

学位論文題名

Regio - and Stereoselective Cyclopolymerization of
1,2 : 5,6 - Dianhydrohexitol

(1,2 : 5,6-ジアンヒドロヘキシトールの位置および立体選択的環化重合)

学位論文内容の要旨

高分子化合物の合成は、より高機能な、あるいは高性能な高分子材料の開発を目指して研究が行われており、合成の基本となるのは、モノマーの分子設計と重合設計である。分子設計は機能性材料では作用機構そして、高性能材料では要求物性に基づいて行われる。重合設計は高分子の一次構造および二次構造を制御するための重合手段の開発、すなわち、重合制御法の開発である。合成高分子は、生体高分子とは異なり、分子量や立体構造に様々な意味で分布があり、求められる性能に対して、構造や物性を関連付けるのにあいまいさが生じる。従って、高分子合成の分野では高分子鎖を精密に構築する重合制御が重要な課題になっている。この重合制御では高分子鎖の立体配置を制御する立体規則性重合が多くモノマーについて確立されているが、さらに高度な立体制御を要する不斉重合は確立された方法がまだ少ない。

そこで、本論文では、これまで研究を進めてきた二官能性モノマーの環化重合法を用いて、ジアンヒドロ糖の新たな立体特異的な不斉環化重合法の確立と、それによる人工多糖の新規合成法の開発を目的として研究を行った。

本論文は7章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、まず、ジアンヒドロ糖としてD-マンニトール骨格を持つ化合物(1,2;5,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール類)のカチオン環化重合を行い、このモノマーのカチオン重合性と3,4位の置換基効果について検討した。3,4位にメチル基、エチル基、ベンチル基、デシル基を有する持つD-マンニトール誘導体の重合は環化重合機構で進行し、主に5員環(2,5-アンヒドロ-D-グルシトール)ユニットからなるポリマーが生成することを、モデル化合物との比較により明かにした。また、わずかな6員環(2,6-アンヒドロ-L-イジトール)ユニットの生成も確認した。カチオン重合法によるポリマーの分子量、収率は低く、この重合では副生物として環状二量体、三量体などの環化オリゴマーが生成がしていた。それに対して、モノマーの3,4位炭素間をイソプロピリデン基で置換したモノマーの重合では、環化率は低く、環化ユニットと非環化ユニットを含むポリマーが生成した。イソプロピリデン基は3,4位炭素間の回転を阻害し、分子内環化を困難にした。モノマーの重合性は3,4位の置換基に影響

され、エチル基>メチル基>ペンチル基 \geq デシル基の順序であった。

第3章では、D-マンニトール誘導体のカチオン環化重合における生成ポリマーの構造の乱れや収率と分子量の低さ、そしてオリゴマーの副生などの欠点を改善するため、アニオン重合について検討を行った。アニオン重合ではオリゴマーが副生せず、収率、分子量とも高くなった。また、アニオン環化重合はカチオン環化重合よりも位置および立体選択性が高く、5員環(2,5-アンヒドロ-D-グルシトール)のみからなる立体規則的ポリマーを与えた。この重合は、分子間付加反応においてモノマーのエポキシ基が β 開裂、分子内環化反応では α 開裂を規則的に繰り返して進行した。生成ポリマーは、グリコシド結合を有しない新規な多糖であり、ジアンヒドロ糖の環化重合が人工多糖の新規合成法になりうることを示した。

第4章では、ジアンヒドロ糖の環化重合における位置および立体選択性の発現に対する置換基の影響を知るために、D-マンニトール誘導体の3、4位の置換基がない化合物、(2S,5S)-1,2:5,6-ジエポキシヘキサンを合成し、カチオンおよびアニオン環化重合を行い、モノマーの重合性と生成ポリマーの構造について検討した。カチオン重合では、一部、ゲル化物が生成したが、可溶性ポリマーの構造は5員環と6員環、そして非環化ユニットからなっていた。一方、アニオン重合ではD-マンニトール誘導体の重合と同様に、5員環のみからなる立体規則的ポリマーが生成した。従って、ジアンヒドロ糖のカチオン環化重合では3、4位置換基の効果が認められるが、アニオン重合では置換基に関係なく、立体電子効果で説明される特異的重合が起きることを明かにした。

第5章では、1,2:5,6-ジアンヒドロヘキシトール類の特異な重合結果を重合機構から明確にするために、D-マンニトール誘導体のジアステレオマーであるL-イジトール誘導体(1,2:5,6-ジアンヒドロ-L-イジトール類)のカチオンおよびアニオン環化重合について検討を行った。L-イジトール誘導体のカチオンおよびアニオン重合はD-マンニトール誘導体の重合と同様にゲル化することなく進行し、カチオン重合では主に5員環からなるポリマーが、またアニオン重合では5員環のみからなるポリマーが立体特異的に生成し、D-マンニトール誘導体からのポリマーと同一構造であった。これは、D-マンニトール誘導体の重合機構に基づく予測と一致し、機構の正しさが確認された。また、D-マンニトールおよびL-イジトール誘導体の共重合の結果より、単独重合では重合の方向が逆になり、D-マンニトール誘導体からのポリマーは(1 \rightarrow 6)結合した5員環、L-イジトール誘導体からのポリマーは(6 \rightarrow 1)結合した5員環からなる構造であることを明かにした。

