

平成 30年 8月 29日

豊橋技術科学大学長 殿

環境・生命工学 専攻

学位審査委員会

委員長 岩佐 精二



論文審査及び最終試験の結果報告

このことについて、学位審査会を実施し、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 Shahid Ullah		学籍番号	第 159403 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 環境・生命工学 専攻	
博士学位論文名	Synthesis of Cinchona Alkaloids-derived Chiral Squaramide Polymers and Their Application to Asymmetric Catalysis (シンコナルカロイドから誘導されたキラルスクアラミド高分子の合成とその不斉触媒反応への応用)			
論文審査の期間	平成 30年 7月 26日 ~ 平成 30年 8月 31日			
公開審査会の日	平成 30年 8月 28日	最終試験の実施日	平成 30年 8月 28日	
論文審査の結果※	合格		最終試験の結果※	合格
審査委員会(学位規程第6条)				
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。				
委員長				
岩佐 精二				
委員				
原口 直樹				
伊津野 真一				
印				
印				

※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、シンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の高分子化の手法として、2種類の重合法の確立と、得られたシンコナルカロイド-スクアラミド高分子の有する不斉触媒機能の評価に関する研究をまとめたものである。論文は以下の5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およびスクアラミド誘導体の有機分子触媒としての様々な特徴をまとめている。また、高分子触媒の有用性、特徴を整理し、シンコナルカロイド誘導体の有機分子触媒について高分子触媒の開発が必要であることを説明している。第2章では、本研究で開発したシンコナルカロイドのスクアラミド誘導体について合成法を明らかにし、溝呂木-Heck 反応を用いた重合反応を詳細に説明している。さらに、得られた高分子の不斉触媒性能を評価するために、マイケル付加型不斉反応を選び、シンコナルカロイド-スクアラミド高分子の触媒性能を調査した。第3章では、ジアミンユニットを組み込んだ新たなシンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の合成に取り組んでいる。不斉触媒において触媒分子構造の微調整が極めて重要であり、特に高分子主鎖に組み込まれた触媒サイトのコンフォメーションの最適化のために、導入されたジアミン部分が有用であることを示している。第4章では、シンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の新たな重合法として、ジエン類のメタセシス重合 (ADMET 重合) について検討している。その結果、シンコナルカロイド類の新しい重合法として ADMET 重合を確立した。第5章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高分子化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-スクアラミド誘導体は、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とする有用な不斉有機分子触媒である。これを高分子化することにより、反応後に反応系から生成物と触媒の分離が極めて容易になる。さらに、高分子化された触媒の構造を微調整できると、それぞれの反応に最適化された高分子触媒を提供することができる。本論文では、シンコナルカロイド-スクアラミド高分子の合成に初めて成功し、その優れた不斉触媒性能を見出している。

シンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の不斉有機分子触媒としての性能を損なわずに高分子化する方法はこれまでに知られていないが、本研究では、2つの手法を用いてこれに成功している。シンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の官能基の多様性と特定の官能基のみで高分子化を進行させる反応の可能な組み合わせを見つける必要がある。本研究では、シンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の触媒活性に必要な官能基には全く影響を与えない重合反応として、溝呂木-Heck 反応と ADMET 反応を選択している。シンコナルカロイドが末端オレフィン構造を有していることに着目し、その反応を利用する重合反応を開発した。溝呂木-Heck 反応では、芳香族ヨウ素化合物と末端オレフィンが定量的に反応し、他の官能基は反応を阻害することが無い。この反応を用いて、シンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の高分子化に成功した。ADMET 反応では、末端オレフィン同士の縮合反応により、高分子化が可能である。本研究で開発した方法は、シンコナルカロイド誘導体の高分子化に関して ADMET 重合法が有効であることを示した初めての例である。これらの重合法で得られたシンコナルカロイド-スクアラミド高分子は、構造の微調整が容易であり、対応する低分子触媒の性能を上回る高立体選択的反応を高分子触媒において実現することができた。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、回収された高分子は、何度でも再利用することができる。これらの高分子触媒は、フローシステムなどを利用した反応の自動化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。