

γ-シクロデキストリンとポリエチレングリコールからなる包接錯体を利用した環状高分子合成

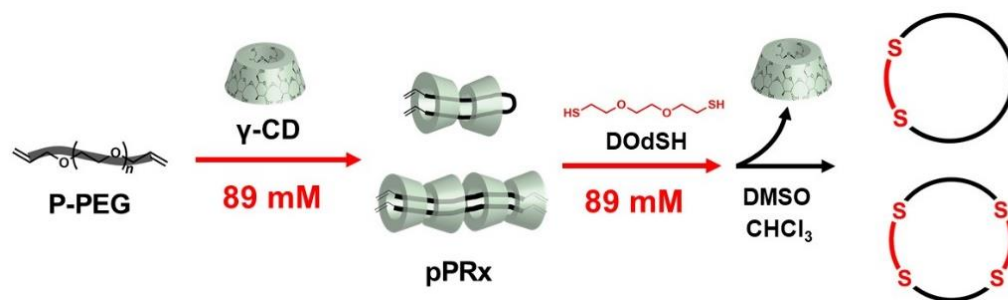
(阪大院理¹・阪大産研²) ○辻 佳弘¹・小林 裕一郎¹・原田 明²・山口 浩靖¹
 Synthesis of cyclic polymers using inclusion complexes of γ-cyclodextrin with poly(ethylene glycol) (¹*Graduate School of Science, Osaka University*, ²*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*,) ○Yoshihiro Tsuji,¹ Yuichiro Kobayashi,¹ Akira Harada,² Hiroyasu Yamaguchi¹

We developed a new method for synthesizing cyclic polymers at high-concentrations using a *pseudo*-polyrotaxane (pPRx). After obtaining pPRx of linear polymers and γ-cyclodextrins, cyclic molecules were prepared by thiol-ene reaction. The cyclic structure of products obtained was confirmed by ¹H NMR, ESI-MS and DSC measurements. We succeeded in obtaining a cyclic polymer in a higher concentration range (more than 10 times higher) compared to the concentration suitable for conventional cyclic polymer synthesis.

Keywords : Cyclic polymer, Cyclodextrin, Pseudo-polyrotaxane, Poly(ethylene glycol), Inclusion complex

環状ポリマーは他の形状のポリマーとは異なる機能・特性を発現する。環状ポリマーを合成するには、線状ポリマーの両末端を連結して環状にする Ring-closing 法がある。しかし、この手法では、線状ポリマーの分子間反応を抑制するために低濃度で合成する必要があり大量合成が困難であった。本研究では、環状ホストである γ-シクロデキストリン(γ-CD)が、線状ポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)を二本貫通した擬ポリロタキサン(pPRx)を形成することを利用し¹⁾、pPRx の PEG の両末端を連結し、環状ポリマーを合成する手法を開発した(Scheme 1)。

PEG ($M_n = 400$)の両末端をプロペニル基で修飾した P-PEG を γ-CD 飽和溶液中で混合し、pPRx を得た。ここに 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol (DdSH)を添加し、チオール-エネ反応によって末端を連結した。反応後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、¹H NMR 測定、ESI-MS 測定、DSC 測定により生成物が環状構造であることがわかった。本手法は、過去に報告されている Ring-closing 法と比較して 10 倍以上の高濃度で環状ポリマーを合成可能であった。当日は線状ポリマーの分子量や、末端連結方法による影響について議論していく予定である。



Scheme 1. Synthesis of cyclic polymers using a *pseudo*-polyrotaxane prepared by mixing P-PEG and γ-CD

1) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature*.**1994**, 370, 126.