

氏 名	三宅利往
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1966号
学位授与の日付	平成12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・生物化学専攻
学位論文題目	Asymmetric Synthesis of Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s by Palladium-Mediated Polymerization of 1,2-Diisocyanobenzenes (有機パラジウム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らせん状キノキサリンポリマーの不斉合成)

論文調査委員 (主査) 教授 伊藤嘉彦 教授 吉田潤一 教授 中條善樹

論文内容の要旨

本論文は有機パラジウム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らせん状キノキサリンポリマーの不斉合成に関する研究をまとめたものであって、4章からなっている。

第1章は、らせん状キノキサリンポリマーの右巻き及び左巻きの作り分けについてまとめたものである。重合開始剤として光学活性なビナフチルパラジウム錯体を用いた1,2-ジイソシアノベンゼン類の不斉重合反応において、開始剤のビナフチル基上の2'位及び7'位の置換基が、このらせん方向選択性に大きく関与している事を見出した。特に、2'位にメトキシ基を有するビナフチルパラジウム錯体を用いた場合は、らせん方向選択性がほとんど発現されなかったのに対し、7'位にメトキシ基を有するビナフチルパラジウム錯体を用いた場合には、らせんの方向がほぼ完全に制御され、97:3以上の割合で片巻きのらせんポリマーを得る事に成功している。またオリゴマーの詳細な構造解析により、この重合反応は3量体の時点でらせん方向が決定され、その方向を保って重合が進行していることを明らかにしている。

第2章は、4,5位に置換基を持つ1,2-ジイソシアノベンゼン類の不斉重合反応で得られたらせん状キノキサリンポリマーの構造および物性の変化についてまとめたものである。この位の置換基は剛直ならせん状ポリ(キノキサリン)からなるコアを取り巻くように位置することになり、ポリマーの物性などに大きく関与する。すなわち、このモノマーの4,5位に様々な置換基を導入して、生成するポリマーの構造および物性の変化を調べることにより、この置換基はらせん構造には全く影響を与えずにポリマーの物性のみを変化させる事を明らかにしている。具体的には、1,2-ジイソシアノベンゼンモノマーの4,5位にシリル保護されたヒドロキシ基をもつ側鎖を導入し、重合を行なった後に、このシリル基を脱保護することによってプロトン性極性溶媒に可溶な、らせん状ポリキノキサリンの開発に成功している。また、このような親水性側鎖及び疎水性側鎖をもつモノマーをリビング重合を利用して順次重合させる事による両親媒性ポリマーの合成にも成功した。このブロックポリマーは、クロロホルム、THFなどの非プロトン性溶媒のみならず、エタノール、メタノールなどのプロトン性溶媒にも可溶である事を明らかにしている。

第3章は、キノキサリンポリマー側鎖上のヒドロキシ基に官能性置換基を選択的に導入する方法についてまとめたものである。*n*-プロピルイソシアナートやイソシアナト酢酸メチルのようなエステル基を持つイソシアナートが、側鎖にヒドロキシ基を有するらせん状キノキサリンポリマーに容易に、定量的に導入できる事を先ず示している。次に、この導入反応がポリマー末端のパラジウムの重合活性を失なうことなく行なえることを示した。この方法を利用して、キノキサリンポリマーの側鎖に官能性置換基を導入した後、再び重合成長と置換基の導入を繰り返すことにより、新規ブロックポリマーの合成法を示している。

第4章は、このらせん状キノキサリンポリマーのLB膜への応用についてまとめたものである。4,5位にプロポキシメチ

ル基を持つ1, 2-ジイソシアノベンゼンを重合することによって得られたポリマーをクロロホルムに溶かし、溶液をトラフ上へ展開して π -A 等温線を測定したところ曲線は良好な立ち上がりを見せ、らせん状キノキサリンポリマーの単分子膜の形成を示した。ここで、この π -A 等温線から求められる極限占有面積とらせんポリマーのCPKモデルによる考察から、単分子膜中においてポリマーは、水面上に横たわって隣接し、側鎖が分子間でからみ合っている可能性を明らかにした。また、この単分子膜は累積圧10–15 mN/mの条件で疎水基板上に移し取る事ができ、50層以上のLB累積膜を作る事に成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機パラジウム錯体を開始剤とした1, 2-ジイソシアノベンゼン類の重合によるらせん構造を有する光学活性なキノキサリンポリマーの不斉合成に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 重合開始剤として光学活性な置換ビナフチルパラジウム錯体を用いることにより、らせんの巻き方向がほぼ完全に制御されたらせんポリマーを得る事に成功した。

2. 1, 2-ジイソシアノベンゼンモノマーの4, 5位に種々の置換基を導入し、得られるキノキサリンポリマーの構造および物性を検討した結果、この置換基はらせん構造には全く影響を与えずに溶解性などのポリマーの物性のみを変化させる事を明らかにした。

3. ポリマーのリビング重合成長を利用して、キノキサリンポリマーの側鎖に官能性置換基を導入した後、再び重合成長と置換基の導入を繰り返すことにより、新規ブロックポリマーの合成法を示した。

4. 側鎖にプロポキシメチル基を持つポリマーが水面上で単分子膜を形成する事、更に、その単分子膜は疎水基板上に移し取る事ができ、50層以上のLB累積膜を作る事ができる事を明らかにした。

以上、要するに本論文は安定ならせん構造を有するキノキサリンポリマーの右巻き左巻きの作り分けに成功するとともに、リビング重合成長を利用して、剛直らせん状ポリ(キノキサリン)の表面修飾法を明らかにした。また、得られたキノキサリンポリマーのLB膜形成に基づいて機能性ポリマー材料開発の端緒を開いており、学術上、実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12年2月21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。