

氏 名	鄭 在 倫
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 195 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	Syntheses and Characteristics of Dicyanopyrazine Oriented Functional Dyes
審 査 委 員	(主査) 教 授 福 西 興 至 教 授 山 中 寛 城 教 授 藤 田 眞 作

論 文 内 容 の 要 旨

π -電子系機能分子は色素をルーツとして発展してきたが、最近では π -電子系有機分子がもつ多様な機能に注目が集まり、機能性色素や機能性分子材料として大きく展開されている。 π -電子系分子は紫外部から近赤外領域に吸入をもち、非線形光学効果、フォトクロミズム、光導電性、二色性や蛍光性などの特性を示す。また、電場との相互作用では電界発光や導電性を示す。これらの特性を機能性分子材料という概念でとらえ、先端材料、特にエレクトロニクスやフォトンクス分野（情報記録、情報表示やエネルギー変換材料）で応用する機運が高まり、基礎研究が急速に展開されてきた。本研究では、以上のような背景のもとで、新規なジシアノピラジン系機能性色素の合成と物性について研究を行った。ピラジン環の電子受容性のために対応するベンゼン誘導体に比べて非常に反応活性であるので、これから誘導される多くの新規な機能を有するジシアノピラジン誘導体の合成が可能となった。

本論文は 3 章からなる。

第 1 章では、置換基の構造の異なる 5 種のタイプ（ジシアノピラジン系モノスチリル色素、ジスチリル色素、ビス（ジシアノピラジノエテニル）ベンゼン誘導体、アミノビニルジシアノピラジン系色素、カルコン誘導体）からなる多くの新規なジシアノピラジン系色素の合成と、それらの吸収および蛍光スペクトル特性、ソルバトクロミズム、会合特性、電界発光特性などについて検討している。

第 2 章では、2,3,7,8-テトラシアノ-5,10-ジヒドロジピラジノ [2,3-b:2',3'-e] ピラジン誘導体の合成を行い、そのスペクトル特性（ハロクロミズム）さらには、N 上にアルキル置換した誘導体は分子の会合に基づく相変化により、二色性の可能性を示唆している。

第 3 章では、複素環系ピラジン色素から合成された新規なピラジノボルフィラジン誘導体はいずれも蛍光性で、長鎖アルキル基を導入すると疎水性相互作用により、相変化や液晶性を示すので物性的に興味深い。これらの色素では長鎖アルキル基を含む置換基の導入が合成的に容易であり、金属錯体への変換も容易である。無金属体とアルミニウム錯体は強い（赤色）蛍光を示す。しかも t -ブチル基や長鎖アルキル基を持つので、ほとんどの無極性有機溶剤にも良く溶ける。長鎖のアルキル基をもつ誘導体はわずかの極性変化や温度変化によって会合性が異なり、単量体-会合体間で大きなスペクトル変化を示すことを観察している。このような可溶性大環状 π -電子系化合物の π -電子物性とその会合特性は非線形光学材料、電界発光材料や光電変換材料などの機能性色素材料として興味深い。

以上述べてきたように、本論文では新規なジシアノピラジン系機能性色素を数多く分子設計し、関連誘導体の合成を行った。機能性材料への設計をふまえて、固体状態での電子・光物性を検討し、その機能と

構造の関係を分子レベルにさかのぼって関連付けることを試みている。

論文審査の結果の要旨

学位申請論文に記されている研究では、強い電子受容性を有するジシアノピラジン系化合物を出発物質に用いて、近赤外吸収、フォトクロミズム、光導電性、二色性、蛍光性、液晶性などの特性を有する多くの有用な機能性色素分子の合成に成功している。これら色素分子の特性は π -電子に大きく由来するので、その分子設計、機能設計に関して、分子軌道計算を併用し、分子機能から材料機能へと展開するための構造相関性についての多くの示唆をあたえている。これらの成果はエレクトロニクスやフォトンクス分野での応用への可能性があり、一層の展開が期待される。論文草稿は3章170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。

本申請論文の内容は以下の9報の論文に纏められ、公表済み、あるいは公表予定であり、全て申請者が筆頭著者である。

1. "Syntheses and Characterization of New Styryl Dyes Derived from 2,3-Dicyano-5-methylpyrazines"
Jaung, J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *Dyes and Pigments*, 1996, **31**, 141-153.
2. "Syntheses and Spectral Properties of 2,3,7,8-Tetracyano-5,10-dihydrodi-pyrazino [2,3-b:2',3'-e] pyrazine"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *J. Heterocyclic Chem.*, 1997, **34**, 653-657.
3. "Syntheses and Characterization of New Styryl Fluorescent Dyes from DAMN. Part II"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *Dyes and Pigments*, 1997, **34**, 255.
4. "Dicyanopyrazine Studies. Syntheses and Characterization of New Bisstyryl Fluorescent Dyes from DAMN. Part III"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *Dyes and Pigments*, 1998, **36**, 395-405.
5. "Dicyanopyrazine Studies. Syntheses and Solid State Absorption Spectra of New Dicyanopyrazine Dyes Derived from Dichlorodicyanopyrazine and Fisher's Type Bases. Part IV"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *Dyes and Pigments*, **37**, 135-144 (1998).
6. "Syntheses and Spectral Properties of New Dicyanopyrazine-Related Heterocycles from Diaminomaleonitrile"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *J. Chem. Res. (M)*, 1998, 1301-1323.
7. "Syntheses and Spectral Properties of New Dicyanopyrazine-Related Heterocycles from Diaminomaleonitrile"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *J. Chem. Res. (S)*, 1998, 284-285.
8. "Syntheses and Characterization of Push-Pull Tetrapyrazino[2,3-b]indolo-porphyrazines"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *Synthesis*, 1998, 1347-1351.
9. "Dicyanopyrazine studies. Part VII: Solid State Absorption spectra and aggregation behaviour of aminovinylpyrazine dyes containing with a long alkyl group"
Jaung J.Y.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K., *Dyes and Pigments*, 1998, in press.