

## 欧州の高分子関係研究室を訪ねて

大阪大学理学部 田所宏行

昨年6月12日より16日までベルギーのブラッセルにおいて国際高分子化学シンポジウムが開催され、小生もこれに出席したが、この機会に欧州各地にある高分子、特にその固体構造に関係のある大学の研究室や会社の研究所を訪問した。

5月19日東京発、まず南回りでローマに着き、ローマ大学の化学教室に Prof. A. M. Liquori を訪ねた。同教授は昨年秋ナポリ大学よりローマに研究室を移された由で、まだ整備中といった処である。ポリイソブチレンのらせん構造をX線で決めた仕事で有名であるが、最近では conformational analysis と optical transform の方法を併せ、生化学的な物質の構造に力を入れておられるようである。conformational analysis とは非結合原子間のポテンシャルエネルギーを仮定し、これに基づいて如何なる conformation をとった場合にその高分子が最も安定であるかを計算する方法である。たとえば同研究室の Dr. P. de Santis はグラミシジンS (8個のアミノ酸残基よりなる環状ポリペプチドで一種の抗生物質) についてモデルを考えた結果  $-66 \text{ Kcal/mole}$  の値を得たので、米国の Prof. H. A. Scheraga のモデル ( $-46 \text{ Kcal/mole}$ ) より妥当であると考えている由であった。この物質についてはさきにオックスフォード大学の Prof. D. Hodgkin のX線による研究があり構造の決定にまでは至

っていなかったのであるが、後に6月に Prof. Hodgkin に会ってお伺いした処、エジンバラ大学の Dr. Harding がX線で解析中なので、その結果が出ればどちらが正しいか判るだろうとのことであった。この意味では conformational analysis という方法は新しい発展過程にある研究方法と考えてよいであろう。また optical transform とは仮定した分子または結晶中の原子に相当する位置のみを光が通るような図型を作り、これを極めて小さく縮小した写真に単色化した可視光の平行光束をあて回折像を撮影し、これをX線写真と比較して構造解析の過程に利用する方法である。Prof. Liquori の処にはブルックリンの Prof. Morawetz が sabbatical year で1年間滞っておられ、久しぶりにお会いした。

次にナポリ大学の Prof. P. Corradini を訪ねた。Prof. G. Natta が立体規則性高分子の研究をはじめて以来、X線による構造決定を担当した最も重要な協同研究者として有名な方である。現在も合成高分子更にポリペプチドなどのX線解析を活発に進めておられる。また研究室員の一人である Dr. N. Neto は1,4-トランスポリブタジエンの基準振動の計算を行なっている由であって、これは小生らの研究とも関係が深い。Prof. Corradini は IUPAC の高分子に関する命名法の委員会の一員で、この問題につきブラッセルで再会した際、長時間に亘って discussion したことは楽しい思い出である。

ミラノでは Dr. G. Dall'Asta (Montecatini Edison.), Dr. G. Zerbi (ミラノ工大) および東大の田隅三生博士 (Dr. Zerbi の処に滞在中) に世話になった。Dr. Dall'Asta は有機化学者であって Prof. Natta の重要なスタッフの一人である。サンタバーバラにおける Gordon Conference (1964年1月) 以来の知己であるが、5月27日の土曜日にスイスとの国境にある Matterhorn (イタリア語で Monte Cervino モンテチェルビーノと呼ばれている) の南麓のチェルビーニアに丸1日をかけてドライブして呉れた。この日は素晴らしい天気恵ま



写真1. P. Corradini 教授と共に  
(ナポリ大学の教授室で)



