

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Synthesis of Highly Alkaline-resistant Triarylsulfoniums and Polymers Containing Corresponding Cations for Robust Anion Exchange Membranes
著者(和文)	今井智大
Author(English)	Tomohiro Imai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第312号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,石曾根 隆,山口 猛央,佐藤 浩太郎,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第312号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	今井 智大		審査員主査： Chief Examiner	富田 育義

要旨 (和文 2000 字程度)
Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Synthesis of Highly Alkaline-resistant Triarylsulfoniums and Polymers Containing Corresponding Cations for Robust Anion Exchange Membranes (高ロバスト性アニオン交換膜を指向した高耐アルカリ性トリアリールスルホニウム塩および対応する骨格を含む高分子材料の合成)」と題し、英語で書かれ、全五章より構成されている。各章の概要は以下の通りである。 第1章「General Introduction」では、水素をエネルギー変換媒体とするデバイスである、燃料電池および水電解装置において、高分子電解質として用いられるアニオン交換膜(AEM)の特徴について説明した。また、現在、AEM 型のデバイスが普及していない理由として、AEM の動作環境下における化学的安定性の低さについて言及し、これらの主鎖およびカチオン性官能基の分解について述べた。また、これらの課題解決を目的に近年行われている高ロバスト性 AEM およびカチオン性官能基について包括的に述べた。 第2章「Synthesis of Triarylsulfonium Salts with Sterically Demanding Substituents and Their Alkaline Stability」では、カチオン性官能基の基本骨格としてトリアリールスルホニウム塩骨格に着目し、「ジアリールスルフィド/スルホキシドのアライン類への付加反応」および「ジアリールスルホキシドの Friedel-Crafts 反応」に基づき、種々の立体的にかさ高い置換基を有する TAS を系統的に合成した。その結果、特に Friedel-Crafts 反応を用いると、目的とする立体的にかさ高い置換基を有する TAS の合成が高効率で達成できることが明らかとなった。また、得られた種々の TAS の 1 M KOH/CD₃OD 中、80 °Cの条件下での耐アルカリ特性を評価した結果、TAS 上の芳香族置換基のかさ高さの増加に応じて耐アルカリ特性が飛躍的に向上することが明らかとなった。例えば、ビス(2,5-ジメチルフェニル) メシチルスルホニウムカチオン (TAS-cC) は、同条件で 30 日後にも約 90%が残存しており、非常に優れた耐アルカリ特性をもつことが明らかとなった。さらに、塩基性メタノール条件における TAS の分解機構を調査した結果、硫黄上の芳香族置換基のイプソ位への求核攻撃により分解が進行していることが明らかとなった。 第3章「Synthesis of Triarylsulfonium Salts with Electron-donating Groups and Their Alkaline Stability」では、TAS 骨格上に付与する置換基の電子的効果に着目し、種々の電子供与基を付与した TAS の合成およびその耐アルカリ特性について検討を行った結果について述べている。第1節「Synthesis and Alkaline Resistance of Methoxy-substituted Triarylsulfoniums」では、TAS 骨格上の置換基上に電子供与性基であるメトキシ基を導入した TAS の合成を行い、耐アルカリ特性の評価を行った。芳香族置換基上の <i>o</i>-位および <i>p</i>-位にメトキシ基を導入した TAS では、メチル基の場合と比較して約 2 および 8 倍安定化されていることが明らかとなり、電子供与基の導入により TAS の耐アルカリ特性の向上を行える可能性が示唆された。その一方で、TAS 芳香環上における OCH₃/OCD₃ 交換が起きていることが観測され、アルカリ条件において置換不活性な電子供与性基

を選択する必要性が示唆された。第 2 節「Synthesis of Dimethylamino-substituted Triarylsulfoniums by Post-functionalization and Their Alkaline Stability」では、前節を受けて、より強力な電子供与性基であるとともに求核置換反応への活性が低いことが期待されるジメチルアミノ基で置換された **TAS** の合成とその耐アルカリ性の検討を行った。第 1 節で示した **TAS** の芳香族置換基上における求核置換反応に基づき、フルオロ基の脱離を伴うポスト変換法を検討した結果、高効率でジメチルアミノ基を有する **TAS** が得られることが明らかとなった。ジメチルアミノ基を有する **TAS-cC-NMe₂** の耐アルカリ特性評価を行ったところ、高濃度アルカリ条件である 2 M KOH/CD₃OD 中、80 °C の条件においても、30 日間にわたり分解が認められず、これまでに数例の報告にとどまっている高耐アルカリ性カチオン種と同程度の極めて高い耐アルカリ特性が示された。

