

学位論文題名

Macromolecular Design and Synthesis of
Novel Carbohydrate Polymer via Anionic
Cyclopolymerization of 1,2:5,6-Dianhydrohexitols(1,2:5,6-ジアンヒドロヘキシトールのアニオン環化重合を用いた
新規糖鎖ポリマーの設計と合成)

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。機能性高分子の設計概念として近年注目を集めているものに、天然高分子と合成高分子の複合化が挙げられる。これまでにいくつかの研究例があるが、生成ポリマーの高度な構造制御は未だ達成されていない。人工多糖の合成法の応用はこのような複合化の分子設計に対して非常に有効であるが、研究例は少ない。

そこで、本論文では、これまで研究を進めてきたジアンヒドロ糖の環化重合法による立体規則的糖鎖ポリマーの合成法について重合過程の解析から重合の特性を明らかにし、それを基にして糖鎖ポリマーの複合化へと展開することを目的として研究を行った。

本論文は5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マンニトール、L-イジトール、およびD-グルシトール骨格を持つ化合物(1,2:5,6-ジアンヒドロ-3,4-ジ-O-メチル-D-マンニトール、L-イジトール、D-グルシトール)のアニオン開始剤を用いた単独重合およびD-マンニトールとL-イジトール誘導体のアニオン共重合を行い、重合反応性に対するモノマーの構造の影響を調べた。全てのモノマーの単独重合が低分子量化合物の副生を伴うことなく進行し、重合率は100%に達した。重合をモノマー濃度に対する1次反応としたときの総括重合速度定数はモノマーにより変わり、D-マンニトール>D-グルシトール>L-イジトール誘導体の順に大きかった。L-イジトールおよびD-グルシトール誘導体の重合においては、重合率の増加に対して生成ポリマーの重合度が頭打ちになる傾向がみられ、連鎖移動反応の併発が示唆された。同一条件の重合より得られた各ポリマーの重合度から、連鎖移動反応の起こる頻度はL-イジトール>D-グルシトール>>D-マンニトール誘導体の順であった。最も連鎖移動が起こりやすいモノマーであるL-イジトール誘導体の重合系のNMRによる直接観測の結果から、重合の活性種であるアルコ

キシアニオンによるモノマーからの水素引き抜き反応が副反応として起こっていることが明らかになった。モノマーの構造による連鎖移動の起こりやすさの違いは2分子脱離反応の機構から説明が出来た。D-グルシトール誘導体はD-マンニトールとL-イジトール誘導体の半分ずつの骨格をあわせもつ構造であり、その重合性も両者の中間であった。D-マンニトールおよびL-イジトール誘導体の共重合では、L-イジトール誘導体の方が仕込み比に対してより多く生成コポリマー中に導入された。これらの結果から、ジアンヒドロ糖のアニオン環化重合におけるモノマーの反応性はL-イジトール誘導体の方が高く、活性末端ユニットの反応性としてはD-マンニトール誘導体由来のユニットの方が高いことが明らかになった。

第3章では、D-グルシトール誘導体のアニオン環化重合より得られるポリマーの微細構造を制御する目的で、重合条件および3,4-位の置換基による生成ポリマーの構造変化について検討を行った。対称性をもたないD-グルシトール誘導体の重合においては、分子間付加反応が1,2-位のエポキシ基から起こるか、5,6-位のエポキシ基から起こるかによって構造の異なる2種類の5員環ユニット、すなわち2,5-アンヒドロ-3,4-ジ-O-メチル-D-マンニトールおよびL-イジトールユニットが生成する。このポリマー中の2つのユニットの比は重合の分子間生長過程の選択性に言い換えられる。ポリマー中のユニット組成は、重合率および重合度には依存せず、2,5-アンヒドロ-L-イジトールユニットがD-マンニトールユニットに対して24%過剰であった。重合温度によるユニット組成の変化はほとんどみられなかった。極性溶媒の使用や活性末端イオンへの配位子の添加は重合の選択性に影響を及ぼし、2,5-アンヒドロ-D-マンニトールユニットに対するL-イジトールユニットの比は0.5/0.5から0.7/0.3まで変化した。重合の選択性は3,4-位の置換基のかさ高さにも依存し、エチル基をもつモノマーより得られたポリマーはメチル基をもつポリマーより多くの2,5-アンヒドロ-L-イジトールユニットを含んでいた。分子計算を用いて決定したモノマーの安定配座から、エポキシ基の絶対配置の相違が分子全体のコンフォメーションに影響を与えることを確認し、活性種のアルコキシアニオンがエポキシ基を攻撃する際に隣接する3-および4-位の置換基による立体障害の差で選択性の発現を説明できた。

第4章では、D-マンニトール誘導体の重合における副反応の抑制によるリビング性の向上と、それを利用した糖鎖ポリマーと合成ポリマーの複合化について検討した。特に活性種に対して高い錯形成能を有する18-クラウン-6エーテルの重合系に対する添加効果の有効性と、生長ポリマーのスチレン誘導体などによる末端官能基化を経たグラフトポリマーの新規合成法を提示した。重合系への錯化剤の添加は、開始剤であるカリウム *tert*-ブトキシドの低い反応性を向上させ、開始剤効率および総括重合速度の増大をもたらした。この開始剤系を用いた重合のリビング性はモノマーの逐次添加実験によって確認された。これらの結果より、生成ポリマーの分子量の精密制御が可能となった。D-マンニトール誘導体より生成する生長ポリマーの末端官能基化は、停止剤の構造によらず定量的に進行し、停止末端に種々の重合性官能基を有するポリマー、いわゆるマクロモノマーが合成された。得られたマクロモノマーは、適当な開始剤を用いた単独重合、あるいは汎用のコモノマーとの共重合によって様々な構造のグラフトポリマーへと変換が可能であり、この方法が新規な糖鎖複合材料の簡便な合成手段であることを示した。

