

Title	スリッピング-末端拡大法によるルーズフィットポリロ タキサンの合成
Author(s)	若井, 亮太郎
Citation	
Issue Date	2010-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/8973
Rights	
Description	Supervisor: 由井 伸彦, マテリアルサイエンス研究科 , 修士

スリッピング-末端拡大法によるルーズフィットポリロタキサン合成

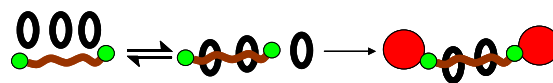
若井 亮太郎(由井研究室)

【緒言】シクロデキストリン(CD)を環状成分とするポリロタキサンの多くは、その内部空孔を満たす適切な大きさの線状分子と混合することにより予め包接錯体（擬ポリロタキサン）を固体として得た後、線状分子の両末端に嵩高い置換基を連結することで合成されてきた（末端封止法）。一方で、線状分子の両末端に予め嵩高い置換基を連結し、後から環状分子を貫通させるスリッピング法もまたロタキサンを得る代表的な方法の一つである。これらの特徴を融合すると、ポリロタキサンの構成成分として多様な組合せからなる環状分子と線状分子を選択することが可能になると考えられる（スキーム 1、スリッピング-末端拡大法）。例えば、 β -CD とポリエチレングリコール(PEG)のようにサイズのミスマッチの組み合わせからなるポリロタキサンを得ようとする場合、特に有効となるであろう。本発表では、 β -CD と PEG からなるルーズフィットポリロタキサンの合成を通して、スリッピング-末端拡大法の有効性を提示する。線状分子として両末端に 2,4-位修飾ベンゾイル基を連結した PEG 誘導体 **1** を用い、環状分子として広い温度範囲で高い水溶性を有するモノアミノパーメチル化 β -CD **2** を用いた。末端拡大反応には、アルキン-アジド間の 1,3-双極子付加環化反応を用いた。

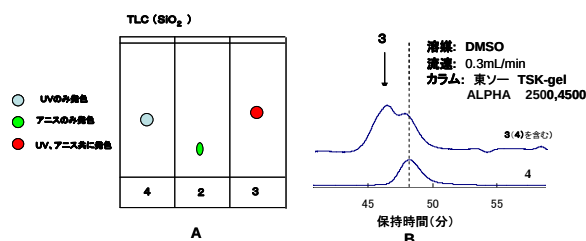
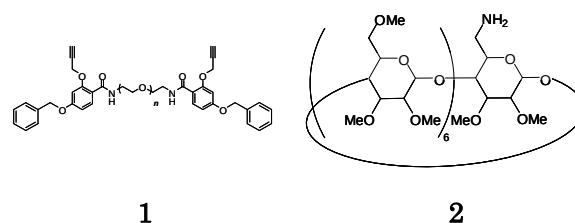
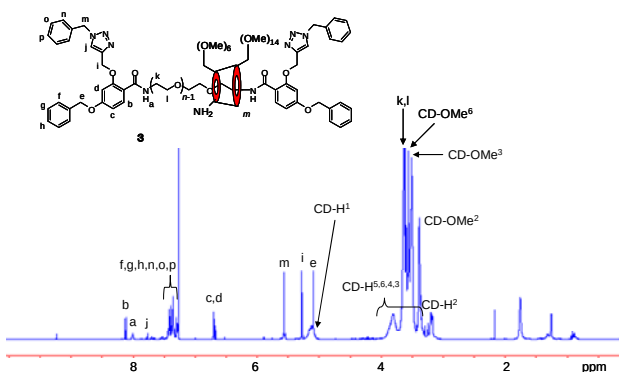
【実験】**1** と **2** を水中で混合して 60 °C で 2 週間攪拌した後、この水溶液中で Cu(I) を触媒としてベンジルアジドとの 1,3-双極子付加環化反応を行った（60 °C、24 時間）。反応後、抽出・TLC 分取・透析により精製後、GPC と ^1H NMR によりポリロタキサン **3** の生成を確認した。

【結果】抽出後の混合物をシリカゲル TLC により精製し、**3** を **1** とベンジルアジドとの付加反応生成物 **4** との混合物として得た（MeOH/CH₂Cl₂ = 1/9、R_f = 0.46、図 1A）。さらに DMSO 中での透析（MWCO 2000）により、目的とした **3** を単離生成中である。この混合物の GPC（図 1B）は、遊離の **2** が完全に除去され生成した **3** が **4** より高分子量であることを示している。また、混合物の ^1H NMR スペクトルは **2** と **4** の重ね合わせとして得られ、**3** の生成を支持している（図 2）。

【Keywords】スリッピング-末端拡大法、ルーズフィットポリロタキサン、 β -CD、PEG



スキーム 1. スリッピング-末端拡大法

図 1.A) **4**, **2**, **3** の TLC (SiO₂)、B) **3** (**4** を含む) と **4** の GPC チャート図 2. **3** (**4** を含む)の重クロロホルム中における ^1H NMR スペクトル