写真 2. G. Dall Asta 博士

背後に見えるのはマッターホーン南面

れ、高度3480mの国境線まで空中ケーブルで登り、アルプスの眺望を楽しむことができたが、同時に Dr. Dall Asta とゆっくり話のできたことも意義が深い。その中で Prof. Natta について聞いたことを紹介すると、Prof. Natta は1934年に Prof. Staudinger より特別に作ったポリスチレンの試料を提供され、電子線回折を測定し現在のアイソタクチックポリスチレンに相当するものであると考えた由である。これはその後、誤りであることが判ったが、それ以来立体規則性高分子の合成と構造決定を常に考えて来たとのことである。Natta 先生は想像力、直観力にすぐれておられ、健康を害される前には全く疲れを知らない仕事振りであったようである。毎日午前8時に大学に出て来られ、また夜も弟子を自宅に伴い discussion することもしばしばであった。よい idea を思いついて来ると、朝早速全員を集めて discussion した由で、ここまで聞くと怖い先生のように感じられるが、その点については gentle で、若い研究者の意見をよく聞かれたとのことである。

29日プラークへ発つ前に丁度 Prof. Natta に10分ばかりお会いすることができた。Natta 先生は数年来健康を害しておられ、教授室の机に着いたままであった。小生の先生の I.

Natta 先生がお若い頃に G. Natta 先生の X 線の研究を Chemical Abstract で見付けられて驚かれた話などを申し上げ、また小生の金属製の分子模型でアイソタクチックの3回らせん構造を作ってお目かけると大層興味を持たれ、入手できないかとのことであった。

次にプラークでは空港で早速美しい Dr. D. Doskočilova のにこやかな顔に接し、高分子化学研究所に案内された。O. Wichterle 所長の下に高分子科学の広い範囲の研究者がよく連繋をとって活発に研究を進めているように見受けられた。spectroscopy の方では Dr. B. Schneider の下に14人の研究者がいるが、ソビエト製のラマン分光器の光源を He-Ne レーザーに改造して、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルの透明な棒状試料について  $50\text{cm}^{-1}$  までのデータをえた由である (Dr. J. Stokr)。また日本電子の 60MC の NMR 装置が大いに活用されているとのことであった。当研究所ではメタクリル酸メチルにグリコールを crosslink したポリマーでコンタクトレンズを作ると、大量の水を含むために非常に柔くて目になじみやすく、実用の段階にふみ出しているとのことであった。この仕事は合成と物理化学部門のよい協力の所産である由強調しておられた。このコンタクトレンズについては、さきに日本の新聞にも出たので御承知の方も多いと思う。

ストックホルムでは王立工科大学に Prof. B. Rånby を訪問、倉敷レーヨンの高倉博士の ESR による重合反応の追跡の研究をはじめ、活発な研究が進められている。また Prof. Rånby の御連絡でウプサラ大学におられる有名な結晶学者の Prof. G. Hägg が、小生らが最近見出したポリオキサシクロブタン水和物の結晶構造に興味を持っておられる由を伺ったので、訪問し discuss して



写真 3. G. Natta 教授

手にされているのは小生のモデルで3回らせんを作ったもの。



写真 4. 右から F. H. Müller 教授  
E. Amrhein 博士,  
H. G. Kilian 博士.  
Marburg の郊外のレストランで

いただくことができた。その際、Prof. T. Svedberg の作った超遠心機第 1 号がまだ健在で動いているのを案内された。

休日を利用してノールエーの峡湾 (fjord) を見た後、西独 Marburg 大学の Prof. F. H. Müller を訪ねた。Dr. H. G. Kilian (X線, 微細組織), Dr. H. Amrhein (マイクロ波) をはじめ高分子物理の分野で活発な研究が進められているが、特に高分子を延伸した場合に出る微量の熱を精密に測定する研究には大いに興味をそそられた。次にケルン大学の Prof. D. O. Hummel を訪ねた。彼は昨年 Interscience より “Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions” という単行本を出している。33cm<sup>-1</sup> までとれる Beckman IR 11分光器などを用い、放射線照射とも関連して practical に重要な仕事を進めている。ケルン滞在中 Bayer の研究所に Dr. R Bonart を訪ねたが、ここでも延伸熱の測定が行われており、16~26GC のマイクロ波分光器, double focus の質量分析器, Kratky 小角散乱カメラ, Kiessig 小角散乱カメラなど装置が非常によくそろっている。特に Varian の 220MC の NMR 装置が入って調整中であった。これは液体ヘリウムで冷したコイルの超電導を利用した最も新しい装置で、du Pont に先に入った分のデータを見せられたが、今後高分子の研究において甚だ重要となるであろう。