第5章では、以上のジアンヒドロ糖のアニオン環化重合におけるモノマーの構造と重合反応性の関係と、新規糖鎖ポリマーの合成に対する環化重合法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 山 崎 巖
副 査 助 教 授 覚 知 豊 次 (地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Macromolecular Design and Synthesis of Novel Carbohydrate Polymer via Anionic Cyclopolymerization of 1,2:5,6-Dianhydrohexitols

(1,2:5,6-ジアンヒドロヘキシトールのアニオン環化重合を用いた
新規糖鎖ポリマーの設計と合成)

機能性高分子の設計概念として注目を集めているものに、天然高分子と合成高分子の複合化が挙げられる。これまでにいくつかの研究例があるが、生成ポリマーの高度な構造制御は未だ達成されていない。

本論文は、ジアンヒドロ糖の環化重合法による立体規則的糖鎖ポリマーの合成法について重合過程の解析から重合の特性を明らかにし、それを基にして糖鎖ポリマーの複合化へと展開することを目的とし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 1,2:5,6-ジアンヒドロ-3,4-ジ-O-メチル-D-マンニトール、L-イジトール、およびD-グルシトールのアニオン重合および共重合を行い、重合反応性に対するモノマーの構造の影響を調べた。全ての重合が低分子量化合物の副生を伴うことなく進行し、重合率が 100 %に達した。重合がモノマー濃度に対して 1次反応とした総括重合速度定数は、D-マンニトール>D-グルシトール>L-イジトール誘導体の順になった。D-マンニトール誘導体の重合では、重合率に対応して重合度が増加したが、L-イジトールおよびD-グルシトール誘導体では、重合度の増加に頭打ちが見られ、連鎖移動反応の併発が示唆された。同一条件の重合による重合度から求めた連鎖移動の頻度は L-イジトール>D-グルシトール>>D-マンニトール誘導体の順であった。L-イジトール誘導体の重合系の NMR による直接観測の結果から、重合の活性種のアルコキシアニオンがモノマーから水素を引き抜く副反応の関与を確認した。また、共重合におけるモノマーの反応性はL-イジトール誘導体の方がD-マンニトール誘導体より高く、活性末端ユニットの反応性はD-マンニトール誘導体由来のユニットの方が高いことを明らかにした。

2) 対称性をもたない D-グルシトール誘導体の重合では、分子間付加反応が 1, 2-位のエポキシ基と、5, 6-位のエポキシ基の両側から起こり、2種類の5員環ユニット、すなわち 2, 5-アンヒドロ-3, 4-ジ-O-メチル-D-マンニトールおよび L-イジトールユニットが生成する。ポリマー中のユニット組成は、重合率および重合度には依存せず、L-イジトールユニットが D-マンニトールユニットに対して 24% 過剰であった。重合温度によるユニット組成の変化はみられなかった。極性溶媒や配位子の添加は重合の選択性に影響を及ぼし、D-マンニトールユニットに対する L-イジトールユニットの比は 0.5 / 0.5 から 0.7 / 0.3 まで変化した。この選択性は 3, 4-位の置換基のかさ高さにも依存し、エチル基はメチル基よりも L-イジトールユニットの形成に有利であった。分子計算を用いて決定したモノマーの安定配座から、エポキシ基の絶対配置の相違が分子全体の立体配座に影響を与えることを確認し、活性種のアルコキシアニオンがエポキシ基を攻撃する際に隣接する 3-と 4-位の置換基による立体障害の差で選択性が発現する機構を提示した。

3) D-マンニトール誘導体の重合のリビング性を向上させるため、副反応の抑制とそれを利用した糖鎖ポリマーと合成ポリマーの複合化について検討した。特に活性種に対して高い錯形成能を有する 18-クラウン-6 エーテルの重合系に対する有効な添加効果を見出し、生長ポリマーの末端官能基化を経たグラフトポリマーの新規合成法へと展開した。重合系への錯化剤の添加は、カリウム *tert*-ブトキシド開始剤の低い反応性を向上させ、開始剤効率および総括重合速度の増大をもたらした。この開始剤系を用いた重合のリビング性をモノマーの逐次添加実験によって確認し、生成ポリマーの分子量の精密制御を可能にした。D-マンニトール誘導体より生成する生長ポリマーの末端官能基化は、停止剤の構造によらず定量的に進行し、停止末端に種々の重合性官能基を有するポリマー、いわゆるマクロモノマーが合成された。得られたマクロモノマーは、単独重合、あるいは汎用のモノマーとの共重合によってグラフトポリマーへと変換が可能であり、この方法が新規な糖鎖複合材料の簡便な合成手段であることを示した。

これを要するに、著者はジアンヒドロ糖の環化重合法による立体規則的糖鎖ポリマーの合成法について重合過程の解析から重合の特性を明らかにし、それを基にして糖鎖ポリマーの複合化へと展開したものであり、高分子合成に関して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。