

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	大谷 淳司 (おおたに じゅんじ)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	乙 第 541 号
○授与年月日	2015 年 9 月 11 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 2 項 学位規則第 4 条第 2 項
○学位論文の題名	STUDY ON ORGANIC PIGMENTS REPARATION OF NOVEL AZO PIGMENTS AND CLARIFICATION OF THE EMITTING STATE OF A UNIQUE FLUORESCENT PIGMENT (有機顔料の研究:新規アゾ顔料の合成ならびに興味深い蛍光顔料の 発光状態の解明)
○審査委員	(主査) 菊地 武司 (立命館大学生命科学部教授) 岡田 豊 (立命館大学生命科学部教授) 堤 治 (立命館大学生命科学部教授)

<論文の内容の要旨>

有機顔料は日常の生活に欠かせない着色料であるだけでなく、光導電性や電界発光性などを利用した電子機能材料としても重要である。本論文では次の 2 つの主題、(i)新規アゾ顔料の合成と性質に関する研究、および (ii)蛍光顔料の発光状態の研究、が扱われている。第 1 章において顔料・色素に関する一般論、背景を概説し、第 2 章では、従来型の赤色アゾ顔料と対比して置換基が一つ導入された 2 種類の顔料を検討し、これらは従来顔料に類似の赤色を呈することと、その光・熱安定性を確認した。さらに新規導入置換基の π 共役系への寄与ならびに電子遷移への関与について従来の顔料との比較・検討を行い、新規付加置換基は発色団の拡張には寄与せず振動子強度の増大には関与することがわかった。第 3 章においては、アゾ顔料による黒色の発現を目的とし、第 3 章で得られた知見を基に分子構造を大幅に変更したデザインを行い、2 種類の新規顔料を合成した。得られた顔料の色相を π 共役系の拡張および粉末 X 線回折図から決定した結晶構造中における遷移モーメン

トの配向を基に議論した。これら 2 種類の顔料はいずれもきわめて平面性が高いことならびに結晶中で遷移モーメントがダビドフ分裂を誘起する配置をとっていることがわかった。これらの特徴によって光吸収帯の長波長シフトならびに広幅化が起こり特異な黒色を呈すると考えられる。有機顔料の中でも蛍光顔料は発色の原理から一般の有機顔料とは区別される。第 4 章では実用的に優れた光安定性を有する点で興味深い蛍光性顔料 1,2,3,4-tetrachloro-11H-isoindolo-[2,1-a]-benzimidazol-11-one (TCIB) の発光過程について、さまざまな極性溶媒中での蛍光挙動を、分子軌道計算、定常状態および時間分解分光を用いて詳細に検討し、その発光機構を解明した。

<論文審査の結果の要旨>

本論文は、新規アゾ顔料の合成と性質および蛍光顔料の発光状態を取り扱ったものである。論文内容を踏まえ、本論文は以下の点で評価できる。

(1) 従来型のアゾ顔料と対比して置換基が一つ導入された 2 種類の新規赤色アゾ顔料を合成し、その機能について光吸収スペクトルおよび分子軌道法(MO)を用いて議論した。得られた顔料は従来既知のどのアゾ顔料にも属さず、しかも光・熱安定性にも優れていることを示した。出発物質をモノカルボン酸からジカルボン酸に変更するという発想から得られる顔料の構造拡張性も示している。歴史的に古いアゾ顔料の新たな展開の可能性を示している点で評価できる。

(2) 上記知見を活用し 2 種類の新規黒色アゾ顔料を合成した。黒色の発現が意図した分子設計に基づくものであることを結晶構造で確認しているが；①DFT、TD-DFT 計算を活用し粉末 X 線回折図から結晶構造を解いた点、②結晶構造中で遷移モーメントがダビドフ分裂を誘起する配置をとることを明らかにした点、は評価できる。ナフトチアゾールを C-C 結合で連結するという大胆な発想により、主として黄色から赤色に発色するアゾ顔料の色相が黒色まで拡張できることを実証している点は特筆に値する。

(3) TCIB は実用的に優れた光安定性を有するという点で他に例を見ない蛍光顔料であるが、1921 年に合成されて以来詳細な研究は行われていない。本研究ではこの化合物のさまざまな極性溶媒中での蛍光挙動を、MO 計算、定常状態および時間分解分光を用いて詳細に検討した。その結果 TCIB の特徴の一つである 1 eV に及ぶ大きなストークスシフトが、エキサイマーや励起状態における分子の変形に依るものではなく、溶媒極性に依存する溶媒和ならびに溶媒極性ととも増大する無輻射失活過程（項間交差）に依るものであることを明らかにした点で大いに評価できる。

本論文の審査に関して、2015 年 7 月 27 日（月）13 時 00 分～14 時 00 分生命科学部・薬学部会議室 4 において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学

位申請者大谷淳司氏に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、水酸基の重要性や位置特異性、蛍光と構造の関係などの質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本学学位規程第 23 条および第 24 条に基づき、学力確認のために専門科目 3 科目（物理化学、有機反応化学、高分子化学）および外国語（英語）の試験を行った。試験結果を主査、副査で検討した結果、本学大学院博士課程後期課程修了者と同等以上の学力を有することが確認された。

以上の諸点を総合し、本学学位規程第 18 条第 2 項に基づき本論文提出者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することを適当と判断した。