HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Protection Strategies for Catalytic Conversion of Biomass-derived Furanics to Monomers for Polyamides [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	TAT, BOONYAKARN
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15196号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87204
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	BOONYAKARN_Tat_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　Tat Boonyakarn

主査　教授　長谷川 淳也
副査　教授　中野 環
審査担当者　副査　教授　向井 紳
副査　教授　福岡 淳
副査　教授　中島 清隆　(触媒科学研究所)

学 位 論 文 題 名

Protection Strategies for Catalytic Conversion of Biomass-derived Furanics to Monomers for Polyamides
（保護基活用戦略に基づくバイオマス由来フラン化合物からポリアミド原料への触媒変換）

リグノセルロース系バイオマスは、再生可能な炭素資源であり、燃料や汎用化学品の生産するための研究が盛んに行われている。セルロースを加水分解してグルコースを生成し、その後に脱水すると 5-（ヒドロキシメチル）フルフラール（HMF）が得られる。本論文では、HMF の酸化およびアミノ化に関する触媒反応の研究を行っている。

第 1 章では本論文の背景と目的について述べられている。

第 2 章では、HMF の濃縮溶液と Ru/アルミナ触媒を用いて、2,5-ジホルミルフラン (DFF) を得る反応について記されている。1,3-プロパンジオールを含む HMF-アセタールは、50wt% 溶液から高収率で DFF-アセタールに酸化させることができる。一方、非保護 HMF からは、DFF が中程度の収率でで得られるのみであった。6 員環アセタール基は副反応を防ぎ、アセタール官能基を保持したまま-CH2OH から-CHO への酸化を促進させる。

第 3 章では、5-ホルミルフラン-2-カルボン酸（FFCA）からポリアミド用モノマーとして、5-(アミノメチル) フラン-2-カルボン酸（AMFCA）を合成する反応が述べられている。触媒としてリン化コバルトナノロッド（Co2P）を用いた還元アミノ化により AMFCA が 90% の高収率で得られた。さらに，水-メタノール混合溶媒における AMFCA 収率が最も高くなった。これは，反応中にアセタールが生成し，アルデヒドを保護するため分解や副反応が抑制されたためと考えられる。

第 4 章では、AMFCA 合成において FFCA-acetal（FFCA のジメチルアセタール）を使用することの利点を検討した。還元的アミノ化反応によく用いられる強アルカリ性メタノールアンモニア溶液は FFCA を分解させるが、FFCA-acetal を用いると分解は起きない。また、中間体である遊離 FFCA を生成することなく、AMFCA が高選択率で直接得られた。

第 5 章では、第 2 章の HMF-アセタール酸化で得た DFF-アセタールの還元的アミノ化について述べられている。第一段階では、DFF-アセタールの還元的アミノ化により、アセタール部分を保持したままホルミル基がアミンに変換され、DFF-アセタールから最大 90% の収率で中間体を得た。この中間体を アンモニアと Co2P 触媒を含むメタノール-水混合溶媒中で反応させると、65% 収率で 2,5-ビス(アミノメチル) フラン (AMF) を製造することができた。

第 6 章では、本論文のまとめと、バイオマス由来ポリマー研究の今後の方向性について議論している。

以上のように、本論文ではバイオマス由来の HMF からホルミル基・アミノ基をもるフラン化合物を合成する高効率な反応の開発に成功している。さらに、反応機構の詳細な解析と合理的な推論により各反応の特徴を明確にしている。これらは 高い新規性・独創性を有しており、触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。