

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	触媒末端を有するハイパーブランチポリエーテルケトンの合成と特性評価
Title(English)	Synthesis and Characterization of Hyperbranched Aromatic Poly(ether ketone) Functionalized with Actively Catalytical Terminals
著者(和文)	ShiYing
Author(English)	Ying Shi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9621号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:柿本 雅明,手塚 育志,高田 十志和,早川 晃鏡,道信 剛志
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9621号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Shi Ying	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	柿本 雅明	教授	道信 剛志	准教授
	審査員	手塚 育志	教授		
		高田 十志和	教授		
		早川 晃鏡	准教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis and Characterization of Hyperbranched Aromatic Poly(ether ketone) Functionalized with Catalytically Active Terminals (末端に触媒活性基を有するハイパーブランチ芳香族ポリエーテルケトンの合成と性質)」と題し、英語で書かれ、6章よりなっている。

第1章「General Introduction (序論)」では本論文で扱うハイパーブランチポリマーを概観し、高耐熱性で加水分解耐性のあるハイパーブランチ芳香族ポリエーテルケトンが固体触媒への応用に適しており、さらに末端にニトロキシラジカル (TEMPO) 基を導入してアルコールの空気酸化を固体触媒で行おうとする本論文の目的を述べている。

第2章「Hyperbranched Aromatic Poly(ether ketone) with Carboxylic Acid Terminals as Catalyst for Hydrolysis of Cellulose (セルロース加水分解触媒としてのカルボン酸末端ハイパーブランチ芳香族ポリエーテルケトン)」では、まずカルボン酸末端ハイパーブランチ芳香族ポリエーテルケトン (HBPEK) のモノマーとなる 4,4'-(m-フェニレンジオキシ)ビス(ベンゼンカルボン酸)を合成し、これをポリリン酸/メタンスルホン酸混合物 (PPMA) 中で重合して HBPEK を得、さらに分子量測定を行う目的で末端エチルエステル誘導体も合成し、重合条件を検討することで Mw が 42000 から 159000 (固有粘度 0.101~0.171、IEC2.8~2.2mol kg<sup>-1</sup>) の HBPEK であること、種々の有機溶媒に可溶で、ガラス転移温度は 200℃以上であることを確認し、他方、HBPEK とセルロースを水中 270℃で反応させたところ 53%のセルロースが加水分解されるとしている。

第3章「Exploration of Various Monomer Structures for Different Branching Structures of Aromatic Poly(ether ketone) (種々の構造を有する芳香族ポリエーテルケトンのモノマーの検討)」では、末端基数を制御して触媒活性との関係を明らかにするために、カルボン酸基を有する 5 種のジフェニルエーテル化合物を合成し重合させたところ、4-フェノキシ安息香酸以外のモノマーからは高分子量のポリマーは得られなかったとし、これは重合反応である求電子置換反応においてオルト位に存在するカルボキシル基が立体障害となっていると結論している。

第4章「Hyperbranched Aromatic Poly(ether ketone) with TEMPO Terminals as Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol (ベンジルアルコールの空気酸化反応のための固体触媒としての TEMPO 末端ハイパーブランチ芳香族ポリエーテルケトン)」では、HBPEK の末端に 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ (TEMPO) 基を導入し、ベンジルアルコールの空気酸化反応の触媒活性を検討する目的で、まず、第2章で合成した Mw=74000 の HBPEK と 4-アミノ TEMPO を縮合剤存在下に反応させて TEMPO 末端 HBPEK (HBPEK/TEMPO) を合成し、一方、固体触媒を作製する目的で HBPEK をカーボンブラック (CB)、さらにピロメリット酸と 4,4'-オキシジアニリンから作製したポリイミド微粒子 (100nm 径) に固定し、これらの末端に TEMPO を導入して HBPEK/TEMPO/CB および HBPEK/TEMPO/PI を得、以上 3 種の HBPEK/TEMPO を用いてベンジルアルコールの空気酸化を行ったところ、触媒回転数 (TON) の値が TEMPO/HBPEK で 46、TEMPO/HBPEK/CB で 27、TEMPO/HBPEK/PI で 22 となり、後者 2 例の固体触媒上でも触媒が有効に作用していると結論し、TEMPO/HBPEK/CB と TEMPO/HBPEK/PI は 8 回の再使用後でも回収可能であり、TON 値の低下も観察されないことから、十分に再利用可能な固体触媒であるとしている。

第5章「Hyperbranched Aromatic Poly(ether ketone) with TEMPO Terminals Grafted onto Graphene as Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of 2-Adamantanol (2-アダマンタノールの空気酸化反応のための固体触媒としてグラフェンにグラフトした TEMPO 末端ハイパーブランチ芳香族ポリエーテルケトン)」では、第4章で作製した固体触媒より高活性なものを作製する目的で TEMPO/HBPEK をグラフェンに導入率 0.96mmol/g でグラフトし、2-アダマンタノールの空気酸化を行ったところ、TON は 5 と低かったものの、5 回のリサイクル実験において、回収率と TON とともに低下がみられなかったことを認めている。

第6章「Summary and Conclusion (総括)」では、本研究の結果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は末端に触媒機能を有する官能基を導入したハイパーブランチポリマーを作製し、新規な固体触媒を開発したもので、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。