

平成 26 年度シクロデキストリン学会賞を受賞して

上智大学理工学部 早下隆士

この度は、名誉あるシクロデキストリン学会賞（第 18 回）を授与いただき、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の諸先生方に、心より御礼申し上げます。筆者は 2003 年に第 7 回のシクロデキストリン奨励賞もいただいております、そしてその後のシクロデキストリン研究の展開で、幸にも今回の学会賞受賞へと繋げることができました。この機会に、筆者とシクロデキストリン研究の出会いを振り返ってみたいと思います。

私がシクロデキストリンに関する研究に最初に関わったのは、九州大学大学院の博士後期課程の時でした。当時、等速電気泳動法という分析技術があり、これに用いる先行液電解質の中にシクロデキストリンを加えると、ベンゼン骨格を有する光学活性な 4 級アンモニウム塩の分析が可能になるという研究で、最初の論文を 1986 年に発表しています (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3459-3464 (1986))。しかし本格的にシクロデキストリンの研究に関わるようになったのは、東北大に助教授として着任した時からと言えます。当時、水中で機能するアルカリ金属イオン検出試薬の開発を進めていました。古くは、筆者の恩師である高木誠先生（九州大学名誉教授、故）が 1977 年に開発された高木試薬（クラウンエーテル型抽出比色試薬）があります。高木試薬は、アルカリ金属イオンに高い選択性で、有機溶媒に抽出して発色させることのできる世界で最初の分析試薬でした。しかしながら臨床現場などでの利用を考えたとき、水中で機能する分析試薬が強く望まれていたのも事実でした。そこで筆者も研究者として独立してから、この課題にも取り組むようになりました。最初に行ったのは、クラウンエーテル型比色試薬をミセル水溶液に溶かして、金属イオン応答を調べる研究でした (*Chem. Lett.*, **1995**, 711-712; *Chem. Lett.*, **1998**, 373-374)。しかし結局は、その原理は抽出比色法と同じものであり、完全な水中で機能させる方法はないのか模索をしていた時期でもありました。東北大での最初の研究として、山内晶世博士（当時は博士後期課程 1 年生）のテーマとして「クラウンエーテル型蛍光試薬とシクロデキストリンの複合体が示す水中での機能」に関する研究を行うことにしました。シクロデキストリンの有機物を水に溶かす機能を、ミセルの代わりに使ってみるという単純な発想でした。ところが研究を進める中で、山内博士がピレン型のクラウンエーテル型蛍光試薬と γ -シクロデキストリンの包接化合物が、水中でカリウムイオンを異常に高い選択性で蛍光検出できることを見出ししてくれました。これはシクロデキストリンの空洞内で、クラウンエーテル

型蛍光試薬がカリウムイオンと選択的な二量体を形成することによるピレンダイマー発光の応答であり、ミセル溶液中では全く観測されない現象でした。当時の分析化学会での彼女の発表では、会場でどよめきがあったことを覚えています。彼女の第一報は、アメリカ化学会誌の速報として掲載することができました (*J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2319-2320 (1999))。嬉しいことにこの研究で、東北大の優れた若手女性研究者に与えられる黒田チカ賞を、彼女が受賞することができました。その後は、認識部位をクラウンエーテル骨格からフェニルボロン酸に変えた糖認識 (*Anal. Chim. Acta*, **420**, 57-64 (2000))、ポダンド骨格に変えた鉛イオン認識 (*Chem. Commun.*, **2003**, 2160-2161) など様々な研究成果を得ることができました。これらの業績が評価され、筆者も 2003 年にシクロデキストリン奨励賞を受賞しています。その後、筆者は教授として上智大に移りましたが、シクロデキストリン複合体が示す超分子機能の魅力は計り知れず、上智大でも更に新しい機能の開拓を進めました。例えば、蛍光プローブをアゾ型のフェニルボロン酸型プローブに変換することにより得られるグルコース選択的な誘起円二色性応答機能 (*Chem. Commun.*, 1709-1710 (2009))。修飾シクロデキストリンと分子プローブの複合体を用いるグルコースの選択的認識 (*Chem. Commun.*, 4312-4314 (2006); *Anal. Sci.*, **28**, 121-126 (2012))。フェニルボロン酸型プローブを包接させたシクロデキストリンゲルを用いた新しい糖の分離材料開発 (*Chem. Lett.*, **43**(2), 228-230 (2014))。この他、クラウンエーテルやジピコリルアミン官能基を併せ持つジトピック型のアゾプローブと γ -シクロデキストリンとの分子複合体による複数のゲスト分子認識による超分子キラリティーの発現 (*Chem. Commun.*, **50**, 10059-10061 (2014); *J. Ion Exchange*, **26**(2), 15-22 (2015)) などがあります。

以上のように、筆者のシクロデキストリン研究との出会いは、まさに超分子化学の概念へと繋がるものでした。複数の分子が弱い相互作用によって結合した超分子複合体では、協同的な相互作用によって、個々の構成分子の持つ機能の和を超えた新しい機能の発現が期待できます。これまでのシクロデキストリンを用いた化学センサーが、様々な修飾シクロデキストリンとシクロデキストリンに包接される基質との相互作用を利用したものであったのに対し、筆者はシクロデキストリンの空洞を反応の起こる微小空間として捉えることで、空洞内に包接された水への溶解性の低いホスト分子のイオンや分子に対する高度な認識機能を水中で発現する新しい超分子分析試薬の概念を提案することができたと考えています。この間、東北大で出会った鈴木巖先生（現高崎健康福祉大教授）をはじめ、貴重なアドバイスをいただいた第一線のシクロデキストリン研究に携わる多くの先生方、そして一緒に研究を頑張ってくれたスタッフと学生達に、紙面をお借りして心より御礼申し上げます。