ = 154.9, 154.0, 147.4, 143.2, 139.1, 138.6, 128.5, 128.5, 127.8, 122.1, 120.1, 118.0,

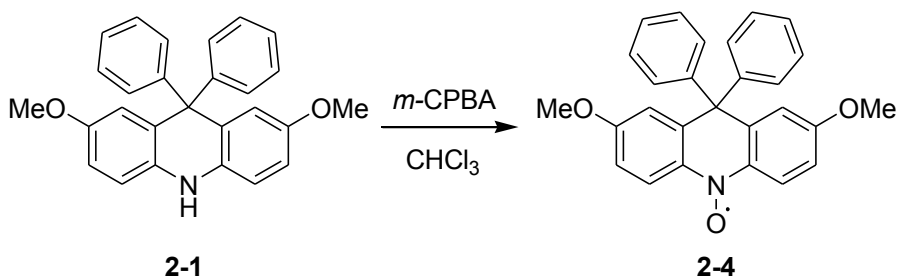
115.1, 113.2, 83.3, 55.6, 55.5 ppm; IR (NaCl plate, cm^{-1}): 3390, 3057, 2935, 2832, 1597, 1509, 1464, 1446; LRMS (EI): 316 (100) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 393 (97) $[\text{M}]^+$; HRMS (EI): m/z calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_3$: 411.1834, found: 411.1833.

6.2.3 2,7-Dimethoxy-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine (**2-1**)



2-9 (1.00 g, 2.43 mmol) was first dissolved in acetic acid (20 ml). Concentrated hydrochloric acid (0.2 ml) was then added to the solution and the reaction mixture was refluxed for 3 h. The mixture was neutralized with an aqueous solution of K_2CO_3 . The mixture was extracted three times by ethyl acetate and dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography on silica gel using *n*-hexane/ CH_2Cl_2 (2:1). The collected material was further purified by recrystallization from CH_2Cl_2 /*n*-hexane in the dark to give a white solid (0.92 g, 96 %). Mp 213~215 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 7.84 (s, 1H), 7.30-7.23 (m, 6H), 7.01-6.98 (m, 4H), 6.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.78 (dd, J = 2.4 Hz, 8.8 Hz, 2H), 6.34 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.60 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6): δ = 154.3, 147.0, 136.4, 131.0, 128.6, 128.4, 127.1, 116.7, 114.9, 114.8, 113.5, 55.7 ppm; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3380, 3058, 2998, 2935, 2831, 1594, 1482, 1439; LRMS (EI): 393 (100) $[\text{M}]^+$; HRMS (EI): m/z calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_2$: 393.1729, found: 393.1727.

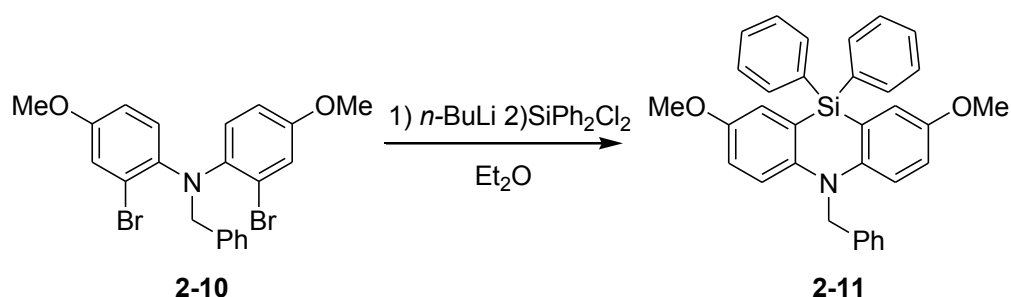
6.2.4 2,7-dimethoxy-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine-10-oxyl (**2-4**)



2-1 (100 mg, 0.25 mmol) was dissolved in CHCl_3 (5 ml). *m*-CPBA (48 mg, 0.28 mmol, 1.1 eq.) in CHCl_3 (2 ml) was slowly added to the solution at 0 $^\circ\text{C}$, then the reaction mixture was stirred for 4 h. The solution was treated with aqueous solution of K_2CO_3 and extracted three times with CHCl_3 . The red organic layer was separated and dried over Na_2SO_4 . The solvent was evaporated, and the crude

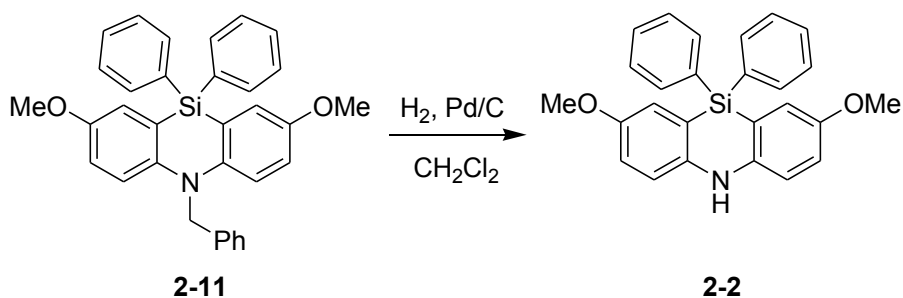
product was purified by column chromatography over silica gel using *n*-hexane / acetyl acetate (10:1). The collected material was further purified by recrystallization from CH₂Cl₂/*n*-hexane in the dark to give a red solid (63 mg, 62 %). Mp 185-186 °C; IR (KBr pelet, cm⁻¹): 3433, 2935, 1590, 1465, 1436; LRMS (EI): *m/z* (%): 316 (100) [M-92]⁺, 393 (37) [M-15]⁺, 408 (7) [M]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₇H₂₂NO₃: C 79.39, H 5.43, N 3.43; found C 79.11, H 5.48, N 3.26.

