

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	物質科学	専攻	申請学位(専攻分野):	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学籍番号:			指導教員(主):	植草 秀裕	
Student ID Number			Academic Advisor(main)		
学生氏名:	兄玉 智史		指導教員(副):		
Student's Name			Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

第一章「General Introduction」感熱記録紙は染料と顕色剤の加熱反応により任意の可視像を形成することのできる機能紙であり、日常生活において無くてはならない製品である。この感熱記録紙の最後の課題として耐光性が挙げられている。感熱記録紙は紫外光に暴露された結果、含有する染料が光分解し、未発色部（地肌）の黄変着色と発色部（画像）の退色が進行する。業界ではこの光照射に対する劣化を抑制する手法が望まれており、特に材料面からの改善が必要とされている。本研究では、感熱記録紙の耐光性改善を含有する化合物の観点から、紫外線吸収能を付与した新規顕色剤を合成し、耐光性能の付与確認、誘導体間・結晶多形間の性能差を結晶構造解析により検証することを目的とした。

第二章「Realization of Lightfast Thermosensitive Papers Using Novel Cinnamic Amide Derivatives」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検討した。パラ位にヒドロキシル基を有する桂皮酸アミド誘導体を用いて感熱記録紙を作成し、耐光性試験結果から、3種において地肌・画像の両部位において既存の顕色剤に比べて耐光性の優れた感熱記録紙の実現に成功した。また、誘導体間には性能差が確認され、耐光性を付与できなかった1種は光照射により劣化し、その劣化挙動は[2+2]光二量化反応の進行であることをつきとめた。本結果より、桂皮酸アミド誘導体を用いることにより感熱記録紙に耐光性を付与するには紫外線吸収能だけでなく、光安定性も重要であることを見出した。

第三章「Photoreactivity of Cinnamic Amide Derivatives and Correlation with its Crystal Structure」第二章で確認された誘導体間の性能差が発生した原因について検討した。性能差の原因を把握するため結晶構造解析を実施したところ、光照射時に反応が進行した誘導体は[2+2]光二量化反応が進行するための経験則である Schmidt 則を満たす結晶構造を有することが原因と結論付けられた。しかし、反応が進行しない誘導体のうち2種は Schmidt 則を満たす結晶構造を有するが、これらは反応が進行しない Schmidt 則の例外であることが明らかとなった。その原因を探るべく結晶中の動的環境、すなわち結晶格子中で反応による原子の移動が許容される空間に着目し、結晶中の分子の動きやすさの指標である Reaction Cavity による検証を行ったところ、例外の誘導体は二量化反応が進行するに十分な cavity を有さないことが確認できた。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確認できた。

第四章「Polymorphic Transformation of Cinnamic Amide Derivative and Differences in Photoreactivity」加熱後の画像形成時に付与できる耐光性が安定しない桂皮酸アミド誘導体の原因について検討した。XRD-DSC 測定により加熱転移による結晶構造の変化を確認、それぞれの結晶相において光反応性が異なることを見出した。また異なる結晶相間の光反応性差を確認するため結晶構造解析を実施、光反応が進行する結晶相は Schmidt 則を満たす二種のパッキング様式が考えられることが明らかとなった。これら二種の可能性のうち一種のみ選択的に反応が進行する理由を動的環境の観点から反応前後の位置関係を検証、一方のみで反応が進行しうることを明らかとした。

第五章「General Conclusion」本研究では、新規桂皮酸アミド誘導体を用いる事で、これまで困難とされてきた単独化合物による感熱記録紙への耐光性付与を可能とした。また一連の誘導体間及び多形間に生じた光反応性の差を結晶構造解析に基づく動的環境の違いにより明らかにすることができた。今後 Reaction Cavity 計算の活用が固相光反応の解明に重要な役割を担っていくことが期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を1部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を2部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	Chemistry and Materials Science	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(Science)
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	Hidehiro Uekusa	
学生氏名 : Student's Name	Satoshi Kodama		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In chapter 1, the author gave the general information about thermosensitive paper and its degradation against photoirradiation, followed by the purpose of this dissertation, which is to synthesize a novel developer and investigate its properties against photoirradiation in the solid state.

In chapter 2, the author realized a lightfast thermosensitive paper by using novel cinnamic amide derivatives. Cinnamic amide derivatives gave lightfastness to the thermosensitive paper on both image and background regions. Furthermore, not only the UV-absorbent ability but also durability against light is needed for the achievement in lightfastness was determined.

In chapter 3, the author proposed the use of dynamic environment in the crystal structure to determine the reactivity in the solid state. Relationship between crystal structure and photoreactivity was investigated, and found three derivatives fulfill the Schmidt's topochemical criteria, but only one of the preceded [2+2] photodimerization in the solid state. The difference in photoreactivity was clarified by calculation of the reaction cavity, and determined that fulfillment of the suited size and shape in the dynamic environment is important for solid state reaction to proceed.

In chapter 4, the author showed the usefulness of dynamic environment to determine the difference in photoreactivity among different phases. The non-reactive phase was transformed to a photoreactive phase by heat. Difference in photoreactivity among the phases was in good correlation with the results of the crystal structure analysis and by implying the method of observing the difference in the dynamic environment.

In chapter 5, the author gave the conclusion of this dissertation that determination of the dynamic environment in the crystal structure, which is the area or the space in which atomic movements tolerate, acted as the forceful method for determining the reactivity of the solid state reaction. Furthermore, the results opened a new page for establishing high lightfast thermosensitive paper, and are now in development.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).