

氏名	深井 猛
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3386号
学位授与の日付	平成19年 3月23日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on Cyanine Dye and Acridine Dye Dimer Models (シアニン色素やアクリジン色素のダイマーモデルの研究)
論文審査委員	教授 木村 勝 教授 高木謙太郎 教授 佐竹 恭介

学位論文内容の要旨

Dimer models **3** and **4**, having a pair of the carbocyanine moieties connected at the meso-positions by a -O-Ph-O- or -S-Ph-S- bridge, are prepared. The UV/visible spectra of the dimers provided the first absorption maxima at ca. 750 nm, the second absorption maxima at ca. 800 nm and a shoulder at ca. 850 nm. Since the MOPAC calculations indicate that the configuration of the dimers is nearly folded but a little slid, it is reasonable that a stronger H-type coupling and a less effective J-type coupling take place along the longer axis of the dimers. The UV/visible spectra of the dimers are characterized by a split in the long wavelength absorption of the corresponding carbocyanine chromophore into a more intense blue shift and a less intense red shift. Remarkably, the dimers showed a greater sensitivity to solvent polarity than the monomer models **1** and **2**.

Benz[b]acridin-12(5*H*)-one derivative **5a** and **5b** were synthesized, UV/vis spectra, Fluorescent (FL) spectra, and cyclic voltammety spectra were measured. The treatment of 5-Methylbenz[b]acridin-12(5*H*)-one (MBA) with Zn and TiCl₄ provided a red FL compound, as opposed to 5,5'-dimethyl-12,12'-bibenzo[b]acridylidene (DMBBA), probably through photochemical cyclization and aromatization by dehydrogenation of the overcrowded intermediate DMBBA, while the treatment of MBA with Zn-HCl provided 12,12-dihydro-5-methylbenz[b]acridine. The structure of the red FL compound was assigned to 7,20-dimethyl-7,20-dihydro-7,20-diaza-naphtho [*a*] dibenzo [*j*, *q*] perylene (DANDBP). Fluorescence efficiencies for red FL DANDBP (λ_{max} at 609 nm) and a starting material, MBA, were determined to be 0.23 and 0.89, respectively.

論文審査結果の要旨

シアニン色素は分子吸光係数が大きく可視から近赤に吸収を持つものが知られている。励起状態からは反応性の高い電子を発生させ塩化銀を感光させる事で知られている。シアニン色素の機能は会合状態で強められる場合がある、特にJ会合体は写真の増感効果に優れた特性が認められるので盛んに研究されてきた。会合体としてH会合は色素の吸収極大を短波長側に移すなどの特徴がある。光エネルギーを電気エネルギーに変換する色素太陽電池の増感剤の場合可視部に幅広く吸収が在ることが有利とされている。最近では近赤外の波長領域で光変換能を発現させる材料がないか探索されている。深井君は近赤外に吸収を持つインドリン系シアニン色素に着目し、これのダイマーモデルを作成しH会合性吸収を増大させる色素を合成した。これはH会合型、J会合型、およびシアニン色素特有の三種類の吸収を持つことが判った。これのソルバトクロミズムを調べたところH会合型は特に大きなソルバトクロミズムを示し、J会合体はシアニン色素と同じであった。H会合型のソルバトクロミズムの特異性は分子内CTによるものと考えた。このようにH会合型、J会合型、およびシアニン色素特有の三種類の吸収の特徴を明らかにしたのは同君が初めてである。さらにアクリジンの中でベンゾアクリジンの二量体モデルに着目しベンゾアクリドン为原料とする合成を行った。合成の中間に生じると考えられたベンゾアクリジリデンが光の作用で蛍光を放つ蛍光物質を生み出すことを発見した。この蛍光物質はジベンゾペリレン構造を持つ新しい多環縮合芳香族化合物で赤色の蛍光物質であった。赤の蛍光物質はEL剤として貴重なものであるから今後EL剤としての展開に期待が持たれる。同君は最近急速に発展してきている太陽電池、EL剤につながる大切な機能材料を開発し、光吸収、蛍光発光など励起状態の興味深い現象をとらえ、合成と理論の両面に渡る研究を完成させた。以上を審査し博士(理学)を与えるに充分のものであると判断した。