6.2.5 *N*-benzyl-2,8-dimethoxy-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazasiline(**2-11**)



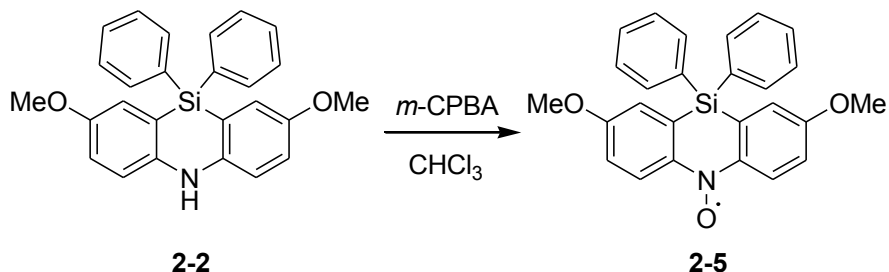
A cyclohexane solution of *n*-BuLi (2 M, 0.95 ml, 2.1 eq.) was dropwise added to a solution of **2-10** (0.43 g, 0.90 mmol) in Et₂O (17 ml) at 0 °C. After stirring for 1 h, SiPh₂Cl₂ (0.24 ml, 0.99 mmol, 1.1 eq.) was dropwise added to the reaction mixture. The resulting solution was warmed to room temperature and heated at reflux for 4 h. The organic layer was extracted three times with CH₂Cl₂ and dried over Na₂SO₄. The crude product was obtained after removal of the solvents. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using *n*-hexane / CH₂Cl₂ (2:1) as the eluent to afford a white solid (299 mg, 66 %). Mp 179~181 °C; ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ = 7.60-7.56 (m, 4H), 7.47-7.39 (m, 6H), 7.24-7.19 (m, 2H), 7.14-7.11 (m, 2H), 7.01 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 6.90 (dd, *J* = 3.0 Hz, 9.0 Hz, 2H), 5.19 (s, 2H), 3.66 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆): δ = 154.3, 145.8, 139.4, 136.8, 134.9, 130.7, 129.3, 128.9, 127.5, 127.4, 120.6, 120.0, 118.4, 117.3, 55.8, 55.6 ppm; IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3065, 2999, 2929, 2828, 2366, 1556, 1490, 1436, 1411; LRMS (EI): 408 (100) [M-CH₂C₆H₅]⁺, 499 (48) [M]⁺; HRMS (EI): *m/z* calcd. for C₃₃H₂₉NO₂Si: 499.1968, found: 499.1968.

6.2.6 2,8-dimethoxy-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazasiline(1-Si)



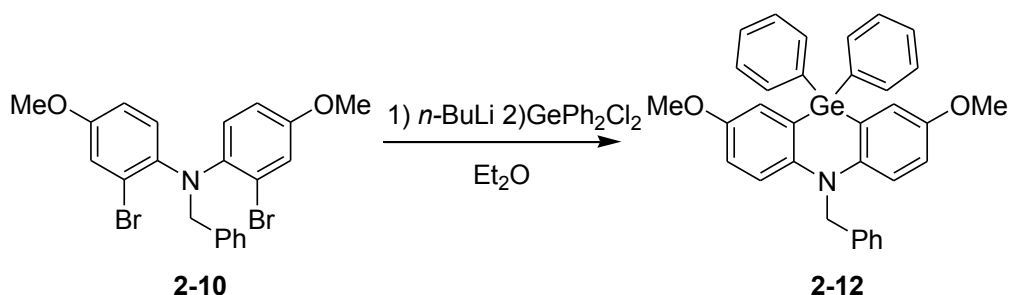
Pd black (140 mg) was placed in a two-necked flask and filled with N₂. **2-11** (429 mg, 0.86 mmol) dissolved in 15 ml of CH₂Cl₂ was added via a syringe. The reaction flask filled with H₂ and the mixture was stirred for 7 h. The organic layer was extracted three times with CH₂Cl₂ and dried with Na₂SO₄. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using *n*-hexane / CH₂Cl₂ (1:2). The collected material was further purified by recrystallization from CH₂Cl₂/*n*-hexane in the dark to give a white solid (279 mg, 66%). Mp 195~198 °C; ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ = 8.36 (s, 1H), 7.62-7.59 (m, 4H), 7.42-7.37 (m, 6H), 7.04-6.95 (m, 6H), 3.69 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆): δ = 153.5, 142.9, 136.7, 136.5, 130.3, 128.8, 119.1, 119.1, 117.7, 112.8, 55.7 ppm; IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3418, 3019, 2991, 2961, 2834, 1578, 1494, 1470, 1436; LRMS (EI): 409 (100) [M]⁺; HRMS (EI): *m/z* calcd. for C₂₆H₂₃NO₂Si: 409.1498, found: 409.1493.

6.2.7 2,8-dimethoxy-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazasiline-5-oxyl (**2-5**)



2-5 was prepared by similar method with **2-4** and obtained as red solid. (Yield: 47 %); Mp 202-203 °C; IR (KBr-cm⁻¹): 3446, 3066, 2954, 1589, 1459, 1427; LRMS (EI): *m/z* (%): 332 (9) [M-92]⁺, 409 (100) [M-15]⁺, 424 (9) [M]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₆H₂₂NO₃Si · 0.05(CH₂Cl₂): C 72.94, H 5.19, N 3.27; found C 72.83, H 5.20, N 3.17.

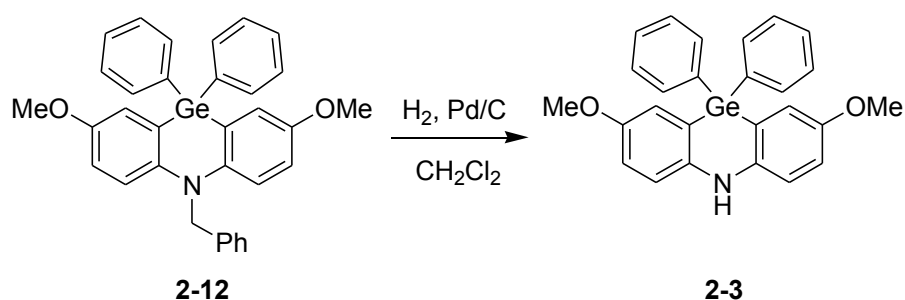
6.2.8 *N*-benzyl-2,8-dimethoxy-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazagermine (**2-12**)



2-10 was prepared by similar method with **2-11** and obtained as white solid. (Yield: 53%); Mp 159~161 °C; ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ = 7.56-7.53 (m, 4H), 7.46-7.43 (m, 6H), 7.11-7.02 (m, 7H), 6.94 (d, *J* = 3.3 Hz, 2H), 6.88 (dd, *J* = 3.3 Hz, 9.0 Hz, 2H), 5.11 (s, 2H), 3.67 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆): δ = 154.9, 145.5, 139.5, 135.9, 135.8, 130.3, 129.3, 129.0, 127.9,

