

氏 名	金 幸 弘
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 193 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	Spectral Characteristics and Photoreactivities of Pyrazine and Naphthoquinone Dyes with respect to Intermolecular π-π Interactions
審 査 委 員	(主査) 教 授 福 西 興 至 教 授 林 良 之 教 授 帰 山 享 二

論 文 内 容 の 要 旨

有機材料の電子・光物性の多くは π 電子由来であり、材料設計を考える上では分子から集合体へ連続した考えの中で設計を進めていく必要がある。色素は π 電子の共役によって特定の光を選択的に高効率で吸収する有機分子であると言えるので、色素材料の物性はエレクトロニクスやフォトニクスに対する機能性材料として、その構造相関に大きな期待がもたれている。無機材料に比べて有機材料は多様であり、その構成因子となる分子構造も三次元的に複雑である。本論文では色素分子の集合体の物性を解明する上で、色素の分子間 π - π 相互作用の定量化と物性との関係について合成化学的アプローチを行った。

第一章では、固相光反応と色素分子の自己集積化の関係を、スチリルピラジン系色素について検討している。自己集積能を持つモノおよびビススチリルジシアノピラジン系色素の固相トポケミカル光二量化反応と固体スペクトルの関係について検討した。両誘導体共に選択的なトポケミカル光二量化反応が進行し、分子間でオレフィン部分がシクロブタン環を生成する。ビススチリル体の黄結晶では二量化生成物とポリマーが生成するが、結晶多形の一つである橙結晶はなんらの反応性を示さない。モノスチリル部分のベンゼン環への置換基の導入が、色素の自己集積能、すなわち分子のパッキングに影響を与え、固相光反応の進行に大きな影響を与えることを見いだしている。両者の単結晶を作成し、そのX線構造解析結果と光反応性、蛍光特性の観点から議論をしている。

第二章では、新規な発色系としての2,5-ジアミノ-3,6-ジシアノピラジンおよび2,5-ジアミノ-3,6-ジカルボン酸チオエステルを基本骨格とする蛍光色素の構造とスペクトル特性の関係を溶液中と固体状態で検討している。2,5位のアミノ基をテトラアルキル化するとアルキル基間での立体障害によって分子全体の平面性がくずれ、分子間 π - π 相互作用が阻害される。その結果、溶液中と蒸着膜での $\lambda_{\max}$ の差($\Delta\lambda$)と蛍光スペクトルの差(ΔF)の値に大きな差異が認められるようになる。チオエステルについても同様な議論を試みている。代表的な誘導体の構造最適化をMOPAC PM3法を用いて求め、 $\Delta\lambda$ と色素の自己集積能の関係について定量的な考察を試みている。

第三章では、アミノナフトキノン系色素の自己集積化と固体スペクトルの関係を分子間 π - π 相互作用の寄与を中心に検討している。2,6-および4,8-ビス(アリールアミノ)-1,5-ナフトキノン誘導体、2-ブチルアミノ-および2,6-ビスブチルアミノナフタザリンを合成し、それらの発色系をPPP MO法、および単結晶のX線構造解析により議論をしている。それらの色素は強い分子内CT型発色系をとり、また、化合物により特有の分子内および分子間水素結合能力を持つため、特異な自己集積化が生じている。これら

の色素について溶液中と蒸着膜での吸収スペクトルを測定し、大きな $\Delta\lambda$ 値 (100 nm) を示す色素では分子間 π - π 相互作用が大きいことが見いだされ、 $\Delta\lambda$ 値が分子間 π - π 相互作用の強弱を測るバロメーターになることを提案している。

論文審査の結果の要旨

色素分子は大きな π -電子に由来する化合物であり、その電子・光物性が明らかにされるにつれ、その機能を応用しようとする場合、その分子の集合体についての知見が必要となる。申請者は多くの色素分子を合成し、希釈状態における分子の機能と真空蒸着膜あるいは色素の単結晶を作成し、集合状態での吸収、蛍光スペクトル、光反応性およびX線結晶解析などから集合体における機能との差異について分子の配向、分子間 π - π 相互作用の観点から検討した。申請者の機能性色素材料の分子設計を考える上で、分子から集合体へ連続した考えの中で分子の設計を進めていくという手法は、学術的な観点から十分に評価されるものである。論文草稿は3章110頁にわたって、英文で記述され、各テーマの新規性、章立て、内容、議論の進め方などよく纏められ、学術論文として適切であった。

なお、本論文の研究内容はレフェリー制度のある学術誌に8報投稿し、その内6報は受理あるいは印刷中である。これらの論文のすべて申請者が筆頭著者である。

1. Synthesis and Solid State Absorption Spectra of some Aminonaphthoquinone Dyes
J.H. Kim, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, **31**, 263-272 (1996).
2. Three dimensional molecular stacking and functionalities of aminonaphthoquinone by intermolecular hydrogen bondings and interlayer π - π interactions
J.H. Kim, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, 1998, DYPI 1130p, (in press).
3. Self-Assembling of Aminopyrazine Fluorescent Dyes and Their Solid State Spectra,
J.H. Kim, S.R. Shin, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, **39**, 341-257 (1998).
4. Self-assembling of aminopyrazine fluorescent dyes and their solid state spectra, Part 2
J.H. Kim, S.R. Shin, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, 1998, DYPI 1182p, (in press).
5. Selective Topochemical Photoreaction of Crystallized Bis(styryl)dicyanopyrazines
J.H. Kim, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Chem. Letters*, 143-144 (1999).
6. Selective Topochemical Photodimerization of Styryldicyanopyrazines in the Solid State
J.H. Kim, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *J. Chem. Res. (S)*, 1999, in press.
7. Solid State Photodimerization of Bis(styryl)dicyanopyrazines for 3rd NLO Devices
J.H. Kim, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Nonlinear Optics*, 1999, (submitted)
8. Topochemical photoreaction of self-assembled styryldicyanopyrazine dyes and their solid state spectral properties
J.H. Kim, Y. Tani, M. Matsuoka, and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, 1999, (submitted)