

## 奨励賞を受賞して

大阪大学理学研究科・高島 義徳

この度、シクロデキストリン奨励賞という身に余る賞を与您にいただきまして、学会長の谷本先生、選考委員の先生方、並びに推薦者の原田明教授には心から御礼申し上げます。

今回の受賞に際しましては、シクロデキストリンの研究歴が10年にもならない私が受賞致しまして、大変恐縮いたしております。私は博士課程におきまして金属触媒を用いてポリラクトン、ポリノルボルネン、ポリエチレンといった高分子を合成するという研究にて学位を頂戴いたしました。原田先生と中山祐正先生（現広島大学）のご指導のもと、上記の研究を実施していたわけですが、研究室の仲間がそれは楽しそうにシクロデキストリンの研究を実施しているのを横で見えておりました。博士の学位を取得後に、原田先生のご厚意により、シクロデキストリンの研究に携わることができました。最初のご提案は「シクロデキストリンを用いて、高分子合成をしてみよう!」、というご指導でした。シクロデキストリンを反応場とした高分子合成は、当時、報告例はございませんでした。この原田先生に与您にいただいたテーマが現在においても、大きな基幹研究となり、受賞の切掛けとなりましたことは、心から御礼申し上げたいと存じます。

実際にシクロデキストリンを用いた高分子合成を行うには、シクロデキストリン誘導体の配位子を合成し、金属錯体を合成した後に、触媒機能を検討する必要があると考えておりました。博士課程にてラクトンの高分子合成を行っておりましたので、ラクトン（環状エステル）を用いたポリエステル合成を行うことと致しました。一方でシクロデキストリンの多数の水酸基が原因で全く重合が進行しないか、水酸基の数に応じたエステル化合物が生成してしまうであろうと予想しておりました。これらの“副反応”とも呼べそうなバックグラウンドを事前に評価しておく必要があると考え、各種シクロデキストリンと  $\epsilon$ -caprolactone を混合し、加熱しました。当時、2002年に4回生の中川君と実験を実施しておりましたが、生成物を質量分析にて評価し、パソコンの画面に出てきた結果は当初の予想通りと申しますか、シクロデキストリンのエステル化合物ができており、「面倒な反応が進行するな。」と当時は思いました。ただ、見れば見るほど、「不思議な反応だな。」と思いました。生成物のスペクトルは、①水酸基の数以上のエステル化合物が生成している、②分布が多置換体の方へ偏っている、といったものでした。「もしかしたら、シクロデキストリンだけである程度のポリエステル合成ができるかもしれない。」という仮説のもとに「シクロデキストリンを用いた高分子合成」を追及いたしました。その後、NMRにて解析した結果、高分子鎖が一本だけ修飾されているという意外な結果が明らかとなりました。その後、4回生の大崎基史君に引き継がれ、予想外の結果が多数見つかった「超分子触媒」に発展しました。特に重合において、ポリロタキサン構造が触媒活性に大きく寄与しているという結果は私どもを興奮させる内容でした。

その後、修飾シクロデキストリンを用いた超分子触媒の合成などに繋げることができましたが、そもそも修飾シクロデキストリンの合成は容易ではなく、研究室内で苦勞を重ね修飾シクロデキストリンの合成をしている学生との情報共有により成り立ったものであり、研究室内で様々なシクロデキストリンの研究テーマが実施されていた恩恵が大きかったです。また「ポリロタキサンの触媒反応に寄与しているのではないか?」、といった原田先生からの助言やポリロタキサンの構造解析なども原田研究室の大きな研究の流れ、蓄積されたデータの数々の恩恵により発見できた内容でした。先般、私が申しあげましたポリエステル合成の選択に関しましても、既に研究室にてシクロデキストリンを用いたポリエステルの分解反応が実施されており、過去の結果から「シクロデキストリンを用いた高分子合成」の可能性を示唆されたところが大きいです。

「シクロデキストリンを用いた高分子合成」は当初のシクロデキストリンを配位子とした金属錯体の研究計画とは全く別の方向に行ってしまったのですが、結果的には、この奇妙な現象を追及させて頂き、また追及する研究室の雰囲気があり、その中で発見できた研究内容でした。2007年になって、ようやくシクロデキストリンを配位子とした金属錯体による高分子合成もスタートさせました。実験を進めるたびに、意外な発見があり、シクロデキストリンを用いる研究の懐の深さ、可能性の広さをつくづく認識させられる日々です。

シクロデキストリンの研究を遂行するに辺り、シクロデキストリンの研究に関するキャリアのない私に対しまして、原田明教授（阪大院理）から多大なるご指導を賜りました。心から御礼申し上げます。またさまざまな実験結果に対しまして、時間を惜しまずご相談頂きました山口浩靖講師、橋爪章仁講師に厚く御礼申し上げます。また修飾シクロデキストリンを用いた超分子触媒の実験におきまして、一部の CD dimer は埼玉大理工 石丸雄大准教授から御提供頂きました。厚く御礼申し上げます。ロタキサンの回転運動を観察するといった研究におきましては、蛍光顕微鏡観察にて、京大院工 伊藤伸三郎教授、青木裕之准教授のご指導をいただいております。心から御礼申し上げます。また蛍光寿命測定、量子収率測定におきましては山本仁教授、濱田格雄助教（阪大院理）またシクロデキストリン学会シンポジウムにて多数の先生方から修飾シクロデキストリンの合成法や研究内容の助言を賜りましたことも大きく、学会関係の皆様には心よりお礼申し上げます。末筆ながら受賞に際しまして、実施いたしました様々な実験・研究内容は原田研究室の学生の弛まぬ努力が結集されたものあり、研究に携わった一人一人に心から感謝致します。