



## 包接重合(トンネル状空間での反応)

宮 田 幹 二\*

### 1. はじめに

青函トンネルが貫通して、この利用法について様々な議論が出ているようである。当初の目的である人や物資の輸送以外に、貯蔵場所としてあるいは芸術活動の舞台など……。このような大きなトンネルでなくとも、ミクロの世界のトンネル状空間も浮世の議論と似て、様々な役割を担うこととなり、現在の先端技術の対象となっている。たとえば数  $\mu\text{m}$  ( $1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$ ) 直径の細い繊維の内部のトンネルを、光が通ると光ファイバー通信となり、血液が通ると人工腎臓となるわけである。さて、我々の研究対象はもっと小さなトンネルで、直径  $1\text{nm}$  ( $=10^{-9}\text{m}$ ) 前後、分子一個がやっと通り抜けられる大きさである。ここを化学反応の場として利用し、高分子合成に役立てようとしているのである。

### 2. 包接化合物

分子レベルの大きさのトンネルを形成する一群の化合物として、包接化合物が知られている。分子が積み重なって集合体(結晶)となる時、普通はすき間が生じない。しかし、特別な化合物の場合、すき間が生じ、そこに他の様々な有機、無機化合物が包接され得る。このようなすき間として、トンネル状のもの以外に、カゴ状、層状のものも知られている。

### 3. 包接状態での反応の特徴

トンネル状空間内を化学反応の場として用いると、どのような特徴が生じるだろうか。第一に、トンネルの形、大きさ、さらに電気的雰囲気依存して、中に包接される分子が選択されることである。第二に、トンネル内で分子は自由に運動できないため、隣り同士の分子がある限られた位置でしか接触できず、選択的反応が起こる。第三に、トンネル内で反応後、異なる物質が組み合わされた状態となり、別々の状態とは異なる性質が現れることもある。第四に、トンネルを形成する化合物を様々なデザインすることができれば、選択的化学反应をデザインし、特定の構造をもつ化合物を合成することが可能となることなどが挙げられる。

### 4. 包接重合

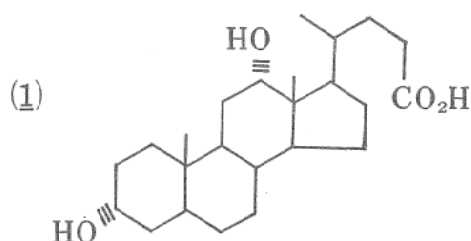
このようなことを背景として我々はトンネル状空間内での重合——包接重合——を研究している。

トンネル状空間を形成する化合物はさほど多くない。尿素、チオ尿素は以前からしばしば使われているが、我々は天然化合物のデオキシコール酸(1)に注目した。その理由は、これがキラルな化合物であるため、トンネル状空間も非対称な性質をもつようになり、反応に対するトンネル状空間の影響を明確に把握できるためである。デオキシコール酸包接化合物の結晶



図1 包接重合の模式図

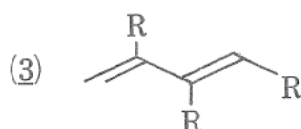
\*宮田幹二 (Mikiji MIYATA), 大阪大学, 工学部, 応用精密化学科, 助手, 工博, 高分子合成



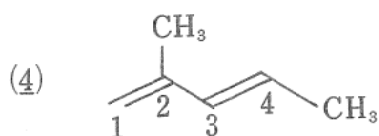
中に存在するトンネルの断面は、 $0.4 \times 0.7$  nmの長方形であり、その長さは結晶の大きさ・純度にもよるが、少なくとも  $1 \mu\text{m}$  には達するはずである。トンネルの壁の電氣的雰囲気は非極性である。

このトンネルに入り得る化合物は当然断面の大きさがトンネルのそれと同程度である必要がある。より小さい場合は、系を密閉しておかねばならない。極性化合物でも極性基がトンネル壁ではなく内部にある場合や、分子全体での非極性基の割合の大きい場合は、包接され得る。

このトンネルの中でどのような選択的反応がおこるだろうか。(2)のビニルモノマーの場合

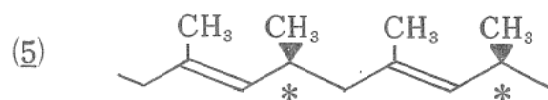


合、置換基Rとビニル基との相対的大きさが問題となる。たとえば、フェニル基をもつスチレンは重合しないが、小さなニトリル基をもつアクリロニトリルは重合する。しかし生成物のミクロ構造にトンネルの影響は現れてこない。ところが(3)のジエン系モノマーの場合、重合反応は微細なところまでトンネルの影響を受ける。(E)-2-メチル-1,3-ペンタジエン(4)について述べると、第1に、(1,2),(3,4),



