

|           |                                                                                                                                                                    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名       | 白 井 和 子                                                                                                                                                            |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (工 学)                                                                                                                                                          |
| 学 位 記 番 号 | 博 甲 第 214 号                                                                                                                                                        |
| 学位授与の日付   | 平成12年 3 月 24 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    | <b>Syntheses, Structures and Spectral Characteristics of Pyrazine Dyes with respect to their Solid State Fluorescence</b><br>(新規ピラジン系蛍光色素の合成と物性、固体での蛍光スペクトルと構造の関係) |
| 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 福 西 興 至<br>教 授 原 三 郎      教 授 藤 田 眞 作      教 授 帰 山 享 二                                                                                                 |

## 論 文 内 容 の 主 旨

ピラジン系蛍光色素は一般に高い蛍光量子収率をもち、青色から赤色の広い波長範囲で強い蛍光を示す誘導体が多いので、有機電界発光素子用の発光材料、コピー防止用蛍光印刷インクや種々の蛍光材料への応用が期待されている。本研究では、新しいピラジン系蛍光色素を合成し、それらの機能、特に吸収および蛍光スペクトルと構造の関係を溶液中と固体状態で検討し、それらの差異から固体における色素分子間の $\pi-\pi$ 相互作用について研究している。新しい色素発色系の分子設計は、半経験的分子軌道法を用いることによって効果的に実行でき、分子の最適化構造はMOPACなどの分子力学法を用いて予測できるので、これらの計算機化学手法をピラジン系機能性色素分子の設計に活用している。

一方、有機色素材料は単結晶や蒸着膜などの分子集合体として利用されるので、色素分子間での $\pi-\pi$ 相互作用を定量的に予測することが大切となる。色素材料としての重要な機能、たとえば有機電界発光材料、光電変換材料や非線形光学材料の性能は、もっぱら色素分子間の $\pi-\pi$ 相互作用によって影響されることが知られているが、現在までその予測は困難とされ、材料設計が定量的にできない要因となっていた。この研究によってその定性的評価が可能となったと考えられる。

本論文は3章から成っている。第1章は基本骨格となる2,5-ジアミノ-3,6-ジシアノピラジンのMO法による発色系の検討から、この化合物は強い分子内電荷移動型の発色系を持ち、黄緑色の強い蛍光を示したことから、新規なピラジン系蛍光色素の母体構造になることを明らかにした。アミノ基のアルキル化やアシル化、およびアゾメチン構造を持つ新規な蛍光色素など、数多くの関連誘導体を合成し、MM法を用いた最適化構造の検討から、これらの色素は全 $\pi$ 電子系で平面構造を取っている。固体状態での吸収および蛍光性と分子の最適化構造の関係、さらには固体での蛍光消光と分子のスタッキングの関係について検討している。

第2章では、2,5-ジアミノ-3,6-ジシアノピラジンとアルキルイソシアネートやチオイソシアネートの反応によって新規な構造を持つ多環複素芳香族系化合物の合成を試みている。いずれも蛍光性のイミダゾプテリジン、イミダゾピラジンやピリミドプテリジン誘導体の合成、さらに、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノピラジンにエナミン、アルキルアミンを反応させて、ピラジノピロール系多環複素芳香族系化合物の合成、2-アルキルアミノ-3-クロロ-5,6-ジシアノピラジンにエナミンを反応させてピラジノピロールとピロリジノピラジン誘導体を合成に成功している。これらの化合物はいずれも、新規な蛍光物質であり、また殺虫剤

などの生理活性物質として、その物性、機能が期待される。

第3章では、種々のジシアノピラジン系蛍光色素の吸収と蛍光スペクトルを溶液中と固体状態で系統的に調べている。2,5-ビス（ジアルキルアミノ）-3,6-ジシアノピラジン誘導体の最適化分子構造とそれらのスタッキング挙動について、X線結晶構造解析の結果も踏まえて検討し、置換基の立体因子が固体状態のスペクトルに大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。アルキルアミノ基の置換基効果は顕著であり、単結晶での分子のパッキングに大きな影響を与え、その結果、色素分子間の $\pi-\pi$ 相互作用が強い場合には固体状態での $\lambda_{\max}$ や $F_{\max}$ が大幅に長波長側にシフトし、固体の蛍光が強く消光されることを見いだしている。

#### 論文審査の結果の要旨

以上の論文内容に見られるように、申請者はジシアノピラジン系化合物の誘導体を合成し、その希釈（溶液）状態、固体状態における蛍光特性について議論を行っている。希釈状態における機能を真空蒸着膜、あるいは色素の単結晶を作成して集合状態での吸収、蛍光の各スペクトル、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、分子間相互作用の観点から検討している。これらの結果から固体でのスペクトルシフトや蛍光消光が分子間 $\pi-\pi$ 相互作用を定量的に見積もる尺度となり、機能性色素材料の材料設計に役立つことが期待され、また、機能性色素材料の分子設計を考える上で、分子から集合体への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も十分に評価される。

なお、本論文を構成する研究成果はレフェリー制度のある学術誌に公表済みまたは公表予定であり、全て申請者が筆頭著者である。

1. "Syntheses and fluorescent properties of 2,5-diamino-3,6-dicyanopyrazine dyes"  
K. Shirai, A. Yanagisawa, H. Takahashi, K. Fukunishi and M. Matsuoka, *Dyes and Pigments*, 39 (1), 49-68 (1998).
2. "Structure and spectral properties of dicyanopyrazine fluorescence dyes"  
K. Shirai, Jae-yun Jaung, M. Matsuoka and K. Fukunishi, *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan*, 61 (5), 261-267 (1998).
3. "Fluorescence quenching by intermolecular  $\pi-\pi$  interactions of 2,5-bis(N,N-dialkylamino)-3,6-dicyanopyrazines"  
K. Shirai, M. Matsuoka and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, 42 (1), 95-101 (1999).
4. "New syntheses and spectral properties of pteridine heterocycles from 2,5-Diamino-3,6-dicyanopyrazine"  
K. Shirai, K. Fukunishi, A. Yanagisawa, H. Takahashi and M. Matsuoka, *J. Heterocyclic Chem.*, received (1999). —査読中—
5. "Syntheses of 2,3-dicyano-5a,8a-dihydro-5a-hydroxypyrazino[2,3-b]cyclopentano[1,2-d]pyrroles and 2,3-dicyanopyrazino[2,3-b]cyclohexano[1,2-d]pyrroles"  
K. Shirai, D. Hou, K. Fukunishi and M. Matsuoka, *J. Heterocyclic Chem.*, received (1999). —査読中—
6. "Molecular stacking and solid state spectra of 2,5-bis(1-aza-1-cycloalkyl)-3,6-dicyanopyrazines and their X-ray crystal structures"  
K. Shirai, M. Matsuoka and K. Fukunishi, *J. Chem. Research* (S), in preparation. —準備中—
7. "New syntheses and solid state fluorescence of azomethine dyes derived from diaminomaleonitrile and 2,5-diamino-3,6-dicyanopyrazine"  
K. Shirai, M. Matsuoka and K. Fukunishi, *Dyes and Pigments*, in preparation. —準備中—