

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Development of Effective Method for Catalytic Fixation of Carbon Dioxide into Polymers
著者(和文)	金南均
Author(English)	Nam Kyun Kim
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10952号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,石曾根 隆,大塚 英幸,斎藤 礼子,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10952号, Conferred date:2018/9/20, 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	金 南均		
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	高田 十志和	教授	審査員	道信 剛志	准教授
	審査員	石曾根 隆	教授			
		大塚 英幸	教授			
斎藤 礼子		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Development of Effective Method for Catalytic Fixation of Carbon Dioxide into Polymers」と題し、英語で書かれ、全5章から構成されている。

第1章「Introduction」では、本研究の背景となる効率的な二酸化炭素固定化反応および高分子反応への展開について概観し、いくつかの有用な二酸化炭素固定化反応の基質の中からプロパルギルアミンを選んだ本研究の意義と目的について述べている。

第2章「CO₂-fixation reaction of poly(propargylamine)s using Cu-macrocyclic catalysts」では、銅触媒を用いるポリプロパルギルアミンへの二酸化炭素固定化反応について述べている。プロパルギルアミン骨格を有するポリマーを菌頭-萩原カップリング重縮合により合成し、温和な条件下で二酸化炭素固定化反応が進行することを見出している。ヨウ化銅といった汎用触媒よりも環状配位子を有する銅錯体の活性が高いことを明らかにするとともに、非環状錯体との比較、分子量依存性の評価をおこなうことで、その構造に起因した特徴的な触媒能が発現したと結論している。

第3章「Base-mediated highly efficient CO₂-fixation to propargylamines and polypropargylamine」では、第2章で明らかにしたポリプロパルギルアミンへの二酸化炭素固定化反応を基に、金属触媒フリーの反応系の開拓について述べている。銅触媒がアセチレン部位の活性化に寄与していることから、アセチレン部位に電子求引性グループとしてピリジル基を導入し、低分子モデル化合物でその有効性を明らかにしている。ジエチルピリジニウム塩 (DBU) を塩基触媒として用いることで、常温、常圧の二酸化炭素雰囲気下、2-ピリジル基を有するポリプロパルギルアミンが対応するポリオキサゾリジンを高効率・高収率で与えることを確認している。また、2-ピリジル基の電子的効果が分子内環化プロセスにおける活性化エネルギーの低減に効果的であることを DFT 計算により推論している。一方、空气中に存在する微量の二酸化炭素濃度雰囲気下 (約 400 ppm) においても定量的に反応が完結することを見出し、二酸化炭素固定化に効果的な基質の合成と固定化反応条件の確立に成功している。

第4章「Metal- and solvent-free CO₂-fixation to polypropargylamines」では、無溶媒条件下の二酸化炭素固定化反応について述べている。第3章で見出した高効率で反応が進行する高分子基質は、T_g以上の温度で加熱することでフィルム状態でも反応が進行することを見出している。また、2-ピリジル基含有プロパルギルアミン骨格を側鎖に有するビニルポリマーについても、同様に反応が進行することを確認している。加えて、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレートとの共重合ではその存在比が増加するとともに反応完了時間が短くなることを明らかにし、導入した3級アミン部位が DBU と協奏的に作用することで、反応効率が向上したと推論している。反応前後のポリマーの熱物性測定の結果より、剛直なオキサゾリジノン骨格の形成により T_g、T_{ds} が上昇し、熱耐性に優れたポリマーが得られることも明らかにし、本システムの有用性に言及している。

第5章では、本論文の各章で得られた結果について総括し、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、二酸化炭素を高効率に固定化可能な高分子基質を設計・合成し、これを用いる環境負荷の少ない固定化手法の構築に成功したものであり、工学上ならびに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な価値があるものと認められる。