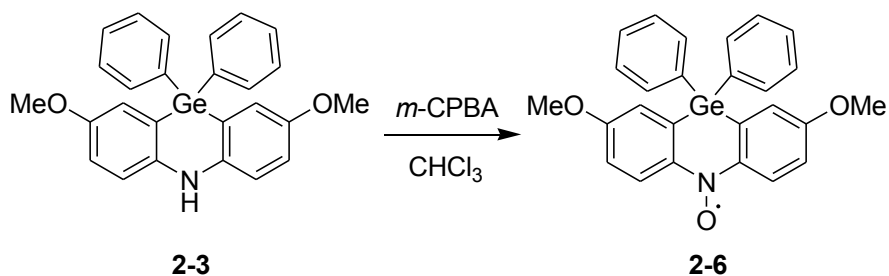
127.3, 125.7, 119.8, 119.2, 115.9, 55.9, 55.5 ppm; IR (KBr-cm⁻¹) 3066, 3001, 2930, 2828, 2360, 1600, 1559, 1490, 1464, 1433, 1409; LRMS (EI): 454 (100) [M-CH₂C₆H₅]⁺, 545 (72) [M]⁺; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₃₃H₂₉NO₂Ge: 545.1410, found: 545.1410.

6.2.9 2,8-dimethoxy-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazagermine(**2-3**)



2-3 was prepared by similar method with **2-2** and obtained as white solid. (Yield: 57 %); Mp 197~198 °C; ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ = 8.11 (s, 1H), 7.60-7.56 (m, 4H), 7.41-7.38 (m, 6H), 7.02-6.99 (m, 4H), 6.92 (dd, *J* = 2.7 Hz, 9.0 Hz, 2H), 3.69 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, acetone-*d*₆): δ = 153.6, 142.1, 138.0, 135.5, 129.9, 129.1, 119.2, 118.1, 117.7, 117.6, 55.7 ppm; IR (KBr-cm⁻¹): 3416, 2990, 2961, 2833, 1583, 1472, 1437; LRMS (EI): *m/z* (%): 378 (39) [M-C₆H₅]⁺, 455 (100) [M]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₆H₂₃NO₂Ge: C 68.77, H 5.11, N 3.08; found C 68.60, H 5.06, N 2.97.

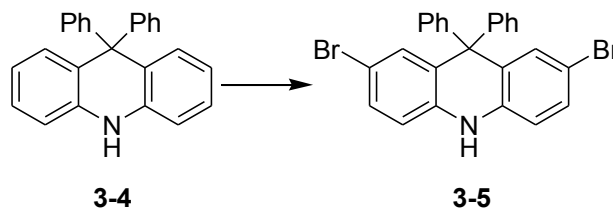
6.2.10 2,8-dimethoxy-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazagermine- 5-oxyl (**2-6**)



2-6 was prepared by similar method with **2-4** and obtained as red solid. (Yield: 65 %); Mp 175 °C (decomposition); IR (KBr-cm⁻¹): 3416, 3064, 2954, 2928, 1588, 1472, 1459, 1434; LRMS (EI): *m/z* (%): 378 (44) [M-92]⁺, 455 (100) [M-15]⁺, 470 (18) [M]⁺; elemental analysis calcd (%) for C₂₆H₂₂NO₃Ge: C 66.57, H 4.73, N 2.99; found C 66.52, H 4.71, N 2.88.

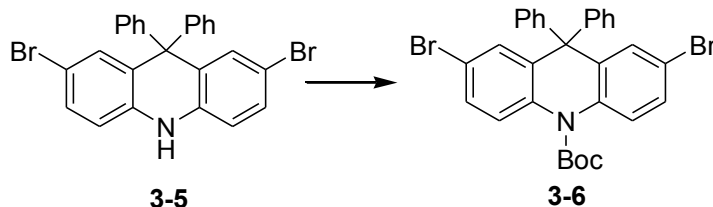
6.3 第3章の合成

6.3.1 2,7-Dibromo-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine (**3-5**)



NBS (7.8 g, 4.4 eq.) dissolved in 20 ml of DMF was added to a solution of 9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine (1.7 g) in 10 ml of DMF. The reaction mixture was stirred at room temperature for 10 h. An aqueous solution of K_2CO_3 was then added to the mixture. The organic phase was extracted with AcOEt and dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by silica gel column chromatography (CH_2Cl_2/n -hexane = 1/2). The collected material was further purified by recrystallization from CH_2Cl_2/n -hexane to give a white solid (2.4 g, 95 %). Mp 280-283 °C; 1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 8.63 (s, 1H), 7.35-7.27 (m, 8H), 6.96-6.92 (m, 6H), 6.86 (d, J = 2.4 Hz, 2H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6): δ = 146.0, 140.2, 133.1, 131.1, 130.8, 129.9, 128.9, 127.7, 116.7, 112.5, 57.5 ppm; IR (KBr): 3389, 2360, 1665, 1598, 1472 cm^{-1} ; MS (MALDI, matrix: SA): 490 $[M+H]^+$; E.A. (%) : found: C 61.01, H 3.33, N 2.87, calcd. for $C_{25}H_{15}Br_2N$: C 61.13, H 3.49, N 2.85.

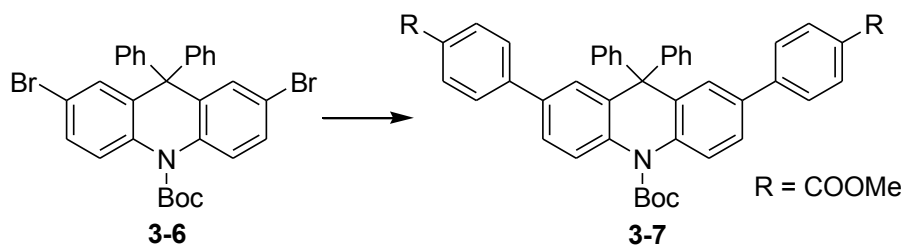
6.3.2 2,7-Dibromo-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine-10(9H)-carboxylic acid tert-butyl ester (**3-6**)



