

# 開環メタセシス重合法による高分子バイオマテリアルの精密合成

小林慎吾<sup>1,2</sup>, 片岡 真依子<sup>2</sup>, 大澤 康平<sup>2</sup>, 福田 考作<sup>2</sup>, 戸来 奎介<sup>2</sup>, 田中 賢<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>九大先導研, <sup>2</sup>山形大院理工

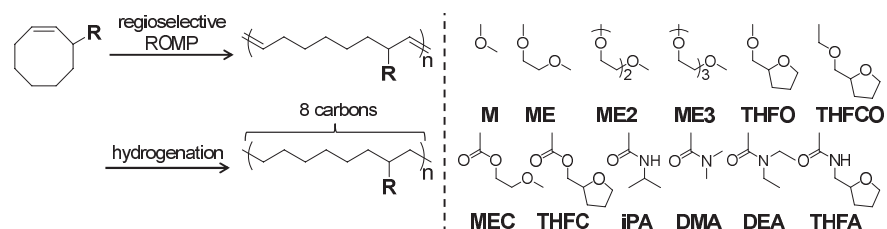
血液接触型医療用デバイスには、血液成分と接触する環境下において凝固系、補体系などの活性化を抑制し、生体防御機構を回避することが可能な性質（血液適合性）が要求される。我々はこれまで、優れた血液適合性を発現するポリ（2-メトキシエチルアクリレート）（PMEA）の化学構造に着目し、高分子の化学構造とその水和構造、および発現する血液適合性の相関性について研究を行ってきた。その結果、高分子の化学構造を精密に制御することにより、「中間水」と呼ばれる水和構造の発現を制御でき、中間水量の増加に伴って血液適合性が向上することを見出している[1]。

そこで本研究では、バイオマテリアルの機能をさらに緻密に制御することを志向し、種々の官能基が一定の間隔で導入された等間隔分岐高分子の精密

合成を試みた。具体的には、アリル位に置換基を導入した *cis*-シクロアルケン類の **regio** 選択的な開環メタセシス重合法[2]を用い、側鎖間隔の制御された一次構造の明確な新規高分子の合成を試みた（Figure 1）。また、得られた高分子が発現する中間水量の変化と、血液適合性との相関性について解析し、バイオマテリアルへの応用検討を行った。

[1] Tanaka, M. et al., *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, **2010**, *21*, 1849-1863.

[2] Kobayashi, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 5794-5797.



**Figure 1.** Synthetic pathway to functionalized polymers having precisely placed side-chain branches through regioselective ROMP.



九州大学  
KYUSHU UNIVERSITY

# 開環メタセシス重合法による 高分子バイオマテリアルの精密合成

小林 慎吾, 田中 賢

九州大学 先導物質化学研究所 ソフトマテリアル学際化学分野

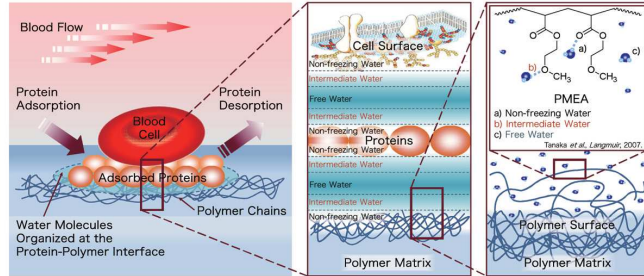
Tel & Fax: 092-802-6238, E-mail: shingo\_kobayashi@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp



