

放射光による絶対不斉重合 Absolute asymmetric polymerization with synchrotron light

後藤 博正^{1,2}, 川畑 公輔², 新田 佑介², 川島 裕嗣²,
中尾 裕則³, 張小 威³, 平野 馨一³, 村上 洋一³, 伊藤 正久⁴

¹筑波大学数理物質系、〒305-08573 つくば市天王台 1-1-1

²筑波大学大学院数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻、
〒305-08573 つくば市天王台 1-1-1

³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設、
〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁴群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 〒371-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

1 はじめに

本研究では放射光を用いて、不斉ポリマーを合成することを目的とする。ポリマーへの放射光の照射あるいは重合中における放射光の照射により、右巻きあるいは左巻きのらせん体が分解することにより対称性がなくなり、光学活性を示すことが予想される。

現在までに我々はカイラリティー制御の観点から液晶を用いてカイラリティーをもたない原材料から、光学活性触媒を用いることなく、光学回転をもち、さらにこれを電場で駆動させることのできる導電性高分子の合成を行った。本研究では、液晶を用いることなく放射光を用いてカイラリティーを制御することを試みた。

2 実験

2.1. 放射光照射下での電解重合

実験は放射光 (KEK, BL-3C) を、モノマーを含む電解液に照射しながら電解重合を行い、この酸化-還元の様子をサイクリックボルタンメトリーで観測した。

2.2. 光硬化樹脂に光異性体をブレンドしたポリマーの放射光照射下での光硬化

光重合性の液状モノマーにアゾベンゼンを溶解させ、これを放射光照射によって光硬化させた。

3 結果および考察

放射光照射下での電解重合におけるサイクリックボルタモグラムでは良好な酸化-還元サイクルを示しながら電流密度が上昇したことより、良好な電解重合が行われたことを示した。また光硬化反応にお

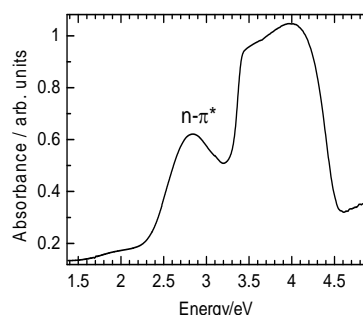


Fig. 1. 放射光下で光硬化反応を行ったアゾベンゼンを含むポリマーの紫外-可視吸収スペクトル

いてアゾベンゼンドープしたフィルムは400–500 nmに強い吸収を示した(Fig.1)。通常n-π*遷移に由来するこの吸収体の強度は低い、今回のように強い吸収を示したのは、エネルギーの高い放射光によって、高い効率でcisに異性化したアゾベンゼンが、そのままの形で光硬化性樹脂により固められたためであると思われる。

4 これから

円偏光白色放射光下でのπ-共役系ポリマーの合成に関しては今までほとんど報告例がない。また電解重合を放射光下で行ったことや、光異性色素を分散した系での光誘起硬化反応を行った例は、今回のレポートが初めてであると思われる。今後は得られたポリマーの円偏光二色性や直線偏光二色性を評価する。また別途、アミノ酸残基をもつポリマーの合成にも成功しているため、このサンプルに放射光を照射しその性質の変化を調べて行く。放射光は外部摂動となり、特殊な反応場を形成する。ここでの化学合成、特に有機ポリマーの合成は今までにない試みである。