

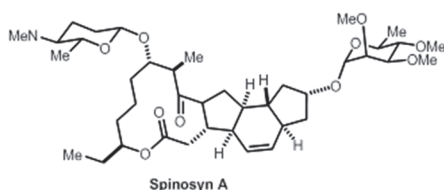


光を利用した有機合成

首都大学東京 稲垣 昭子

人工光合成の範疇から、ややはずれますが、有機合成の立場から見た光を使った合成研究について、最近の成果を紹介します。

一口に「合成」といっても多岐にわたり、例えば、薬理活性を持つ多環式で複数の不斉中心を持つ複雑な分子の合成や、発光性や導電性を示す機能性分子などが挙げられます。一見シンプルに見える分子でも、意外に合成に手間取ることもあり、おどろおどろしい（実際に触媒、添加剤、塩などが混在してドロドロすることも多い）合成を何段階も経なければならないことがあります。以下に示すような多環式化合物は微生物から抽出されたものであり、環境に低負荷な殺虫剤として知られていますが、自然界ではいとも容易く？このような複雑な化合物を選択的に創りだしていることに本当に驚きます。人工的にも合成可能ですが、最新の論文でも出発物質から軽く 10 を超えるステップ数で合成されています。



前置きは長くなりましたが、我々は光を用いたポリマーの合成に関する研究を進めています。合成ポリマーの場合、ポリエチレン、ポリプロピレンなど単一のモノマー組成を持つものや、PET やナイロンなど二種類のモノマーの重縮合体が材料として主流です。これに対して自然界では、DNA やたんぱく質など様々な機能を持つ巨大高分子化合物が生体内で重要な機能を担っています。このような機能を発現するためには、複数のモノマーの配列を精密に制御し、所定の重合度でポリマーを合成する必要があります。このように一本のポリマー鎖中、

自由自在にモノマー配列を制御してポリマーを合成することは非常に難しく、合成ポリマーの分野では注目を集めているのです。

現在「光」を用い、ポリマー鎖中に特定のモノマーを自在に導入することができないか研究を進めています。光を照射すると活性が著しく高まるパラジウム触媒を設計しました（図 1）。この触媒は、ナフタレンとイリジウム(III)シクロメタレートとを連結し、可視部に強い吸収と長い励起寿命を持ちます。これを用いると、光を照射する①時間、②間隔、③タイミングを変えることによって自在に特定のモノマー比率を高めたポリマーを合成できることがわかりま

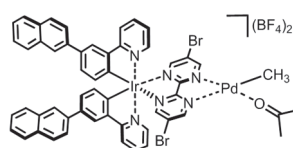


図 1. 光増感性パラジウム錯体

した。暗所下でも反応が進行するモノマー A と、光照射下で大幅に反応性が向上するモノマー B を組み合わせると、図 2 に示すように、様々な照射パターンに応じて合成するポリマーをデザインすることができます。性質の異なるモノマーを組み合わせることによって、それぞれない物性を発現することも可能です。今後も、光を使ってこれまでに例のないポリマー合成に挑戦します。

照射パターン

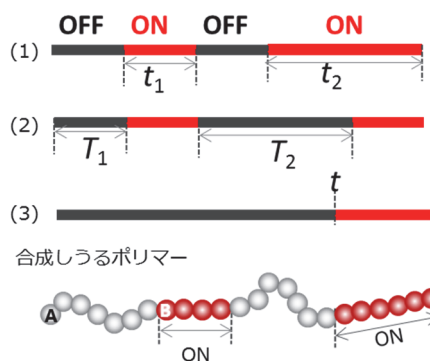


図 2. 光源の照射パターン（上段）とそれによって合成するポリマー（例）（下段）