

# 論文内容要旨 (和文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学講座

学生番号 02522206

氏名 永井篤志



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

論文題目 Synthesis and Properties of Novel Optically Active Polymers Based on Amino Acids

(アミノ酸類を基盤とした光学活性ポリマーの合成と特性)

アミノ酸は生命体を支えるタンパク質の構成成分で、生命体にとって必須の分子であり、近年の化学合成や発酵法の目覚ましい進歩により高純度のものが安価に入手できるようになった。その結果として、アミノ酸やオリゴペプチドは現在、薬品、食物や有機合成のキラル源として幅広く利用されている。さらに、アミノ酸を基盤としたポリマーもまた、生体適合性材料としてだけでなく機能材料として有用であると期待されている。そこで、本論文ではアミノ酸を基盤とした新規光学活性ポリマーの合成とその特性について述べている。

第一章では、天然に存在する物質やアミノ酸を基盤としたポリマーの歴史とこれまで報告についてまとめた。

第二章では、アミノ酸と隣接トリカルボニル化合物を利用した反応と重合について述べた。

- ・ 第一節では、チロシン誘導体の合成と隣接トリカルボニル化合物による自己重付加反応について述べ、1 万以上の数平均分子量をもち、完全な頭尾構造を有する光学活性なポリウレタンの合成が可能であることを明らかとした。
- ・ 第二節では、アミノ酸類と隣接トリカルボニル化合物によるアミノ酸無水物 NCA の合成と直接重縮合について述べた。一般的に、NCA はホスゲンから合成され、その際塩酸ガスの放出が起こる。これによって、高純度の NCA の合成は非常に困難であり、また酸などに敏感な置換基をもつ NCA の合成も難しい。そこで、本節では、隣接トリカルボニル化合物を用いることにより、高純度の NCA の合成が可能であることを明らかとした。さらに、条件を選択することでアミノ酸の直接重縮合による高分子量のポリアミノ酸の合成も成し遂げている。
- ・ 第三節ではチロシン誘導体と隣接トリカルボニル化合物の反応によるイソシアナート基と水酸基を有する化合物の合成について述べた。この化合物は、高収率で得ることができ、さらにアミンの反応により、水酸基の保護を必要とせず定量的に非対称性ウレアが合成可能であることが見出されている。

第三章では、セリンより誘導した光学活性環状チオウレタンのカチオン開環重合について述べた。

- ・ 第一節では、セリンより誘導した光学活性環状チオウレタンのリビングカチオン開環重合について述べた。光学活性環状チオウレタンのアミノ酸である L-セリンから合成法と、そのカチオン開環重合が穏和な条件下でリビング的に進行することを明らかとした。
- ・ 第二節では、第一節で述べた安定な成長カチオン種に着目した水に安定な開始剤の設計と、この開始剤を用いたカチオン開環重合が、空気や水存在下でもリビング的に進行することを明らかとし

た。

- ・ 第三節では、スチリル基を導入した開始剤を用いた環状チオウレタンのリビングカチオン開環重合によるマクロモノマーの合成と、そのラジカル重合によるグラフト共重合体の合成について述べた。重合のリビング性に基づいて、得られたマクロモノマーは分子量や分子量分布の制御が可能であった。このマクロモノマーのラジカル重合は溶媒等の条件を適切に選択することで進行し、グラフトポリマーの合成が可能であることを明らかにした。
- ・ 第四節では、光学活性環状チオウレタンのリビングカチオン開環重合によって得られるキラルなポリチオウレタンの高次構造について述べた。主鎖のチオウレタン構造の水素結合が高次構造を形成する要因となっていることが示された。
- ・ 第五節では、環状チオウレタンの N 位に置換基を導入したモノマーの合成と、それらのカチオン開環重合挙動について述べた。すべてのモノマーの重合において分子量と分子量分布の制御が可能であること見い出されている。得られたポリチオウレタンと第四節の水素結合から成るポリチオウレタンの高次構造は、ほとんど逆の構造を有するものと示唆される。
- ・ 第六節では、N 位にベンゾイル基を導入した環状チオウレタンと無置換の環状チオウレタンのカチオン開環共重合について述べた。得られた共重合体は、組成傾斜共重合体であることが見い出された。また、得られたブロック共重合体の光学特性について評価した結果、ブロック共重合体のベンゾイル基をもつポリチオウレタンに挟まれた部分の光学活性の反転が観察されることを示した。

