

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)	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	江口 裕	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	富田 育義	教授	稲木 信介	准教授
	審査員	福島 孝典	教授		
		小泉 武昭	准教授		
	布施 新一郎	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、 π 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、それに伴いエレクトロクロミズムが発現することを述べている。

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ン)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ている。また、アリアル基上にメトキシ基を有する錯体を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呈することを明らかにしている。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依存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化反応の開発と、その生成物である1,2-ビス(ジアリアルメチレン)シクロブタンの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に達し、高効率な発光分子であることが示されている。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、得られた二量体は、少なくともその一部において加熱により結晶-結晶転移を伴う多形現象を示し、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 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化反応に基づき、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化では、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型の二量体得られることを明らかにしている。また、前章と同様に、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を述べている。

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類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、合成化学的観点ならびに新規の機能性有機材料としての応用の可能性の観点から、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。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。