

## 令和 6 年度シクロデキストリン学会賞を受賞して

東京大学大学院総合文化研究科 寺尾 潤

この度は、名誉あるシクロデキストリン学会賞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。私が初めてシクロデキストリンと出会ったのは、大阪大学工学研究科の助手の時に、文部科学省の在外研究員として留学する機会が得られ、当時行っていた遷移金属触媒を用いる反応開発研究とは異なる研究をしたいという想いで、予めから興味があった超分子化学で著名な Oxford 大学 Anderson 研への留学を決意しました。Anderson 先生は当時から環状ポルフィリン化学で数々の成果を挙げていたので、てっきり自分もポルフィリン化学のテーマとして与えられるものと考えていましたが、自分がクロスカップリング反応の研究を行っていたことから、シクロデキストリン (CD) を輪成分として用いるロタキサンの合成研究を行うことになりました (*Chem. Commun.*, **2004**, 56). 留学先でたまたま同じグループで研究することとなった藤本辰彦博士 (当時大阪大学産業科学研究所博士課程二年) の紹介で、帰国後、大阪大学産業科学研究所の谷口正輝助手 (川合知二研究室) とナノ電極を使った分子配線に関する共同研究をスタートさせ、2006 年に Anderson 研で修得した技術を応用し、シクロデキストリンで被覆された共役ポリマーを配線分子として合成し、逐次的なクロスカップリング反応をナノ電極間で行うことにより、ナノサイズの光スイッチングデバイスの作製に成功しました (*J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15062). その後、准教授として京都大学への研究機関の異動を機に、完全メチル化シクロデキストリン (PM $\alpha$ CD) を用いる被覆型分子ワイヤ (ポリロタキサン) の合成研究へとシフトしました。一般にロタキサンは貫通構造を固定化するために、両端に嵩高いストッパーユニットを導入する必要がありますが、この部位は環状分子により被覆されません。そこで、環状分子として CD を選択し、共役分子を連結させ、分子内自己包接により連結型ロタキサンを形成し、共役鎖を伸張すれば、共役鎖の剛直性により貫通構造を固定化できると考えました。また、連結型ロタキサンの精製・誘導化の簡便性を考慮し、 $\alpha$ CD の水酸基がメトキシ基に変換された PM $\alpha$ CD を選択しました。PM $\alpha$ CD に連結した共役分子は水・メタノール混合溶媒中で分子内自己包接により連結型ロタキサンを定量的に形成することを見出しました (*J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16004). この合成戦略のポイントは、親水性溶媒中でも CD と比べ包接能が低い PM $\alpha$ CD もゲストとなる共役分子と連結すれば分子内自己包接により効率よく連結型ロタキサンを形成できると考えたからです。得られた連結型ロタキサンをモノマーとして、重合反応を行うことにより様々な連結型ポリロタキサン (被覆型分子ワイヤ) の合成に成功しました (*J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 18046; *Chem. Comm.*, **2022**, 58, 1644). 例えば、共役鎖にメタ接合部位を導入し、ジグザグ状分子ワイヤを合成したところ、単一の高分子鎖として最も高い電荷輸送能が発現しました (*Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1691). また、被覆型共役分子と種々の機

能性分子との共重合により、様々な機能を有する分子ワイヤの合成に成功しました (*Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1577; *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, *10*, 2800). 例えば, Pt-アセチリド部位を含有する分子ワイヤでは, 常温・固体状態において燐光性を示し (*J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1742), Ru-ピリジン錯体を導入した分子ワイヤは自己修復機能を発現しました (*J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 14714). また, これらを組み合わせたバイメタロワイヤは, 一酸化炭素に対して生体応答に類似した非平衡型の二段階応答変調を示しました (*Nat. Commun.* **2020**, *11*, 408). さらに, 共役鎖中にビピリジル基を導入した分子ワイヤでは金属イオンセンサ能を示しました (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 13427). 次に, この連結ロタキサンユニットを1分子・数分子・ごく少量用いる研究展開を試みました. その結果, 1分子では単層のグラフェン電極にCDが連結したオリゴフェニレンエチニレンをエステル結合により分子接合させ, 種々の分子デバイスを作製しました (*Small Methods*, **2019**, *12*, 1900464; *Adv. Sci.*, **2020**, *9*, 202200022). 例えば, CDをキラル分子認識部位として有する1分子センサ (*Sci. Adv.*, **2021**, *7*, abe4365)や, 被覆型白金錯体を分子接合し, 電圧を変化させることで, 燐光・蛍光スイッチ素子 (*Chem.*, **2024**, *10*, 1445)の開発に成功しました. また, 当研究室の正井助教らは被覆型白金アセチリドが, 光に安定でありながらも, 酸の添加時には光分解することを発見しました. そこでごく少量用いる例として, この錯体を架橋剤として高分子ネットワーク中へ導入したところ, 得られた材料は光安定性を示す一方, 酸添加時のみ光加工性を示しました (*Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*, 2205855). この材料は蛍光を文字列として印字する透かし技術や, 材料の破壊度を可視化することも可能です (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202305374). また, 触媒量用いる例として, 被覆型ピリジンを配位子とする錯体を用いることで電解触媒反応 (*Appl. Catal. B*, **2023**, *327*, 122373)や, 可視光駆動型反応 (*Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 8873)の開発に成功しました. 以上の様に, 様々な共役分子をPM  $\alpha$ -CDで連結し, 自己包接により被覆することで, 分子間相互作用を抑制し, 高い導電性・発光性を有する様々な新規機能性分子の開発に成功しました. この受賞を機に, 今後もシクロデキストリンの基礎研究と応用分野の発展に微力ながらも貢献していきたいと考えています.

末筆ながらこの様な素晴らしい賞が受賞できたのは, シクロデキストリン化学の面白さをご教授頂いた Anderson 先生 (Oxford 大学), メチル化シクロデキストリン誘導体の合成法を伝授して頂いた藤本辰彦博士 (SFG SCIENCES), 津田進博士 (大阪歯科大学講師) に心よりお礼申し上げます. また, 本研究を遂行するに辺り, 多大なるお力添えを賜った神戸宣明先生 (大阪大学名誉教授) および辻康之先生 (京都大学名誉教授) に厚くお礼申し上げます. 最後に, 本研究に携わった学生の昼夜を問わない弛まぬ努力による成果の結集であることをここに記し, 彼ら一人一人に心から感謝いたします.