

令和元年11月28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 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、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	MD. WALI ULLAH		学籍番号	第 169402 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	Synthesis of Functional Core-Corona Polymer Microsphere and Its Application to Asymmetric Organocatalysis (機能性コア-コロナ高分子微粒子の合成とキラル有機分子触媒への応用)			
論文審査の期間	令和元年10月10日～令和元年11月29日			
公開審査会の日	令和元年11月27日	最終試験の実施日	令和元年11月27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 伊津野 真一  委員 辻 秀人  原口 直樹  印 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、機能性コア-コロナ高分子として、単分散ベンジルハライド化高分子微粒子およびスルホン化コア-コロナ高分子微粒子の開発をまとめている。また、それらの応用として、シンコナアルカロイド四級塩およびキラルイミダゾリジノン塩のコア-コロナ高分子微粒子への固定化法を開発し、得られた高分子微粒子触媒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6章からなっている。

第1章では、本研究の背景として、不斉反応に用いられる高分子固定化キラル有機分子触媒の関連分野の研究を紹介し、高分子固定化キラル有機分子触媒および固定化高分子としてのコア-コロナ高分子微粒子の特徴についてまとめている。第2章では、重合法を用いた単分散官能基化高分子微粒子の合成例を解説し、沈殿重合法を用いた単分散ベンジルハライド化高分子微粒子の開発について述べている。第3章では、単分散ベンジルハライド化高分子微粒子を多官能性開始剤とした表面開始原子移動ラジカル重合により、精密に設計されたコア-コロナ高分子微粒子の開発について述べている。第4章では、イオン交換反応による固定化反応により、シンコナアルカロイド四級塩のコア-コロナ高分子微粒子への新規固定化法を確立するとともに、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応により、その不斉触媒性能を評価している。特に、固定化用高分子を精密に設計することにより、対応するモデル低分子触媒と同等以上の高反応性および高選択性を有する高性能触媒の開発に成功している。第5章では、キラルイミダゾリジノン塩型高分子微粒子触媒を不斉Diels-Alder反応に適用している。第6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、医薬品として重要な光学活性化合物合成のための高分子固定化キラル有機分子触媒の開発に関する研究をまとめたものである。キラル有機分子触媒による実用的な不斉反応の開発は、製造プロセスだけでなく、環境調和の観点から重要である。キラル有機分子触媒の高分子固定化において、Merrifield樹脂等の架橋ポリマーは広く用いられてきたが、触媒構造修飾の必要性に加え、固定化による触媒性能の低下が問題であった。本研究では、コア-コロナ高分子微粒子の有する分散性と柔軟性に着目し、固定化用高分子として、コア-コロナ高分子微粒子を選択し、高分子固定化キラル触媒の合成を試みている。まず、沈殿重合法によって得られた単分散ベンジルブロミド化高分子微粒子をマクロ開始剤として、表面開始原子移動ラジカル重合を行い、コア部、コロナ部の組成や分子量が精密に設計されたコア-コロナ高分子微粒子の合成に成功している。また、新規官能基化架橋剤による沈殿重合と続く官能基変換反応により、従来合成の困難であった、低架橋高分子微粒子の合成に成功している。表面開始原子移動ラジカル重合の際に、モノマーとしてスルホン酸部位を有するモノマーを加えることで、コロナ部にスルホン酸を導入することができ、その含有量は自在に調整できる。このスルホン酸部位とキラル有機分子触媒による固定化反応は穏やかな条件で副反応なく進行し、目的とするコア-コロナ高分子微粒子固定化キラル有機分子触媒の開発に成功している。本固定化法は、触媒の構造修飾が不要であり、市販の触媒や構造が最適化された触媒の固定化に非常に適している。得られた微粒子触媒の触媒性能はアルキル化反応およびDiels-Alder反応により、詳細に調査されている。特にアルキル化反応では、コア部とコロナ部の親水性-疎水性バランス、粒子径やコロナ密度、コロナ鎖長を最適化することにより、高反応性および高立体選択性を達成している。また、反応後の微粒子触媒は遠心分離により、迅速かつ定量的に反応系から分離することができる。分離された微粒子触媒はその触媒性能が低下することなく、再使用することができる。また、微粒子触媒は球状の不溶性微粒子であることから、連続フローシステムなどを利用した不斉合成反応の自動化に適した触媒として、高分子化学や有機合成化学分野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。