

## 論文内容の要旨

博士論文題目： Precise Synthesis of Carbohydrate Polymers by Transition Metal Catalyzed Living Ring-Opening Metathesis Polymerization (遷移金属錯体触媒を用いるリビング開環メタセシス重合による糖鎖置換ポリマーの精密合成)

氏名： 宮本 義孝

(論文内容の要旨)

【背景】糖鎖は細胞膜上での物質認識や情報伝達に重要な役割を担っており、糖の密度や空間配置が適当であれば、多点認識により特定のたんぱく質との特異的かつ強い相互作用が発現する。しかし、糖鎖の集積化手法、糖鎖ポリマーの分子量・組成を制御する合成手法は極めて限られており、有用な手法の開発が期待されている。

【目的】特に環状オレフィンの開環メタセシス重合 (ROMP) で合成した糖鎖ポリマーで高い糖鎖認識機能が発現することから、遷移金属錯体触媒を用いる糖鎖置換ノルボルネンの ROMP によるポリマーの精密合成新手法の開拓・確立を目的とした。

【結果】汎用性の高いホスフィン配位ルテニウム-カルベン錯体触媒を用いる、水酸基を保護した糖鎖置換モノマーの重合は、定量的な開始剤効率でリビング挙動を示し、モノマーと開始剤とのモル比に相当する数平均分子量のポリマーを与えた。また、先のモノマーが消費した後に別のモノマーを重合系内に添加することで、狭い分子量分布、かつモル比に対応した数平均分子量の各種ブロック共重合体を合成できた。また、ヘテロカルベン配位子を有するルテニウム-カルベン錯体触媒を用いる重合で、オレフィンとの高い反応性により、従来手法では不可能な高分子量ポリマーの合成が達成でき、その分子量制御手法も確立できた。

各種モリブデンやルテニウム錯体触媒による糖鎖置換ノルボルネンの重合における成長速度がモノマー濃度の一次に比例することを明らかにし、モノマー消費速度への錯体触媒 (中心金属・配位子) や溶媒の効果を検討した。ルテニウム錯体触媒による重合における速度定数は、使用する溶媒の極性の効果が顕著に現れ、使用する配位子の電子効果も顕著に反映した。以上の事実より、成長速度への錯体触媒 (中心金属や配位子) や溶媒効果に関する基礎的な知見を確立した。

【結論】汎用性の高いルテニウム錯体触媒を用いる ROMP において、分子量・組成制御を可能とする精密合成手法を確立した。また、反応速度解析より、重合時の成長速度への溶媒効果や錯体触媒の中心金属・配位子に関する基礎的な知見を確立した。

(論文審査結果の要旨)

糖鎖は細胞膜上での物質認識や情報伝達に重要な役割を担っており、糖の密度や空間配置が適当であれば、多点認識により特定のたんぱく質との特異的かつ強い相互作用が発現する。しかし、糖鎖の集積化手法、糖鎖ポリマーの分子量・組成を制御する合成手法は極めて限られている。本論文は、特に環状オレフィンの開環メタセシス重合 (ROMP) で合成した糖鎖ポリマーで高い糖鎖認識機能が発現することから、繊維金属触媒による糖鎖置換ノルボルネンの ROMP によるポリマーの精密合成新手法を開拓・確立することを目的とし、以下に示す結果を得た。

1. 汎用性の高いホスフィン配位 Ru 錯体触媒 **B**[RuCl<sub>2</sub>(CHPh)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cy=cyclohexyl] を用いても、糖鎖置換モノマーの水酸基を保護すれば、重合は定量的な開始剤効率でリビング挙動を示すことを明らかにし、モノマーと開始剤とのモル比に相当する数平均分子量のポリマーを合成できる新手法を確立した。また、先のモノマーが消費した後別モノマーを重合系内に添加することで、狭い分子量分布で、モル比に対応した数平均分子量の各種ブロック共重合体が合成可能となった。

2. ヘテロカルベン配位子を有する Ru 錯体触媒 **C** を用いる (水酸基を保護した) 糖鎖置換ノルボルネンの重合により、従来手法では不可能な高分子量ポリマーの合成が達成できた。また、この合成法における分子量制御手法を確立した。

3. 各種 Mo や Ru カルベン錯体触媒による糖鎖置換ノルボルネンの重合における成長速度がモノマー濃度の一次に比例することを明らかにし、モノマー消費速度への錯体触媒 (中心金属・配位子) や溶媒の効果を検討した。Ru 錯体触媒による重合における速度定数は、使用する溶媒の極性の効果が顕著に現れ、使用する配位子の電子効果も顕著に反映することを明らかにした。以上の事実より、成長速度への錯体触媒 (中心金属や配位子) や溶媒効果に関する基礎的な知見を確立した。

以上、本論文では、汎用性の高い Ru 錯体触媒 **B** を用いても糖鎖高分子の緻密な構造制御が可能で、かつ錯体触媒 **C** の高い反応性を利用すれば (従来手法で合成困難な) 高分子量ポリマーの精密合成も達成できることを明らかにしている。本手法は目的とする糖鎖高分子を精密合成するために有用で、得られたポリマーは糖鎖の緻密な集積化による高い機能発現や従来にはない新しい機能の付与が大いに期待される。また、オレフィンメタセシス反応は高分子合成や有機合成化学の分野で有用な手法として近年広く用いられているが、同条件下で錯体触媒の性能を具体的に比較した例はほとんど無い。従って、本論文を通じて、糖鎖ポリマーの合成のみならず有用化合物を精密合成するための重要かつ有用な基礎的知見を提供できる。よって、審査委員一同は本論文が博士 (工学) の学位論文として価値を有するものと評価し、合格と認めた。