

高分子合成化学講座



研究室紹介

蒲池 幹 治*

1. はじめに

本講座は、昭和34年(1959年)全国に先がけて新設された高分子学科の第1講座として、化学科から第6講座が移管され、第6講座を担当していた村橋俊一教授が担当した。昭和46年(1971年)より野桜俊一教授が引き継ぎ、昭和63年から蒲池幹治が担当している。

平成3年7月1日現在、本講座は次の21名で構成されている。

教授 蒲池 幹治(1988年6月昇任)
 助教授 森島洋太郎(1988年8月昇任)
 講師 古江 正興(1989年5月昇任)
 助手 原田 明(1988年9月着任)
 助手 梶原 篤(1990年4月採用)

大学院後期課程1名、同前期課程7名(うち外国人1名)、研究生2名、4年生6名

本講座は、新しい高分子の合成を基本テーマとして、高分子鎖のもたらす特異な物理・化学的現象を利用した新しい機能物質の開発、生体系にみられるような高分子化合物の分子認識の理解とその合成化学的展開、生体系を利用した基質選択性高分子の創成などを行っている。研究はあくまで有機合成がベースとなるが、物理化学的手法や生物学的手法を積極的にとり入れ、高分子化学に独自の研究分野を切り拓くことを目指している。以下に、最近の研究を紹介する。

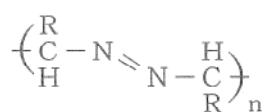
2. 研究概要

A) 付加重合の基礎的研究

C=CやC=O結合の付加重合にともなう高

*蒲池 幹治(Mikiharu KAMACHI), 大阪大学理学部高分子学科, 教授, 理学博士, 高分子合成

分子合成に関しては膨大な報告があるが、C=N結合の付加重合は極めて少ない。イソシアナート類の重合を除くと、断片的に2, 3の化合物で重合体の生成が報告されているにすぎない。C=N結合の付加重合の例がどうしてもそんなに少ないかを明白にしておくことは、高分子合成化学上の問題にとどまらず、有機合成化学という立場からも重要であると考え、C=N結合の付加重合に関する研究を行っている。この研究を通して、アジン化合物(RCH=N-N=CHR)がグリニヤ試薬で重合し、次のような1,4-トランス結合を有する結晶性高分子となることを見出した。



このポリマーは、350nmの光によりトランスからシスへ、400nmの光でシスからトランスへ可逆的に異性化することが明らかになり、新たな機能材料としての展開を検討している。

その他、レーザー分光法と電子スピン共鳴法を利用したラジカル重合の基礎的研究も進めている。

B) 光機能・磁気機能高分子

高分子は一つの分子鎖の中に、色々な機能を導入できるから、側鎖を利用して低分子では実現できない機能材料への展開が可能である。このような高分子鎖の作る物理現象を利用して光あるいは磁気機能を有する材料設計を進めている。

光機能の場合、側鎖に疎水基および親水基(特に電解質)からなる高分子は、ある程度親水基が導入されると水に可溶になるが、ミクロに眺めると疎水性基のためマイクロドメインが広

く分布した状態となっている。このマイクロドメインの大きさは疎水基と親水基の組成比で調節できる上、電解質の作る電場の大きさもある程度規制できるから、少量の発色団を高分子鎖に導入すると、光励起を通して効率よいイオンラジカルの生成が可能なが見出された。例えば、ピレンやポルフィリンなどをクロモホアとした場合、クロモホアが疎水性のために、疎水基の作ったマイクロドメインにかこまれるため

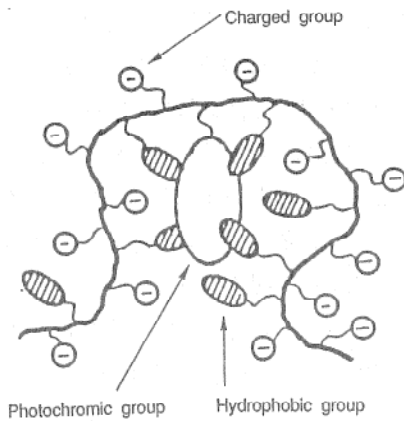


図1 疎水性基に囲まれたクロモホア

(クロモホアの個室化)、光励起状態の長寿命化さらには生成したイオンラジカルの効率よい電荷分離が可能なが見出し、それを利用した新たな機能材料の展開を進めている。その他光エネルギーを利用してCO₂をCOにする化学システムの設計を検討している。

側鎖に不対電子を有する高分子は、低分子同族体に比べて不対電子間の相互作用は起り易くなるため、磁性材料としての展開が期待できる。安定な有機ラジカルや常磁性金属錯体を有する高分子を合成し、磁化率やESR測定を通して磁性発現の合成化学的アプローチを行っている。この研究を通して、0.15K程度という極低温であるが、有機ラジカルの中に強磁性的磁気転移をもつ数少ない例が見出されている。

C) 高分子の分子認識

生体系に注目すると酵素にみられるように、ポリペプチド鎖の作る特異な環境が特殊な化合物をとり込み、その化学反応を有効に行うことが知られている。これは高分子鎖の分子認識と

いう現象が基質選択性をもたらしたものである。現在このような高分子鎖の分子認識に関する合成化学的研究を進めている。最近、ポリエチレングリコールがα-シクロデキストリンを取り込み、図2のような構造になっていることが明らかになった。

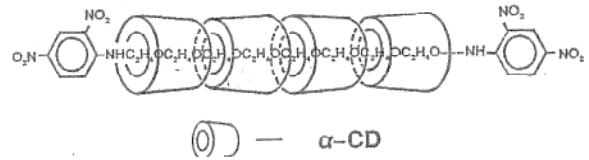


図2 ポリエチレングリコールの分子認識

シクロデキストリンのとり込みは、高分子鎖によって異なり、ポリビニルエーテルはγ-シクロデキストリンを有効にとり込み、合成高分子鎖が積極的に分子認識することを見い出している。この現象を利用して新たな機能材料の開発を進めている。

D) 生体系を利用した高分子合成

20世紀は石油資源の有機合成化学への利用を通して種々の新たな合成高分子が作られ、生活に豊かさとうるおいをもたらしている。しかし、豊かさをもたらしてくれた石油資源も無尽蔵にあるのでなく、将来、新たな資源開発が必要となる。立場に応じて、色々な角度から研究が進められているが、本講座では、石油に頼らず、生体系を利用した高分子合成に注目する研究を進めている。

現在注目しているのは、生体の抗原抗体反応である。生体が作り出す抗体は、基質特異性を有する高分子であるから、適当な官能基(例えばポルフィリン)を有する抗原をマウスの体内に注入し、その作り出す抗体の中からモノクロナール抗体をとり出した後、細胞工学の手法を利用して、それを量産する研究を進めている。抗原にテトラフェニルポルフィリンやフェロセンなどを有するポリペプチドを用いて得られた生体高分子は、ポルフィリン環やフェロセン誘導体に対し高い基質特異性を有しており、新しい機能材料としての展開が期待できそうである。