

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis of Nitrile <i>N</i> -Oxide-Based Orthogonal Agents toward Catalyst-Free Functionalization
著者(和文)	チアウチャンスミトラ
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)	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	Cheawchan Sumitra		
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	道信 剛志	准教授
	審査員	芹澤 武	教授		小山 靖人	准教授
		大塚 英幸	教授			
手塚 育志		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis of Nitrile *N*-Oxide-Based Orthogonal Agents toward Catalyst-Free Functionalization」と題し、英語で書かれ5章より成っている。

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ている。

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ている。ニトリル-*N*-オキシドを用いたクリック反応を利用して、不飽和結合を有するポリマーにメルドラム酸部位を導入可能であり、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ている。一方で、求核剤が存在しない条件下では、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も明らかにしている。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明らかにしている。

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ている。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に対して、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・架橋反応が行えることを見出している。

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、活性エステル的一种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反応剤の合成とオルソゴナル連結反応について述べている。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、その反応の順序に制限はなく、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ている。本反応剤を用いることでアミンから様々なニトリル-*N*-オキシド化合物の合成が可能となり、簡便な機能性ニトリル-*N*-オキシドの合成手法の確立に成功している。蛍光性のピレン部位を導入したニトリル-*N*-オキシドを用いた無触媒修飾反応では、脂質分子の蛍光ラベリングが高効率で行えることを明らかにしており、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も述べている。

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ている。

これを要するに本論文は、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・架橋反応を検討することで、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ものであり、工学上、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。