

氏 名 (本 籍)	金 載 駿 (大韓民国)
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 記 号 番 号	甲 第 1 6 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 1 4 年 3 月 2 5 日
専 攻	物質工学専攻
学 位 論 文 題 目	Syntheses and Properties of Dyes Derived from (Dialkylamino) thiazole Dimers ((ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから 誘導される色素の合成と性質)
学位論文審査委員	(主査) 教 授 松 居 正 樹 (副査) 教 授 石 原 秀 晴 教 授 杉 義 弘

論文内容の要旨

有機色素では、共役系を通した分子内の電子分布の偏りによって、種々の色調を得ることができる。すなわち、分子内の電子求引性と電子供与性の強さによって吸収波長が異なる。本研究では、一分子内に3つのアミノ基を有し、極めて強い電子供与性を示す(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導される色素の合成と性質について検討している。

第一章では、(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導されるアゾ色素の合成と性質について検討している。目的とするアゾ色素はジアゾ化-カップリング反応で合成した。X線結晶構造解析によって、チアゾールダイマー部位は平面であり、アゾ色素全体としてもほぼ平面であることがわかった。これらの色素の紫外・可視吸収スペクトルにおける最大吸収波長は $\lambda = 568-737$ ($\epsilon = 24000-88000$) に観察された。興味あることに、ジアゾ成分側が4-(トリフルオロメチルスルホニル)フェニル基、2,4-ジニトロフェニル基等の強い電子求引性を有する場合は負のソルバトクロミズムを示すことがわかった。これらの誘導体は、基底状態で電荷が分離したジアザメロシアニン構造をとるためと考えられた。従来、アゾ色素は正のソルバトクロミズムを示すことが知られており、この発見はアゾ色素では初めてのものであり、強い電子供与部位と電子求引部位の組み合わせによって発現したものと考えられる。

第二章では、(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導される非対称なインダミン色素の合成と性質について検討している。これらは4-ニトロソアニリン類と反応させた後、金属塩と処理することで得られた。紫外・可視吸収スペクトルでの最大吸収波長は $\lambda = 648-725$ ($\epsilon = 3900-55000$) に観察された。これらは対応するシアニン誘導体よりも深色的であった。アニリン側にメチル基とクロロ基を導入すると、無置換体に比べてそれぞれ21nm深色的、9nm浅色的であった。これは、これまで知られているインダミン色素の発色挙動とは異なっていた。これを説明するため、PM3法で最適化されたインダミン色素の構造についてINDO/S法を用いて解析を行った。その結果、これらの第一吸収帯は $\pi-\pi^*$ 遷

移であり、従来知られている交互炭素系発色と分子内電荷移動発色の両方からなることがわかった。このような非対称型インダミン色素では、(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマー部位は強い電子供与性のため正帯電し、この部位からアニリン部位へ電子移動することがわかった。また、ここで合成した色素は負のソルバトクロミズムと負のハロクロミズムを示すことがわかった。

第三章では、(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導される非対称なスクアリリウム色素の合成、紫外・可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、および溶解性について検討している。これらの色素は、中間体のスクアレンを得、次いで(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーと反応させることで合成している。紫外・可視吸収スペクトルでの最大吸収波長は $\lambda = 600\text{--}630\text{ nm}$ に観察された。これらは蛍光化合物であり、最大発光波長が $\lambda = 640\text{--}680\text{ nm}$ に観察された。有機溶媒への溶解度は対応する対称型のスクアリリウム色素よりも良好であった。また、これらの非対称なスクアリリウム色素は、交互炭素系発色と分子内電荷移動発色を示すことがわかった。

以上のように、本論文は(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導される色素の合成と性質に関するものであり、3種類の色素がそれぞれこれまでに観察されなかった性質を発現することを見出している。

論文審査結果の要旨

有機色素では、共役系を通した分子内の電子分布の偏りによって、種々の色調を得ることができる。すなわち、分子内の電子求引性と電子供与性の強さによって吸収波長が異なる。本研究では、一分子内に3つのアミノ基を有し、極めて強い電子供与性を示す(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導される色素の合成と性質について検討している。

