

平成 10 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 生物有機化学講座

氏 名 金子 芳 郎 (Yoshiro KANEKO)

論文題目 New Synthetic Approaches to Macromolecules with Specific Structures

和訳題目 形状特異性高分子の新規合成法の開拓

- **Abstract**

One of the most striking characteristics of macromolecules is which can form "space morphology" between the molecules. The space morphology of the molecules is important factor for "molecular information transfer" and "molecular recognition" in vivo such as ability of enzyme. There search field on precision architecture of higher structural ordered synthetic macromolecules with characteristic of space morphology, therefore, has been of importance aspects of both the basis and the application at the development of the scientific technology of next generation.

In the first chapter, the background of this work is described as a general introduction.

In the chapter 2, a new polymerization manner termed as "vines-twining polymerization" for production of polymer-polymer inclusion complex is described. The polymerization was achieved by an enzymatic polymerization of α -D-glucose 1-phosphate monomer with potato phosphorylase in the presence of polyTHF, giving rise to amylose-polyTHF inclusion complex. The structure of the product was determined by X-ray powder diffraction and ^1H NMR measurements. The X-ray powder diffraction scan of the product showed two strong diffraction maxima at $2\theta = 12.4$ and 19.8 degrees. The X-ray pattern of the product was similar to that of the inclusion complexes of amylose with low molecular weight compounds as shown in the previous studies. The ^1H NMR spectrum of the product showed the structure composed of amylose and polyTHF. The methylene peak of polyTHF was broadened and shifted toward upfield (δ 1.48) compared to that of the original polyTHF (δ 1.50). This is because that each methylene group of polyTHF is basically under nonmoving conditions and interacts with the protons inside the cavity of amylose. These analytical results supported the inclusion complex structure of the product.

The chapter 3 describes a new method for synthesis of hyperbranched polymer. Hyperbranched polymer was produced via triphenylphosphine initiated

polymerization of the acrylate monomer containing two hydroxy groups. The reaction resulting in the polymer is based on a Michael-type addition followed by a proton-transfer process. The molecular weights evaluated by VPO measurements were ranging between 1170–2700. The results of the methanolysis experiments of the polymers were used to determine the degrees of branching, that ranged between 0.45 and 0.60. In this polymerization, the hydroxy groups of monomer and of the polymer are latent propagating species, which are converted into the corresponding anions, which are the actual propagating species active during the proton-transfer reaction. The proton-transfer occur frequently during this polymerization in order to afford the formation of hyperbranched polymers. The final chapter involves general conclusion.

(和訳)

小分子にはない高分子化合物の特徴の一つに「空間形態」がある。酵素をはじめとする生体内の情報伝達や分子認識の多くはナノメートルスケールの精度の上に成り立っており、それぞれのナノモチーフがどのような空間形態を有するかが重要な意味を持っている。このような理由から、これまでの高分子化合物の一次構造の制御に加えて、空間形態に特色を有するナノメートルスケールの高分子の高次構造の制御は、次世代の科学技術の発展において、基礎と応用の両面から極めて重要になっている。

高次構造をもつ形状特異性高分子は、重要な機能や応用が期待される一方、その新規な合成法の開拓がこの分野の発展のために非常に重要になってくるとされる。このような研究背景より本研究では、重合反応を利用した形状特異性高分子の新規合成法の開拓を目的に検討を行った。

本論文は以下の4章で構成されている。

第一章: 緒言

研究の概念、及び研究背景を記した。

第二章: 高分子-高分子包接錯体の新規合成法: つる巻き重合

らせん構造を有し様々な有機分子を包接する高分子のホスト分子として知られているアミロースと高分子のゲスト分子が包接した例は知られていない。そこで本研究では、アミロースと高分子ゲストの包接錯体を合成するため、ゲスト分子であるポリテトラヒドロフラン存在下、グルコース 1-リン酸モノマーのホスホリラーゼ酵素触媒重合によるアミロース合成を行った。生成物の XRD および NMR 測定より、アミロース-ポリテトラヒドロフラン(高分子-高分子)包接錯体を得られたことがわかった。これはポリテトラヒドロフランに巻き付きながらアミロース合成のための重合が進行したからだと思われる。さらに、様々なポリエーテルやポリエステルをゲスト分子に用いても本重合が進行し、アミロース-高分子包接錯体を得られた。本重合は、つるが巻き付くように成長していくと予想されることから「つる巻き重合」と名付けた。

第三章:水素移動重合によるハイパーブランチポリマー合成

ハイパーブランチポリマーの合成法としては、 AB_x 型モノマーの重縮合・重付加や開始剤能をあわせ持つモノマーの重合が知られている。本研究では、ヒドロキシ基を二つもつアクリル酸エステルの重合を検討した。その結果、水素移動重合によりハイパーブランチポリマーが得られることを見いだした。重合はトリフェニルホスフィンを開始剤に用い、加熱することにより行った。生成ポリマーを単離し NMR スペクトルにより構造を解析したところ、ポリエステル-エーテル構造であった。すなわち重合はマイケル付加とそれに続く水素移動を繰り返して進行したと思われる。分岐度を求めるためにこの生成ポリマーを CH_3ONa/CH_3OH 溶液中で反応させ、分岐、直鎖、末端ユニットをそれぞれ対応するメチルエステルに変換した。これらのモル比を 1H NMR の積分比から求め、これより分岐度を算出したところ、いずれの条件で得られたポリマーも分岐度は約 0.5 であった。本重合ではモノマーおよびポリマーのヒドロキシ基が潜在的成長種であり、水素移動によってアニオンが生成し、それが真の成長種となって重合が進行する。すなわち水素移動が頻繁に起こり、いずれのヒドロキシ基からも成長が可能であることから、分岐状ポリマーが得られたと推定される。

第四章:結言

本論文の総括を記した。