A solution of 2,7-dibromo-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine (1.67 g, 3.4 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (145 mg, 1.2 mmol, 0.35 eq.) in THF was added to a solution of di-*tert*-butyl dicarbonate (1.13 g, 5.1 mmol, 1.5 eq.) in THF, and the mixture was stirred for 2 h. After the addition of water, the resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The organic extracts were washed with brine and dried (Na_2SO_4), concentrated, loaded on silica gel and purified by silica gel column chromatography (CH_2Cl_2/n -hexane = 1/1). The collected material was further purified by recrystallization from CH_2Cl_2/n -hexane to give **3-6** as a white solid (1.86 g, 92%). Mp 204-209 °C; 1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 7.60 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.54 (dd, J = 8.9 Hz, 2.4 Hz, 2H), 7.36-7.34 (m, 6H), 6.96 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 6.85-6.83 (m, 4H), 1.18 (s, 9H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.1, 143.2, 142.6, 137.8, 131.1, 130.0, 129.6, 128.1, 127.3, 127.0, 118.3, 82.0, 58.3, 27.7 ppm; IR (KBr): 3049, 2983, 1720, 1464, 1323, 1159 cm^{-1} ; MS (MALDI, matrix:

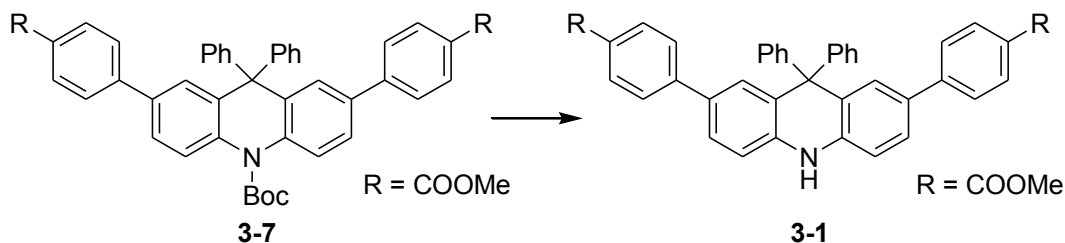
SA): 588 [M-H]⁺; E.A. (%) : found: C 60.70, H 4.35, N 2.16, calcd. for C₃₀H₂₅Br₂NO₂: C 60.93, H 4.26, N 2.37.

6.3.3 2,7-Bis(4-methoxycarbonylphenyl)-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine-10(9H)-carboxylic acid tert-butyl ester (**3-7**)



To a solution of **3-6** (59 mg, 0.10 mmol) in dry THF, 2-(4-methoxycarbonylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (69 mg, 0.25 mmol, 2.5 eq.), potassium carbonate (276 mg, 2.0 mmol, 20 eq.) and Pd(PPh₃)₄ (7 mg, 6.0 μmol, 0.06 eq.) were added and the reaction mixture was refluxed for 24 h under nitrogen. The reaction mixture was then poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic extracts were washed with brine and dried with Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/ *n*-hexane = 1/3). The collected material was further purified by recrystallization from CH₂Cl₂/*n*-hexane to give **3-7** as a white solid (53 mg, 75%). Mp 151-154 °C; ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ = 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.74 (dd, *J* = 8.6 Hz, 2.1 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.35-7.33 (m, 6H), 7.22 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 6.99-6.98 (m, 4H), 3.88 (s, 6H), 1.24 (s, 9H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.9, 151.5, 145.1, 143.5, 141.8, 139.0, 136.2, 130.3, 130.1, 128.7, 127.9, 127.3, 127.1, 126.9, 125.9, 125.3, 81.8, 58.6, 52.1, 27.9 ppm; IR (KBr): 2950, 1720, 1608, 1478, 1329, 1280 cm⁻¹; LRMS (EI): *m/z* (%): 524 (100) [M-177]⁺, 601 (38) [M-100]⁺, 701 (9) [M]⁺; HRMS (ESI⁺, Quadrupole): *m/z* calcd. for C₄₆H₃₉NO₆[M + Na]: 724.2670, found: 724.2676.

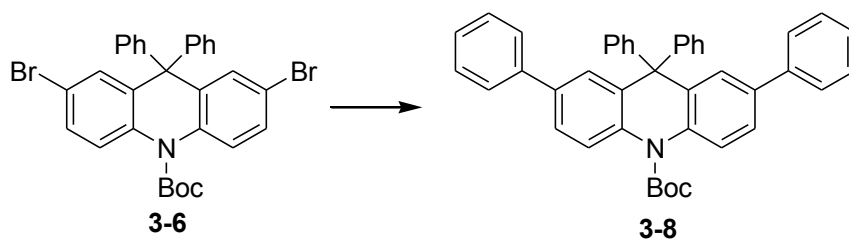
6.3.4 2,7-Bis(4-methoxycarbonylphenyl)-9,9-diphenyl-9,10-dihydroacridine (**3-1**)



Concentrated hydrochloric acid was added to a solution of **3-7** (53 mg, 0.08 mmol) in ethyl acetate and the mixture was refluxed for 1 h. The mixture was then cooled to room temperature and

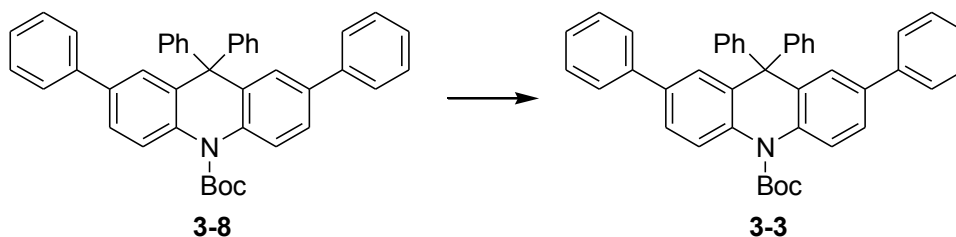
neutralized with a K_2CO_3 solution. The mixture was poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic extracts were washed with brine and dried with Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane = 1/2). The collected material was further purified by recrystallization from CH_2Cl_2 /*n*-hexane to give **3-1** as a pale yellow solid (27 mg, 56%). Mp > 300 °C; 1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 8.81 (s, 1H), 7.98 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.62 (dd, J = 8.3 Hz, 2.0 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.33-7.10 (m, 14H), 3.87 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.0, 145.5, 145.3, 139.5, 132.1, 130.2, 130.1, 129.2, 128.4, 128.0, 127.9, 126.7, 126.3, 126.1, 114.3, 57.0, 52.0 ppm; IR (KBr): 3342, 2947, 1820, 1602, 1481, 1434, 1284, 1186, 1114 cm^{-1} ; LRMS (EI): m/z (%): 524 (100) $[M-C_6H_5]^+$, 601 (28) $[M]^+$; HRMS (EI): m/z calcd. for $C_{41}H_{31}NO_4$: 601.2253, found: 601.2268.

