



結晶模様を利用した化学反応

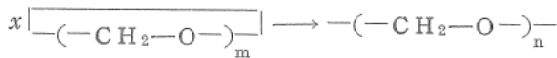
— 固相重合反応 —

茶 谷 陽 三*

固体のなかには自然に(熱, 光, 衝撃など)変化(化学変化)を起こすものがあることに人類が気づいたのはかなり古い時代であったろうし, われわれも実験室で試料ビン内の結晶が化学変化を起こすことはしばしば体験することである. 高分子合成に固相反応を利用する研究は, 高エネルギーで固体内部へ貫通力の大きい γ 線を利用できるようになった1950年代に本格的にはじまった. γ 線以外に電子線, X線, 紫外線, 可視光, 熱, 触媒, 圧力など種々の刺激によっても重合が可能である.

結晶を利用した重合への関心の一つは, 出発物質であるモノマーの結晶における分子配列の秩序性が, その重合にどのような影響を及ぼし, またどのような重合物を与えるかということである. モノマーにいくつかの結晶変態があって, そのうちのちある変態のみが重合するような例からみて, 結晶構造の重要性がうかがえる.

一連の環状ホルムアルデヒドオリゴマー(三量体~六量体)の結晶に放射線を照射すると, 開環重合により何れもほとんど100%近く結晶性の鎖状ポリオキシメチレンになる. この際単



結晶を重合することにより, 生成ポリマーの結晶は出発物質に特有のいくつかの方位(出発物の結晶の対称を保存して)生長することが確められる(図1). このような特異な配向のポリマーは加工技術では一寸出来そうにない.

β -トリクロロメチル- β -プロピオラクトンのラセミ体(互いに鏡像の分子 *sinister*, S体, および *rectus*, R体の共存)の溶液内重合では非晶性のポリマーしか得られていない. これ

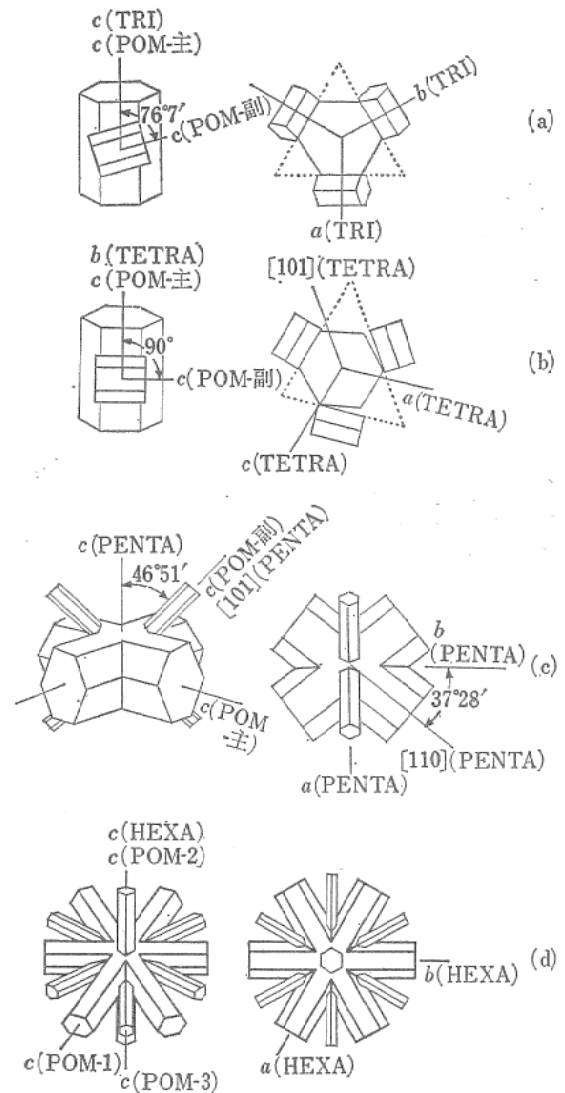
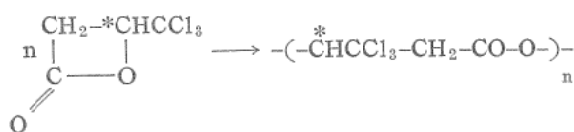


図1 環状ホルムアルデヒドオリゴマーの単結晶の重合で得られるポリオキシメチレン(POM)結晶の双晶の配向. 図には出発物の三量体(a), 四量体(b), 五量体(c), 六量体(d)の結晶主軸との関係も示す.

は大きなトリクロロメチル基が選択的にどちらかの分子が規則的に重合するのを妨害するためと考えられている. このモノマーのラセミ体はS体とR体が単位格子に2分子ずつ入ったラセ

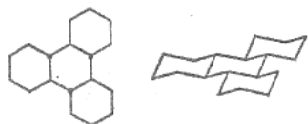
* 茶谷陽三 (Yozo CHATANI), 大阪大学理学部, 高分子学科, 助教授, 理学博士, 高分子物理化学

ミ結晶を形成する。この結晶の放射線による重合では極めて結晶性のポリマーが得られる。詳

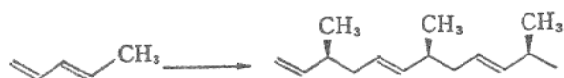


細は検討中であるが、これはSSS……およびRRR……の規則性ポリマーが等量生成されるか、SRSR……の規則性ポリマーが生成されるかのいずれかであると考えられる。このような自己選択性の重合が可能なのは、明らかに結晶内の分子配列の秩序性によるものである。

