

氏 名 **井 原 栄 治**  
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)  
 学位記番号 工 博 第 1295 号  
 学位授与の日付 平成 5 年 3 月 23 日  
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当  
 研究科・専攻 工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻  
 学位論文題目 Synthesis and Structure Analysis of Poly(2,3-quinoxaline)s  
 (ポリ(2,3-キノキサリン)の合成と構造解析)

論文調査委員 (主査) 教授 伊藤嘉彦 教授 庄野達哉 教授 生越久靖

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリ(2,3-キノキサリン)の合成と構造解析に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論6章から成っている。緒論では、本研究の目的と意義およびその内容について概略を述べている。

第一章は、ベンゼン環に2つのイソシアノ基を持つモノマー(3,4,5,6-テトラメチル-1,2-ジイソシアノベンゼン)の、グリニヤール試薬を開始剤とする芳香族化オリゴメリゼーションによるキノキサリン・オリゴマーの合成について述べている。この反応では、モノマーの2つのイソシアノ基が連続的にグリニヤール試薬の金属-炭素結合間に挿入した結果、重合度6までのキノキサリン・オリゴマーが得られるが、重合の活性種となるキノキサリニル・マグネシウム錯体の不安定性のため、分子量の高いポリマーは得られないことを明らかにしている。

第二章では、有機パラジウム錯体を開始剤とする1,2-ジイソシアノベンゼン類の芳香族化重合について述べている。この場合には、重合の活性種となるキノキサリニル・パラジウム錯体が非常に安定で、かつ活性であってリビング重合によって分子量の揃ったポリキノキサリンが得られることを明らかにしている。また、重合の初期における活性種を単離して、そのX線結晶構造解析を行い、この重合の活性種の構造が5配位のキノキサリニル・パラジウム錯体であることを明らかにしている。また、単離した重合活性種である錯体の、求核剤などとの反応性についても述べている。

第三章は、有機ニッケル錯体を用いた1,2-ジイソシアノアレーン類の芳香族化重合について述べている。キノキサリニル・ニッケル錯体はパラジウムの場合に比べ不安定であるが、開始剤やモノマーの構造、およびニッケル上の配位子に工夫をすれば、リビング重合が可能になることを明らかにしている。

第四章では、ポリキノキサリンの主鎖骨格が形成するらせん構造の向きの違いに由来する光学活性ポリキノキサリンの不斉重合について述べている。まず、キノキサリン・オリゴマーのX線結晶構造解析により、そのポリマーの主鎖骨格がらせん状であることを明らかにしている。そして、キラルなホスフィン配位子をもつ有機パラジウム(II)錯体を用いて、1,2-ジイソシアノアレーンをオリゴメリゼーション

させ、生成するオリゴマー活性種をそのオリゴ・キノキサリン部分の形成するらせん構造の向きの違いによるダイアステレオマー異性体に分離し、それぞれのオリゴマー活性種を開始剤として重合を再開させて、右巻および左巻らせん状ポリキノキサリンの合成を達成している。

第五章では、まずポリキノキサリン主鎖骨格のらせん構造のエネルギー計算を行い、このポリマーの安定なコンフォメーションを明らかにしている。そして、その結果得られた構造についてCDスペクトルのシュミレーションを量子力学計算を行い、第四章で得られた2つの光学活性ポリキノキサリンについて、どちらが右巻あるいは左巻のらせん構造であるかを決めている。

第六章では、フレキシブルな側鎖を導入した1, 2-ジイソシアノベンゼン類の芳香族化重合によって生成するポリキノキサリンは、らせん状主鎖骨格をリジッドなコアとして液晶性を示すことを述べている。そして、ここで得られるポリマーの液晶性の発現が、ポリマーの重合度に依存する現象を見出し、それがリジッドロッド型液晶ポリマーであることに由来するものと説明している。

### 論文審査の結果の要旨

新規な有機高分子の合成および合成法の開発は機能性有機材料の創製に向けて重要な研究課題である。本論文は有機金属化合物とイソニトリルの基礎的な反応を基にして含窒素芳香環を主鎖とするポリ(2, 3-キノキサリン)を合成し、その構造解析を行ったもので得られた主な成果は次の通りである。

1. ベンゼン環に2つのイソシアノ基をもつモノマー・3, 4, 5, 6-テトラメチル-1, 2-ジイソシアノベンゼンをグリニヤール試薬を開始剤とする芳香族化オリゴメリゼーションでキノキサリン・オリゴマーが生成することを先ず見出し、次に、有機パラジウム(II)ホスフィン錯体を触媒とすることによりリビング重合によって高分子量キノキサリン・ポリマーの合成に成功している。
2. 有機パラジウム(II)錯体による1, 2-ジイソシアノベンゼン類のオリゴメリゼーションで生成する重合活性種を単離することに成功し、X線結晶解析を行って5配位のキノキサリニル・パラジウム錯体構造およびキノキサリン骨格がらせん状配置をとっていることを明らかにしている。
3. キラルなホスフィン配位子をもつ有機パラジウム(II)錯体を触媒とする1, 2-ジイソシアノベンゼン類のオリゴメリゼーションで単離された5量体キノキサリニル・パラジウム(II)活性種はクロマトグラフィーによりキノキサリン主鎖のらせん構造の向きの違いによる二つのダイアステレオマー異性体に分離させることを明らかにし、次に、それぞれの異性体を用いて1, 2-ジイソシアノベンゼン類の重合を再開させることにより右巻、左巻らせん状ポリ(2, 3-キノキサリン)の合成を達成している。また、理論計算により右巻、左巻らせん構造を同定している。
4. アルキル側鎖のある1, 2-ジイソシアノベンゼン類の重合で得られるポリ(2, 3-キノキサリン)が液晶性を有すことを示し、その液晶性の発現がアルキル側鎖に応じてポリマーの重合度に依存する現象を見出している。

以上要するに本論文は新規に開発した合成法を用いて含窒素芳香環を主鎖とするポリ(2, 3-キノキサリン)を初めて合成し、その構造解析を行ったもので学術上および実際上寄与することが少なくない。よって、本論文は京都大学博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成5年1月23日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果合格と認めた。