

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	累積二重結合の反応を基盤とする1,3-ジエン類の合成と特異な光学特性
Title(English)	Synthesis and Unique Optical Properties of 1,3-Dienes Based on Reactions of Cumulated Double Bonds
著者(和文)	江口裕
Author(English)	Hiroshi Eguchi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10512号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,稲木 信介,福島 孝典,小泉 武昭,布施 新一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10512号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
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

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	江口 裕		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	富田 育義 教授
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	稲木 信介 准教授

### 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「**Synthesis and Unique Optical Properties of 1,3-Dienes Based on Reactions of Cumulated Double Bonds**」と題し、累積二重結合を有するアレン類やブタトリエン類の分子変換を基盤とした多置換1,3-ジエン類の合成と、その特異な光学特性について述べたものであり、英文で書かれ、六章から構成されている。

第一章「**General Introduction**」では、 $\pi$ 共役分子が示すエレクトロクロミック特性や凝集誘起発光(AIE)特性について解説し、これらの機能発現における多置換1,3-ジエン類を基盤とした分子設計の可能性および同骨格を構築する上でアレン類やブタトリエン類を用いることの意義を述べている。

第二章「**Synthesis, Structure and Electrochromisms of Sulfur-substituted 1,1,4,4-Tetra-aryl-1,3-butadienes**」では、テトラアリアルブタトリエンを出発原料とした2,3-位に硫黄官能基を有する1,1,4,4-テトラアリアル-1,3-ブタジエン類の合成と、そのエレクトロクロミック特性について述べている。テトラアリアルブタトリエンから二段階の反応によって得られる2,3-ジメルカプト-1,1,4,4-テトラアリアル-1,3-ブタジエンは、さらに後続の反応により対応する環状や非環状構造の2,3-位に硫黄官能基を有するブタジエン誘導体へと変換できることを明らかにしている。また、アリアル基上にメトキシ基を有する誘導体では可逆的な二段階二電子酸化挙動を示し、それに伴うエレクトロクロミズムについて検討している。

第三章「**Synthesis and Electrochromic Behaviors of Nickel Dithiolate Complexes Possessing 1,1,4,4-Tetra-aryl-1,3-butadiene Unit**」では、第二章で得られた2,3-ジメルカプト-1,1,4,4-テトラアリアル-1,3-ブタジエンを配位子とした単核ニッケルジチオラト錯体を合成し、そのエレクトロクロミック特性について述べている。二座中性配位子として1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンや2,2'-ビピリジルを有する単核ニッケルジチオラト錯体を合成し、単結晶X線構造解析より構造を明らかにした。また、アリアル基上にメトキシ基を有する錯体は可逆的な二段階の酸化挙動を示し、それに対応した二段階のエレクトロクロミック特性を有することが示されている。特にジカチオン状態においては可視光領域に強い吸収が出現すること、およびジカチオン種の呈する色は中性配位子の種類によって変化することを明らかにしている。

第四章「**Straightforward Synthesis of 1,2-Bis(diarylmethylene)cyclobutane by Cyclodimerization of Allenes and Their Aggregation-induced Emission Properties**」では、1,1-ジアリアルアレン類の環化二量体反応の開発と、その生成物である1,2-ビス(ジアリアルメチレン)シクロブタンにAIE特性について述べている。1,1-ジアリアルアレンと化学量論量のニッケル錯体の反応を行い、ここに無水マレイン酸を添加する方法により、環化二量体である1,2-ビス(ジアリアルメチレン)シクロブタンが効率よく得られることを明らかにしている。ここで得られた環化二量体は優れたAIE型の発光挙動を示し、その固体状態における蛍光量子収率は最大で0.85にも達し、高効率な発光分子であることが示された。また単結晶X線構造解析の結果から、結晶中での特徴的なパッキング構造により無放射失活が抑制されていることが支持されている。また、得られた二量体の少なくとも一部は加熱により結晶-結晶転移を示す多形現象が観測され、結晶状態によって発光色や量子収率が変化することを明らかにしている。

