

令和4年度シクロデキストリン学会賞を受賞して

大阪大学大学院工学研究科 木田敏之

この度は名誉あるシクロデキストリン学会賞を受賞することができ大変光栄に存じます。ご選出いただきましたシクロデキストリン学会賞選考委員の先生方ならびに関係者の皆さまに心より御礼申し上げます。

筆者がシクロデキストリン (CD) を初めて用いたのは今から 25 年ほど前です。当時、*p*-ニトロフェニルグリコシドの立体選択的アルカリ加水分解反応について研究を行っており、この反応の立体選択性 (β -グリコシドに対する α -グリコシドの加水分解選択性) を制御する添加剤として CD を用いることを考えました。CD 添加により *p*-ニトロフェニル基が CD 空孔内に包接されて、グリコシド加水分解の立体選択性が何らかの影響を受けるのではないかと予想したからです。この予想が見事に的中し、*p*-ニトロフェニルマンノシドの加水分解選択性が α -CD 添加により β -マンノシド選択性から α -マンノシド選択性に逆転するという興味深い結果を得ることができました。これに味を占めて CD で他に何か新しいことはできないかと思い、CD に関する文献や教科書を色々と調べました。当時の CD 研究者の間では、CD の基礎研究テーマはやり尽くされ、新しいテーマはほとんど残っていないという考えが蔓延っており、基礎研究よりも応用研究が主流となっていました。そんな中、「CD では、空孔のまわりを修飾して部品を付けることはできるが、空孔自体は‘既製品’である」との記述のある教科書の中に見つけました。ここからヒントを得て、取り込むゲスト分子の構造に合わせて柔軟に空孔の形・大きさを変えることができる‘テーラーメイドタイプの CD’の開発にチャレンジしようと考えました。1 年以上にわたる試行錯誤の末、CD 環を構成するグルコース結合を 1 箇所だけ切断 (1 点開裂) し、その切断箇所にスペーサーを組み込んで再び環化するという方法により、用いるスペーサーにより環サイズを柔軟に制御できるテーラーメイド CD の合成に成功しました。この研究成果が評価され、平成 19 年に「シクロデキストリンの環骨格変換による新しい糖質系ホスト分子の構築と包接能に関する研究」という題目でシクロデキストリン学会奨励賞を受賞しました。

その後、CD のもう一つの弱みである「使用できる環境の限界」を突破できる CD 誘導体の開発に取り組みました。ご存知の通り、CD の包接能力は水の中や油の中のような環境下でも起こるわけではなく、包接が起こるのは主に水中に限られておりました。その一方で、低極性溶媒や油の中での包接はきわめて困難と考えられ、ほとんど実現されていませんでした。CD 空孔内が親油性であり、低極性溶媒や油の中では多量に存在する溶媒や油の分子がゲスト分子包接の強力な競合相手となり、その包接が大きく阻害されると考えられてきたからです。筆者らは、油中の有害物質を選択的に除去できる吸着剤を探索している時に、 β -CD の 6 位の水酸基をトリアルキルシリル基で化学修飾した‘6 位シリル化 β -CD’が油や有機溶媒中の芳香族化合物を効果的に包接できることを偶然発見しました。この 6

位シリル化 β -CD は、 β -CD の 2 位や 3 位の水酸基を選択的に化学修飾する時や β -CD 二量体を合成する時の合成中間体として、これまで‘脇役的に’用いられてきましたが、この CD 誘導体が、有機媒体中でゲスト分子を効果的に包接するホストとして‘主役級’の働きをすることが分かった時、とても驚くとともに CD ケミストリーの奥の深さを感じました。さらに、この 6 位シリル化 β -CD が非極性溶媒中で、キラルなナフタレン誘導体に対して 40 倍を超える非常に高いキラル識別能を示すことも分かりました。このキラル識別能は非極性溶媒中でのエナンチオ選択的反応にも応用することができました。非極性溶媒と CD という、これまでの CD ケミストリーでは意外と思われていた組み合わせがキラル分子の識別ならびにエナンチオ選択的反応に有効に機能することが明らかになりました。さらに、ここで得た知見をもとに設計した γ -CD ポリマーが、絶縁油中に混入した有害なポリ塩化ビフェニル (PCB) の選択的除去・回収に威力を発揮することも分かりました。有機溶媒や油の中で高いゲスト包接能を示す修飾 CD を開発することで、油中に混入した有害物質の除去が可能となるとともに、有機溶媒中での様々な化学反応への応用も可能となり、CD 用途の飛躍的拡大につながると期待できます。

また、筆者らは、複数の CD 分子が規則的に集合することで形成される超分子構造体についても興味をもち、CD のチャンネル型集合体から構成される、様々な超分子マイクロ構造体の創製にも取り組みました。このマイクロ構造体の形態は、CD 空孔内に包接されるゲストの種類により容易に制御でき、調製条件を変えることでマイクロキューブやマイクロロッドを作り分けることができました。また、これらが有機溶媒や油中で 3 次元的に自己集合して、CD 単体ではこれまで実現されなかったオルガノゲルを形成することも見出しました。これらの研究成果が評価され、今回、「有機媒体中でのシクロデキストリン誘導体ならびに集合体の機能に関する研究」という題目で学会賞を受賞することができました。今後も引き続き、CD 化学の発展、特に、CD の中で未だ眠っている新機能、新物性ならびに新用途の開拓に貢献したいと思っています。

末筆となりましたが、ご指導いただきました大阪大学名誉教授の池田 功先生と明石 満先生、大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻有機工業化学領域の皆様ならびに研究室のスタッフ・学生諸氏、大阪大学内外の共同研究者の皆様がこの場を借りて御礼申し上げます。