

## 別紙 4

|      |         |
|------|---------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 号 |
|------|---------|

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Chemical Transformation of Biomass-Derived Compounds and Carbon Dioxide without Salt Waste Generation**  
(塩廃棄物の副生を伴わないバイオマス由来物質や  
二酸化炭素の化学変換法の開発)

氏 名 高 田 雄 貴

## 論 文 内 容 の 要 旨

バイオマス由来物質や二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 等の再生可能資源を原料とする有機合成は、持続可能な物質生産のための重要な要素の一つといえる。それら化学変換は環境負荷低減的でなければならず、グリーンケミストリーの原則のうち、廃棄物の抑制、高い原子効率、高いエネルギー効率、誘導体化の削減、有効な触媒の利用が基礎的な研究段階において特に要請される。

本論文は、環境負荷低減を考慮しながら、バイオマス由来物質や CO<sub>2</sub> を有用化合物へ変換するための有機化学反応の開発についてまとめたものである。本論文で開発された反応で使われる基質および反応剤は、再生可能資源から既存の技術または本論文の反応により誘導可能である。本論文の反応はそれぞれ、上述のグリーンケミストリーの要請のうち複数を満たしている。特に、いずれの反応も、原理的に塩廃棄物の副生を伴わない点は強調されるべきである。本論文は、序論および本論 5 章から構成される。

第 1 章では、序論として、グリーンケミストリー概念と意義およびその達成のための一般的な指針と先行例の概略を示し、次いで本論文の背景、目的、および概要を述べている。

第 2 章では、金属錯体を触媒前駆体とする水素移動に着目した合成反応について報告している。水素移動を適切に制御すれば、反応性の高い還元剤や酸化剤、有機金属試薬を用いることなく様々な化合物を合成できる。本論文では、2 つの PN 型二座配位子を有する単核ルテニウム錯体を触媒前駆体とし、エステルの水素化反応とアルコールによるケトンの  $\alpha$ -アルキル化反応に焦点をあてている。エステルの水素化反応では、バイオマス由来の油脂を含む多様なエステルが高い収率で対応するアルコールへと変換された。種々の実験から、触媒の誘導に微量のアルコールの存在が影響を与えうることが示唆された。ケトンの  $\alpha$ -アルキル化反応においても、同一の触媒前駆体が用いられる。この反応は 3 段階で構成される。すなわち、アルコールの脱水素化反応、アルドール縮合反応、アルケンの水素化反応が連続的に起こる。塩基の添加は触

媒量で十分であり、1 級アルコールと 2 級アルコールともにアルキル化剤として利用できる点が既存法にはない特徴である。本章の後半では、重要医薬品の効率的な合成についても述べている。そこでは、上記触媒前駆体を連続反応に用いる。つまり、エステルの水素化反応とそれに続くケトンの  $\alpha$ -アルキル化反応を同一の Ru 錯体を用いてワンポットで連続的に行い、実用的かつ既存法よりも安価なエステル原料からのドネペジルの短行程世界最短合成を塩廃棄物の副生を伴わずに達成した。

第 3 章では、アリルアルコールからプロピレンを与える不均一系光触媒反応について報告している。この反応は、0 価金属パラジウムを担持した二酸化チタン ( $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$ ) が光触媒として作用し、光照射下、メタノール中、室温で進行する。反応剤はメタノールのみであるため、塩廃棄物を生じない。アリルアルコールは、バイオディーゼル生産で副生する廃棄物であるグリセリン等から大量供給できる。炭素-炭素二重結合が保持されたまま炭素-酸素結合だけが切断される選択性が本反応の特徴である。本章では、X 線光電子分光や高分解能透過型顕微鏡等を用いた  $\text{Pd}(0)/\text{TiO}_2$  の解析結果についても記されている。

第 4 章では、第 3 章の光触媒反応の選択的有機合成への応用について報告している。2 価パラジウムが担持された  $\text{Pd}(\text{II})/\text{TiO}_2$  の種類や触媒調製法、反応条件を検討することで、より簡便な手法で高い収率、高い選択率が達成された。基質一般性の調査や重水素化実験を通じて、アリルアルコールのアリル部位の立体的に混んでいない炭素に水素原子が取り込まれ、炭素-酸素結合が切断される反応様式が明らかとなった。炭素-炭素二重結合やアリル位以外のヒドロキシ基は保持される。この光触媒反応を重要香料の合成に適用したところ、これまでの報告では不可欠であった金属ヒドリド剤の使用と官能基の保護・脱保護・活性化の過程を経ずに目的物質が合成可能であった。

第 5 章では、 $\text{CO}_2$  の化学変換における含フッ素化合物の触媒としての有用性を報告している。天然アミノ酸から誘導可能な  $\beta$ -アミノアルコールと  $\text{CO}_2$  からの脱水的なオキサゾリジノン合成を取り上げ、フッ化物イオンやその等価体の触媒としての効果を調査した。フッ化物イオンと有機ケイ素化合物（例えば  $\text{Ph}_3\text{SiF}$  やシロキサン類）の組み合わせが高い触媒活性をもつことが見出された。この反応は、大気圧  $\text{CO}_2$  下で進行し、特別な脱水剤や添加剤は必要としないため、化学量論量の塩廃棄物を副生しない。 $\beta$ -アミノアルコールの OH 部位が求核的に働き、中間体のカルバミン酸の OH 部位が脱離する反応経路が明らかとなった。

第 6 章では、 $\text{CO}_2$  の化学変換における *N,N*-ジメチルホルムアミド ジアルキルアセタール (DMF アセタール) の反応剤としての性質について報告している。 $\text{CO}_2$  とジメチルアミンからの還元的かつ脱水的な DMF 合成法はすでに広く知られている。 $\text{CO}_2$  と DMF アセタールの反応は、工業的に重要なジアルキル炭酸エステルを与える。この反応は、DMSO 溶媒中、大気圧  $\text{CO}_2$  条件下、無触媒で進行し、金属塩の副生を伴わない。安定同位体で標識された  $^{13}\text{CO}_2$  を用いた実験と、2 種類の DMF アセタールの混合物を用いた交差実験、密度汎関数理論に基づく計算化学の結果から、一分子の DMF アセタールが求電子剤と求核剤の両方として  $\text{CO}_2$  一分子と反応するアンビフィリックな機構が明らかとなった。これはアルコールと  $\text{CO}_2$  からのジアルキル炭酸エステル合成の一般的な反応経路と異なる。