



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Catalytic Conversion of Biomass-derived C6-Furanics for Polymer Applications [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Sheet, Nirupama
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15863号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92308
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Nirupama_Sheet_review.pdf, 審査の要旨



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 SHEET Nirupama

審査担当者	主査	教授	長谷川 淳也	(触媒科学研究所)
	副査	教授	中野 環	
	副査	教授	清水 研一	
	副査	教授	福岡 淳	
	副査	教授	中島 清隆	

学位論文題名

Studies on Catalytic Conversion of Biomass-derived C6-Furanics for Polymer Applications
(高分子材料への応用を志向したバイオマス由来 C6 フラン化合物の触媒変換に関する研究)

近年、化石資源の急速な消費により環境への悪影響とともにエネルギー危機が深刻化している。再生可能な炭素源を化学工業に利用することは、持続可能な社会を構築するために最も重要である。再生可能な非可食バイオマスは、資源量が多いことから有望な炭素源である。本論文では、非可食バイオマス由来の C6 フラン化合物の触媒変換に関する研究を行っている。

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。バイオマス由来の糖化合物である HMF (ヒドロキシメチルフルフラール) の触媒変換は、様々な有用化合物をもたらす。本章では、HMF とその誘導体の酸化的・還元的変換を中心に、バイオベースのポリエステルやポリアミドなどの潜在的なモノマーへの変換プロセスについて概説している。しかし、HMF は反応性が高いために希薄溶液を使う必要があり、工業化への障害となっている。本論文では濃厚溶液 (10-20wt%) を用いた C6-フラン化合物の効率的な変換を目的としている。

第 2 章では、HMF-アセタール溶液 (10-20wt%) からジメチルフラン-2,5-ジカルボキシレート (MFDC) を合成するプロセスを、多段階反応と保護基の導入により達成している。このプロセスは 3 つのステップからなる：(1)HMF-ジメチルアセタールを酸化エステル化して 5-ホルミルフラン-2-カルボン酸メチル (MFFC-アセタール) のジメチルアセタール体とする、(2)MFFC-アセタールを脱保護して 5-ホルミルフラン-2-カルボン酸メチル (MFFC) とする、(3)MFFC を酸化エステル化して MFDC を得る。第 2 ステップまでの酸化的エステル化工程を、Au/CeO₂ 触媒を用いて行い、高い生成物収率 (90-95%) を得た。MFFC-アセタールから MFFC への脱保護は、固体ブレンステッド酸を用いて行っている。各生成物は、高純度で単離されバイオベースのモノマーとして利用可能である。

第 3 章では、2,5-ジホルミルフラン (DFF) と 1,3-プロパンジオールでアセタール保護された DFF (PD-DFF) の還元的アミノ化反応による 2,5-ビス (アミノメチル) フラン (BAMF) の高収率合成を述べている。メタノールと水 (2:1) 溶媒中でアンモニアと Co₂P 触媒を用いて PD-DFF の還元的アミノ化により一級アミン (PD-AMF) が高収率 (94%) で得られた。次に、反応混合物の pH を酢酸の添加により調整し、BAMF が高収率 (95%) で得られた。Co₂P 触媒は活性を保持したまま数回再使用できる。さらに、本プロセスでは、2 段階の還元的アミノ化工程で濃縮溶液 (10wt%) を使用したため、BAMF の大量生産が可能となった。

第 4 章では、Co₂P 触媒を用いて 5-ホルミルフラン-2-カルボン酸メチル (MFFC) からメチル 5-アミノメチルフラン-2-カルボキシレート (MAMFC) の合成に応用している。ここでは、Co₂P 触媒を用いて、加圧アンモニアと水素を用いたメタノール溶液中での還元的アミノ化反応を行い、MAMFC が 54% の収率で得られた。

第 5 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 C6 フラン化合物からジカルボンエステル、ジアミノおよびモノアミノ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。