

2023 年 8 月 30 日





豊橋技術科学大学長 殿

応用化学・生命工学 専攻
 学位審査委員会
 委員長 水嶋 生智



論文審査及び最終試験の結果報告

このことについて、博士学位論文審査を実施し、下記の結果を得ましたので報告いたします。

学位申請者	MOHAMMAD FARHADUR RAHMAN		学籍番号	第 199401 号
申請学位	博士 (工学)	専攻名	大学院工学研究科博士後期課程 応用化学・生命工学 専攻	
博士学位論文名	Cinchona alkaloid derivatives and their polymers as efficient catalysts for asymmetric reaction (不斉反応に有効なシンコナルカロイド誘導体および高分子触媒の合成)			
論文審査の期間	2023 年 7 月 13 日 ~		2023 年 8 月 30 日	
公開審査会の日	2023 年 8 月 28 日	最終試験の実施日	2023 年 8 月 28 日	
論文審査の結果*	合格		最終試験の結果*	合格
<p>審査委員会(学位規程第6条)</p> <p>学位申請者にかかる博士学位論文について、論文審査、公開審査会及び最終試験を行い、別紙論文内容の要旨及び審査結果の要旨のとおり確認したので、学位審査委員会に報告します。</p> <p>委員長 柴富 一孝 </p> <p>委員 松本 明彦  伊津野 真一 </p> <p>原口 直樹  印</p>				

※論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

論文内容の要旨

本論文は、不斉触媒活性を有するシンコナルカロイド誘導体およびそれらの高分子触媒の分子構造と触媒性能の関係について詳細に検討し、触媒的不斉反応に有効なシンコナルカロイド触媒の開発についてまとめたものである。これまでほとんど着目されていなかったシンコナルカロイド中のキノリン環へのニトロ基導入に加え、溝呂木-Heck 反応や山本カップリング反応を応用した重合法の開発により、高性能シンコナルカロイド触媒の分子設計に関する知見を得ている。また、本研究で合成されたニトロ化シンコナルカロイドおよびシンコナルカロイド高分子を不斉反応に用い、その不斉触媒機能の評価に関する研究をまとめている。論文は以下の6章からなっている。

第1章では、本研究の背景として、シンコナルカロイド誘導体およびシンコナルカロイド高分子の不斉触媒としての特徴をまとめている。また、触媒性能向上のためには、シンコナルカロイドの構造修飾およびシンコナルカロイド型高分子触媒の開発が重要であることを説明している。

第2章では、キノリン環のC5'位にニトロ基を導入したシンコナルカロイド誘導体を合成し、不斉マイケル付加反応で高いエナンチオ選択性を示す触媒の開発に成功している。第3章では、山本カップリング重合によるシンコナルカロイド-ウレア構造を有する側鎖型高分子触媒の開発を新たに行い、これら高分子不斉触媒が不斉マイケル付加反応において、対応する主鎖型高分子触媒よりも高い触媒性能を示すことを明らかにしている。第4章では、溝呂木-Heck 重合により合成したシンコナルカロイド-スクアラミド高分子が、無溶媒条件における不斉Aza-マイケル付加反応で高い触媒性能を示すことを見出している。第5章では、シンコナルカロイド型高分子触媒を用いた不斉マイケル付加反応において、シンコナルカロイドまたは高分子主鎖中に導入したヒドロキシ基が不斉選択性に大きく影響を与えることを明らかにし、高性能触媒の開発に成功している。

第6章では、本論文の研究成果をまとめ、その考察を行っている。

審査結果の要旨

本論文は、医薬品等の合成に重要な光学活性化合物の合成反応に用いる不斉触媒の分子設計に関する研究をまとめたものである。シンコナルカロイド誘導体は、天然に豊富に存在する植物由来のシンコナルカロイドを原料に合成できる有用な不斉有機分子触媒であり、その適切な構造修飾により、各々の反応に最適な不斉触媒を調製することができる。また、これらを高分子化することにより、反応後に反応系からの触媒分離が極めて容易になる。

本研究では、キノリン環部位にニトロ基を導入したシンコナルカロイドが、不斉マイケル付加反応で高い触媒性能を示すことを初めて見出し、シンコナルカロイド触媒の新たな分子設計の可能性を示している。また、シンコナルカロイド誘導体の不斉有機分子触媒としての性能を損なうことなく高分子化する方法の開発は重要であり、溝呂木-Heck 重合と山本カップリング重合によって、シンコナルカロイド型高分子触媒の合成に成功している。溝呂木-Heck 重合では、C9位に導入した芳香族ヨードとシンコナルカロイド末端のオレフィンが選択的かつ定量的に反応し、高分子主鎖にシンコナルカロイド-スクアラミド部位を有する主鎖型高分子触媒の合成に成功している。山本カップリング重合では、芳香族ハロゲン化物同士の縮合反応により、高分子化が可能である。本研究は、山本カップリング反応により、シンコナルカロイド誘導体を側鎖に有する高分子を合成した初めての例として注目される。これらの重合法で得られたシンコナルカロイド高分子は、構造の微調整が容易であり、従来の触媒性能を上回る高分子触媒の開発を実現している。また、これらの高分子触媒の多くは不溶性であり、反応系からの分離が極めて容易であり、分離、回収された高分子の再使用が可能である。これらの高分子触媒は、フローシステムなどの連続自動合成プロセスによる医薬品および中間体製造に大きく貢献することが期待される。

以上により、本論文は博士(工学)の学位論文に相当するものと判定した。

(各要旨は1ページ以上可)