

氏名	袁 昊昱
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 9312 号
学位授与年月日	令和元年 10月 31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

二酸化炭素を原料とする有機カルバメート合成に関する研究

主査	筑波大学 准教授(連携大学院)	博士(理学)	崔 準哲
副査	筑波大学 教授	理学博士	木島 正志
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	神原 貴樹
副査	筑波大学 准教授	博士(農学)	辻村 清也
副査	筑波大学 准教授	博士(理学)	桑原 純平

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、二酸化炭素(CO₂)を原料とする有機カルバメート合成に関する研究について、芳香族カルバメート合成に適用可能かつ環境調和性の高い反応プロセスを確立するという観点から、検討を加えたものである。

第一章では、CO₂をC1源として活用することの意義とその実例、ポリウレタン原料である有機カルバメート、そのなかでも芳香族カルバメートを合成ターゲットとする理由について述べることで、本論文の目的が明記されている。また、CO₂を原料とした有機カルバメート合成反応の研究事例とその課題について提示しており、特に、アルコールを反応剤とした所属研究室の先行研究において、系中から水を取り除くために必要なアセタールが芳香族アミンと反応してしまうために芳香族カルバメートの合成が困難であったことに着目したと述べている。そして、アルコールの代わりに水を副生しない金属アルコキシドを新たな反応剤として用い、副生した金属ヒドロキシドを分離・回収した後、アルコールで再生・再利用することを提案している。この着想により、反応プロセス全体ではCO₂、アミン、アルコールだけが消費される環境調和性の高い芳香族カルバメート合成プロセスが考案され、各章における研究内容が記述されている。

第二章では、スズアルコキシドを鍵反応剤として、アミンとCO₂から有機カルバメートを高収率で合成する手法について述べられている。著者は、所属研究室の先行研究においてCO₂挿入反応に活性があることが見いだされているスズアルコキシドに着目し、その有機カルバメート合成への有効性を検証している。その結果、ジブチルスズジアルコキシドが反応に有効であり、芳香族カルバメートの合成にも適用可能であることを見出したが、高収率を達成するためには過剰量のスズアルコキシド化合物が反応に必要であるこ

とも明らかにしている。さらに、反応後のスズ残渣を回収・再生し、再利用可能であることも明らかにしたが、再生する際に少量のスズアルコキシドが分解し、活性が徐々に低下すると予測している。

第三章ではチタンアルコキシドを鍵反応剤として用い、CO₂とアミンからの高効率な有機カルバメート合成を達成したことを述べている。著者は、第二章のスズアルコキシド化合物を用いた反応について、過剰量の反応剤が必要であることや、再生する際にスズ化合物の分解が起こることを問題点としてあげている。そして、その改善を図るべく、スズアルコキシドと同様に CO₂ 挿入反応に活性があることが報告されているチタンアルコキシドを反応剤として検証している。その結果、チタンテトラメトキシドまたはチタンテトラブトキシドが有機カルバメート合成に有効であり、その仕込み量もアミンに対して一当量で十分であることを明らかにしている。さらに、チタンアルコキシドを用いた本手法によって、ポリウレタン原料として有用な芳香族ジカルバメートの合成も可能であることを明らかにしている。また、反応後のチタン残渣を回収・再生し、再利用可能であるかを検証し、スズアルコキシドのような分解を起こさずに定量的に再生可能であること、繰り返し使用しても生成物の収率が低下しないことを明らかにしている。

第四章では、有機オルトシリケートを用いたアミンと CO₂ からの有機カルバメート合成法について記述している。著者は、有機オルトシリケートが砂や灰中のシリカとアルコールを用いた効率的な合成法が開発されており、将来的に安価で入手容易になることが期待される化合物であること、水と速やかに反応してジシロキサンとアルコールを生成するため脱水剤として機能するが、先行研究で有機脱水剤として用いられていたアセタールとは異なり、アミンとは反応しないことに着目したことを述べている。一方、有機オルトシリケートが CO₂ とは直接反応しないことから、何らかの触媒が必要であると述べている。著者は、以上の仮定を踏まえて実験による検証を行い、酢酸亜鉛／フェナントロリン触媒を用いることで、アミン、CO₂、有機オルトシリケートから、工業的に重要な芳香族ジカルバメートも含めた様々な有機カルバメートが合成できることを明らかにしている。さらに、副生したジシロキサンに対し、塩基触媒存在化、アルコールを作用させることで、有機オルトシリケートに再生可能であることも実証している。

本論文は、これらの研究成果から、工業的に重要なポリウレタン原料になりえる芳香族ジカルバメート合成に製造に応用可能であり、環境調和性と低コスト性を両立した有機カルバメート合成プロセスが実現可能であることを実証したものである。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、再生可能反応剤である金属アルコキシドや有機オルトシリケートを用い、アミンと CO₂ から芳香族・脂肪族カルバメートを合成する新規手法についてまとめたものである。これらの反応において、反応プロセス全体で実質的に消費されるのは CO₂、アミン、アルコールだけである。更に、化学式上の副生成物は水のみであり、原料・中間体に塩素化合物を一切使用しないことも特徴である。特に、長期間の再生・再利用に耐えうるチタンアルコキシドや、砂や灰を原料とした効率的な合成法が確立されつつある有機オルトシリケートを用いた系は、環境調和性と低コスト性を両立した工業化に適した反応プロセスである。さらに、これらの手法は工業的に重要なポリウレタン原料に変換可能な芳香族ジカルバメートにも適用可能である。すなわち、本博士論文の研究成果は今後ポリウレタン原料製造プロセスの革新につながるものと期待でき、学術面のみならず産業面においても重要なものであると言える。

公開発表会における論文の説明は、専門性の異なる研究者にとっても明快であった。質疑においては、第三章で述べたチタンアルコキシドを用いた反応の反応機構および律速段階に関する質問に対して、CO₂ 圧力の検討と種々のアニリン誘導体を用いた Hammett プロットの結果を元に、CO₂ 圧力が十分な場合は律速段階がアニリン誘導体の求核攻撃であることを的確に説明した。また、本研究の将来の工業化の可能性について問われた総括的な質問に対して、これまでの研究を通して得られた知見を元に、いくつかの課題があるものの十分工業化の可能性を言及した。

以上のように、博士論文の発表、ならびに、質疑応答の内容は博士(工学)として十分な水準にあると認められた。

[最終試験結果]

令和元年9月12日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者の論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、筆者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。