

業績

ハロカーボンを原料とする光オンデマンドポリマー合成法の開発

Development of Photo-on-Demand Polymer Synthesis with Halocarbons

つだ あきひこ
津田明彦

神戸大学大学院理学研究科・准教授（博士（理学））

ホスゲンは、有機合成における重要なC1ビルディングブロックであり、ポリマーや化学品などの工業原料として大量に用いられている。しかし、きわめて高い毒性をもつため、実験室レベルでは避けるべき化合物として扱われている。そのような理由からホスゲンは、それを必要とする場所で、必要なときに、必要な量だけオンデマンド製造されている。受賞者は、汎用有機溶媒のクロロホルムと酸素の混合物に光を照射する新たな方法によって、安全・安価・簡単かつ高効率で、ホスゲンの光オンデマンド合成に成功した。当該光反応を用いて、汎用および新規なポリカーボネートおよびポリウレタンを実用スケールで合成できた。以下に受賞者の研究業績を要約する。

1. クロロギ酸エステルのin situ光オン・デマンド合成

クロロホルムが大気下で自然に分解して、塩化水素やホスゲンを与えることは、古くから知られている。しかし、それらの分解生成物を有機合成やポリマー合成のC1ビルディングブロックとして用いた報告例はなかった。クロロホルムの自然分解を防ぐために、アルコールが安定化剤として働くことが知られており、実際に、市販のクロロホルムには0.3~1.0%のエタノールが含まれている。しかし、受賞者はそのような経験的常識を打ち破り、クロロホルムと一級アルコールの混合溶液に紫外光を照射すると、ホスゲン化反応によって生じるクロロギ酸エステルがほぼ定量的に得られることを見いだした。さらに、そのサンプル溶液にアルコールまたはアミンを直接添加することにより、カーボネートおよびカルバメートを一ポット合成することに成功した。

2. ポリカーボネートのin situ光オン・デマンド合成

炭酸エステル（カーボネート）は有機合成におけるC1ビルディングブロックあるいは溶媒などとして利用される。受賞者は、当該反応が紫外光を吸収する有機塩基の存在下でも進行することを見いだした。比較的酸性度の高い芳香族アルコールまたはハロアルキルアルコールと有機塩基の混合物を含むクロロホルム溶液に光照射を行うと、カーボネートが生成する新規な光オンデマンド合成法の開発に成功した。ここでは、ク

ロロホルム溶液中のアルコールと有機塩基の酸塩基相互作用が、光化学反応の進行を可能にする役割を担っていることを突き止めた。この反応により、工業的に重要なジフェニルカーボネートおよびその誘導体、ハロアルキルカーボネート、汎用ポリカーボネートおよび新規なフッ素化ポリカーボネートを実用スケールで合成することができた。

3. イソシアネート合成とポリウレタンのワンポット合成

光酸化したクロロホルムを用いる二つの新しい化学反応プロセスを考案し、アミンからN置換尿素およびイソシアネートを選択的に合成することに成功した。(I)アミンと有機塩基を含むクロロホルム溶液を酸素バブリング下で紫外光照射することにより、尿素誘導体を得ることができた。(II)クロロホルムの光酸化反応を低温で行い、その後、サンプル溶液にアミンと有機塩基を順次注入する2段階の反応により、高収率でイソシアネートを得ることができた。クロロホルム溶媒中でイソシアネートを合成できる利点を活かし、調製したジイソシアネートの溶液にジオールを直接添加することにより、汎用ポリウレタンおよび新規なフッ素化ポリウレタンを一ポット合成することができた。

4. 可視光を用いる光オン・デマンド合成

低圧水銀ランプは環境負荷が大きい光源であることからLEDへの置き換えが進んでいる。クロロホルムに~2%の塩素を含む酸素ガスをバブリングし、白色LEDで光照射を行うと、クロロホルムの光酸化反応が起こることを見いだした。この光化学反応により、環境負荷の大きな低圧水銀ランプや高価な石英ガラス容器を必要としない、簡便かつ安全な方法で、in situ光オンデマンド合成が可能になった。

以上のように受賞者は、ハロカーボンを原料とする光オンデマンドホスゲン化反応を開発し、汎用および新規なポリカーボネートおよびポリウレタンを、安全・安価・簡単に合成することに成功した。本研究成果は、学術および産業分野の発展に大きく寄与する成果として国内外で高く評価されており、高分子学会三菱ケミカル賞に値するものと認められた。