

分子内環化反応を駆動力とした環状高分子のみからなる架橋高分子の戦略的合成

(千葉大院工¹・千葉大院工²) ○榎 愛花¹・坂上智哉²・筒場 豊和²・谷口 竜王²・青木 大輔²

Strategic Synthesis of Cyclic-polymer-based Networks via Intramolecular Cyclization (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Aika Maki,¹ Tomoya Sakagami², Toyokazu Tsutsuba,² Tatsuo Taniguchi,² Daisuke Aoki²

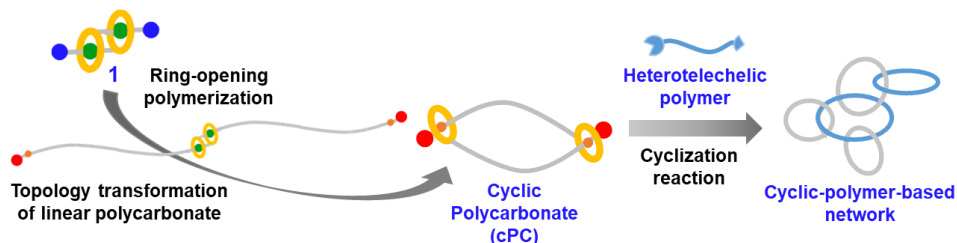
Cross-linked polymers composed solely of cyclic polymers are expected to exhibit network homogenization due to their unique topology without terminal groups, potentially demonstrating stress relaxation behavior and elastic/hysteresis properties not observed in conventional cross-linked polymers. However, the development of synthetic methods that achieve both efficient polymer cyclization and the formation of cross-linked structures for the precise construction of such networks remains challenging.^{1,2)}

In this study, we investigated a strategic synthetic approach for cross-linked polymers composed solely of cyclic polymers by combining the efficient cyclic polymer synthesis by topology transformation of rotaxane-linked polymers,³⁾ and subsequent intramolecular cyclization reactions of heterotelechelic polymers.

Keywords : *Cyclic polymers, Cross-linked polymers, Polycarbonate, Rotaxane, Ring-opening polymerization*

環状高分子のみからなる架橋高分子は、末端を持たない特有のトポロジーにより、架橋構造の均質化が期待され、従来の架橋高分子にはない応力緩和挙動や弾性・ヒステリシス特性を示す可能性がある。しかしながら、このようなネットワークを精密に構築するための、高分子の合成法の開発は、依然として挑戦的な課題である^{1,2)}。

本研究では、環状高分子のみからなる架橋高分子の戦略的合成法を開発すべく、環状高分子中でのテレケリックポリマーの分子内環化反応について検討した。具体的には、[c2]デイズチェーン二量体開始剤 (**1**) からの開環重合と嵩高い置換基による末端封鎖、続く超分子的相互作用の変換を駆動力とした線状-環状トポロジー変換³⁾により環状脂肪族ポリカーボネート (**cPC**) を合成した。次に、**cPC** 中で、アルキン、アジドをそれぞれ末端に有するヘテロテレケリックポリマーを分子内環化反応させることで、**cPC** を縫い合わせ、得られるポリマーを解析した。



1) M. Ebe, A. Soga, K. Fujiwara, B.J. Ree, H. Marubayashi, K. Hagita, A. Imasaki, M. Baba, T. Yamamoto, K. Tajima, T. Deguchi, H. Jinnai, T. Isono, T. Satoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202304493. 2) Y. Ohya, R. Dohi, F. Seko, Y. Nakazawa, K. Mizuguchi, K. Shinzaki, T. Yasui, H. Ogawa, S. Kato, Y. Yoshizaki, N. Murase, A. Kuzuya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202317045. 3) D. Aoki, G. Aibara, S. Uchida, T. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6791.