

報道機関 各位

熊本大学

シクロデキストリンから成る分子ネックレス 「ポリカテナン」を簡便な方法で合成

(ポイント)

- 複数のビーズ状分子「シクロデキストリン」の穴にひも状高分子を通し、両末端を接合した分子ネックレス「ポリカテナン」を簡便に合成することに成功した。
- 本ポリカテナン中のシクロデキストリン数は世界最大級である。
- 本ポリカテナンは還元環境を感知して分解し、シクロデキストリンを放出する。

(概要説明)

熊本大学大学院先導機構の東 大志准教授らのグループは、ネックレス状の分子構造を有する「ポリカテナン」の簡便な合成に成功しました。

東准教授らは、複数のビーズ状分子 (シクロデキストリン) の穴にひも状高分子を通し、その両末端をジスルフィド結合にて接合させ、ポリカテナンを調製しました。特筆すべきことに、本ポリカテナン中に含まれるシクロデキストリン分子数は世界最多でした。また、還元環境にさらされた際には、ひも状分子が切断され、シクロデキストリンがばらけるように設計しました。今後、本ポリカテナンの分子マシン、工業用素材および生体素材としての応用が期待されます。

本研究成果は、Nature グループのオープンアクセス誌「**Communications Chemistry**」において、英国時間の令和元年 7 月 3 日に公開されました。

(説明)

2016 年のノーベル化学賞は、ロタキサンおよびカテナンと呼ばれる超分子の高効率な合成に成功した、James Fraser Stoddart 博士や Jean-Pierre Sauvage 博士が受賞されました。ロタキサンとは、ビーズ状の分子の穴にひも状の分子を貫通させ、ビーズ状分子が抜け出せなくなるように両端を嵩高い分子で蓋をした化合物です (図 1a)。また、カテナンとは、ひも状分子の両端を接合することにより、蓋を用いずにビーズ状分子を閉じ込めたものをいいます (図 1b)。ビーズ状分子が複数のものをそれぞれ「ポリロタキサン」(図 1c) および「ポリカテナン」(図 1d) といい、両者はそのユニークな構造から「分子ネックレス」と呼ばれています。分子ネックレスは分子同士が化学結合することなく繋がっており、ビーズ状分子がひも状分子上を移動することでユニークな特性が生まれます。ビーズ状分子には、複数のグルコース分子が連

なる環状オリゴ糖であるシクロデキストリン (図 2) が汎用され、大阪大学の原田 明教授のグループは世界に先駆けてシクロデキストリンを用いたポリロタキサンの合成に成功しました。さらに、東京大学の伊藤耕三教授のグループは、ポリロタキサンを用いた革新的素材「スライドリングマテリアル」を開発され、世界中で注目されています。しかし、シクロデキストリンを用いたポリカテナンの報告例はほとんどありません。

東准教授らは、シクロデキストリンを用いたポリカテナンを簡便に合成することができれば、新たな素材を開発する際の基盤分子になると考えました。初めに、比較的細いひも状分子 (ポリエチレングリコール) と小さな穴を有するビーズ状分子 (α -シクロデキストリン) を用いてポリカテナンの合成を試みましたが、失敗に終わりました。この理由として、ビーズ状分子がひも状分子の末端付近にまで存在し、ひも状分子の両末端を接合することが困難であったと考えました (図 3a)。そこで、ひも状分子に“細い部分—太い部分—細い部分”から成るポリエチレングリコール—ポリプロピレングリコール—ポリエチレングリコール共重合体を、またビーズ状分子に、より大きな穴を有する β -シクロデキストリンを用いて、再度ポリカテナンの合成を試みました。 β -シクロデキストリンは、 α -シクロデキストリンよりもビーズの穴が大きいため、ひも状分子の太い部分 (ポリプロピレングリコール部) とよくフィットします。したがって、ビーズ状分子にひも状分子を貫通させても、両サイドの細い部分 (ポリエチレングリコール部) にはビーズ状分子が存在せず、柔軟性が増し、ひも状分子の両末端を接合しやすくなると考えました (図 3b)。期待通り、上記の方法でポリカテナンを合成することに成功しました。特筆すべきことに、本ポリカテナンは、混合や洗浄といった簡単な操作で調製でき、原料も入手が容易なものばかりです。また、本ポリカテナンには、ビーズ数が 10 個程度のものから最大で 100 個程度のものまで含まれており、世界最大級のビーズ数を有します。加えて、本ポリカテナンは還元剤で簡単に切断されるジスルフィド結合を介して接合されているため、還元環境下にさらされると接合部が分解し、ネックレス構造がバラバラになる結果、ビーズ状分子を放出します (図 4)。

今後、ポリロタキサンとポリカテナンの性質の違いを明らかにし、ポリカテナンの独自性を追究する必要がありますが、ポリカテナンはポリロタキサンに比べ、短いステップで簡便に、しかも“蓋”を用いることなく合成可能です。分子が刺激に応じてメカニカルな動作をする分子マシンや、工業用素材あるいは生体素材として有効利用可能であることが期待されます。

(論文情報)

論文名 : One-pot Synthesis of Cyclodextrin-based Radial Poly[n]catenanes

著者 : Taishi Higashi, Kentaro Morita, Xia Song, Jingling Zhu, Atsushi Tamura, Nobuhiko Yui, Keiichi Motoyama, Hidetoshi Arima, Jun Li

