

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	[2 + 2] 環化付加とそれに続く開環反応によるドナーアクセプター型発色団の合成と抗菌応用
Title(English)	Synthesis and Antibacterial Application of Push-Pull Chromophores by [2 + 2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization Reaction
著者(和文)	CHENXu
Author(English)	Xu Chen
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第384号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:道信 剛志,芹澤 武,早川 晃鏡,相良 剛光,難波江 裕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第384号, Conferred date:2025/3/26, 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

(博士課程)

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	陳 旭	
論文審査 審査員		氏 名	職 名	氏 名	職 名
	主査	道信 剛志	教授	難波江 裕太	准教授
	審査員	芹澤 武	教授		
		早川 晃鏡	教授		
相良 剛光		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis and Antibacterial Application of Push-Pull Chromophores by [2 + 2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization Reaction ([2+2]付加環化とそれに続く開環反応によるドナーアクセプター型発色団の合成および抗菌応用)」と題し、英文で書かれており、五章で構成されている。

第一章「General Introduction (序論)」では、本論文で鍵となる[2+2]付加環化とそれに続く開環反応を概観している。電子密度が高いアルキンの置換基と電子不足アルケンとの化学構造の組合せによって反応効率が変化することを過去の報告例を基に整理している。また、この反応で合成されたドナーアクセプター型発色団が非線形光学材料や p 型ドーパント、イオンセンサーなどに用いられてきたことを示している。最後に、シアノ基を多数導入した分子構造を親水性高分子に導入することで抗菌ヒドロゲルへの応用を目指す本研究の目的と意義が述べられている。

第二章「Synthesis of Nonplanar Push-Pull Chromophores with Different Heterocyclic Moieties (異なるヘテロ環部位を有する非平面型ドナーアクセプター発色団の合成)」では、アルキンの置換基としてジアルキルアニリンの代わりにジアルキルピリジンやカルバゾール、アルキルインドール、ジアルキルアミノベンゾチアゾールを用いることで、テトラシアノエチレン (TCNE) との付加生成物の光学および電子的性質を変化させることに成功している。電気化学測定と吸収スペクトル測定から HOMO/LUMO 準位を実験的に決定し、化学構造との相関を密度汎関数理論 (DFT) 計算から確認している。

第三章「Synthesis of Pyridine-based Push-Pull Chromophores with Deep LUMO Energy Levels and Their p-Doping Ability of Polymer Semiconductors (深い LUMO 準位を有するピリジン由来ドナーアクセプター発色団の合成とそれらの高分子半導体への p ドーピング能力)」では、ジアルキルピリジンをアルキンの置換基として用いた生成物の LUMO 準位が深いため、高分子半導体の p 型ドーパントとして評価している。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとピリジン由来ドナーアクセプター発色団を錯体形成させることによりドーピング能力を向上させた後、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)に 10mol% 添加すると、低エネルギー領域にポーラロンバンドが現れることを見出している。

第四章「Synthesis of Water-soluble Cyano-containing Polymeric Additives and Their Application in the Preparation of Poly(vinyl alcohol)-based Antibacterial Hydrogels (水溶性のシアノ基含有高分子添加剤の合成とそれらのポリビニルアルコール由来抗菌ヒドロゲル作製への応用)」では、[2+2]付加環化とそれに続く開環反応により得られた発色団を高分子側鎖に配置すると銀イオンと効率よく錯体形成するという知見を基に、抗菌ヒドロゲルを作製している。水溶性のポリビニルアルコールとの相溶性を高めるために、疎水性のスチレン誘導体モノマーを *N,N*-ジメチルアクリルアミドとラジカル共重合して前駆体ポリマーを得ている。その後、TCNE と反応させることにより目的とする高分子添加剤を合成している。得られた高分子添加剤をポリビニルアルコール水溶液と均一に混合した後、一定時間静置すると、ヒドロゲルが生成することを見出している。その際、予め銀イオンを添加しておく試料と後からヒドロゲルに銀イオンを吸着させる試料を作製し、二種類の試料における抗菌性の違いを銀イオン量と吸脱着速度から議論している。

第五章「Conclusion and Future Prospect (結言および将来展望)」では、本論文を総括すると共に、今後の展望を述べている。

これを要するに、本論文は[2+2]付加環化とそれに続く開環反応を用いて合成したドナーアクセプター型発色団の性質を定量的に調査した後、それを抗菌ヒドロゲルの作製に応用できることを明らかにしており、学術上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(学術)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東京科学大学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。