6月11日ブラッセルに着き、会議場で日本の諸先生に会い、また Dr. M. L. Huggins, Michigan 大学の Prof. S. Krimm 夫妻ら旧知の諸学者と再会することができた。国際学会のことについては、すでに多くの先生が紹介されているので全く割愛する。ブラッセルには Union

Carbide のヨーロッパ研究所があり、所長の Dr. W. Ruland を訪ねた。同博士は結晶性の高くない物質の X線による研究に特に興味を持っており、アイデアの豊かな人で spherical average を自動的に行う方法により繊維図型を非常に高い回折角まで記録することのできる装置を見せられたのには大いに感心した。<sup>1)</sup>

学会終了後英国に渡り、まず Bristol 大学物理学教室に Dr. I. M. Ward と Dr. A. Keller を訪ねた。Dr. Ward はポリエチレンテレフタレート of 配向シートを別の方向に延伸する場合に生ずる slip band などについて詳細な研究を進めているが、これは福井大学黒川教授の研究に端を発しているとのことであった。Dr. Keller はポリエチレンの単結晶を酸化し、その表面で分子鎖を切断、生じた試料の分子量分布を gel permeation の方法で測定し、単結晶の層の厚さの整数倍に近い長さに分子量が比較的そろっているとの結果を出してい



写真 5. A. Keller 博士

ブリストル大学の研究室で写したもので、後に見えるのは河合徹博士らが留学しておられた当時、使っていた由の中二階であるが、現在はまた別の新しい部屋の中二階を作っている。

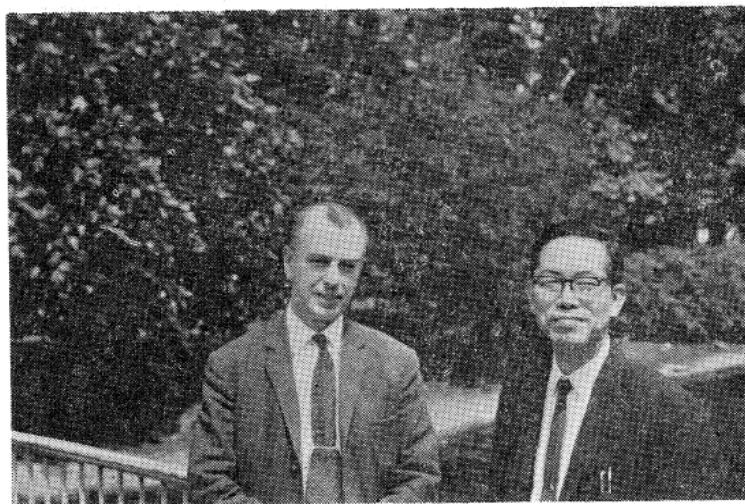


写真 6. C. W. Bunn 博士と共に。  
St. James's 公園にて。

る。この種の研究と関連し新しい電子顕微鏡や小角散乱カメラなどを巧みに併用し活発な研究が進められている。

Welwyn Garden City の ICI, Plastics Division では Dr. A. H. Willbourn, Dr. P. A. Small らの歓待を受け、Dr. C. W. Bunn の永年の共同研究者であった Miss A. Turner—Jones (X線) や Dr. H. A. Willis (赤外) と discussion することができた。龐大な成型加工の試験工場と直結して工業的に重要な研究が進められているようである。

Dr. C. W. Bunn は数年前 ICI より Royal Institution of Great Britain に移っておられる。この建物は科学の歴史のような由緒ある建物で、有名な科学者の使った実験装置などが陳列しており、70年(?)前からの水圧で動くエレベーターがまだまだ使われている。Dr. Bunn は現在では合成高分子の研究から Rennin (分子量 30000 のタン白質) の構造解析に移っておられ、偏光顕微鏡で美しい結晶を見せられた。近くの St. James's Park を散歩しながら色々とお話を伺うことが出来たのは大変幸であった。合成高分子の研究ではポリイソブチレンに最も苦心された由で、この物質の構造を研究することを recommend するとまで言われた。