第五章「**Synthesis and Optical Properties of 1,2-Dimethylenecyclobutane Derivatives Possessing by Cyclodimerization of Asymmetrically 1,1-Disubstituted Allenes**」では、前章で開発した二置換アレン類の環化二量体反応に基づき、非対称な1,1-二置換アレン類から環化二量体の合成を行い、それらの光学的性質について検討した結果を述べている。置換基としてチオフェン環を有するアレン類の二量体では、ZZ型の異性体が主生成物として得られ、置換基としてメチル基を有するアレン類では特異的にメチル基が内側に位置したEE型の二量体が得られることを明らかにしている。また、前章と同様、これらの分子もAIE型の発光特性を示し、その発光色は導入する置換基によって制御できることが示されている。

第六章「**Summary**」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文では累積二重結合を有するアレンやブタトリエン類の反応性に基づく1,3-ジエン類の合成法の開拓と、その電気化学的および光学的性質について述べたものであり、多置換1,3-ジエン類の新たな合成法として合成化学的観点から、また得られた1,1,4,4-テトラアリアル-1,3-ブタジエン誘導体の有機材料としての可能性などの観点から、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

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 1 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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	江口 裕		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	富田 育義 教授	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	稲木 信介 准教授	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

On the basis of the reactivity of cumulative carbon-carbon double bonds, the author has described the synthesis and unique optical properties of the highly substituted 1,3-diene derivatives. This thesis consists of 6 chapters, and the outline for each chapter is shown as follows.

In Chapter 1, the research background related to the 1,3-diene derivatives exhibiting unique properties such as electrochromism and aggregation-induced emission (AIE) behavior is illustrated. The potentials of cumulative carbon-carbon double bonds for the synthesis of highly substituted 1,3-diene derivatives are also described.

In Chapter 2, the synthesis and electrochromic properties of 1,1,4,4-tetra-aryl-1,3-butadiene possessing sulfur functional groups on their 2- and 3-position from tetra-arylbutatriene is described. The reaction of tetra-arylbutatriene and elemental sulfur produced 2,3-dimercapto-1,1,4,4-tetra-aryl-1,3-butadiene, which could be modified by further reactions to give bis(thioether) derivatives and dithiolane derivatives. The obtained sulfur-substituted tetra-aryl-1,3-butadiene exhibited electrochromic behaviors, especially bis(thioether) derivatives were found to be an attractive electrochromic dye from the view of the vivid color change.

In Chapter 3, the synthesis and electrochromic behaviors of the mononuclear nickel dithiolate complexes possessing 1,1,4,4-tetra-aryl-1,3-butadiene moiety are described. The cyclic voltammetric analyses of the nickel dithiolate complex having electron-donating substituents exhibited reversible two successive oxidation waves. The spectroelectrochemical experiments revealed that the obtained nickel complexes exhibited two-stage electrochromic behavior, whose color changes depended on the nature of neutral ligands.

In Chapter 4, synthesis and AIE properties of 1,2-bis(diarylmethylene)cyclobutanes are described. A series of 1,2-bis(diarylmethylene)cyclobutanes are prepared by a regio- and chemo-selective cyclodimerization of 1,1-diaryllallenes mediated by a stoichiometric amount of Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. The cyclic dimers exhibit excellent AIE properties whose quantum yield reaches 85% in the solid state. The crystal structure of the products revealed that the peripheral benzene rings suppress the intermolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking, resulting in remarkably high emission efficiency.

In Chapter 5, the cyclodimerization reaction of asymmetrically 1,1-disubstituted allenes and photoluminescent properties of the obtained cyclic dimers are described. Aryllallenes having thiophene or methyl substituent were subjected to the cyclodimerization reaction mediated by the nickel complex to produce the corresponding 1,2-dimethylenecyclobutanes derivatives. The geometric selectivity was determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and single-crystal X-ray structure analysis. All of the obtained cyclic dimers exhibited AIE properties due to the same reason in the case of Chapter 4, and emission color could be controlled by the substituents.

In Chapter 6, the author has summarized the works described in Chapters 2-5, and described the future perspectives.

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 1 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 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。  
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).