

|         |   |
|---------|---|
| 氏名（本籍）  | 渡 邊 澄（静岡県）                                      |
| 学位の種類   | 博士（薬学）  |
| 学位記番号   | 乙 第352号   |
| 学位授与年月日 | 平成25年10月8日                                      |
| 学位授与の条件 | 学位規則第4条第2項該当者                                   |
| 学位論文の題名 | 高機能プロセス溶媒シクロペンチルメチルエーテルの開発<br>ー物性・適用性・毒性検討と工業化ー |
| 論文審査委員  | 主査 近藤 伸一<br>副査 永瀬 久光<br>副査 宇野 文二                |

## 論文内容の要旨

近年環境保護や持続性社会の発展維持が大きくクローズアップされている中、産業界で汎用されているエーテル系溶媒の様々な問題点(沸点が低い、水との親和性が高く回収や再使用が困難、危険な過酸化物が生成するなど)の解決が望まれている。特に、代替溶媒の開発が急務であることから、エーテル本来の物性を大きく変えることなく、これらの問題を解決できる新規溶媒の開発に取り組み、日本ゼオン株式会社で保有する原料オレフィンを使用し、コンピュータシミュレーションによる分子設計技術を駆使することで、新しい機能性プロセス溶媒シクロペンチルメチルエーテル(CPME)の開発に至った。以下にその結果をまとめる。

- (1) CPME は、既存エーテル系溶媒とは異なる様々な特長を保有する。とりわけ、反応、抽出、晶析の各工程で共通して使用できる点は重要な長所である。
- (2) CPME は有機化合物を溶解する能力も高く、有機金属反応にも使用することができる。
- (3) CPME は過酸化物蓄積性が低いので、爆発の危険性がほとんどない。この根拠をシミュレーションの結果から考察した。
- (4) CPME の使用により、溶媒単一化による変動費削減（廃棄物やそれに伴う炭酸ガス発生量の削減、あるいは抽出溶媒の使用回避）やテレスコーピング(有機合成プロセスの短縮)による固定費削減（反応釜やサイクルタイム等の削減）が可能となることから、プロセスケミストリーやグリーンケミストリーにおいて有用な溶媒である。

- (5) 詳細な毒性試験の結果から、CPME が重篤な毒性を示さないことが明らかとなった。
- (6) CPME の合成法を2種類検討した[①.シクロペンテン(CPE)へのメタノール付加反応、②.シクロペンタジエン(CPD)へのメタノール付加反応とそれに続く水素化反応]。
- ①.原料転化率は、固体（陽イオン交換樹脂）触媒が、液相触媒より優れており、流通反応を適用することで合成効率を向上させることができた。
- ②.陽イオン交換樹脂触媒によるCPD の重合を抑制するため、遷移金属触媒存在下 CPD を分割添加することで、目的生成物の選択性を著しく高めることができる。実用的には操作法などを考慮して①を採用した。
- (7) ラボスケールの実験で、連続稼働の目安となる1000 時間運転を達成し、プロセスの最適化を終了した。この結果に基づいてCPME 製造プラントを建設し、2005年11月から、日本ゼオン株式会社水島工場にて実機による生産を開始した。

## 論文審査の結果の要旨

ジエチルエーテルやテトラヒドロフランに代表されるエーテル類は、優れた溶媒として工業的にも汎用されるが、過酸化物を生成しやすく、水との親和性が比較的高いなどの問題点を有している。本研究ではコンピュータシミュレーションによる分子設計技術を駆使することで、エーテル本来の物性を大きく変えることなく、上述の問題点を解決する溶媒であるシクロペンチルメチルエーテル (CPME) の開発に成功した。CPME は既存のエーテル系溶媒と同様に、有機化合物に対する溶解度が高く、プロセス化学における反応、抽出、晶析の各工程で共通して使用することができる。また過酸化物蓄積性が低く、重篤な毒性を示さないなど、操作性、安全性、回収性に優れた溶媒である。さらに溶媒単一化による変動費削減や、操作工程の短縮による固定費削減などのコストパフォーマンスとともに、廃棄物削減効果による環境保護や持続性社会の構築といった観点でも有用である。CPME は化学溶媒としての視点から、反応性のみならず製造コストも詳細に吟味した上で、シクロペンテンを出発原料とする気相フロー反応方式で、すでに年産約 1,000 t スケールで生産されている。産業界を含めて実用的に広く普及していることから、本研究成果の薬学・化学分野における寄与は多大である。よって、博士（薬学）の論文として価値あるものと認める。