

学位論文内容の要旨

本提出論文は無水糖類の開環重合について検討した。木タール中に高濃度に 1,6-無水グルコースが含まれることを見出し、抽出後メチル化してメチル化 1,6-無水グルコースを合成した。ルイス酸の BF_3OEt_2 触媒でカチオン開環重合させたところ超高分子の立体規則性ポリマーを与えることが分かり、開環重合性を詳細に調べた結果、成長末端の寿命が長く、リビング的な重合挙動を示すことを見出し、高分子量のポリマーを与えることが分かった。熱的にも安定であり、バイオベースポリマーとして有用であると考えた。無水糖類の開環重合法は立体規則性多糖類を合成するための優れた方法である。1961年にロシアのゴルサックが初めて発表し、1966年にアメリカのシャーンが立体規則性多糖の合成に成功した。一方で、木炭製造などでは、木タールが約 30%副生し廃棄物として地域環境悪化の一因になっている。当研究室では、農林資源の有効活用、地球環境保全、ゼロエミッション要素技術開発などの目的で木タールの炭素繊維化、導電性炭素材料の開発などの研究も行なっている。本論文では合成に手間がかかる 1,6-無水グルコースを木タールから容易に抽出して資源の高度有効活用をはかったことと、メチル化モノマーの特異な開環重合性を初めて明らかにした。

次にオリゴ糖鎖分枝を持つ多糖類を合成する目的で、これまでに開環重合の報告がない新規無水リボ糖を 1,5-無水リボースと二糖類のラクトースから合成し、開環重合性について調べた。開環重合性の高い無水リボースを選び、 BF_3OEt_2 触媒でカチオン開環重合させたところ 1,5- α 構造を持つラクトース分枝を持つ立体規則性多糖類を合成することができた。天然多糖類は複雑な分枝、分岐構造を持つので天然多糖の構造と生理活性との関係を調べることは難しい。本論文により分枝構造を持つ構造明確な立体規則性多糖類を合成することが出来たので、種々の長さを持つオリゴ糖鎖分枝立体規則性多糖類の合成が可能となり、その抗ウイルス作用などの生理活性を調べることで構造と生理活性との関係を明らかにする研究へと発展可能である。

さらにアルキル鎖を導入した新規無水マンノースモノマーの開環重合性も検討した。このようなアルキル鎖を持つモノマーも開環重合可能であることを明らかにした。アルキル鎖導入の目的は、得られる立体規則性多糖類を硫酸化すると、硫酸化糖鎖の硫酸基の(-)電荷とウイルス表面の表皮タンパク質の(+)電荷との静電的相互作用の後、疎水性アルキル鎖がウイルス表面を疎水的環境にすることで感染力を弱めようとする目的である。

以上、無水糖モノマーの特異な開環重合性を見出し、また新規モノマーの開環重合性を検討し新しい立体規則性多糖類が得られたことを明らかにした。

論文審査結果の要旨

本研究は無水糖類の開環重合について検討した。出発原料である無水糖モノマーはふつうセルロースなどを真空熱分解して得るが、本研究では炭焼きの副生成物である木タールから効率よく抽出する方法を開発した。さらに、その1,6-無水グルコースの水酸基をメチル化したモノマーLGTMEの開環重合性を調べ、メチル基の電子供与性が重合機構に大きく影響し高分子量のポリマーを与えることを解明した点は大きく評価できる。

また、無水糖類の開環重合法は単糖類モノマーを重合させて立体規則性多糖類を得る優れた方法であるが、無水二糖類の重合は発表されているものの無水三糖類のモノマーについては報告がない。そこで、本研究では、開環重合性の高いリボースを主鎖に、二糖類のラクトースを側鎖に持つ新しい無水三糖類を合成し、開環重合によりオリゴ糖鎖を側鎖に持つ立体規則性多糖類の合成に初めて成功した。天然多糖類は抗腫瘍性、抗ウイルス性、抗凝血作用などの生理活性があることが知られているが、構造が複雑なため構造と生理活性との関係を調べることは難しい。本研究では複雑な分枝構造を持つ天然多糖類の構造と生理活性との関係や合成した立体規則性多糖類そのものの構造と生理活性との関係を解明する研究へと発展できる基礎が築かれた。

以上、本研究は無水糖モノマーの重合機構について考察し、新規無水三糖モノマーの開環重合によるオリゴ糖鎖を持つ新しい立体規則性多糖類が得られることを明らかにし多糖類の構造と生理活性との関係を解明するための有力な手段になると考えられる。よって、申請者は、北見工業大学博士（工学）の学位を授与される資格があると審査委員会は認めた。