

博士論文要旨

論文題名：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ふりがな おおたに じゅんじ
氏名 大谷 淳司

本論文は；(i) 4点の新規アゾ顔料の合成と性質に関する研究、および(ii) 科学的に興味深い蛍光顔料の発光状態の研究、よりなる。新規アゾ顔料4点は従来のアゾ顔料の化学構造を大幅に変更することで得られた。4点のうち2点は比較対象とする従来型のアゾ顔料と対比して置換基が一つ付加されている。これら2点は従来顔料に類似の赤色を呈した。新たに付加された置換基の 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顔料と比較して議論した。その結果、付加された置換基は発色団の拡張には寄与しないものの電子遷移確率の増大には関与するとの結論を得た。残る2点の顔料においても大幅な化学構造の変更が引き続き検討された。アゾ顔料という枠内で黒色の発現を目的とした。得られた顔料の色相を π -共役系の拡張および結晶構造中における遷移モーメントの配向をもとに議論した。粉末X線回折図形から黒色顔料の結晶構造を解いた。2点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に至ったと考えられる。一方、1,2,3,4-tetrachloro-11H-isindolo-[2,1-a]-benzimidazol-11-one (TCIB) は実用的に優れた光安定性を有するという点で他に類を見ない蛍光顔料である。この化合物の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調べた。その結果 TCIB の発光状態を明らかにした。これら本研究の結果が今後の機能性色素の研究開発の一助となることを期待する。

Abstract of Doctoral Thesis

Title : STUDY ON ORGANIC PIGMENTS PREPARATION OF NOVEL AZO PIGMENTS AND CLARIFICATION OF THE EMITTING STATE OF A UNIQUE FLUORESCENT PIGMENT

ふりがな おおたに じゅんじ

氏名 OTANI Junji

The present thesis consists of the following contents: (i) Syntheses and properties of four novel azo pigments, and (ii) Study on the emitting state of a scientifically interesting fluorescent pigment. The four pigments were prepared through drastic modifications of chemical structures of conventional azo pigments. The two pigments out of the four have an additional substituent compared with the conventional azo pigments used for the comparable counterparts. The pigments exhibited red hues resembling those of the counterparts. Involvement of the substituent in the π -conjugation systems and electron transitions were discussed in contrast to the counterparts. As a consequence, it was concluded that the substituent newly introduced enhances the electron transition probabilities of the molecules whereas it hardly contributes extension of the π -conjugation systems. The drastic modifications are further advanced in the preparation of the other two pigments aiming at black hue. The black color of the pigments was discussed based on extension of the π -conjugation systems and arrangements of the transition dipoles in the crystal structures. The crystal structures were solved from powder X-ray diffraction data (*ab initio* PXRD analysis). It was revealed that the molecules of the two pigments are highly planar in the crystal structures and their transition dipoles are arranged in an oblique fashion probably generating Davydov splitting. These two characteristics induced a red shift of the optical absorption bands with band broadening, which are advantageous to obtaining black hue. On the other hand, 1,2,3,4-tetrachloro-11H-isoindolo-[2,1-a]-benzimidazol-11-one (TCIB) is a solid-state-fluorescent pigment and unique in terms of its excellent and practical photostability. Fluorescent behavior of the compound in some organic solvents of various polarities was studied in detail using MO calculation, steady state and time-resolved spectroscopy, and its emitting state was clarified. The outcome of the present thesis will provide useful information for research and development of functional colorants.