第6章では、 C_2 対称性を有するD-マンニトールおよびL-イジトール誘導体とは異なる、 C_1 対称性のD-グルシトール誘導体(1,2:5,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール類)について環化重合性を検討した。D-グルシトール誘導体の環化重合から生成可能な環化ユニットは、2つのエポキシ基の反応性が異なるために、D-マンニトールおよびL-イジトール誘導体よりも増加し、5から7員環の8通りがある。カチオン重合では主に5員環の2,5-アンヒドロ-D-マンニトールユニットからなるポリマーが生成した。アニオン重合では2,5-アンヒドロ-D-マンニトールと2,5-アンヒドロ-L-イジトールの2種類の5員環からなるポリマーが生成し、その生成割合は2,5-アンヒドロ-L-イジトールユニットの方が大きかった。これらの結果も重合機構から明確に説明することができた。

第7章では、以上のジアンヒドロ糖の位置および立体選択的環化重合の結果と新規多糖合成への適用についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 高 井 光 男
副 査 教 授 徳 田 昌 生
副 査 助 教 授 覚 知 豊 次 (大学院地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Regio - and Stereoselective Cyclopolymerization of 1, 2 : 5, 6 - Dianhydrohexitol

(1, 2 : 5, 6-ジアンヒドロヘキシトールの位置および立体選択的環化重合)

高分子化合物の合成は、より高機能な、あるいは高性能な高分子材料の開発を目指して研究が行われており、求められる性能に対する分子設計には高分子鎖を精密に構築する重合制御が基本になる。この重合制御に基づく高分子鎖の立体規則性重合は多くのモノマーで確立されているが、さらに高度な立体制御を要する不斉重合は確立された方法がまだ少なく、高分子合成の基礎になる重要な課題である。

本論文は、ジエポキシ化合物の環化重合を糖誘導体に適用し、ジエポキシモノマーに相当する 1,2:5,6-ジアンヒドロヘキシトールの新たな立体特異的な不斉環化重合法の確立と、それによる合成多糖の新規合成法の開発を目的として行った研究の結果をまとめたものである。その主要な成果は、次の点に要約される。

- 1) ジアンヒドロ糖としてD-マンニトールから誘導した 1,2:5,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール についてカチオン環化重合性を検討した。カチオン重合では主に 5 員環の 2,5- アンヒドロ-D-グルシトールユニットからなるポリマーが生成することをモデル化合物との比較で明らかにした。しかし、カチオン重合によるポリマーは分子量、収率が低く、その原因が副生物として環状二量体、三量体など環化オリゴマーの生成によることをオリゴマーの単離と構造解析によって解明した。
- 2) 1,2:5,6-ジアンヒドロ-D-マンニトールのアニオン重合ではオリゴマーが副生せず、ポリマーの収率、分子量ともに高く、カチオン重合の欠点が改良された。重合は位置および立体選択性が高く、ポリマー

は 5 員環のみからなる構造であり、グリコシド結合を有しない新規な多糖であった。このように、アニオン重合によるジアンヒドロ糖の環化重合が合成多糖の新規合成法になりうることを示した。

- 3) ジアンヒドロ糖の環化重合における位置および立体選択性の発現に対する 3,4-位の置換基の影響を知るため、D-マンニトール誘導体で 3,4-位に置換基のない(2S,5S)-1,2;5,6-ジエポキシヘキサンのカチオンおよびアニオン重合について検討した。カチオン重合では重合の規則性は低いが、アニオン重合では 5 員環構造のポリマーが立体選択的に生成し、置換基に関係なく立体電子効果で説明できる重合機構を提示した。
- 4) D-マンニトールのジアステレオマーである L-イジトールから誘導した 1,2:5,6-ジアンヒドロ-L-イジトールは、カチオンおよびアニオン重合とも D-マンニトール誘導体からのポリマーと同一構造のポリマーを生成した。この結果は分子間付加がエポキシ基の β -開裂による立体配置の保持、分子内環化が α -開裂による立体配置の反転を規則的に繰り返して進行する位置および立体選択的重合機構からの予測と一致し、重合機構が妥当なことを明らかにした。
- 5) C_2 対称性の D-マンニトールおよび L-イジトール誘導体とは異なり、対称性のない D-グルシトール誘導体のカチオンおよびアニオン重合について検討した。カチオン重合では主に 5 員環構造からなるポリマーが生成し、アニオン重合では D-マンニトールユニットと L-イジトールユニットの 2 種類の 5 員環からなるポリマーが得られた。この結果も提示した重合機構から説明することができた。

これを要するに、著者はジアンヒドロ糖の位置および立体選択的環化重合法を確立し、これを合成多糖の新規合成法として展開したものであり、高分子合成上有益な知見を得ており、高分子化学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。