



Doctoral Thesis

Preparation and characterization of novel synthetic glycopolymers

Author(s):

Yuan, Jialong

Publication Date:

2008

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005687512> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 17779

Preparation and Characterization of Novel Synthetic Glycopolymers

A dissertation submitted to the

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

JIALONG YUAN

M.Sc., Nankai University

Born 11.11.1977

Citizen of P.R.China

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Dieter. Schlüter, examiner

Dr. Holger Frauenrath, co-examiner

Prof. Ulrich W. Suter, co-examiner

Prof. Walter R. Caseri, co-examiner

2008

Abstract

This thesis reports the successful synthesis of a series of vinyl glycosides as a novel type of glycosylated monomers and their polymerization. The vinyl glycosides were conveniently prepared by the Tebbe olefination of formyl glycosides. The method of preparation was compatible with the presence of a variety of functional groups. Remarkably, the anomeric formate group was chemoselectively converted into the corresponding olefin in the presence of other ester functions, such as acetate and benzoate protecting groups. With the perspective to use the vinyl glycosides as monomers for the preparation of glycosylated poly(vinyl alcohol) derivatives with controlled tacticity, their scope as chiral auxiliaries for a stereodifferentiation in addition reactions to the olefin function was investigated by using the [2+2] cycloaddition to dichloroketene as a model reaction, and the diastereoselectivity was found to be excellent in one case.

Poly(vinyl glycoside)s were successfully prepared by free radical polymerization of vinyl mannosides in bulk and in solution using AIBN as the initiator. An investigation of the kinetics of the free radical polymerization revealed that the activation energy of the propagation reaction was much higher than for other vinyl monomers and that the reaction showed the characteristics of a “dead-end” polymerization.

In order to investigate the microstructure of the polymers in detail, ^{13}C -labeled vinyl glycosides were prepared and polymerized. The obtained polymers were then carefully characterized by ^{13}C as well as HMQC NMR spectroscopy. Additionally, a series of model compounds were prepared in order to help in the assignment of polymer tacticity, as well as defect and end group structures. Thus, the microstructure of the polymers was proved to be, most likely, predominantly syndiotactic.

The unprotected vinyl glycosides were also successfully synthesized and polymerized, and the copolymerization of vinyl glycosides with electron-poor maleic anhydride was successfully accomplished via free radical polymerization.

In a related project, glycosylated glycidol was conveniently synthesized and polymerized to yield a potentially biocompatible glycosylated poly(glycidol). The conditions for the anionic ring opening polymerization (AROP) of the glycidol derivatives were investigated and optimized by polymerizing two model compounds. Furthermore, cyclopenten-4-yl glycoside and diallyl glycoside were successfully prepared. The polymerizations of the two compounds

via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization, respectively, were investigated. Finally, glycosylated oligoynes were prepared, crystallized, and investigated with respect to their topochemical polymerizability.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthesen einer Reihe neuer Vinylglycoside sowie ihre Polymerisation beschrieben. Die Vinylglycoside konnten durch Tebbe-Olefinierung von Formylglycosiden hergestellt werden. Diese Darstellungsmethode erwies sich als tolerant gegenüber funktionellen Gruppen. Bemerkenswerterweise konnte die anomere Formiatgruppe chemoselektiv in Gegenwart anderer Ester-Gruppen wie Acetat- oder Benzoatschutzgruppen in das entsprechende Olefin umgewandelt werden. Im Hinblick auf die Herstellung glycosylierter Poly(vinylalkohol)derivate mit kontrollierter Taktizität wurde die Anwendung der Vinylglycoside als chirale Auxiliare für eine stereoselektive Additionsreaktion an die Olefinfunktion erprobt. Zu diesem Zweck wurde die [2+2] Cycloaddition an Dichlorketen als Modellreaktion untersucht, welche in einem Fall mit ausgezeichneter Diastereoselektivität verlief.

Poly(vinylglycoside) wurden erfolgreich durch freie radikalische Polymerisation von Vinylmannosiden mit dem Initiator AIBN sowohl in Substanz als auch in Lösung hergestellt. Eine Untersuchung der Kinetik der freien radikalischen Polymerisation offenbarte, dass die Aktivierungsenergie der Propagationsreaktion erheblich höher war als für typische Vinylmonomere. Zudem zeigte die Reaktion charakteristische Züge einer „Dead End“-Polymerisation.

Um die Mikrostruktur der Polymere im Detail zu untersuchen, wurden ^{13}C -markierte Vinylglycoside hergestellt und polymerisiert. Die so erhaltenen Polymere wurden sorgfältig mit ^{13}C und HMQC NMR Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurde eine Reihe von Modellverbindungen hergestellt, um eine Zuordnung der Taktizität zu erleichtern sowie die Identifizierung von Defektstrukturen und Endgruppen zu ermöglichen. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die Mikrostruktur der Polymere höchstwahrscheinlich vorwiegend syndiotaktisch war.

Die ungeschützten Vinylglycoside wurden ebenfalls erfolgreich synthetisiert und polymerisiert. Auch die freie radikalische Copolymerisation von Vinylglycosiden mit Maleinsäureanhydrid als einem elektronenarmen Olefin wurde erfolgreich bewerkstelligt.

In einem verwandten Projekt wurde ein potentiell biokompatibles glycosyliertes Poly(glycidol) hergestellt. Die Bedingungen für eine anionische Ringöffnungspolymerisation

(AROP) der einfach herzustellenden Glycidolderivate wurden an der Polymerisation von zwei Modellverbindungen untersucht und optimiert.

Außerdem wurden Cyclopenten-4-ylglycosid sowie Diallylglycosid hergestellt. Die Polymerisationen der beiden Verbindungen mittels Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) bzw. acyclischer Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) wurden untersucht. Schließlich wurden glycosylierte Oligoine synthetisiert, kristallisiert und hinsichtlich ihrer topochemischen Polymerisierbarkeit untersucht.