T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis of Nitrile N-Oxide-Based Orthogonal Agents toward Catalyst-Free Functionalization
著者(和文)	チアウチャンスミトラー
Author(English)	Sumitra Cheawchan
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10307号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,芹澤 武,大塚 英幸,手塚 育志,道信 剛志,小山 靖人
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10307号, Conferred date:2016/9/20, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨
THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	Cheawchan Sumitra	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高田　十志和
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「Synthesis of Nitrile *N*-Oxide-Based Orthogonal Agents toward Catalyst-Free Functionalization」と題し、全 5 章で構成されている。

第 1 章「Introduction」では、オルソゴナル反応とそれに適用可能なニトリル-*N*-オキシドを用いた 1,3-双極子付加環化反応を含む様々な官能基・基質選択的反応を概説するとともに、ニトリル-*N*-オキシド含有オルソゴナル反応剤を用いた機能化の可能性と意義について述べた。

第 2 章「Synthesis and Characterization of A Thermo-Triggered Orthogonal Agent Containing Nitrile *N*-Oxide and Masked Ketene Moieties and Its Application to Grafting, Cross-Linking Reactions, and Surface Modification」では、メルドラム酸部位含有ニトリル-*N*-オキシド反応剤を用いたポリマー及びガラス表面の機能化について述べた。ニトリル-*N*-オキシドを用いたクリック反応を利用することで、不飽和結合を有するポリマーに無触媒条件でメルドラム酸部位を導入することに成功した。さらに、加熱条件下、メルドラム酸部位の分解により高反応性官能基であるケテンが生じることで、アミンやアルコールを用いたポスト機能化が可能であることを見出した。一方で求核剤が存在しない場合は、ケテン同士の二量化反応により無触媒架橋反応が進行することを明らかにした。これらの反応はワンポットで進行し、ガラス表面やシリカ微粒子といった無機材料への親疎水性や光応答性の付与といった機能化も効率的に行えることを述べた。

第 3 章「Photo-Cleavable Orthogonal Agents Bearing Nitrile *N*-Oxide and *o*-Nitrobenzyl Ether Moieties for Catalyst-Free Photo-Controllable Cross-Linking and Surface Modification」では、ニトリル-*N*-オキシドと光開裂性置換基である *o*-ニトロベンジル部位を有するオルソゴナル反応剤を用いた修飾・架橋反応について述べた。すなわち、2 章と同様にニトリル-*N*-オキシドを用いた無触媒クリック反応により、ニトロベンジル部位を導入したポリマーやガラス表面を効率的に合成できることを見出した。さらに、これらに紫外光照射下でイソシアナート等の求電子剤を添加することで、光選択的修飾・架橋反応が進行することを明らかにした。

第 4 章「Synthesis and Characterization of An Orthogonal Agent Possessing Nitrile *N*-Oxide and Pentafluorophenyl Active Ester Moieties and Its Model Ligation Reaction」では、活性エステルの一種であるペンタフルオロフェニルエステルに着目し、これとニトリル-*N*-オキシド部位を有するオルソゴナル反応剤の合成と連結反応について述べた。低分子モデル化合物を用いた反応では、ニトリル-*N*-オキシド部位の 1,3-双極子付加反応及び活性エステル部位の置換反応はいずれも穏和な条件下で高効率に進行し、互いの反応は阻害し合うことなく独立して起こることを明らかにした。その反応の順序に制限はなく、本反応剤を用いることでアミン化合物から様々なニトリル-*N*-オキシド誘導体の合成が可能となり、簡便な機能性ニトリル-*N*-オキシド合成手法の確立を達成した。この手法により、蛍光性のピレン部位を導入したニトリル-*N*-オキシドの簡便合成に成功し、これを用いた脂質分子の無触媒反応は高効率で進行することを示し、ニトリル-*N*-オキシド含有オルソゴナル反応剤の生体材料への展開の可能性について述べた。

第 5 章「General Conclusion」では、本研究の結果を総括するとともに、今後の展望について述べた。

以上のように本論文では、ニトリル-*N*-オキシド含有オルソゴナル反応剤の開発とこれを用いた機能化を目的として、無触媒条件下でのポリマーや無機材料の修飾・架橋反応を達成し、新規の異種分子の高効率連結及びポスト機能化の手法に関する重要な知見を得た。

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	有機・高分子物質　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	Cheawchan Sumitra	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高田　十志和
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

This thesis is summarizes the development of kinetically stabilized aromatic nitrile *N*-oxide-based heterobifunctional agents for catalyst-free functionalization of materials. Synthesis and application of new three types of orthogonal agents containing nitrile *N*-oxide and reactive moieties such as masked ketene (**1**), *o*-nitrobenzyl ether (**2**) and pentafluorophenyl ester (**3**) are described in detail as follow.

In chapter 2, the masked ketene (MK) moiety was introduced into materials containing unsaturated bonds via catalyst-free 1,3-dipolar cycloaddition reaction. The post-modification of MK-functionalized materials were achieved by subsequent catalyst-free reaction with nucleophiles at 160 °C, which was corresponded to generation of ketene moiety. Meanwhile, the dimerization of the ketene moiety took place in the absence of nucleophile at 250 °C to cause the cross-linking of polymer.

In chapter 3, the orthogonal agent **2** was used for modification of polymers and surfaces to yield the *o*-nitrobenzyl ether (NB)-functionalized materials through the catalyst-free [3+2] cycloaddition reaction. The photolysis of them resulted in the deprotection of hydroxy groups and subsequent reaction with electrophiles such as acyl chloride, isocyanate, and so on, realized photo-controlled cross-linking and surface modification.

In chapter 4, orthogonal agent **3** was used as a joint between acrylate-terminated poly(δ-valerolactone) and primary amine-terminated poly(*N*-isopropylacrylamide) to give block copolymer in high efficiency. Meanwhile, the aminolysis to pentafluorophenyl ester moiety (PFP) of **3** was studied to clarify the reactivity of PFP moiety in the presence of nitrile *N*-oxide function. It was revealed **3** could access an inverse sequential reaction to achieve the she efficient synthesis of functional nitrile *N*-oxides such as fluorescent dye-containing one. These results supported the usefulness of **3** to produce nitrile *N*-oxide and PFP-functionalized materials easily.

In chapter 5, the results of this thesis were summarized and the prospects of the future works were described.

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).