

京都大学	博士（工学）	氏名	山田 哲也
論文題目	Nickel-Mediated Asymmetric Synthesis and Screw-Sense Control of Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s ニッケル錯体によるポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）の不斉合成とらせん構造制御		
（論文内容の要旨） 本論文は、有機ニッケル錯体を開始剤とした 1,2-ジイソシアノベンゼンの重合によるポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）の合成と、そのらせん構造制御について論じた結果をまとめたものであって、4 章から構成されている。 第一章では光学活性有機ニッケル錯体を用いた 1,2-ジイソシアノベンゼンの重合について述べている。反応条件の最適化の結果、配位子としてトリメチルホスフィン有する錯体を用い、さらに 1 当量の配位子を添加することで、分子量分布の狭いポリキノキサリンを収率良く得ている。また、円二色性偏光（CD）スペクトル測定の結果、らせん方向過剰率は 84%（右巻き：左巻き = 92：8）であり、従来のパラジウム錯体開始剤を用いた重合と同様の高い選択性で重合が進行することが示されている。このニッケル錯体は、15 分以内に重合反応完結する、従来のパラジウム開始剤に比べて著しく活性の高いものであることも示されている。このニッケル開始剤を系中で発生させ反応に用いる、より実践的な重合法を用いた場合にも、同等のらせん方向過剰率を有するポリキノキサリンを得ている。また、反応系中にモノマーを順次追加しその都度分子量を観察したところ、分子量は単峰性を保ったまま増加したことから、本重合系はリビング重合性を有すると結論づけている。 第二章では、1,2-ジイソシアノベンゼンとモノイソシアニドのブロック共重合について述べている。まず、第一章において合成された有機ニッケル錯体が、モノイソシアニドの重合にも活性を示すことを見いだしている。続いて、モノイソシアニドと 1,2-ジイソシアノベンゼンとの共重合を行っている。有機ニッケル開始剤を用いて 1,2-ジイソシアノベンゼンを反応させた後にモノイソシアニドを加えることで、ジブロックコポリマーが生成することを確認している。これに対して再び 1,2-ジイソシアノベンゼンを加えることにより、トリブロックコポリマーを単分散で得ている。このトリブロックコポリマーは剛直なロッド状のポリ（キノキサリン）ブロックと、比較的柔軟性の高いコイル状のポリ（イミノメチレン）ブロックから成り、2 つの異なるら			

せん骨格が接合した他に例を見ない高分子である。また、キラルなモノイソシアニドを用いた場合に、ロッド/コイルの接合点においてコイルからロッドへのらせん不斉の転写が起きることも見出している。

第三章では、光学活性な側鎖の導入によるポリキノキサリンのらせん不斉の誘起について述べている。らせん方向過剰率は光学活性側鎖置換基の数が大きくなるにつれて向上するが、両者は非線形の相関を示すことを明らかにしている。一方、左右らせん間のエネルギー差は、光学活性側鎖置換基の数に比例することが示されている。また、光学活性側鎖置換基として 2-ブトキシメチル基を有するポリキノキサリンが、クロロホルム中と 1,1,2-トリクロロエタン中とでそのらせんの巻き方向を可逆的に反転させる現象について述べている。この溶媒依存性らせん反転は、水素結合や溶媒の極性の変化に基づく応答など、従来報告されているものとは異なるメカニズムによるものと推察されている。

第四章では、第三章で述べたポリキノキサリンの溶媒依存性らせん反転についてさらに深く検討を行っている。まず、種々のキラル側鎖を有するポリキノキサリン群を合成している。その結果、側鎖の構造によりらせん不斉誘起能に大小はあるものの、すべてのキラル側鎖はポリキノキサリンにらせん不斉を誘起することを明らかにしている。また、これらのポリキノキサリンについてクロロホルムと 1,1,2-トリクロロエタンの二つの溶媒中でのらせん構造の比較を行ったところ、光学活性側鎖置換基の立体中心がキノキサリン環から 3 番目の位置に存在する場合にはらせん反転を起こすが、2 番目および 4 番目の位置に立体中心が存在する場合には反転は見られないことを明らかにした。また、キラルな末端置換基と側鎖置換基を併せ持つポリキノキサリンでは、双方のキラリティーの組み合わせに応じて協調的または相反的にらせん不斉が誘起されることを明らかにしている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、従来のパラジウム錯体を用いる重合系より活性の高い重合系の確立と、得られるポリキノキサリンのらせん構造の制御をめざし、有機ニッケル錯体を用いた重合系について研究した結果について述べたものである。以下にその概要を示す。

第1章 光学活性有機ニッケル錯体を新たに合成し、これがジイソシアノベンゼンのらせん方向選択的リビング重合において高活性かつ高立体選択的な重合開始剤として機能することを見いだした。

第2章 第1章で開発した有機ニッケル開始剤がモノイソシアニドの重合にも活性を示すことを見いだした。また、この開始剤を用いてジイソシアノベンゼンとイソシアニドをブロック共重合することにより、極めて剛直なロッド状らせん主鎖と、より柔軟なコイル状らせん主鎖を併せ持つ、らせん状ロッド/コイルブロックコポリマーの合成法を確立し、ペンタブロック共重合体の合成を行った。

第3章 ポリキノキサリンの側鎖にキラル置換基を導入することにより、主鎖に高度ならせん不斉が誘起されることを明らかにした。また、このポリキノキサリンが溶媒によって左右らせん方向を可逆的かつ完全に変化させる現象を見いだした。

第4章 種々のキラル側鎖置換基を有するポリキノキサリンを合成し、側鎖構造とらせん不斉誘起効果との相関、および溶媒によるらせん反転の有無について明らかにした。また、キラルな末端置換基と側鎖置換基を併せ持つポリキノキサリンでは、双方のキラリティーの組み合わせに応じて協調的または相反的にらせん不斉が誘起されることを見いだした。

以上本論文は、高活性なジイソシアノベンゼン重合系の確立および生成するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)のらせん構造の制御に関するものである。有機ニッケル錯体が極めて触媒活性の高い重合開始剤として働くこと、および高分子側鎖へのキラル置換基の導入に基づき、高選択的な主鎖への不斉誘起のみならず、溶媒効果によるらせん方向の完全かつ可逆的な制御に成功している。らせん反転現象をはじめとするらせん構造制御は、高分子触媒やセンサーなど実際の材料開発への展開が期待され、本研究が学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年2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て、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。