

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子ニトリルオキシド反応剤の創成及びそれを用いる精密分子集積法の開発
Title(English)	Synthesis of Polymer Nitrile N-Oxide Directed toward The Development of Precise Molecular Integration Method
著者(和文)	王晨綱
Author(English)	ChenGang Wang
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9436号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,大塚 英幸,石曾根 隆,小西 玄一,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9436号, Conferred date:2014/3/26, 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		王 晨綱	
論文審査 審 査 員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	高田十志和	教 授	審査員	早川 晃鏡	准教授	
	審査員	大塚 英幸	教 授				
		石曾根 隆	准教授				
		小西 玄一	准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis of Polymer Nitrile *N*-Oxide Directed toward the Development of Precise Molecular Integration Method」(高分子ニトリルオキシド反応剤の創成及びそれを用いる精密分子集積法の開発)と題し、英語で書かれ、全6章から構成されている。

第1章「Introduction」では、本研究の背景となるクリック反応を概観し、安定ニトリルオキシドを基盤とする無触媒分子集積の観点から従来の関連研究をまとめ、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章「Synthesis and Characterization of Aliphatic Nitrile *N*-Oxide and Kinetic Study on Its Cycloaddition Reaction with Several Dipolarophiles」では、安定脂肪族ニトリルオキシドを One-pot で合成する手法と不飽和結合含有化合物との環化付加反応について述べている。炭素求核剤の 1,1-ジフェニルニトロエチレンへのマイケル付加とそれに続く脱水反応を行い、脂肪族ニトリルオキシドを簡便かつ効率的に合成している。また、このニトリルオキシドを用いて様々な不飽和結合含有化合物と環化付加させ、対応する 1,4-置換ヘテロ環化合物が高効率、高選択的に生成することを確認し、脂肪族ニトリルオキシドが高い反応性をもち、高位置選択的に環化付加することを明らかにしている。

第3章「Synthesis of Polymer Nitrile *N*-Oxide and Its Application to Catalyst-free and Solvent-free Click Grafting-onto Reaction」では、高分子リビングアニオン末端に One-pot でニトリルオキシド基を導入する方法と得られた高分子ニトリルオキシドの反応について述べている。第2章で得られた安定脂肪族ニトリルオキシド構築法の知見に基づき、高分子リビングアニオンを求核剤として 1,1-ジフェニルニトロエチレンと反応させた後、One-pot で濃硫酸を加えることにより、対応する高分子ニトリルオキシドを合成することにはじめて成功している。さらに、この高分子ニトリルオキシドを用いて不飽和結合を含むモデルポリマー及び汎用ポリマーの修飾反応を検討した結果、無触媒下で効率よく環化付加反応が進行することを見いだしている。また、無溶媒・無触媒下での固相反応では、溶液反応に比べて著しい反応の加速が見られたことから、無溶媒下での高分子ニトリルオキシドを用いる付加反応の優位性を明らかにしている。

第4章「Synthesis and Chemical Stability of Aliphatic Nitrile *N*-Oxides Derived from *trans*- β -Nitrostyrene」では、脂肪族ニトリルオキシドの速度論的安定化と反応性の制御に関する分子設計に基づき、*trans*- β -ニトロスチレン用いた高反応性脂肪族ニトリルオキシドの合成とその安定性について述べている。第3章の高分子ニトリルオキシドは 1,1-ジフェニルニトロエチレンと高分子リビングアニオンとの反応によって得られるが、ニトリルオキシド基が 4 級炭素に直接結合しているため反応性が低く、グラフト化反応の際に高温が必要であった。この点を解決する安定性と反応性を兼ね備えたニトリルオキシドの合成法として、*trans*- β -ニトロスチレンを用いる新合成法を開発し、様々な置換脂肪族ニトリルオキシドを合成している。また、その安定性を評価し、ニトリルオキシド基近傍への三級炭素置換基の導入がニトリルオキシドの安定化に寄与することを明らかにしている。さらにこの結果を踏まえ、高分子リビングアニオンと *trans*- β -ニトロスチレンの反応により高分子ニトリルオキシドを合成し、高分子末端への定量的なニトリルオキシド基の導入を達成している。高分子ニトリルオキシドの安定性を評価した結果、ニトリルオキシド基近傍への高分子鎖の導入がその安定性を高めていると結論している。

第5章「Synthesis of Highly Reactive Polymer Nitrile *N*-Oxides for Effective Solvent-free Grafting Reaction」では、第4章の結果を基に、*trans*- β -ニトロスチレンから高分子ニトリルオキシドを合成し、それを用いる温和な条件下での無溶媒グラフト化反応について述べている。ポリメチルメタクリレートなどの高分子ニトリルオキシドをはじめ、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートブロック共重合体のニトリルオキシドも合成している。合成した高分子ニトリルオキシドは、ニトリルオキシド基近傍の立体障害が低下したためより

低い温度で不飽和結合含有化合物と選択的に環化付加反応し、予想通り高い反応性を賦与できたと結論している。さらに、ポリメタクリル酸 *t*-ブチルを高分子鎖とするニトリルオキシドを、アリル基で修飾されたガラス表面に塗布し加熱することで、無溶媒・無触媒条件下で簡便にガラス表面の機能化に成功している。このように、安定性と反応性を兼ね備えた高分子ニトリオキシドの合成法とそれを利用する不飽和結合を持つ材料の効率的な修飾法を開発し、実用的な観点からもこれら高分子ニトリルオキシドの有用性を論じている。

第6章では、本論文の各章で得られた結果について総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに本論文は、高分子ニトリルオキシドの合成法をはじめて開発し、安定性と反応性を兼ね備えた高分子ニトリルオキシドが不飽和結合含有材料の機能化に有用であることを明らかにしたもので、工学上ならびに工業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ものと認められる。