6.3.5 2,7,9,9-Tetraphenyl-9,10-dihydroacridine-10(9H)-carboxylic acid tert-butyl ester (**3-8**)



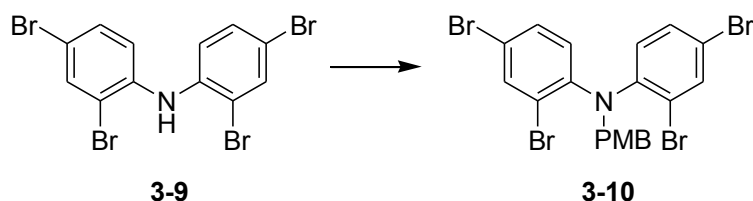
3-8 was obtained by a method similar to **3-7** and was obtained as a white solid (Yield: 77 %). Mp 242-246 °C; 1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 7.75 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.63 (dd, J = 7.7 Hz, 2.0 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.41-7.30 (m, 12H), 7.14 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 6.98-6.96 (m, 4H), 1.22 (s, 9H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.7, 143.8, 141.7, 140.7, 138.3, 137.3, 130.3, 128.7, 127.8, 127.1, 127.0, 127.0, 126.9, 125.6, 125.0, 81.4, 58.6, 27.8 ppm; IR (KBr): 3056, 3029, 2969, 2928, 1712, 1600, 1474 cm^{-1} ; LRMS (EI): m/z (%): 408 (100) $[M-C_{11}H_7O_2]^+$, 484 (36) $[M-Boc]^+$, 585.3 (18) $[M]^+$; HRMS (EI, Quadrupole): m/z calcd. for $C_{31}H_{21}N[M-C_{11}H_7O_2]$: 407.1674, found: 407.1683.

6.3.6 2,7,9,9-Tetraphenyl-9,10-dihydroacridine (**3-3**)



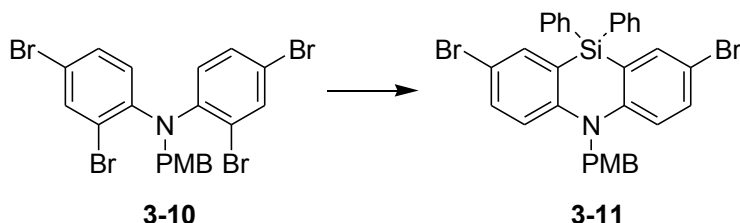
3-3 was obtained by a method similar to **3-1** and was obtained as a white solid (Yield: 95%). Mp 120 °C; ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 8.57 (s, 1H), 7.51 (d, J = 2.4 Hz 2H), 7.42-7.07 (m, 22H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, acetone- d_6): δ = 147.3, 141.9, 140.6, 133.4, 131.1, 129.6, 129.5, 128.6, 128.5, 127.3, 127.2, 126.9, 126.7, 115.3, 57.9 ppm; IR (KBr): 3392, 3056, 1602, 1474, 1303 cm^{-1} ; LRMS (MALDI, matrix: SA): 485 $[\text{M}]^+$; E.A. (%) : found: C 91.22, H 5.46, N 2.62, calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}$: C 91.51, H 5.60, N 2.88.

6.3.7 2,4-Dibromo-N-(2,4-dibromophenyl)-N-(4-methoxybenzyl) aniline (**3-10**)



A solution of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenylamine (969 mg, 2.0 mmol) and NaH (54 mg, 2.2 mmol, 1.1 eq.) in DMF was stirred for 1 h. The mixture was then added to 4-methoxybenzyl chloride (289 μl , 2.1 mmol, 1.06 eq.) and stirred for 14 h at room temperature. Water was added to the mixture and the precipitate was filtered. The crude product was purified by silica gel column chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$ = 1/2). The collected material was further purified by recrystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$ to give **3-9** as a white solid (1.09 g, 90%). Mp 195-198 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.70 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.26 (dd, J = 8.9 Hz, 2.3 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 4.68 (s, 2H), 3.75 (s, 3H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 158.7, 145.8, 136.6, 130.9, 128.7, 128.6, 126.4, 121.9, 117.2, 113.8, 56.0, 55.1 ppm; IR (KBr): 2930, 1509, 1464, 1240, 1175 cm^{-1} ; LRMS (MALDI, matrix: SA): 600 $[\text{M}]^+$; E.A. (%) : found: C 40.01, H 2.63, N 2.20, calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}_4\text{NO}$: C 39.71, H 2.50, N 2.32.

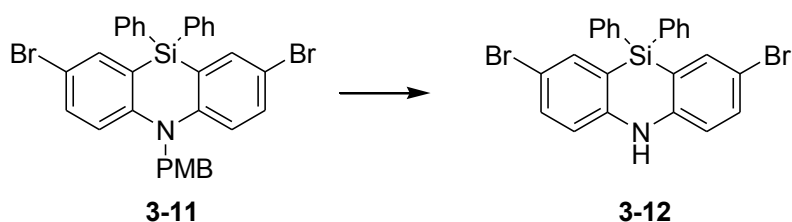
6.3.8 2,8-Dibromo-5-(4-methoxybenzyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazasiline (**3-11**)



To a solution of **3-10** (605 mg, 1.0 mmol) in 19 ml of Et_2O , $n\text{-BuLi}$ (2.6 M in $n\text{-hexane}$ solution, 0.84 ml, 2.1 mmol, 2.1 eq.) at 0 °C was added dropwise and the mixture was stirred for 0.5 h. SiPh_2Cl_2 (0.25 ml, 1.2 mmol, 1.2 eq.) was next added to the reaction mixture. The mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. Water was added, and the resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The organic extracts were washed with brine, dried with Na_2SO_4 and

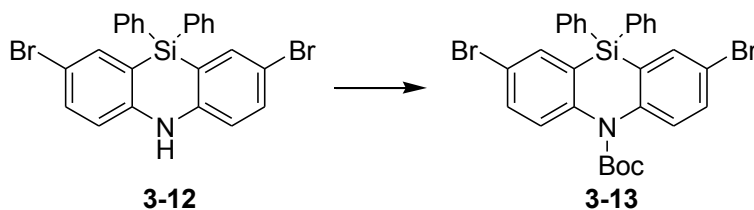
concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane} = 1/3$). The collected material was further purified by recrystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$ to give **3-11** as a white solid (483 mg, 77%). Mp 204-208 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53\text{--}7.33$ (m, 14H), 7.01 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 5.08 (s, 2H), 3.80 (s, 3H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.7, 148.9, 137.1, 136.1, 133.5, 132.6, 130.2, 128.5, 128.2, 127.4, 121.7, 118.5, 114.3, 114.0, 55.3, 55.3$ ppm; IR (KBr): 3066, 2954, 1509, 1449, 1394, 1291, 1220 cm^{-1} ; LRMS (MALDI, matrix: SA): 625 $[\text{M}]^+$; E.A. (%) : found: C 61.24, H 4.08, N 2.08, calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{NOSi}$: C 61.26, H 4.02, N 2.33.

