

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)	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	筒場 豊和		
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	大塚 英幸	教授
	審査員	柿本 雅明	教授			
		手塚 育志	教授			
石曾根 隆		教授				

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、全 5 章から構成されている。

第 1 章「緒論」では、クリック反応とその応用、並びにクリック反応に用いられる安定ニトリル *N*-オキシドの合成、構造、及び反応について概観し、本研究の意義、目的について述べている。

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脂肪族安定ニトリル *N*-オキシドの新合成法の開発について述べている。本手法を用いると、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などを求核剤として使用でき、合成可能な脂肪族安定ニトリル *N*-オキシドの構造を大きく拡張している。また、脂肪族ニトリル *N*-オキシドとしては初めて単結晶 X 線構造解析に成功している。ヘテロ原子含有安定ニトリル *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高い反応性を示し、またこの結果はニトリル *N*-オキシドとジポーラロファイルの DFT 計算により得られた HOMO と LUMO のエネルギーギャップとの良い相関を示すと、新規安定ニトリル *N*-オキシドの反応性と構造の関係を明らかにしている。

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もとに、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ている。第 2 章で確立された反応は高分子末端でも効率よく進行し、高収率で PEG 部位を有する高分子ニトリル *N*-オキシドを得ている。高極性、親水性のセグメントを有する高分子ニトリル *N*-オキシドの合成に成功したことから、不飽和結合を有する様々な化合物の PEG 化(PEGylation)に適用可能であると述べている。また、C=C 結合を有するポリマー及びコア分子との無触媒及び無溶媒クリック反応により、対応するブロックコポリマーやスターポリマーを高収率で得ている。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するものであるとしている。また、無溶媒条件では反応がより早く完結し、原料を加熱混合するだけで特殊構造高分子が得られたことは特筆に値するとしている。

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*-オキシドの合成について述べている。水酸基を有するニトロアルカン開始剤を用いて、有機分子触媒によるラク톤の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ている。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*-オキシドの合成も併せて行っている。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、リビング重合が可能なモノマー由来の多様な高分子ニトリル *N*-オキシドが得られる点で非常に価値があり、今後のクリック反応剤として大いに発展が期待できるとしている。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の合成へ応用可能であり、極めて有用なクリック反応剤に位置づけられると結論している。

第 5 章ではこれまでに述べた研究成果を総括し、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、ニトロアルカンを前駆体とした新規安定ニトリル *N*-オキシドの合成と高分子ニトリル *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を達成することで、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。