第四章では、 $\alpha$ -ピネンから合成したビスアクリルアミド基を有するモノマーのラジカル重合について述べた。その RAFT 環化重合は選択的に進行し、キラルな大環状構造を有するポリアクリルアミドの合成が可能であることを述べた。

第五章では、本論文の研究を総括し、これらの研究のさらなる展望について記載した。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

# 論文内容要旨 (英文)

平成 14 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学講座

学生番号 02522206

氏 名 永井篤志



論文題目 Synthesis and Properties of Novel Optically Active Polymers Based on Amino Acids

Amino acids are components of peptides, the indispensable compounds for the life process. Amino acids and some oligopeptides are now widely used for drugs, foods, and chiral sources in organic synthesis. Amino acid-based polymers are also expected not only as biocompatible materials but also as sources of chemically functional materials. This thesis deals with synthesis and properties of novel optically active polymers based on  $\alpha$  amino acids.

Chapter 1 describes the history and previous works on naturally occurring and synthetic amino acid-based polymers.

Chapter 2 describes the polymerization and reaction of amino acids with di-*tert*-butyltricarboxylate (DBTC). In Section 1, synthesis and self-polyaddition of the optically active L- and D-tyrosine-based monomers bearing both isocyanate and hydroxyl groups are described. In Section 2, a facile synthesis of  $\alpha$ -amino acid-*N*-carboxyanhydrides (NCAs) and direct polymerization of amino acid with DBTC are described. In Section 3, a facile method for synthesis and isolation of chiral isocyanato-phenols, obtained from the reaction of L-tyrosine and L-DOPA derivatives with DBTC is described.

Chapter 3 describes the cationic ring-opening polymerization of optically active cyclic thiourethanes derived from serines. In Section 1 and 2, the controlled cationic ring-opening polymerization of a cyclic thiourethane ( $S_L$ ) derived from L-serine and the living cationic polymerization of  $S_L$  using a novel water-stable initiator under air are described. In Section 3, Synthesis and radical polymerization of macromonomers prepared by living cationic ring-opening polymerization of  $S_L$  with a novel initiator carrying styryl group are described. In Section 4 and 5, the cationic ring-opening polymerization of optically active *N*-substituted cyclic thiourethanes and investigation on high-order structures of the obtained polymers are described. In Section 6, chiroptical inversion induced by sandwiching units in chiral polythiourethane is described.

Chapter 4 describes selective cyclopolymerization of bisacrylamide derived from  $\alpha$ -pinene through larger chiral ring formation.

Chapter 5 summarizes the works presented in this thesis and describes the future scopes related to the works in this thesis.


(12pt シングルスペース 300 語程度)


# 学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨


平成 17 年 2 月 17 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 袁 祥 田 

副査 長井 暎 利 

副査 大場 好 弘 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

## 記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻

氏 名 永井 篤志

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Synthesis and Properties of Novel Optically Active Polymers Based on Amino Acids

(アミノ酸類を基盤とした光学活性ポリマーの合成と特性)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17 年 2 月 5 日

場 所 工学部 2 号館 301 号室

4. 審査年月日

論文審査 平成 17 年 2 月 1 日 ~ 平成 2 月 15 日

最終試験 平成 17 年 2 月 7 日 ~ 平成 2 月 16 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

