

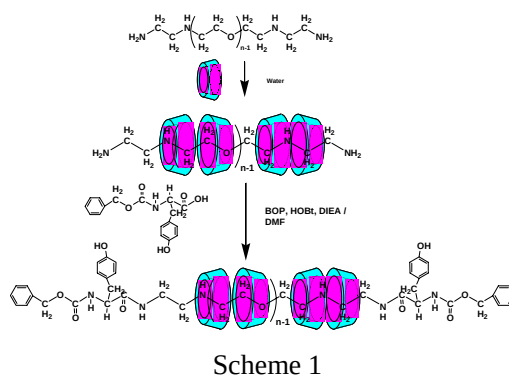
|                     |                                                                                 |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Title</b>        | ポリロタキサン中のシクロデキストリン貫通数制御に関する研究                                                   |
| <b>Author(s)</b>    | 百木, 勉                                                                           |
| <b>Citation</b>     |                                                                                 |
| <b>Issue Date</b>   | 2005-03                                                                         |
| <b>Type</b>         | Thesis or Dissertation                                                          |
| <b>Text version</b> | none                                                                            |
| <b>URL</b>          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/3174">http://hdl.handle.net/10119/3174</a> |
| <b>Rights</b>       |                                                                                 |
| <b>Description</b>  | Supervisor:由井 伸彦, 材料科学研究科, 修士                                                   |

# ポリロタキサン中のシクロデキストリン貫通数制御に関する研究

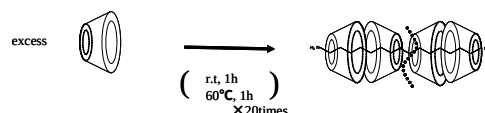
百木 勉(由井研究室)

**序論** 近年、ポリロタキサンの機械的結合に着目した材料設計によって分子スイッチなどの新しい動的機能が見出されている。<sup>1)</sup> 多数の $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)空洞部を貫通したポリエチレングリコール(PEG)鎖両末端に嵩高い分子を導入したポリロタキサン (PRx)を合成し、リガンド導入によってリガンド結合タンパク質との相互作用が飛躍的に増強することを見出した。このタンパク質認識の増強には、 $\alpha$ -CD貫通数と関連したリガンド結合 $\alpha$ -CD分子の高い運動性が寄与していることを明らかにした。<sup>2)</sup> しかし、 $\alpha$ -CD貫通数を制御する方法が確立されていないため、最適な分子設計にまでは至っていない。そこで本研究では、 $\alpha$ -CD貫通数を任意に制御する合成法の確立を目的とした。

**実験** 合成：既報<sup>2)</sup> に従い、ポリロタキサンの合成を行った(Scheme 1)。このとき、擬ポリロタキサン調製を室温と 60℃の2つの条件にて昇温と降温を繰り返した(Scheme 2)。軸分子としてはPEG(Mw:20000)を利用した。解析：<sup>1</sup>H-NMRによる構造決定、ならびに貫通率の導出を行った。



Scheme 1



Scheme 2

**結果・考察** 擬ポリロタキサンとポリロタキサンの合成結果を Table 1 に示す。擬ポリロタキサンの見かけの貫通数を変えてポリロタキサン合成を行ったところ、ポリ

ロタキサンの貫通率が 44%から 13%と大きく変化した。この結果から、 $\alpha$ -CD と PEG との包接をあらかじめ制御すれば、キャップ反応時に $\alpha$ -CDがPEG鎖から脱離する影響も少なく、貫通数が制御できることが明らかになった。一方、擬ポリロタキサン貫通数を一定にしてキャップ反応時の温度や擬ポリロタキサン濃度を変化させてみたが、そのような貫通数制御は困難であった。以上から、 $\alpha$ -CD 貫通数の制御には擬ポリロタキサン調製における仕込み量及び、温度制御による結晶化物回収が主要因であることが明らかとなった。

**Table.1** Preparation of Polypseudorotaxane and Polyrotaxane

| run No. | PEG( $\mu$ mol) | Polypseudorotaxne         |                     | Polyrotaxne <sup>b)</sup>                  |
|---------|-----------------|---------------------------|---------------------|--------------------------------------------|
|         |                 | $\alpha$ -CD threading(%) |                     | $\alpha$ -CD<br>threading(%) <sup>c)</sup> |
|         |                 | Stoichiometric            | found <sup>a)</sup> |                                            |
| 1       | 15.6            | 83                        | 75                  | 44                                         |
| 2       | 19.5            | 67                        | 62                  | 38                                         |
| 3       | 26.0            | 50                        | 52                  | 34                                         |
| 4       | 130.0           | 10                        | 8.7                 | 13                                         |

a)calculated from final yield

b)Z-Ltyr(20eq), BOP(24eq), HOBT(24eq), DIEA(24eq), DMF(pPRx×10ml), Temp(50°C), reaction time(48h), PEG(Mw20000)

c)calculated from <sup>1</sup>H-MNR spectra

## Reference

- 1) T.Ooya, M.Eguchi, N.Yui, *J. Am. Chem. Soc.* ; **2003**;125;13016-13017
- 2) T.Ooya, H.Utstunomiya, M. Eguchi, N. Yui, *Bioconjugate Chem.* **2005**; 16, 62-69

〔Keywords〕 擬ポリロタキサン、ポリロタキサン、貫通数、濃度、温度