

2021年 8月 25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 齊戸 美弘



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	SADIA AFRIN CHHANDA		学籍番号	第 189403 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	Design and synthesis of chiral hyperbranched polymers of cinchona squaramides and their application to asymmetric catalysis (シンコナスクアラミド骨格を有するハイパーブランチ型高分子の合成と不斉触媒への応用)			
論文審査の期間	2021年 7月 15日 ~ 2021年 8月 20日			
公開審査会の日	2021年 8月 5日	最終試験の実施日	2021年 8月 5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 松本 明彦 </p> <p>委員 柴富 一孝  原口 直樹 </p> <p>伊津野 真一  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-スクアラミド誘導体を繰り返しユニットとした高度に枝分かれした構造を持つハイパーブランチ型高分子の合成、およびこれらの構造と触媒性能の関係について詳細に検討した。触媒の高分子化の手法として、これまでに開発されている溝呂木-Heck 重合に加えて、新たに山本カップリング反応を応用する重合法の開発についても検討し、新規高分子構造の構築に関する知見を得ている。また、本研究で合成されたシンコナルカロイド-スクアラミ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骨格を有する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、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 反応を用いたハイパーブランチ型高分子の合成法を詳細に説明している。これまでにハイパーブランチ型高分子不斉触媒の合成はほとんど知られておらず、ハイパーブランチ型高分子不斉触媒の触媒性能の調査の重要性を述べている。第3章では、ハイパーブランチ型高分子を合成するためのモノマーの分子設計を示し、モノマーの合成、およびハイパーブランチ型高分子の合成法についての詳細を示した。これら高分子不斉触媒を不斉マイケル付加反応に応用し、いくつかの反応でハイパーブランチ型高分子不斉触媒が高性能を発揮することを見出した。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、山本カップリング反応を用いる新たな重合法について詳述している。この重合法の開発により、さらに多彩な高分子構造を実現することに成功している。

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に合成でき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触媒の分離が極めて容易になる。さらに重要な点は、高分子化された触媒の構造を微調整することにより、それぞれの反応に最適化された高分子触媒を調整することができることにある。本論文では、構造の微調整が容易なハイパーブランチ型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うことなく高分子化する方法の開発は重要である。本研究では、2つの重合法を用いてこれに成功している。特に高分子触媒のマイクロ環境を制御しやすいハイパーブランチ型高分子触媒に注目してシンコナルカロイド-スクアラミド誘導体の重合を検討している。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全く影響を与えない重合反応として、溝呂木-Heck 反応と山本反応を選択している。溝呂木-Heck 反応では、芳香族ヨードと末端オレフィンが定量的に反応し、他の官能基の存在はほぼ無視することができる。この反応を用いて、ハイパーブランチ型高分子の合成に成功した。山本反応では、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。この重合法は山本反応をシンコナルカロイド高分子合成に初めて応用した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-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。