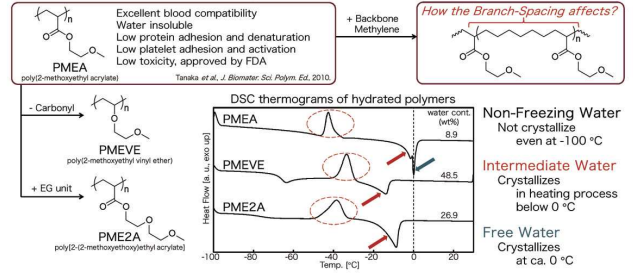
九州大学  
先導物質化学研究所

## Introduction

### Water Structure at Bio-interface

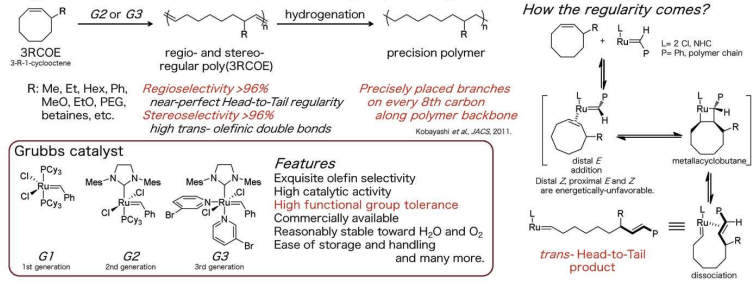


### Can We Control the Hydration Water Structure?



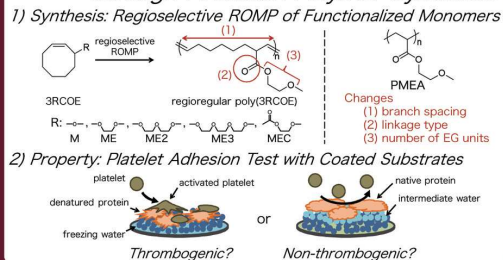
## Regioselective ROMP

### Regio- and Stereo-selective Ring-opening Metathesis Polymerization



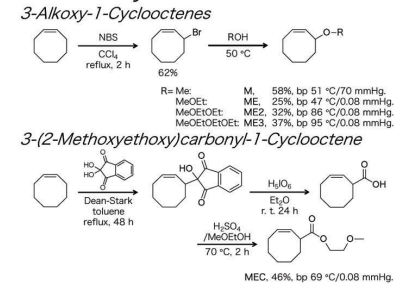
## Objective

### Control on Blood Compatibility of Polymers through Precision Polymer Synthesis



## Results and Discussion

### Monomer Syntheses

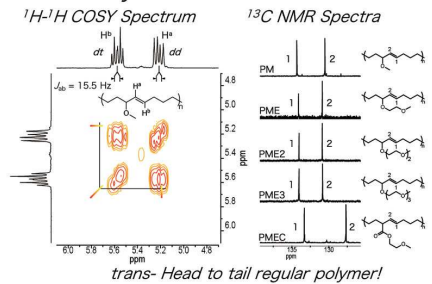


### Polymerization Results<sup>a</sup>

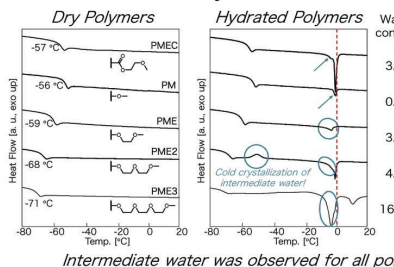
Monomer	conv. <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> <sup>c</sup> (kg mol <sup>-1</sup> ) calcd. obsd. <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	HT <sup>d</sup> (%)
M	94	28 42	1.6	93
ME	94	37 37	1.3	95
ME2	78	54 43	2.7	98
ME3	68	46 39	2.4	97
MEC	56	24 25	1.6	96

<sup>a</sup>M/G2=2500, M/CTA=200, CTA=ci8-4-octene. <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR. <sup>c</sup>Determined by SEC with THF at 40 °C using PS standards.

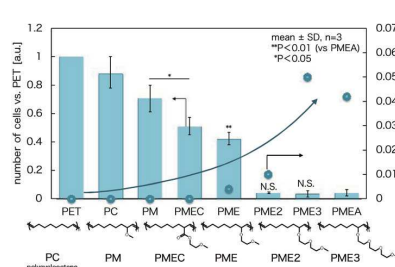
### NMR Analysis



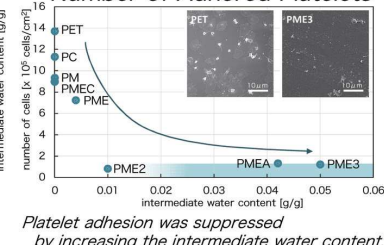
### DSC Profiles of Polymers



### Platelet Adhesion Test

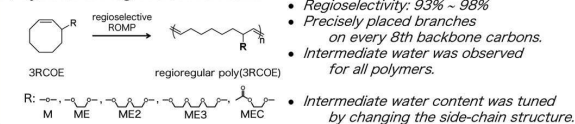


### Intermediate Water Content vs. Number of Adhered Platelets



## Conclusion

### 1) Synthesis: Regioselective ROMP



### 2) Property: Blood compatibility