## 別紙

専攻名	物質生産工学	氏名	永井 篤志
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は『アミノ酸類を基盤とした光学活性ポリマーの合成と特性』と題し、5章構成で記述されていた。</p> <p>第1章では、タンパク質の成分であるアミノ酸の説明や現在の応用について述べ、またアミノ酸を基盤とした高分子を天然に存在するものと化学合成により合成されたものの2つの立場から議論し、本研究の背景との関連づけを詳細に記載した。</p> <p>第2章では、アミノ酸とその誘導体との隣接トリカルボニル化合物を利用した反応と重合について、3節構成で記載していた。第1節では、チロシン誘導体の合成と隣接トリカルボニル化合物による自己重付加反応について述べ、1万以上の数平均分子量をもち、完全な頭尾構造を有する光学活性なポリウレタンの合成が可能であることを明らかとした。第2節では、アミノ酸類と隣接トリカルボニル化合物の合成と直接重縮合について述べた。一般的に、NCAはホスゲンから合成され、その際塩酸ガスの放出が起こる。これによって、高純度のNCAの合成は非常に困難であり、また酸などに敏感な置換基をもつNCAの合成も難しい。そこで、本節では、隣接トリカルボニル化合物を用いることにより、高純度のNCAの合成が可能であることを明らかとした。さらに、条件を選択することでアミノ酸の直接重縮合によっての高分子量のポリアミノ酸の合成を見出した。第3節では、チロシン誘導体と隣接トリカルボニル化合物の反応によるイソシアナート基と水酸基を有する化合物の合成について記述していた。この化合物は、高収率で得ることができ、さらにアミンとの反応により、水酸基の保護を必要とせずに定量的に非対称性ウレアが合成可能であることが見出した。</p> <p>第3章では、セリンより誘導した光学活性環状チオウレタンのカチオン開環重合について述べた。第1節では、セリンより誘導した光学活性環状チオウレタンのリビングカチオン開環重合について述べた。光学活性環状チオウレタンのアミノ酸であるL-セリンから合成法と、そのカチオン開環重合が穏和な条件下でリビング的に進行することを明らかとした。第2節では、第1節で述べた安定な成長カチオン種に着目した水に安定な開始剤の設計と、この開始剤を用いたカチオン開環重合が、空気や水存在下でもリビング的に進行することを明らかとした。第3節では、スチリル基を導入した開始剤を用いた環状チオウレタンのリビングカチオン開環重合によるマクロモノマーの合成と、そのラジカル重合によるグラフト共重合体の合成について述べた。重合のリビング性に基づいて、得られたマクロモノマーは分子量や分子量分布の制御が可能であった。このマクロモノマーのラジカル重合は溶媒等の条件を適切に選択することで進行し、グラフトポリマーの合成が可能であることを明らかにした。第4節では、光学活性環状チオウレタンのリビングカチオン開環重合によって得られるキラルなポリチオウレタンの高次構造について述べた。主鎖のチオウレタン構造の水素結合が高次構造を形成する要因となっていることが明らかにした。第5節では、環状チオウレタンのN位に置換基を導入したモノマーの合成と、それらのカチオン開環重合挙動について述べた。すべてのモノマーの重合において分子量と分子量分布の制御が可能であることを見出した。得られたポリチオウレタンと第4節の水素結合から成るポリチオウレタンの高次構造は、ほとんど逆の構造を有するものと示唆される。第6節では、N位にベンゾイル基を導入した環状チオウレタンと無置換の環状チオウレタンのカチオン開環共重合について述べた。得られた共重合体は、組成傾斜共重合体であることが見出された。また、得られたブロック共重合体の光学特性について評価した結果、ブロック共重合体のベンゾイル基をもつポリチオウレタンに挟まれた部分の光学活性の反転が観察されることを示した。第4章では、<math>\alpha</math>-ピネンから合成したビスアクリルアミド基を有するモノマーのラジカル重合について述べた。そのRAFT環化重合は選択的に進行し、キラルな大環状構造を有するポリアクリルアミドの合成が可能であることを述べた。第5章では、本論文の研究を総括し、これらの研究のさらなる展望について記載した。以上、本論文内容の投稿論文は、6報が公表され、1報は印刷待ちであり、3報は現在投稿中である。よって合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、平成17年2月5日に口頭(60分)質疑応答(30分)で行われた。内容は、学位論文に沿ったものであった。まずアミノ酸の説明と現在の応用から始まり、各章をわかり易く丁寧に説明し、すばらしい成果であることが再確認できた。また本発表は、非常に興味深いものであり、6つの質問が審査員や他の教授から受けたが、その質問に素早く正確に返答した。</p> <p>以上、最終試験を行った結果、博士号を授与すべき研究として合格と判定した。</p>			