イタリーの Farina 教授の trans-anti-trans-anti-trans パーヒドロトリフェニレンに居候し



た重合も注目される一つである。この物質は種々の物質と包接化合物（アダクツ）をつくる。即ちパーヒドロトリフェニレン分子が配列してちょうど蜂の巣のようなトンネルを作り、その中にモノマー分子が一行に並んで収容される。放射線照射によってトンネル中のモノマーは重合（包接重合）する。この際パーヒドロトリフェニレンのラセミ体を用いてもよいが、特に光学活性体を用いると（Farina 教授によれば光学活性体の合成にはピーナツ10個要したとのこと）、1,3-ペンタジエンの重合では光学活性の規則性あるポリマーが得られる。不斉炭素原子



をもたないモノマーから光学活性ポリマーが得られるのは、光学活性体で出来たトンネルの作る環境がこのような結果をもたらすものと考えざるを得ない。

尿素もパラフィンなどとトンネル状のアダクツを形成することはよく知られているが、尿素的蜂の巣状トンネル内でも包接重合を行わせることが出来る。尿素アダクツの場合、トンネルが右ねじの穴状のものと左ねじの穴状のものが出来る場合があり、そういった意味では上述のような不斉重合が可能であるが実例はない。し

かしブタジエンや2,3-ジメチルブタジエンなどは尿素あるいはチオ尿素アダクツ中での包接重合によって、極めて1,4-トランスの規則性のポリマーになり、その原因を構造の変化をX線構造解析で追跡することにより明らかにした。

このように結晶のもつ秩序性が反映された重合の例は現在ではかなりの数に達する。最近金属原子を含まないに拘わらず、金属状の光沢と電導性で注目されている(SN)_xポリマーも固相重合で得られたものである。(SN)₂の結晶の開環重合によって鎖状ポリマー分子が一方に並んだフィブリルが生成し、その分子鎖方向の電導性は室温で水銀に匹敵する。結晶工学の一分野としての固相重合は一層重要になるものと思われる。

しかし重合は出発物の結晶の秩序性が破壊されることによって起こることも事実である。固相反応においては往々にして後重合(post-polymerization)の現象が認められる。即ち低温(例えば液体窒素温度)では放射線照射により活性種(イオン, ラジカルなど)は生ずるが、重合の生長反応が起こらない冬眠状態が保たれ、照射完了後昇温によって重合反応が起こる。これは結晶内の分子の振動のはげしさや分子の移動のしやすさが重合に必要なからである。

例えば塩化ビニルの尿素アダクツ中での後重合は約-65°C以上で盛んになる。しかし重合反応を起こす温度における出発物の構造をX線回折でしらべるのは、X線照射による重合が起きるなどで困難が多い。その点重合にかかわりのないパラフィンの尿素アダクツは種々の温度でX線回折で構造をしらべることができる。室温ではトンネル中のパラフィン鎖は回転運動を行っており、その結果トンネルは正六角柱状であるが、ある温度以下(n-C₁₆H₃₄では-112°C)では図2のように歪んでいることがわかった。即ちパラフィン分子の回転的運動が抑制され、分子は一定の方位を向いているため、歪んだトンネルが安定である。昇温とともにパラフィン分子の回転的振動が大きくなり、近似的に六回対称のポテンシャル障害をこえるとトンネルもそれにつれ変形され、隣接したトンネル内の分

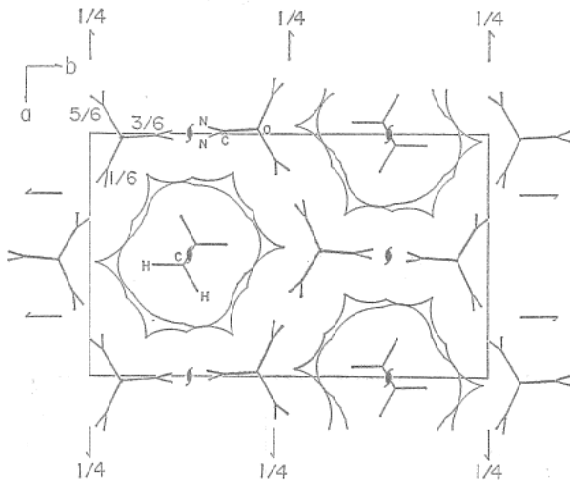


図2 パラフィン ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{34}$) の尿素アダクトの転移温度以下の構造。トンネルの軸方向から眺めた図であって、転移温度以上ではトンネルは正六角形になる。

子も変形されたトンネルに適した方位を向こうとする。このようにしてトンネル内の分子の方位は結晶全体として無秩序になり、トンネルは

正六角柱状になる。NMRの吸収巾や比熱が狭い温度範囲(約 10°C)で異常を示すのは、トンネルの変形を伴った協同的なパラフィン分子の回転的運動の開始によって説明される。塩化ビニルの尿素アダクトの場合も重合しない低温では、平面状の塩化ビニル分子が一定の方位を向いているので、尿素のトンネルはかなり変形している。昇温とともにその変形の度合は小さくなる。従って重合可能な温度では、塩化ビニル分子の動き易さが充分大きい構造になっていると推定される。

分子の動き易さが重合に必要なならば、分子が特に動き易い所は格子欠陥近傍であろうということになる。従って例えば転位付近で重合が促進されるのではないかということがエネルギー的にも構造的にも考えられることであって、今後理論・実験両面からこの局所構造での反応の研究が活発になるものと思われる。