

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 高田 雄貴

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)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士 (工学) 斎藤 進

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

教授 博士 (工学) 伊丹 健一郎

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

教授 博士 (工学) 山口 茂弘

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

持続可能な物質生産のために、バイオマス由来物質や二酸化炭素 (CO₂) 等の再生可能資源を原料とする有機合成や物質生産に関する学術基盤の整備は急務である。申請者は、環境負荷低減を考慮に入れつつ、再生可能資源を利用した有機合成反応を多数開発した。申請者の開発した反応はそれぞれ、環境負荷低減のための指針であるグリーンケミストリーの要請のうち複数の条件をよく満たしている。いずれも不活性物質の変換反応であるにも関わらず、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ろう。

まず申請者は、水素移動の制御に基づくエステルの水素化反応とケトンの α -アルキル化反応について検証した。PN 配位子を二つもつ単核ルテニウム錯体を触媒前駆体とす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可能であった。アルコールによるケトンの α -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。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他、既存法にはない特徴をもっている。また、重要医薬品の効率的な合成への応用についても調査した。そこでは、エステルの水素化反応とそれに続くケトンの α -アルキル化反応を同一のルテニウム錯体を用いてワンポットで連続的に行い、安価かつ実用的なエステル原料からアルツハイマー性痴呆症抑制治療薬ドネペジルの塩廃棄物の副生を伴わない世界最短合成を達成している。

続いて申請者は、アリルアルコールからアルケンを選択的に与える不均一系光触媒反応の開発を行った。0 価または 2 価パラジウムを担持した二酸化チタンを光触媒として用いるこの反応は、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。本反応は、炭素-炭素二重結合が保持されたまま炭素-酸素 σ 結合だけが切断されるといった、熱反応に基づく既存法では達成困難な選択性を示した。この光触媒反応をラベンダーオイルの重要香料成分 lavandulol の合成に適用した。その結果、これまで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一行程で合成可能であることを示した。

最後に申請者は、CO₂ の固定化反応の開発を行った。天然アミノ酸から容易に誘導できる β -アミノアルコールと CO₂ からの脱水的なオキサゾリジノン合成を取り上げ、含フッ素化合物とケイ素化合物の協働触媒としての有用性を発見した。 β -アミノアルコールの OH 部位が求核的に働き、カルバミン酸中間体の OH 部位が脱離する反応経路が明らかとなった。続いて、CO₂ 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検証した。CO₂ 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。遷移状態の第一原理計算も含む一連の研究から、DMF アセタール一分子が求電子剤と求核剤の両方として CO₂ 一分子と反応するアンビフィリックな機構を明らかにした。これら二つの反応は、大気圧 CO₂ 下で進行し、特別な脱水剤や添加剤を必要としないため、化学量論量の塩廃棄物を副生しない。後者は触媒も必要としない理想的な反応である。

以上の研究成果は、バイオマス由来物質や CO₂ の化学変換の達成に向けて新たな反応設計指針を示したものであり、不活性な再生可能資源を利用した有機合成における重要な学術基盤構築の一端に大きく貢献したものと高く評価できる。したがって申請者は博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認められる。