

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	C-H官能基化を経る遷移金属触媒重縮合による全芳香族ポリマーの合成
Title(English)	Synthesis of Wholly Aromatic Polymers by Transition Metal-Catalyzed Polycondensation Through C-H Functionalization Process
著者(和文)	山下朗
Author(English)	akira yamashita
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11107号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,小坂田 耕太郎,穠田 宗隆,小泉 武昭,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11107号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	山下 朗	
論文審査員	氏 名	職 名	氏 名	職 名
	主査 富田 育義	教授	稲木 信介	准教授
	小坂田 耕太郎	教授		
	穂田 宗隆	教授		
	小泉 武昭	准教授		

本論文は「Synthesis of Wholly Aromatic Polymers by Transition Metal-catalyzed Polycondensation Through C-H Functionalization Process (C-H 官能基化を経る遷移金属触媒重縮合による全芳香族ポリマーの合成)」と題し、配向基を用いた C-H 結合官能基化を素反応に用いる重縮合の開拓と全芳香族ポリマーの合成について述べられたものであり、英文で書かれ、5 章から構成されている。

第 1 章「General Introduction」では、本研究の背景として、 π -共役高分子を含む全芳香族ポリマーの合成法、C-H 直接官能基化に関連する有機化学的手法およびそれらを用いた重縮合法についての研究背景を概説し、本研究において配向基を用いた C-H 結合官能基化を経る重縮合法を開拓する目的、意義について述べている。

第 2 章「Ru-Catalyzed Polycondensation of Phenyloxazole with Aryl Dihalides Through C-H Functionalization Process」では、配向基としてオキサゾール部位を有する 2-フェニルオキサゾールをモノマーに用い、各種二官能性ハロゲン化アリールとの C-H 官能基化を経る重縮合を検討した結果について述べている。すなわち、触媒系、モノマー濃度、添加剤、重合温度等の重合条件を適切に選択することにより、比較的高分子量の全芳香族ポリマーが高収率で得られることを明らかにしている。

第 3 章「Ru-Catalyzed Polycondensation of Phenylpyridine Derivatives with Aryl Dihalides Through C-H Functionalization Process」では、配向基としてピリジン部位を有する 2-フェニルピリジン誘導体を用い、各種二官能性ハロゲン化アリールとの C-H 官能基化を経る重縮合を検討した結果について述べている。第 1 節では、2-フェニルピリジンと二官能性ハロゲン化アリールの重縮合が触媒系、モノマー濃度、添加剤、重合温度等の重合条件を適切に選択することにより良好に進行し、対応する全芳香族ポリマーが高収率で得られることを明らかにするとともに、本重合が種々の二官能性ハロゲン化アリールにも適用可能であることを明らかにしている。第 2 節では、配向基としてピリジン部位に置換基を適切に付与した二官能性モノマーを設計し、本モノマーではベンゼン環上の 2 つのアリール化がパラ位で位置特異的に進行することを明らかにし、 π -共役高分子の合成へと展開できることを明らかにしている。本手法により得られるポリマーは、紫外可視吸収スペクトルにおいて、ポリマーの繰返し単位に相当する低分子モデル化合物と比較して吸収が長波長シフトし、 π 共役系の拡張が支持されている。なお、検討した範囲においては、本ポリマーは無溶媒条件、溶液中ともに発光活性は認められなかったが、対応する低分子モデル化合物が凝集誘起型発光特性を示し、適切な分子設計に基づく機能材料への展開の可能性が示されている。

第 4 章「Transition Metal-Catalyzed Polycondensation of C-H Monomers Containing *N*-(8-Aminoquinolyl)benzamide Moiety as Bidentate Directing Group」では、8-アミノキノリルアミド部位を配向基に有するモノマーと各種二官能性ハロゲン化アリールの C-H 官能基化を経る重縮合について述べている。第 1 節では、8-アミノキノリルベンスアミドをモノマーに用いて重縮合を検討し、触媒系、モノマー濃度、添加剤、重合温度等の重合条件を適切に選択することにより対応する全芳香族ポリマーが高収率で得られることを明らかにしている。第 2 節では、8-アミノキノリン、各種芳香族酸塩化物、および各種芳香族ジハライドを用いる C-H 官能基化を経る三成分重縮合を検討し、比較的簡単な構造をもつモノマーから全芳香族ポリマーが得られることを明らかにしている。

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、本論文は配向基を有する C-H 結合官能基化による重縮合の開拓と、それによる π -共役高分子を含む全芳香族ポリマーの合成について述べたものであり、C-H 結合の官能基化による重縮合の開拓という学術的観点だけでなく、高効率な全芳香族高分子材料の合成法として工学上においても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と認められる。