

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	脂肪族ニトリルN-オキシドの新合成と 無触媒クリック反応に関する研究
Title(English)	A novel synthesis of aliphatic nitrile N-oxide and their catalyst-free click reaction
著者(和文)	筒場豊和
Author(English)	Toyokazu Tsutsuba
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10450号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,柿本 雅明,手塚 育志,石曾根 隆,大塚 英幸
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10450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)	論文要旨
Type(English)	Summary

# 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)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	筒場 豊和		指導教員 (主)： 高田 十志和 Academic Advisor(main)
			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、ニトリル *N*-オキシドのライブラリーの拡張と高分子連結における有用性を示すことを目的とした新規ヘテロ原子含有安定脂肪族ニトリル *N*-オキシドの合成法の開発、及び新規高分子ニトリル *N*-オキシドの合成とその無触媒クリック反応による効率的な高分子連結について述べたものである。

第 1 章「緒論」では、高分子連結に用いられるクリック反応やその応用、安定ニトリル *N*-オキシドの合成、構造、反応について調査し、本研究の意義、目的について述べた。

第 2 章「ニトロアルカンを経由した安定ニトリル *N*-オキシドの合成、構造、及び反応性」では、ニトロエテンへの求核剤の共役付加反応によるニトロアルカンの合成と、続く脱水反応による二段階のプロセスを用いた安定脂肪族ニトリル *N*-オキシドの新合成法の開発について述べた。本手法を用いることで、従来のカルボアニオン求核剤だけではなくアルコキシドやチオラートを求核剤として使用できるようになり、合成可能な安定脂肪族ニトリル *N*-オキシドの構造が大きく拡張した。また、脂肪族ニトリル *N*-オキシドでは初めての単結晶 X 線構造解析に成功し、その構造を明らかにした。ヘテロ原子含有安定脂肪族ニトリル *N*-オキシドはカルボアニオン求核剤によって得られたものよりも高い反応性を示し、この結果はニトリル *N*-オキシドとジボラロファイルの DFT 計算により得られた HOMO と LUMO のエネルギーギャップと良い相関を示した。本章で得られた知見は、安定脂肪族ニトリル *N*-オキシドの分子設計の幅を広げたという点で意義がある。

第 3 章「末端官能基化による高分子ニトリル *N*-オキシドの合成とクリック反応による高分子連結」では、第 2 章で得られた知見を元に、末端官能基化により高分子ニトリル *N*-オキシドを合成した結果について述べた。第 2 章で確立した反応は高分子末端でも効率よく進行し、高収率で主鎖に PEG 部位を有する高分子ニトリル *N*-オキシドが得られた。この高極性、親水性のセグメントを有する高分子ニトリル *N*-オキシドは、不飽和結合を有する様々な化合物の PEG 化(PEGylation)に適用できると期待される。C=C 基を有するポリマー及びコア分子との無触媒(無溶媒)クリック反応では、対応するブロックコポリマーやスターポリマーが高収率で得られた。特に、6 本の腕鎖をもつスターポリマーが効率よく得られたことは、ニトリル *N*-オキシドのクリック反応剤としての高い反応性を示唆している。また、無溶媒条件では反応がより速く完結し、ポリマーを加熱混合するだけで特殊構造高分子が得られた。

第 4 章「ニトロアルカン開始剤を用いたリビング重合による高分子ニトリル *N*-オキシドの合成とクリック反応による高分子連結」では、ニトロアルカン構造をもつ重合開始剤 (もしくはモノマー) を用いた重合反応とそれに続くニトリル *N*-オキシド化による高分子ニトリル *N*-オキシド合成について述べた。水酸基を有するニトロアルカン開始剤を合成し、有機分子触媒を用いたリビング開環重合によってポリエステル型の高分子ニトリル *N*-オキシドを良好な収率で得た。また、重合後にニトリル *N*-オキシド化する手法を用いてビニルモノマー主鎖の高分子ニトリル *N*-オキシドや高分子多官能ニトリル *N*-オキシドの合成も行った。これらの結果は、ニトロアルカンが各種重合条件において安定に存在し、ニトロアルカンがニトリル *N*-オキシドの前駆体として有用であることを示している。また本手法は、脱水反応の試薬との副反応に注意すれば、リビング重合が許容する様々なモノマー構造由来の高分子ニトリル *N*-オキシドが得られる点で非常に意義深く、今後のクリック反応剤としての発展が期待される。加えて、合成した高分子ニトリル *N*-オキシドは無触媒クリック反応により高効率なブロックコポリマー、グラフトコポリマー合成への応用が可能であった。

本研究では、「ニトロアルカン構造を前駆体とした新規安定脂肪族ニトリル *N*-オキシドの合成」および「新規安定高分子ニトリル *N*-オキシドのクリック反応による特殊構造高分子の合成」に取り組むことで、本論文の目的である脂肪族安定ニトリル *N*-オキシドのライブラリーの拡張と高分子連結における有用性を示すことができた。本論の結果は、今後の多彩な安定ニトリル *N*-オキシドの合成に大きく貢献するものと期待される。

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：	有機・高分子物質	専攻
Department of		
学生氏名：	筒場 豊和	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士 (工学)
Academic Degree Requested	Doctor of
指導教員 (主)：	高田 十志和
Academic Advisor(main)	
指導教員 (副)：	
Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis describes the synthesis of novel kinetically stabilized nitrile *N*-oxides via the nitroalkane precursors and their characterization directed toward the synthesis of block, star and graft polymers under the catalyst-free condition. In chapter 1, the author reviewed click reactions, especially for the polymer linking, and synthesis, structure and characterization of nitrile *N*-oxides to describe the purpose of this study. In chapter 2, the author described the synthesis and reactivity of novel kinetically stabilized aliphatic nitrile *N*-oxides via a two-step process comprising initial nucleophilic addition of nucleophiles to a nitroethene and subsequent dehydration of the resultant nitroalkane. Not only carbanion but also other nucleophiles including alkoxide and thiolate could be used in this method. The detailed reactivity of the obtained nitrile *N*-oxides was evaluated by kinetic study and DFT calculations. In chapter 3, the author described the preparation of PEG-based nitrile *N*-oxide via stepwise polymer terminal modification and its application to block and star polymer synthesis. The catalyst-free click reactions with C=C bond-containing compounds afforded corresponding diblock and star polymers in high yields. The click reactions under solvent-free conditions resulted in the significant rate acceleration. In chapter 4, the author described the synthesis of polymer nitrile *N*-oxides via the living polymerization using the initiator and monomer bearing nitroalkane moiety and subsequent dehydration. Vinyl polymer and polyester-based nitrile *N*-oxides were obtained in high yields. Multi-functional nitrile *N*-oxide was also synthesized. Polymer nitrile *N*-oxides were successfully applied to the catalyst-free synthesis of diblock and graft copolymers. In chapter 5, the author summarized this work and described future aspect of this thesis. The usefulness of novel synthetic method for the preparation of kinetically stabilized aliphatic nitrile *N*-oxides and high potential of polymer nitrile *N*-oxide as click agent for polymer linking were demonstrated.

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 1 copy 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).