

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	感熱記録紙用新規桂皮酸アミド誘導体の固相光反応挙動
Title(English)	Solid-State Photoreaction of Novel Cinnamic Amide Derivatives for Thermosensitive Papers
著者(和文)	兒玉智史
Author(English)	Satoshi Kodama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9237号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9237号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:Hidehiro Uekusa
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	兒玉 智史	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	植草 秀裕	准教授	審査員	浅井 茂雄	准教授
	審査員	藤本 善徳	教授			
		小松 隆之	教授			
		尾関 智二	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Solid-State Photoreaction of Novel Cinnamic Amide Derivatives for Thermosensitive Papers」と題して五章より成り立っている。

第一章「General Introduction」では、本研究の背景として、感熱記録紙の発色機構と性能改善に関するこれまでの研究について述べ、感熱記録紙は広く使われているが耐光性に課題があることを指摘している。すなわち、感熱記録紙は紫外光暴露により染料の光分解が起こり、未発色部の黄変と発色部の退色が進行することを述べている。最後に、紫外線吸収能を付与した新規顕色剤を合成し、耐光性能を付与すること、誘導体間・結晶多形間の性能差を結晶構造解析により明らかにするという本研究の目的について述べている。

第二章「Realization of Lightfast Thermosensitive Papers Using Novel Cinnamic Amide Derivatives」では、新規桂皮酸アミド誘導体による感熱記録紙への耐光性付与について議論している。多くの候補化合物の検討から、高い紫外線吸収能を持つ新規顕色剤としてパラ位にヒドロキシル基を有する数種の桂皮酸アミド誘導体を選択した。これらを用いた感熱記録紙の多くは地肌・画像の両部位において優れた耐光性を実現したが、耐光性を付与しない誘導体は光照射により[2+2]光二量化反応を起こし、紫外線吸収能を失うことを明らかにしている。つまり、顕色剤として桂皮酸アミド誘導体を選択する際には紫外線吸収能に加え、光安定性が重要であることを明らかにしている。

第三章「Photoreactivity of Cinnamic Amide Derivatives and Correlation with its Crystal Structure」では、第二章で明らかとなった光二量化反応について結晶学的に議論している。4種類の桂皮酸アミド誘導体の結晶構造解析より、[2+2]光二量化反応の原因は結晶中で分子間の反応部位が近接するためと説明している。しかし、2種類の誘導体結晶では、反応部位の近接が観測されるものの光反応は起こらない。この原因として結晶中の動的環境、すなわち結晶中で反応による原子の移動が許容される空間である Reaction Cavity による検証を行ったところ、光反応しない誘導体結晶中では二量化反応が進行するのに十分な大きさや形状の cavity を有さないことを見出した。よって誘導体間の光反応性の差は結晶構造に由来し、特に動的環境である Reaction Cavity の計算・可視化が光反応進行の解明に重要な役割を担うことを明らかにしている。

第四章「Polymorphic Transformation of Cinnamic Amide Derivative and Differences in Photoreactivity」では、加熱・画像形成後に耐光性が劣化する現象について結晶学的に議論している。オルト位にヒドロキシル基を有する桂皮酸アミド誘導体を顕色剤とする感熱記録紙では、加熱により画像形成が行われた後では耐光性が低下し、紫外線による退色が進行する現象を見出している。XRD-DSC 測定より熱による結晶構造転移を確認し、高温相でのみ[2+2]光二量化反応が進行し耐光性が劣化する現象であることを明らかにした。高温相の結晶構造を粉末X線未知結晶解析により決定し低温相と比較を行なった結果、光反応が進行する高温相でのみ分子間で反応部位が近接していることを見出した。さらに、光反応可能な二種の分子配置のうち一種のみで選択的に光反応が進行していることを見出し、この理由を動的環境の観点から明らかにしている。

第五章「General Conclusion」では、本論文を総括し、感熱記録紙への耐光性付与が新規桂皮酸アミド誘導体系顕色剤を用いる事で可能となること、また一連の誘導体結晶間及び多形結晶間の光反応性の差は分子配置及び、結晶内の動的環境の違いにより説明できることを示し、動的環境を定量化する Reaction Cavity 計算の活用が固相光反応の解明に重要であるとしている。この成果は理學上貢献するところが大きい。よって博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。