第 4 章「Synthesis and Properties of Triarylsulfonium (**TAS**)-containing Polymers Having Arylene-arylene Direct Linkages」では、高い耐アルカリ性が示された **TAS-cC** に相当する骨格を主鎖中に含むアリーレン-アリーレン結合によって伸長された高分子材料の合成を行った結果について述べられている。第 1 節「Synthesis of Highly Alkaline-resistant **TAS**-containing Polymer Based on Suzuki-Miyaura Cross-coupling Polycondensation」では、鈴木・宮浦クロスカップリング重縮合に基づき、スルホキシド含有ポリマーを前駆体として合成し Friedel-Crafts 反応を用いた高分子反応により高効率で高耐アルカリ性 **TAS** ユニットを含むポリマーへの変換を達成した。第 2 節「Synthesis of Highly Alkaline-resistant **TAS**-containing Random Copolymers Based on Yamamoto-Yamamoto Coupling Polycondensation」では、山本-山本カップリングによる重縮合について検討を行った。スルフィド基含有芳香族ジブロミドとフルオレン部位をもつ芳香族ジブロミドとの共重縮合を行い、種々のモノマー組成比をもつ比較的高分子量のランダム共重合体を前駆体高分子として合成した。得られたスルフィド部位をもつ高分子の高分子反応として酸化反応、Friedel-Crafts 反応を行い、高い変換効率で **TAS** ユニット含有高分子を合成した。さらに、自立膜を用いてアニオン交換膜としての基本特性の評価を行った結果、AEM としての応用の可能性が示された。

第 5 章「Summary」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。これを要するに、本成果は、カチオン性官能基として、トリアリールスルホニウム塩を基本骨格とし、立体効果および電子的効果に基づき、優れた耐アルカリ性を発現することに成功した。これらの結果は、アニオン交換膜材料における新たな高耐アルカリ性カチオン性官能基の候補としての可能性を示した。また、大きな立体障害を有する **TAS** や電子供与性基が導入された **TAS** の効率的な合成法について述べ、有機合成分野への貢献するものが大きい。高分子合成、および効率的な高分子反応は、高分子分野において今後、工学的な研究・産業への寄与が大きいと考えられる。

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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	(工学)
学生氏名： Student's Name	今井 智大		審査員主査： Chief Examiner	富田 育義

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis entitled “Synthesis of Highly Alkaline-resistant Triarylsulfoniums and Polymers Containing Corresponding Cations for Robust Anion Exchange Membranes” has described the molecular design, synthesis, and characterization of various triarylsulfonium (TAS) salts as highly alkaline-resistant cationic functional groups for anion exchange membrane materials. The synthesis of polymers with arylene-arylene main chain linkages containing highly alkaline-resistant TAS in the main chain has also been described.

In Chapter 1, the research background related to this thesis has been overviewed.

In Chapter 2, various triarylsulfonium (TAS) salts with sterically demanding substituents were synthesized based on the addition reactions of diaryl sulfide/sulfoxide to arynes and the Friedel–Crafts reaction of diaryl sulfoxide and aromatic compounds. The alkaline stability of the TAS cations was studied by monitoring their degradation behavior in alkaline conditions, and the steric bulk and alkali resistance properties of TAS were described. The detailed study on the degradation products revealed the plausible degradation mechanism, where the nucleophilic *ipso*-substitution of the methoxide anions.

In Chapter 3, the effect of electron-donating groups attached to TAS cations on their alkaline-resistant properties has been described. In Section 1, various TAS cations carrying electron-donating methoxy substituents were synthesized and their alkaline-resistant properties were evaluated. In Section 2, the synthesis of TAS containing electron-donating groups was carried out by the post-functionalization (*i.e.*, the S_NAr reaction) of fluorine-containing TAS. The synthesis of dimethylamino-substituted TAS, which also have sterically demanding substituents based on this new synthetic method, and their excellent alkaline resistance have been discussed.

In Chapter 4, the synthesis of polymers composed of arylene-arylene main chain linkages that contain highly alkaline-resistant TAS units as the main chain components has been described. The synthesis of polymers containing sulfide/sulfoxide units based on Suzuki–Miyaura cross-coupling and Yamamoto–Yamamoto coupling has been described in Section 1 and Section 2, respectively. The efficient conversions of these precursor polymers to polymers containing TAS units by macromolecular reactions have been also discussed in detail.

In Chapter 5, the summary of this thesis has been described.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).