6.3.9 2,8-Dibromo-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazasiline (**3-12**)



Pd black (15 mg) and **3-11** (44 mg, 0.09 mmol) were placed in a one-necked flask and dichloromethane was then added. Nitrogen displacement was next conducted. The mixture was stirred for 15 h after the H_2 displacement. Nitrogen was again displaced. The mixture was then filtered through Celite. Dichloromethane was added to carry out a conventional separation treatment. The organic extracts were washed with brine and dried with Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by silica gel column chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane} = 1/3$). The collected material was further purified by recrystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$ to give **3-12** as a white solid (25 mg, 63%). Mp 254-257 °C; ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): $\delta = 9.01$ (s, 1H), 7.60-7.57 (m, 6H), 7.51-7.44 (m, 8H), 7.08 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H) ppm; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.8, 137.8, 135.8, 133.9, 133.8, 130.1, 128.2, 117.4, 115.9, 112.8$ ppm; IR (KBr): 3403, 1595, 1457, 1370, 1327, 1231 cm^{-1} ; LRMS (MALDI, matrix: SA): 505 $[\text{M}]^+$; E.A. (%) : found: C 56.61, H 3.41, N 2.64, calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NSi}$: C 56.82, H 3.38, N 2.76.

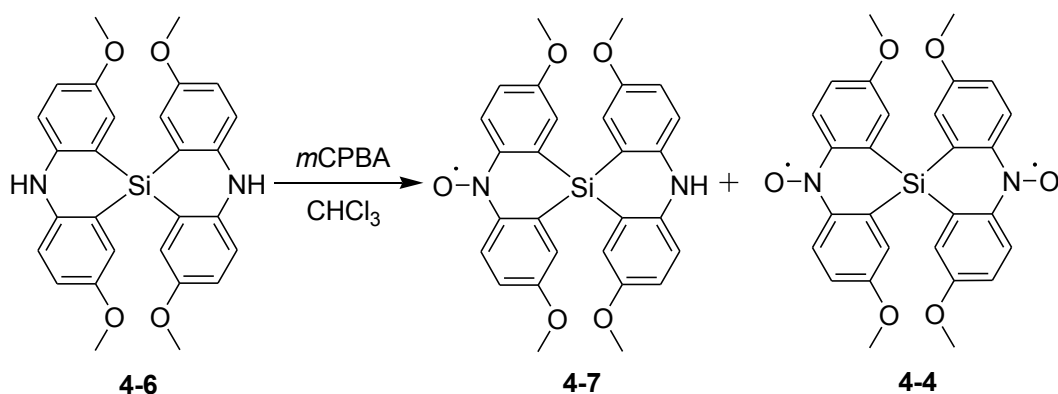
6.3.10 2,8-Dibromo-10,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazasiline-5(10H)-carboxylic acid tert-butyl ester (**3-13**)



purified by silica gel column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane = 1/2) The collected material was further purified by recrystallization from CH₂Cl₂/*n*-hexane to give **3-2** as a pale yellow solid (56 mg, 65%); Mp 272-274 °C; ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ = 9.16 (s, 1H), 8.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.95 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.81 (dd, *J* = 8.7 Hz, 2.1 Hz, 2H), 7.74-7.68 (m, 10H), 7.45-7.42 (m, 6H), 7.29 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 3.88 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 167.0, 146.2, 145.1, 135.9, 134.9, 134.7, 131.7, 130.1, 129.9, 129.8, 128.1, 128.1, 126.2, 116.2, 114.0, 52.1; IR (KBr): 3423, 1720, 1597, 1460, 1434, 1285 cm⁻¹; LRMS (EI): *m/z* (%): 540 (20) [M- C₆H₅]⁺, 617 (80) [M]⁺; HRMS (ESI-, Quadrupole): *m/z* calcd for C₄₀H₃₁NO₄Si [M - H]: 616.1950, found: 616.1962.

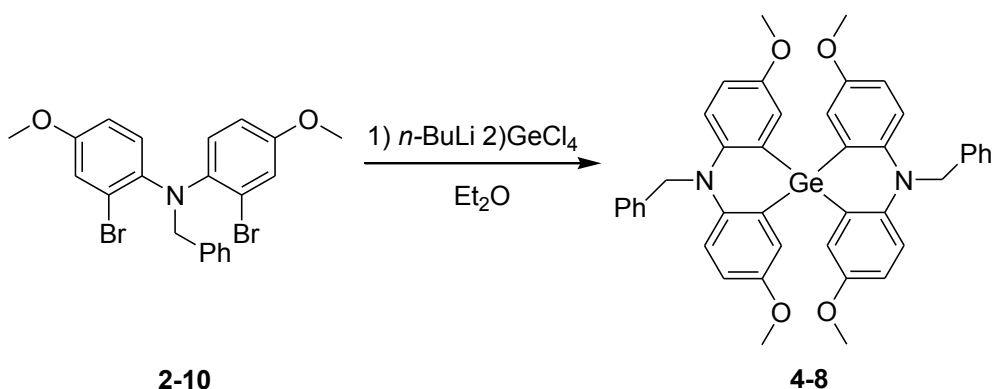
6.4 第4章の合成

6.4.1 10,10'-spirobi-(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazasiline)-5,10-dioxyl (**4-4**) and 10,10'-spirobi-(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazasiline)-5-oxyl (**4-7**)