(1,4-トランス),(1,4-シス)の四つの反応様式の中で、(1,4-トランス)の型の反応のみがおこる。第2は、隣り同士のモノマー間では1位と1位ではなく、必ず1位と4位とで、即ち、

頭・尾で反応する。これは明らかに、トンネル内でモノマー(4)が同じ配向をして積み重なっており、自由な回転運動ができず、重合の際は、一定方向のみに動いたことを示している。第三に生成高分子(5)は真のキラル炭素



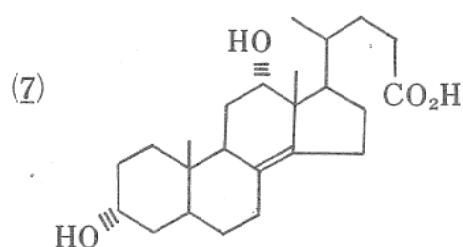
(\*)をもつが、キラルなトンネル状空間の影響を受けて、一方の絶対配置が優先し、光学活性となる。不斉収率は今のところ36%が最高であるが、他の重合法では合成し得なかった旋光度の高い高分子を初めて合成することができた。さらに旋光度の大きさは、温度と共に可逆的に変化し、生成高分子が溶液中でもなんらかの高次構造をもつことを示唆している。第4にγ線照射により生成したラジカル活性種は長寿命であり、高分子の分子量を容易に変化させることができる。対照的に置換基のないブタジエン(6)の重合では、分子の大きさがトンネル



のそれと比べて小さいため、以上に述べた反応の特徴は現れてこない。

トンネルの中で重合反応が進むと、高分子を含む結晶となる。一種の鉄筋コンクリートのようになるわけで、この結晶の融点は上昇し、熱的に安定な状態となる場合が生じる。

さて、デオキシコール酸を化学修飾していくと、どのように包接能が変化していくか。単に二重結合を導入するだけでもかなりの変化が生じる。即ち、アポコール酸(7)は、デオキシ



コール酸とよく似た結晶構造をもつが、トンネルの断面は少し大きくなるため、上記モノマー(4)をデオキシコール酸と比べて二倍量包接でできる。そのため重合反応の成長末端を考え

ると興味ある差異が生じる。即ち、デオキシコール酸(1)の場合、重合反応は収縮型で、モノマーが成長末端へどんどん移動してこなければならぬ。一方、アポコール酸(7)では膨張型で、成長末端がモノマー目ざしてぶつかるような反応様式となる。反応の制御には、膨張型の方が有利で、不斉収率はより高くなる。

では、膨張型でもなく縮小型でもない保持型反応にデザイン替えできるか。残念ながら、いまだそのための指針はない。

## 5. おわりに

現時点では基礎研究にとどまっているこの種の研究の飛躍には、根本的な学問の進歩が必要

である。即ち、トンネルを自由にデザインできることが肝要で、包接化合物一般についても、同様な分子設計の指針が見い出されねばならない。もっと大きな視点で言えば、選択的に化合物を捕え、そして反応させる酵素のような多量の情報をもつ分子を自由に設計できる時代は、我々の目前に来つつあるのだろうか？

## 参考文献

- 1) 竹本喜一 “包接化合物の化学”，東京化学同人(1969)；“積み木の化学”，講談社(1981)。
- 2) M. Miyata, Y. Kitahara, K. Takemoto, *Polymer J.*, **13**, 111 (1981)；*Polymer Bull.*, **2**, 671 (1980)；*Makromol. Chem.*, in press.

## 産業界からの

# ご原稿を募集します

奮ってドシドシご投稿下さい

内 容： 技術解説，新製品紹介，会社・職場の紹介，職場の話題，随筆，御意見その他

頁 数： 本誌2頁以内  
(400字詰原稿用紙8枚以内)

送 稿 先： 〒565 吹田市藤白台5丁目125-18

大阪大学工業会館

社団法人 生産技術振興協会 宛

- 注 1. 極端なご原稿は編集委員会で掲載をお断わりすることがあります。
2. 掲載のご原稿には、規定の原稿料をお支払致します。
3. 社名・職名・年令・氏名・連絡先と電話番号を明記下さい。
4. 誌上には、社名と氏名だけを発表します。