

超分子科学研究室

教授： 原田 明

助教： 山口浩靖、高島義徳

URL: <http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/index.html>

E-メール: harada@chem.sci.osaka-u.ac.jp

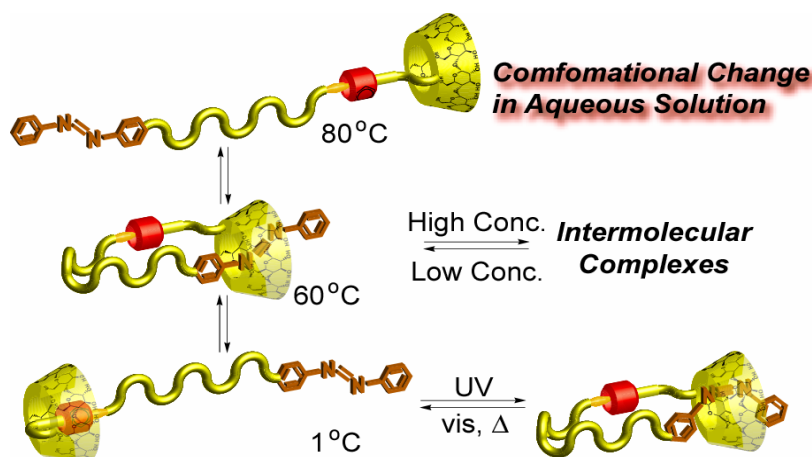
先にわれわれはシクロデキストリンがポリエチレングリコール（PEG）を取り込み、ポリロタキサンを形成することを見だし、報告した。今回、シクロデキストリンに PEG 鎖を桂皮酸誘導体を介して結合し、PEG 鎖がシクロデキストリンに取り込まれるダイナミクスを観察した。またそのポリマー末端にアゾベンゼンを有するポリマーを合成し、光を照射し、異性化をさせた場合の変化について検討した。さらに抗体を用いた不斉触媒や高感度センサーの開発を行った。

シクロデキストリン-ポリマー錯体のダイナミクス

シクロデキストリンに桂皮酸誘導体を介して PEG 鎖を結合することにより、桂皮酸部分はシクロデキストリンの環内に自己包接し、それとともに PEG 鎖も取り込まれる。この系に競争ゲストであるアダマンタン誘導体を 0.5 当量添加すると、PEG 鎖がシクロデキストリンの環を出入りする様子を NMR で観測することができた。交換速度は NMR のタイムスケールと同程度であるが、ポリマー鎖が長くなる程、交換速度は遅くなることがわかった。

シクロデキストリン-ポリマー錯体の光による制御

先に述べたシクロデキストリンの誘導体のポリマー鎖の末端にアゾベンゼン基を結合させ、その熱、及び光による影響を検討した。この分子は低温ではシクロデキストリン環に結合した桂皮酸部分がシクロデキストリンに取り込まれるが、室温付近



では主にアゾベンゼン部分が取り込まれ、さらに高温ではポリマー鎖はシクロデキストリン環から離れることがわかった。この分子に光照射すると、アゾベンゼン部分がトランス体からシス体に異性化するが、シス体の場合は桂皮酸部分より強く取り込まれ、分子内で大環状構造を形成することを見いだした。

抗体を用いた不斉触媒や高感度センサーの開発

遷移金属錯体に対するモノクローナル抗体を作製した。このモノクローナル抗体に金属錯体を取り込ませ、アミノ酸前駆体の水素付加反応を行った結果、特異的に L-アミノ酸が得られた。本抗体-金属錯体は基質選択性と立体特異性を有する優れた不斉触媒であることがわかった。またポルフィリンに対するモノクローナル抗体を利用することにより、太陽エネルギーを化学エネルギーである水素に変換するシステムを構築した。さらにトリニトロトルエン (TNT) に対して強く結合するモノクローナル抗体を用いて、TNT を極めて特異的かつ高感度で検出することに成功した。

References

- (1) An Artificial Molecular Chaperone: Poly-*pseudo*-Rotaxane with an Extensible Axle, Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, in press (2007).
- (2) External Stimulus-Responsive Supramolecular Structures Formed by a Stilbene Cyclodextrin Dimer, Kuad, P.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (42), (2007).
- (3) Face Selective [2] and [3] Rotaxanes: Kinetic Control of Threading Direction of Cyclodextrins, Oshikiri, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *Chem. Eur. J.* **13** (25), 7091-7098 (2007).
- (4) Supramolecular Polymers Formed by Bifunctional Cyclodextrin Derivatives, Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *Chem. Lett.* **36** (7), 828-829 (2007).
- (5) A Chemical-Responsive Supramolecular Hydrogel from Modified Cyclodextrins, Deng, W.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y.; Harada, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (27), 5144-5147 (2007).
- (6) Supramolecular Hemoprotein Linear Assembly by Successive Interprotein Heme-Heme Pocket Interactions, Kitagishi, H.; Oohora, K.; Yamaguchi, H.; Sato, H.; Matsuo, T.; Harada, A.; Hayashi, T., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (34), 10326-10327 (2007).
- (7) Thermal and Photochemical Switching of Conformation of Poly(ethylene glycol)-Substituted Cyclodextrin with an Azobenzene Group at the Chain End, Inoue, Y.; Kuad, P.; Okumura, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (20), 6396-6397 (2007).
- (8) Chemically-Responsive Sol-Gel Transition of Supramolecular Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) Hydrogel Made by Hybrids of SWNTs and Cyclodextrins, Ogoshi, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (16), 4878-4879 (2007).
- (9) Self-Threading and Dethreading Dynamics of Poly(ethylene glycol)-Substituted Cyclodextrins with Different Chain Lengths, Inoue, Y.; Miyauchi, M.; Nakajima, H.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *Macromolecules* **40** (9), 3256-3262 (2007).
- (10) Polymerization of Lactones Initiated by Cyclodextrins: Effects of Cyclodextrins on the Initiation and Propagation Reactions, Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *Macromolecules* **40** (9), 3154-3158 (2007).
- (11) Contraction of Supramolecular Double-Threaded Dimer Formed by α -Cyclodextrin with a Long Alkyl Chain, Tsukagoshi, S.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *Org. Lett.* **9** (6), 1053-1055 (2007).
- (12) Preparation and Properties of Rotaxanes Formed by Dimethyl- β -Cyclodextrin and Oligothiophenes with β -Cyclodextrin Stoppers, Sakamoto, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., *J. Org. Chem.* **72** (2), 459-465 (2007).