



Title	DIRECTIONAL CONTROL OF THREADING AND TRANSLATION OF CYCLODEXTRINS ONTO ROTAXANES
Author(s)	押切, 友也
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48764">https://hdl.handle.net/11094/48764</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	おし 押し きり 切 とも 友 や 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 7 7 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	DIRECTIONAL CONTROL OF THREADING AND TRANSLATION OF CYCLODEXTRINS ONTO ROTAXANES (ロタキサン上でのシクロデキストリンの包接、並進方向制御)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 田 明 (副査) 教 授 佐 藤 尚 弘 教 授 奥 山 健 二

### 論 文 内 容 の 要 旨

生体内に於いて、分子モーターは筋肉の収縮をはじめとして ATP 合成、DNA 二重螺旋の開閉など、様々な働きをしていると考えられている。特に筋肉の収縮に関しては、アクチン分子で構成された非対称な二重螺旋フィラメントの上をミオシンの分子モーターがブラウン運動を利用して一方向に移動しているために起こると考えられている。また、代表的なタンパク質による分子モーターである ATP 合成酵素は回転ユニットを一方向に回転させる。このように、分子の移動方向を規制することにより生体は様々な機能を発現させることに成功しており、これらの生体分子モーターは化学エネルギーから力学エネルギーへの極めて高い効率での変換を達成している。

人類が自然と共生した持続可能な社会の実現の為には、人工系でのこのように運動方向の制御された系を構築し、生体系のシステムを化学の観点から解明することがきわめて重要であると考えられ、また生体分子モーター様の挙動を人工系で構築することにより既存の系とは異なる高効率のエネルギー変換を目的として研究を行った。また、その達成には環状分子と軸分子が非共有結合によって連結されたロタキサン状化合物を生体系モデルとしたアプローチ方法を用いた。

私は、ロタキサンの環状分子として有機環状ホスト分子として代表的なシクロデキストリン (CD) を選択した。CD はその空洞サイズに適合する分子を、水溶液中、疎水性相互作用等により空洞内に取り込み包接錯体を形成する。また、その空孔サイズの狭い側に 1 級水酸基を、広い側に 2 級水酸基を有した非対称な構造をしており、運動方向の制御が容易になると考えられた。

第 2 章では、軸分子 **2b** に対して  $\alpha$ -CD が特定の向きで包接した構造のロタキサンを選択的に得ることに成功した。包接構造は種々の NMR 測定法によって詳細に帰属され、CD の包接方向は 2-メチルピリジニウム基により速度論的制御されていることが分かった。また、2-メチルピリジニウム基による CD の包接方向の制御は軸分子が高分子であっても適用され、ポリマー上に CD が head-to-tail 型で整

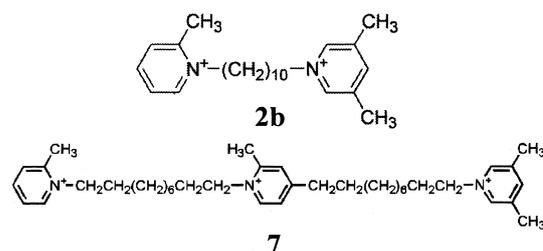


Figure 1. Structures of axle molecules.

列した形の新規なポリロタキサン合成に成功した。

第5章では2-メチルピリジニウム基を軸分子の中央に導入し（軸分子7）、ロタキサン中でのCDの並進運動の制御について検討した。ロタキサン中の並進挙動は種々のNMR測定法によって詳細に検討された。その結果、はじめCDはその2級水酸基側から入り口側のステーション部位を速やかに包接し、その後2-メチルピリジンリンカーを通過し徐々にストッパー側のステーション部位を包接した。さらに、2級水酸基側から包接したCDのステーション間の移動速度は進行速度の方が戻る速度よりも速く、ストッパー側のステーション部位により安定に存在することが分かった。これらの結果は別個に求めた熱力学的安定性から予測される結果とは異なるものであり、2-メチルピリジニウム基がCDの一方方向性輸送に寄与していると考えられる。

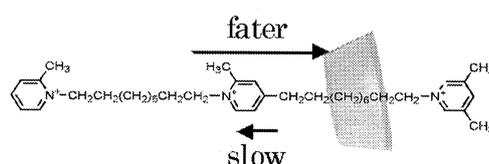


Figure 2. Results of kinetic analysis of complex formation between 7 and  $\alpha$ -CD.

### 論文審査の結果の要旨

生体内において、分子モーターは筋肉の収縮をはじめとしてDNA二重螺旋の開閉など、様々な働きをしていると考えられている。特に筋肉の収縮に関しては、非対称な二重螺旋フィラメントの上を分子モーターがブラウン運動を利用して一方方向に移動しているために起こると考えられている。このように、分子の移動方向を規制することにより生体は様々な機能を発現させることに成功しており、これらの生体分子モーターは化学エネルギーから力学エネルギーへの極めて高い効率での変換を達成している。

本論文では、人工系でのこのように運動方向の制御された系を構築し、生体系のシステムを化学の観点から解明することはきわめて重要であると考え、また生体分子モーター様の挙動を人工系で構築することにより既存の系とは異なる高効率のエネルギー変換を目的として研究が遂行された。

また、その達成には環状分子と軸分子が非共有結合によって連結された化合物が用いられている。申請者は、環状分子として有機環状ホスト分子として代表的なシクロデキストリンを選択した。シクロデキストリンは円錐台形型の非対称な形をしており、その内部にゲスト化合物を取り込むことのできる空洞を有する化合物である。申請者はシクロデキストリンがゲスト分子を取り込む際その向きが速度の差によって決定されることを発見し、また外部刺激を加えることなく一次元方向に長いゲスト分子中をシクロデキストリンが一方方向に輸送される系の構築に成功した。特にシクロデキストリンの一方方向輸送に関しては過去に提案された機構では説明できず、分子の輸送に関する新たな機構を提案している。

分子の運動方向の制御は生体分子の運動メカニズム解明に繋がると共に、既存の人工機関に替わる新たなエネルギー変換システムの構築への足がかりとしてきわめて重要であると考えられる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。