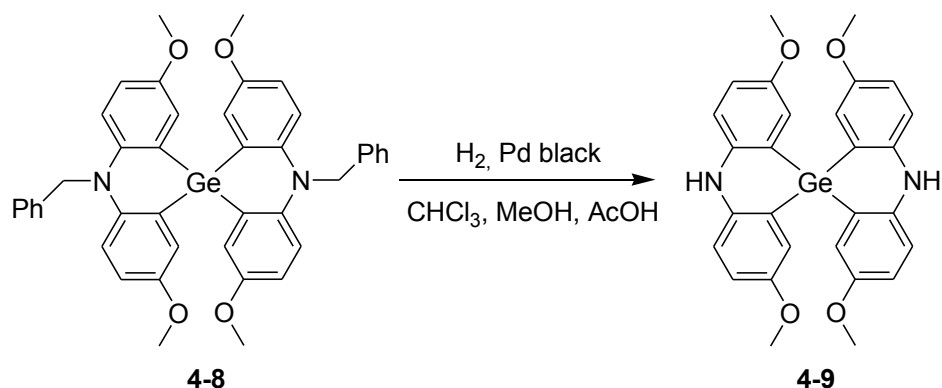
10,10'-Spirobi(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazasiline) (**4-6**) (49 mg) was dissolved in CHCl_3 (2ml). *m*CPBA (75mg, 3eq.) in CHCl_3 (2ml) was slowly added to the solution at 0 °C, then the reaction mixture was stirred for 4 h. The solution was treated with aqueous K_2CO_3 and extracted three times by CH_2Cl_2 . The red organic layer was separated and dried over Na_2SO_4 . The solvent was evaporated, and crude product was purified by column chromatography over silica gel using *n*-hexane/ethyl acetate (4:1) as the eluent. Pure **4-4** and **4-7** were obtained by recrystallization from CHCl_3 and *n*-hexane (**4-4**:16 mg, 30 %, **4-7**:13 mg, 26 %). (**4-4**); IR (KBr) ν_{max} : 2938.0, 2836.8, 1587.1, 1555.3, 1460.0, 1386.6, 1346.1, 1318.1, 1274.7, 1240.0, 1182.2, 1120.4, 1068.4, 1030.8, 881.3, 855.3, 822.5, 692.3, 600.1, 528.4, 468.6; MS (MALDI, matrix: SA): 512 (M^+); elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si} \cdot 0.2(\text{CHCl}_3)$: C 63.14, H 4.55, N 5.22; found C 63.29, H 4.96, N 5.14. (**4-7**); IR (KBr) ν_{max} : 3393.1, 3339.1, 3001.7, 2933.2, 2832.0, 1584.2, 1493.6, 1464.7, 1436.7, 1388.5, 1340.3, 1259.3, 1238.1, 1216.9, 1179.3, 1120.4, 1078.0, 1035.6, 891.0, 854.3, 815.7, 722.2, 693.3, 578.5, 528.4; MS (MALDI, matrix: SA): 497 (M^+) elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$: C 67.59 H 5.06 N 5.63 found C 67.31 H 5.26 N 5.50.

6.4.2 *N,N'*-Dibenzyl-10,10'-spirobi(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazagermine) (**4-8**)



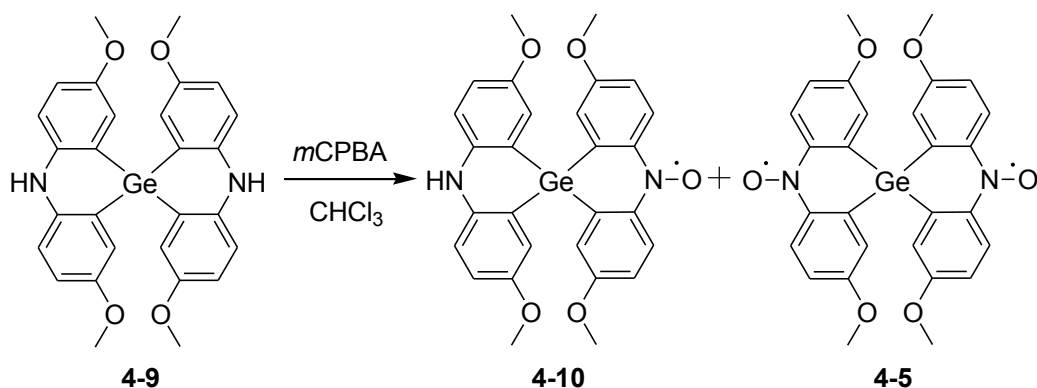
An *n*-hexane solution (1.64 M) of *n*BuLi (2.8 ml, 1.1 eq.) was dropwise added to a solution of **2-10** (1020mg) in Et₂O (20 ml) at 0 °C. After stirring 1 h, GeCl₄ (0.5 eq., 120 μl) was dropwise added to the reaction mixture. The resulting solution was warm to room temperature and then heated at reflux overnight. The organic layer was extracted three times by CH₂Cl₂ after quenching with water and dried over MgSO₄. The crude product was obtained after the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography over silica gel using *n*-hexane/ CH₂Cl₂ (2:1) as the eluent to afford a white solid (389 mg, 51%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.39-7.30 (m, 10H), 6.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.89 (d, *J* = 3.3 Hz, 4H), 6.78 (dd, *J* = 9.2 Hz, *J* = 3.3 Hz), 5.25 (s, 4H), 3.66 ppm (s, 12H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=153.5, 144.9, 138.6, 128.7, 126.8, 126.5, 122.1, 118.9, 117.8, 116.2, 57.1, 55.5 ppm; IR (KBr) ν_{max}: 3434.6, 2933.2, 2830.0, 1600.6, 1559.2, 1488.8, 1464.7, 1436.7, 1407.8, 1357.6, 1286.3, 1236.2, 1208.2, 1044.3, 1006.7, 866.8, 805.1, 702.0, 612.3, 459.0, 418.5; MS (MALDI, matrix: SA) :708 (M⁺), elemental analysis calcd (%) for C₄₄H₃₈N₂O₄Ge: C 71.31, H 5.41, N 3.96; found C 71.31, H 5.35, N 3.89.