翌日 King's College に Dr. A. Elliott を訪問した。同博士はこれまで高分子の赤外吸収の研究で草分けの 1 人のような立場にあったが、この 2 年間新しいアイデアによる X線集中カメラの製作に専念しておられて、そのカメラの優れた性能を実際の結果について説明して呉れた。内側に金メッキをしたピンホール (その内側の形が曲率の非常に小さい回転楕円体になっている) を用い、X線を単色化すると同時に集中する機構になっている。<sup>2)</sup> この研究室には多数の、かつ色々な種類の X線装置が動いており、それに加えて必要に応じてこのようないわゆる

“home made” の装置が作られていることにはやはり英国の底力を感じた。

次に Cambridge 大学の分子生物学研究所に所長の Prof. M. F. Perutz を訪ねた。同教授はヘモグロビンの結晶構造を決定してノーベル賞を授与された方である。この研究所は専ら生化学関係の物質の構造を研究しているので、小生とは対象が異なるが、たとえば蛙の脚の筋肉に電気刺激を与えて伸縮させ、その様子を X線小角散乱とレーザーによる可視光の散乱を併用して調べるといったような新しい研究が行われていたことを紹介しておく。

オックスフォード大学では Prof. D. Hodgkin の御世話になった。同教授はビタミン B<sub>12</sub> の結晶構造決定の研究でノーベル賞を受けられた女性化学者であり、現在その構造の精密化やインシュリンの構造解析を進めておられる。

次に西ベルリンにある Fritz—Haber 研究所の Prof. K. Ueberreiter および Prof. R. Hosemann の研究室を訪ねた。Prof. Ueberreiter の研究室ではポリエチレンサクシネートなどのポリマーについて結晶化を中心として物性の研究が行われており、桜田研出身の外林博士が活躍しておられる。丁度最近小生の研究室でポリエチレンサクシネートの結晶構造が決ったことを話すと非常に興味を持たれ、いろいろと discussion がはずんだ。一方 Prof. Hosemann の研究室では有名なパラクリスタルの理論に関する研究が X線小角散乱、optical transform などを用いて基礎的に進められている。Prof. Hosemann が米国に行かれて不在のため Dr. W. Wilke にお世話になった。

次に Mainz 大学に Prof. W. Kern および Prof. E. W. Fischer を訪ねた。Prof. Kern の研究室では Dr. V. Jaacks よりポリオキシメチレンに下記のラク톤を 4 mole % 共重合させると融点が興味ある下り方をする旨を聞いた。β-プロピオラク톤 (154°C), γ-ブチロラク톤 (146°C), δ-バレロラク톤 (154°C)。これはラク톤の長さの原因し、特に γ-ブチロラク톤がポリオキシメチレンの C と O の繰り返しのリズムを乱す為と考えられている。またポリオキシメチレンのみよりなる重合度 100 位の環状化合物ができた由で、赤外スペクトルにも他のグループによる吸収が全く現われない由である。なおポリオキシメチレンの分子量と赤外スペクトルの関係について研究し、—OCHO や —OAc などのバンドとよい直線関係がえられている。