第一章では、(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導されるアゾ色素の合成と性質について検討している。目的とするアゾ色素はジアゾ化—カップリング反応で合成した。X線結晶構造解析によって、チアゾールダイマー部位は平面であり、アゾ色素全体としてもほぼ平面であることがわかった。これらの色素の紫外・可視吸収スペクトルにおける最大吸収波長は $\lambda = 568\text{--}737$ ($\epsilon = 24000\text{--}88000$) に観察された。興味あることに、ジアゾ成分側が4-(トリフルオロメチルスルホニル)フェニル基、2,4-ジニトロフェニル基等の強い電子求引性を有する場合は負のソルバトクロミズムを示すことがわかった。これらの誘導体は、基底状態で電荷が分離したジアザメロシアニン構造をとるためと考えられた。従来、アゾ色素は正のソルバトクロミズムを示すことが知られており、この発見はアゾ色素では初めてのものであり、強い電子供与部位と電子求引部位の組み合わせによって発現したのと考えられる。

第二章では、(ジアルキルアミノ)チアゾールダイマーから誘導される非対称なインダミン色素の合成と性質について検討している。これらは4-ニトロソアニリン類と反応させた後、金属塩と処理することで得られた。紫外・可視吸収スペクトルでの最大吸収波長は $\lambda = 648\text{--}725$ ($\epsilon = 3900\text{--}55000$) に観察された。これらは対応するシアニン誘導体よりも深色的であった。アニリン側にメチル基とクロロ基を導入すると、無置換体に比べてそれぞれ21nm深色的、9nm浅色的であった。これは、これまで知られているインダミン色素の発色挙動とは異なっている。この現象を説明するため、PM3法で最適化された構造についてINDO/S法を用いて解析を行った。その結果、これらの第一吸収帯は $\pi\pi^*$ 遷移であり、従来知られている交互炭素系発色と分子内電荷移動発色の両方からなることがわかった。このような非

対称型インダミン色素では、(ジアルキルアミノ) チアゾールダイマー部位は強い電子供与性のため正帯電し、この部位からアニリン部位へ電子移動することがわかった。また、ここで合成した色素は負のソルバトクロミズムと負のハロクロミズムを示すことがわかった。

第三章では、(ジアルキルアミノ) チアゾールダイマーから誘導される非対称なスクアリリウム色素の合成、紫外・可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、および溶解性について検討している。これらの色素は、中間体のスクアレンを得、次いで(ジアルキルアミノ) チアゾールダイマーと反応させることで合成している。紫外・可視吸収スペクトルでの最大吸収波長は $\lambda = 600\text{--}630\text{ nm}$ に観察された。これらは蛍光化合物であり、最大発光波長が $\lambda = 640\text{--}680\text{ nm}$ に観察された。有機溶媒への溶解度は対応する対称型のスクアリリウム色素よりも良好であった。また、(ジアルキルアミノ) チアゾールダイマーから誘導される非対称なスクアリリウム色素の第一吸収波長は交互炭素系発色と分子内電荷移動発色の両方からなることがわかった。

以上のように、本論文は、特異な性質を有する(ジアルキルアミノ) チアゾールダイマーから誘導される色素の合成と性質に関するものであり、これまでに報告されていない新規な性質を見い出すことに成功している。また、国際学会2回を含み、多数の学会発表も行っている。

以上のことから、本論文は、博士論文として価値あるものと判断された。

最終試験結果の要旨

平成14年1月28日に最終試験を実施した。上記の内容で約40分の口頭発表を行った。外国人であるが、本人の努力により、流暢な日本語で発表した。その後、本研究を行うについてのバックグラウンド、発表内容(合成に関する収率、インダミン色素のハロクロミズムについて、ソルバトクロミズム等)、および合成された化合物の実用化への見通し等に関する質疑を行った。いずれの内容に対しても金氏は的確に応答した。以上のことから、金氏は博士論文最終試験に合格と判断した。