6.4.3 10,10'-spirobi(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazagermine) (**4-9**)



Pd black (45 mg) was placed in a two-necked flask and nitrogen displacement was conducted. **4-8** (110 mg) dissolved in 4 ml of solvent (MeOH/ CH₂Cl₂/ acetic acid=2/2/1) was injected by a syringe. The reaction mixture was stirred for 7 h after H₂ displacement and nitrogen was displaced again. The organic layer was extracted three times by CH₂Cl₂ and dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography over silica gel using CH₂Cl₂ as the eluent to afford a white solid (45 mg, 55%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=6.88 (dd, *J*= 8.7 Hz, *J*=2.6 Hz, 4H), 6.79 (d, *J*= 8.1 Hz, 4H), 6.75 (d, *J*=2.7Hz, 4H), 6.33 (br-s, 2H), 3.64 (s, 12H), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=153.0, 141.0, 119.0, 117.7, 116.2, 116.0, 55.7 ppm ; IR (KBr) ν_{max} : 3394.1, 2934.2, 2831.0, 1579.4, 1469.5, 1436.7, 1256.4, 1241.0, 1215.9, 1179.3, 1036.6, 875.5, 810.0, 448.4, 426.2; MS (MALDI, matrix: SA) :528 (M⁺) elemental analysis calcd (%) for C₂₈H₂₆N₂O₄Ge: C 63.80, H 4.97, N 5.31; found C 63.50, H 5.08, N 5.12.

6.4.4 10,10'-spirobi(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazagermine)-5,10-dioxyl (**4-5**) and 10,10'-spirobi(2,8-dimethoxy-5,10-dihydrophenazagermine)-5-oxyl (**4-10**)



4-9 (75 mg) was dissolved in CHCl₃ (4 ml). mCPBA (84 mg, 3 eq.) in CHCl₃ (4 ml) was slowly added to the solution at 0 °C and the reaction mixture was stirred for 3 h. The solution was treated with aqueous K₂CO₃ and extracted three times by CH₂Cl₂. The red organic layer was separated and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated, and the crude product was purified by column

chromatography over silica gel using *n*-hexane/acetyl acetate (4:1) as the eluent. Pure **4-5** and **4-10** were obtained by recrystallization from CHCl₃ and *n*-hexane (**4-5**:20 mg, 24 %, **4-10**:12 mg, 16 %). (**4-5**); IR (KBr) ν_{max} :2937.1, 1586.2, 1460.0, 1389.5, 1341.3, 1315.2, 1273.8, 1238.1, 1182.2, 1114.7, 1052.0, 1029.8, 818.6, 672.1, 598.8, 508.2, 421.4; MS (MALDI): 559 (M +1⁺), elemental analysis calcd (%) for C₂₈H₂₄N₂O₆Ge·0.2(CHCl₃): C 58.30, H 4.20, N 4.82; found C 58.54, H 4.20, N 4.77. (**4-10**); IR (KBr) ν_{max} : 3340.1, 2932.2, 2831.0, 1583.3, 1468.5, 1436.7, 1337.4, 1258.3, 1216.9, 1178.3, 1055.8, 1034.6, 857.2, 811.9, 679.8, 575.6, 454.2; MS (MALDI): 542 (M -1⁺); elemental analysis calcd (%) for C₂₈H₂₅N₂O₅Ge: C 62.03 H 4.65 N 5.17 found C 62.09 H 4.82 N 4.92.

研究業績

1. 定期刊行誌掲載論文

- (1) Ryota Suzuki, Reiki Tada, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Synthesis and Physicochemical Properties of Methoxy-Substituted Diphenyldihydroacridine and Its Si and Ge Bridged Analogues and Corresponding Nitroxide Radical Derivatives”, *Journal of Molecular Structure*, **1106**, 399-406 (2016).
- (2) Ryota Suzuki, Reiki Tada, Takumi Hosoda, Youhei Miura, and Naoki Yoshioka, “Synthesis of Ester-Substituted Dihydroacridine Derivatives and Their Spectroscopic Properties”, doi: 10.1039/c5nj02839f.

2. 国際会議発表

- (1) Ryota Suzuki, Taku Watanabe, Reiki Tada, Chihiro Maeda, Youhei Miura, Naoki Yoshioka, “Synthesis and Magnetic Properties of Spiro-Fused Biadicals with Si & Ge for Central Atom”, 4th European Conference on Molecular Magnetism, Karlsruhe, Germany, October, 2013

3. 国内学会発表

- (1) 鈴木良太*, 多田励起、三浦洋平、吉岡直樹、“第 14 族元素(C, Si, Ge)を有するアクリジン型ニトロキシラジカルの合成と物性評価”、第 25 回基礎有機化学討論会、仙台 (2014 年 9 月)
- (2) 多田励起*, 鈴木良太、三浦洋平、吉岡直樹、“アクリジンを基本骨格とする D- π -A 型蛍光分子の合成及び物性評価”、日本化学会第 95 春季年会、千葉 (2015 年 3 月)

他 8 件

謝辞

本研究の遂行および、本博士論文執筆にあたり、多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました慶應義塾大学理工学部教授 吉岡直樹先生に深く感謝申し上げます。社会人博士として研究室に受け入れて頂き、吉岡先生の下で研究する機会を頂けたことに厚く御礼申し上げます。

お忙しい中、本論文の審査員(副査)を快諾して頂き、大変有益なご助言を頂きました慶應義塾大学理工学部教授 藪下聡先生、慶應義塾大学理工学部教授 栄長泰明先生、慶應義塾大学理工学部准教授 羽曾部卓先生に感謝の意を表したいと存じます。

固体蛍光スペクトルの測定においてご協力頂きました慶應義塾大学理工学部教授 磯部徹彦先生、慶應義塾大学助教 磯由樹先生に深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、広範にご助言を頂きました慶應義塾大学理工学部助教 三浦洋平先生に深謝致します。

本研究の一部は、慶應義塾先端科学技術センター(KLL)後期博士課程研究助成金からの助成により遂行されました。深く感謝致します。

研究生を送る上で、多くの方々のご支援がありました。この場で全ての方の名前を挙げることはできませんが、有機機能材料化学研究室の皆さまとその卒業生には特にお世話になりました。苦勞することも多い研究生生活でしたが、共に実験を行ってくれた渡邊君、多田君、高橋君、安達君、前田君、細田君には大変感謝しております。また、研究と仕事を両立する上で、日々仕事の面で支えて頂きました JX エネルギー川崎製造所計画グループの方々には、大変感謝しております。

最後に、博士課程進学を理解し、4年間の研究生生活を支えてくれました、父 英資、母 久世、妻 舞、息子 要に、この場を借りて御礼申し上げたいと思います。