原料中間体の輝黄色の結晶が放置している間に無色の粉末（結晶）へと変化してしまう。これはなぜか？どんな構造に変化したのか？これが光四点固相重合の研究の原点である。光により 2,5-ジスチリルピラジン (DSP) 結晶がその空間群 (Pbca) を変えることなく、ほぼ反応率 100% で高分子量の線状ポリマー（ポリ-DSP）結晶に変化していた¹⁾。

その当時はγ線固相重合が広く研究されていたが、“完全な結晶格子支配下に進行する反応などは、結局ありえないのではないか？”という否定的な結論が出かかっていた頃であった。前述のような動機ではじまった研究であるので、固相反応の研究をやろうとか、光反応の分野で研究をしようかというような計画はまったくなかった。その上、その頃はまだ、DSP などのジオレフィン化合物が線状ポリマーの原料になるというような常識はまったくなかった。しかもそれが結晶状態ではなおさらのことである。それゆえこの結果は予想をはるかに越えるものであった。

それから 10 年余後に Wegner らは、“DSP からポリ DSP への重合過程では、結晶の空間群は保たれず、その空間群は P2_{1ca} へと変化する。”と *J. Polym. Sci.* に発表した²⁾。

彼らの結論がもし正しければ、われわれが実証したもののトポケミカル過程の存在が根底からくつがえることになる。

笹田義男先生（東工大名誉教授）と中西八郎さん（現、東北大学教授）が再度 DSP の結晶構造解析をやり直し、われわれの結果が間違いないことを再認識し、これを *Polym. Lett.* に発表した³⁾。Wegner らは消滅則についての初歩的なミスにより空間群の決定を誤っていたのである。ところが、欧米の総説などでは、DSP 結晶の反応では空間群が保持されたかどうかは不明確であると記述しているものがあり、はなはだ遺憾に思っている。

ともあれ、実験を繰り返した結果、ジオレフィン化合物の光トポケミカル過程により、非常に多種の高結晶性高分子量ポリマーが合成された。さらに、プロキラル分子のキラル結晶を介した絶対不斉合成、アキラル結晶中での Topochemical Induction による立体特異的重合の発現、混晶や分子錯体からの高分子量ランダムコポリマー結晶や 2 種ポリマーからなる完全に組織化されたポリマー分子錯体の生成、あるいはベンゼン環が著しく屈曲した高ひずみシクロファンの定量的生成など、次の

光四点固相重合

—研究の動機とその展開—

Four Center Type Photopolymerization
—Motive of the research and its development

長谷川正木

HASEGAWA Masaki
桐蔭横浜大学工学部

研究テーマを考えるまでもなく、ただ芽づる式に次々と新しい事実が見いだされた。これらの詳細については、興味ある方は最近々の拙著総説をお読みいただければ幸いである⁴⁾。

さらに興味深いことに、ごく最近、⁶⁰Co 照射により DSP 結晶が重合することが報告された⁵⁾。

終わりに、なぜこのような研究の取り組み方をしたか？ということであるが、このことは、恩師星野敏雄先生（東工大名誉教授、元、理化学研究所理事長、故人）が常日頃言われていた、“実験中に予期しないことが起こる。これに疑問をもち、深く追究することによって前人未踏の研究分野が拓かれる。”という教訓につきと思う。まったく先の読めないことを追究するには勇気がいるが、一度これを突破すると、その先は流行のテーマを追うのに比べてはるかにスリルに富んだ、毎日、毎日がワクワクするような研究が連続して展開される。

これからの若い人は、だまされたと思って一度挑戦してみるとよい。熱意と、壁を破るまでのしばらくの期間、孤独に耐える肝が必要であるが……。

文 献

- 1) M. Hasegawa: *Chem. Rev.*, **83**, 507 (1983)
- 2) W. Meyer, G. Lieser, G. Wegner: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1365 (1978)
- 3) H. Nakanishi, Y. Sasada, M. Hasegawa: *Polym. Lett.*, **17**, 459 (1979)
- 4) (a) M. Hasegawa, Y. Hashimoto: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **104**, 3422 (1992), (b) M. Hasegawa: *Adv. Phys. Org. Chem.*, **30**, 117 (1995), (c) M. Hasegawa, C.-M. Chung, K. Kinbara: *J. Photosci.*, in press.
- 5) 私信; W. Ishida, Y. Takenaka, Y. Miyatake, H. Hase, M. Ogasawara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.

（桐蔭横浜大学工学部・教授、工博。専門＝有機合成、高分子化学、複合材料）