掲載誌 : Communications Chemistry

doi : 10.1038/s42004-019-0180-x

URL : <https://www.nature.com/articles/s42004-019-0180-x>

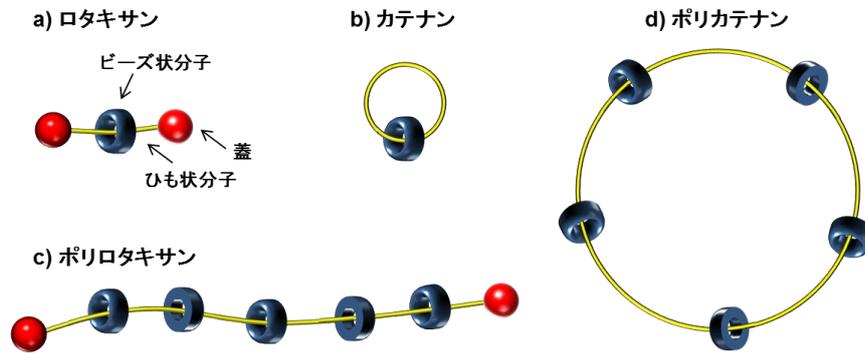


図 1. ロタキサン、カテナン、ポリロタキサンおよびポリカテナンの模式図

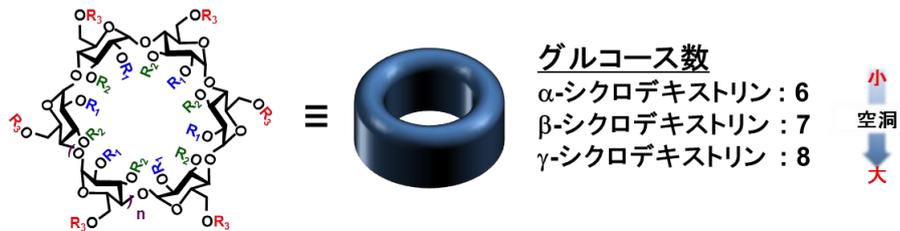


図 2. シクロデキストリンの構造と模式図

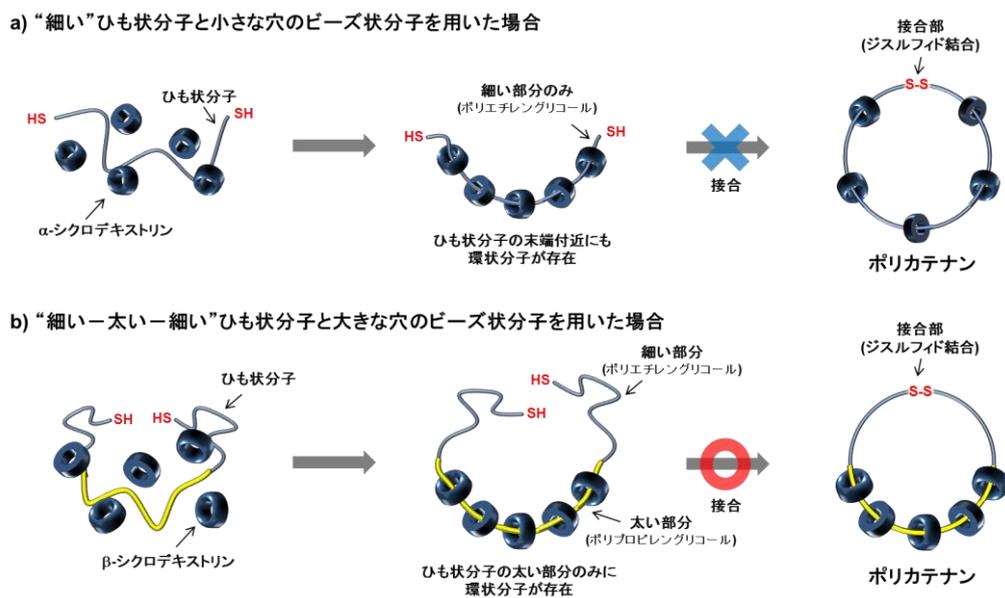


図 3. ポリカテナンの合成方法

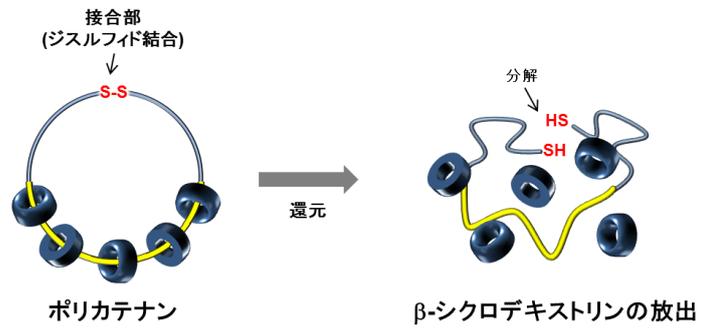


図 4. 還元環境におけるポリカテナンの分解

【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先導機構

担当：准教授 東 大志

電話：096-371-4168

e-mail：higashit@kumamoto-u.ac.jp