

氏 名	本 田 凡 ほん だ ちか
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 569 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	シアニン色素の分子集合体 (特に J-凝集体) の分光学的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 羽 田 宏 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 倉 田 道 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は写真乳剤に広く用いられているシアニン色素の水溶液中におけるいわゆる J-凝集体について、その分光学的挙動を調べ、また拡張 Hückel 法によるシアニン色素分子の電子状態の計算結果を用いて、分子集合体の一形態としての J-凝集体の構造とその水溶液中における存在形態を研究したものであり、8 章から成っている。

第 1 章 (緒論) では写真乳剤の色素増感におけるシアニン色素の分子集合体、特に J-凝集体の役割についてのべ、シアニン色素分子の物理化学的諸性質及びその分子集合体に関する従来の研究を概観し、以後の各章で取り扱う問題の位置づけを行っている。

第 2 章においては本研究で用いた試料の調整方法や分光学的測定法について概説している。

第 3 章ではシアニン色素水溶液における J-凝集体形成の色素濃度依存性や、電解質を添加した場合の J-凝集体形成による吸収スペクトルの変化を、近紫外部から可視部領域にわたり測定し、また J-凝集体の発光スペクトルの測定を行い、可視部領域における J-凝集体の吸収スペクトルと発光の励起スペクトルから J-凝集体中の分子の配向を論じ、また近紫外部領域における吸収スペクトルの変化が二量体や H-凝集体にはみられないことから、J-凝集体中における分子間相互作用の特異性を論じている。

第 4 章では J-凝集体を形成する代表的な色素である 2,2'-cyanine 色素の分子構造の歪みを、拡張 Hückel 法による計算によって電子状態論的に解析し、分子の歪みが J-凝集体の形成と直接関係がないことを指摘している。

第 5 章では thiocarbocyanine 色素のメチン鎖メソ位に置換基を持つ四つの色素について、それらの水溶液の吸収スペクトル及びそれらのアルコール溶液の蛍光スペクトルを測定し、それらの置換基の色素凝集体形成に対する効果を検討している。そして、水溶液中の J-凝集体を含む高分子色素会合体バンドにその置換基効果があらわれるが、二量体や低分子色素会合体にはあらわれないことから電子状態よりもむしろ分子の形態が J-凝集体の形成に重要であることを結論している。

第 6 章では光学活性な L-酒石酸カリウムなどの色素水溶液への添加によって得られる種々のシアニン

色素の J-凝集体の誘起円偏光二色性 (ICD) を測定している。そして従来の J-凝集体の ICD の理論を批判し、ICD を示す水溶液中の J-凝集体の三次元構造について一つのモデルを提出している。

第 7 章では J-凝集体水溶液に 尿素を添加することによる吸収スペクトルの変化を 可視部から近赤外部領域にわたって測定し、また拡張 Hückel 法による色素分子の電子状態の計算から水溶液中における J-凝集体の形成に対する水の役割を考察している。

第 8 章では本研究の結果を要約し、従来の J-凝集体形成の理論を批判し、そして写真乳剤における色素増感に対して重要である色素凝集体のハロゲン化銀結晶面への吸着について論じている。

論文審査の結果の要旨

写真用色素であるシアニン色素の J-凝集体は、通常の色素会合体とは異なる特異な高分子色素会合体であって、写真工業において実用的に重要であるばかりでなく、分光学的および生物学的な見地からも注目を集めている。しかし、従来の研究においては種々のシアニン色素を扱った総括的な研究はなく、系統的な分光学的研究や分子論的研究が望まれている。本論文は水溶液中において J-凝集体を形成するいくつかのシアニン色素を選び、それらの水溶液中の J-凝集体について、吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び CD スペクトルの測定を行い、また拡張 Hückel 法による計算によって色素分子の電子状態を検討し、水溶液中における J-凝集体の構造について一つのモデルを提出し、従来説明しえなかった種々の特異な現象を統一的に説明している。

得られた成果は以下のごとくである。

1) J-凝集体の形成によって、近紫外部に吸収スペクトルの変化がみられ、これは色素分子の発色団同士の高い相互作用と、J-凝集体中に含まれる対イオンの発色団に対する摂動に起因することが示された。

2) 水溶液中で三種類の J-凝集体を形成するシアニン色素が新しく見いだされた。

3) thiocarbocyanine 色素のメチン鎖メソ位の置換基の導入や、2, 2'-cyanine 色素の分子構造の振れによる分子の電子状態の変化は、J-凝集体の形成に対し重要な意味をもたず、むしろ分子の形態に起因する色素分子の配向が J-凝集体の形成に本質的な因子となっていることを明らかにした。

4) 分子の形態の影響は J-凝集体など高分子色素会合体の吸収スペクトルにあらわれるが、二量体や低分子色素会合体の吸収スペクトルにはあらわれないことを認め、このことから J-凝集体中では色素分子は密に充填され、したがって分子間の相互作用が大きいことを示した。

5) 従来 J-凝集体の誘起円偏光二色性は、特異な分子構造を持つかぎられた種類のシアニン色素についてのみ報告され、その分子構造の特異性が誘起円偏光二色性の必要条件とされていたが、分子構造にそのような特異性のないシアニン色素の J-凝集体においても、L-酒石酸カリウムの添加によって誘起円偏光二色性の生ずることが見出された。これは不斉がアニオンからの摂動によって起ることを示唆しており、このことから、誘起円偏光二色性を示す J-凝集体の三次構造のモデルを提出した。

6) 水溶液中の J-凝集体の形成には、水の構造に起因する疎水結合や色素分子の分散力が重要な因子となることが、吸収スペクトルの測定や拡張 Hückel 法の計算による電子状態の解析から確かめられた。

以上要するにこの論文はシアニン色素の水溶液中における J-凝集体の特異な会合性を分光学的及び電

子状態論的見地から系統的に研究したもので、J-凝集体の構造や色素分子間の相互作用に関し多くの新しい知見を得ており、本論文の成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。