Prof. Fischer の研究室では最近ポリエチレンのラメ

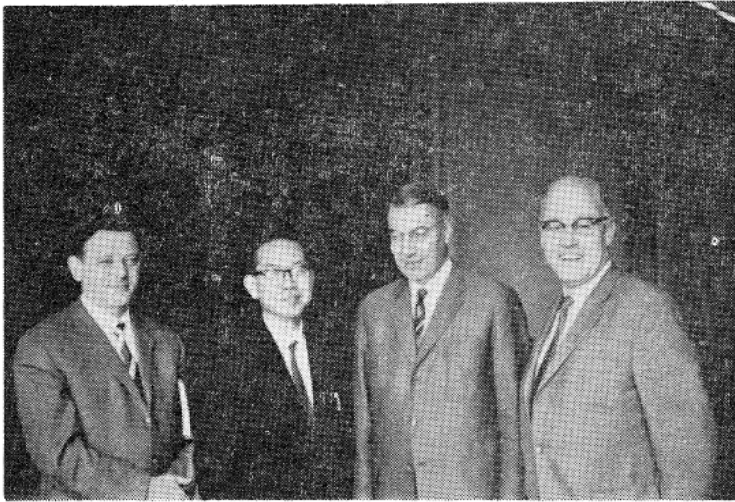


写真 7. Mainz 大学にて。

左から E. W. Fischer 教授,  
小生, G. V. Schulz 教授,  
W. Kern 教授

ラ構造の電子顕微鏡写真をコントラストを特に強くしてフィルムにとり、その可視光による optical transform と原試料の X 線小角散乱とを比較しよく似た結果を得ている。また配向したポリエチレンの子午線に出る小角散乱ピークが温度を上げると強くなる現象および示差熱解析において融点の前にピークが現われ、その様子が試料の熱履歴によって異なる現象を統一的に説明するために、単結晶ラメラの表面より融解するとの考え方で説明することを試みている。

Prof. G. V. Schulz の研究室では Dr. R. Kirste がアイソタクチック、シンジオタクチック、およびアタクチックポリメタクリル酸メチルの溶液につき Kratky カメラを用いて解析を行いそれぞれの Persistence length を求められている。

次に訪れた BASF では Dr. D. Heinze の下に高分子の物理化学的研究が組織的に進められている。ここでも Varian の 220 MC の NMR 装置を近日中に入れるとのことで、そのために Dr. W. Brügel が準備のため米国に行き、昨日丁度帰って来たとのことであった。

ストラスプールの高分子研究所 (Centre de Recherches sur les Macromolecules) では、前の研究所長の Dr. C. Sadron はオルレアンに新しい生物学の研究所ができて移った由で、新しい所長は溶液論の Dr. H. Benoit である。Dr. A. J. Kovacs はポリエチレンオキシドとそのスチレン共重合体について結晶化、機械的性質などの研

究をしており、特に便利な dilatometer を用いている。また Dr. J. Parrod は化学の部門の head であるが、小生等が研究しているポリエチレンオキシド付加化合物を最初に見出した学者で色々と discussion した。

パリでは林晃一郎、関口焔両博士の御世話になり、Prof. P. Sigwalt を訪問、重合装置に大層工夫をこらされていること、新しい物理的分析装置を合成の研究室としてよく設備しておられる点が特に強く感じられた。光学活性ポリプロピレンオキシドなどの研究を進めている。

最後にオーストリアのグラーツに Prof. O. Kratky を訪ねた。有名な Kratky X 線小角散乱カメラの開発とこれを用いた研究、特に溶液中のポリマー分子鎖の形態についての研究に力を入れている。その為に小角

散乱のデータ、特に強度分布を極めて高精度で測定することが必要で、direct beam の強度を工夫をこらして測定し、X 線室の温度を  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 、冷却水の温度を  $\pm 1^\circ\text{C}$  に調節するなど細心の注意が払われていることを知った。

北極回りで 7 月 28 日に帰国したが、この 10 週間の旅行を通じ、Structural Studies of Polyethers および Contribution to the Structural Studies of Polymers from Vibrational Spectroscopy の 2 種の講演を準備し、各所で講演して来たが、幸にして訪問先の皆様の御好意により、色々と discussion していただき、多くの見聞をうることができたので、今後の研究に生かしたいと考えている。



写真 8. O. Kratky 教授  
グラーツ大学の教授室にて。

文 献

- 1) W. Ruland, A. Dewaelheyns, J. Sci. Instrum., 44, 236 (1966).
- 2) W. Ruland, Norelco Reporter, 14, No. 1, 12 (1967).
- 3) A. Elliott, J. Sci. Instrum., 42, 312 (1965).