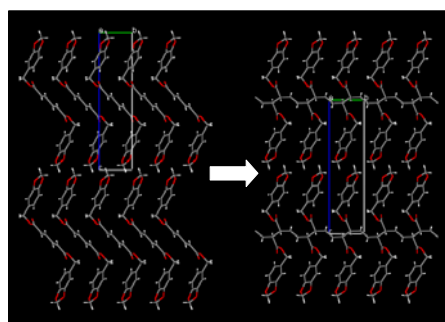


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	3. 反応
中項目	—
小項目	3-0-4. 固相光重合

#### 概要（200字以内）

不飽和化合物の固相光重合は、逐次的な環化二量化反応によるジスチリルピラジン誘導体などの重合と、連鎖反応機構で進行するジアセチレンやジエン誘導体などの重合とに大きく分類される。後者の重合は、紫外光、X線、あるいは $\gamma$ 線照射によって起こり、高分子量のポリマーが生成しやすい。重合がトポケミカル反応機構で進行する場合には反応中も結晶構造が保持され、生成ポリマーが単結晶として単離できることがある。



#### 現状と最前線

不飽和化合物の固相光重合は、ジスチリルピラジン誘導体の[2+2]環化二量化反応による逐次的な重合と、1,3-ジアセチレンや1,3-ジエン誘導体の連鎖的な重合に大別される。後者の重合では、光照射によって重合活性種が生成し重合が開始されるため、紫外光照射だけでなく、X線や $\gamma$ 線照射によっても同様の反応機構で重合が進行する。また、一部のモノマーは熱重合することも知られている。

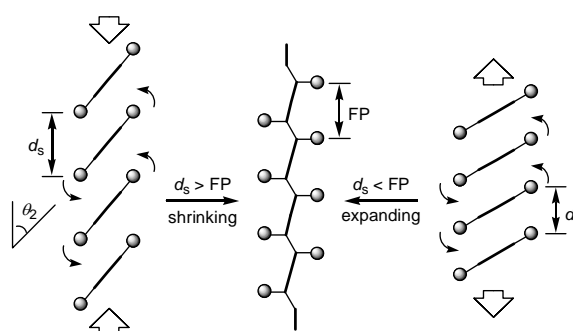
トポケミカル重合反応機構でポリマーが生成する場合には、出発物質であるモノマーの結晶構造が反応中も保持され、結晶の対称性が変わることなく、原子のわずかな動きを伴って結合生成が起こり、ポリマーが生成する。X線構造解析に適した大きさの重合性モノマーの単結晶に $\gamma$ 線照射あるいはX線照射すると、単結晶性を維持したままで重合が定量的に進行し、良質なポリマー単結晶が得られる。ポリマー単結晶はX線構造解析に十分な反射数を与え、低分子の結晶と同様に構造を精密化できる。一方、比較的大きな結晶を用いると、重合が進むにつれ結晶にクラックが生じることが多い。紫外光照射による重合では、結晶表面から反応が起こりやすく、単結晶性が保持できないことがある。また、照射に伴い結晶が変形する例も見出されている。紫外光照射しながら結晶全体で均質に反応を行うため、結晶の吸収スペクトルの長波長側の吸収端の吸光度の小さい領域の波長の光を照射する方法がとられる。

モノマーとポリマーの両方の単結晶構造解析の結果の比較から、平面構造のモノマー

分子がある結晶軸方向に沿ってスタッキングしたカラム構造をとり、ポリマー鎖はカラム方向に生成すること、重合の前後で格子定数に大きな変化はなく、反応前後の結晶の対称性が同一であること、繰り返し構造の重心が動かずに分子のコンホメーション変化によってポリマーが生成することなど、より確かな情報を数多く得ることができる。

固相重合反応の成長過程では、必ず高分子と低分子の間で反応が繰り返されるので、他の低分子の光固相反応と異なる特徴を示す。一般に、低分子の固相反応中の原子の動きによる結晶の構造変化は、反応空間の形や大きさによって影響を受けると同時に、分子と分子の隙間が生成物の結晶中の歪を解消する役目を果たしている。ところが、共有結合で連なったポリマー分子は結晶の特定の軸方向に伸びた形で存在し、ひとつひとつの成長反応で生じる歪みはわずかなであっても、結晶全体では大きなものとなり、反応中に結晶性が低下しやすい。反応に伴う構造の変化が大きいと、単結晶性を保つことができず、結晶が崩壊し多結晶となる。重合進行の可否や重合速度は、結晶中でのモノマーのスタッキング距離に依存する。図に示すように、モノマーが繊維周期よりも長い距離でスタッキングした場合には結晶は収縮し、逆に密にスタッキングした場合は膨張しながら反応する。いずれのケースでも、収縮、膨張によらず、反応速度は重合に伴う変化量の絶対値に依存することが確

かめられている。粉末X線回折と単結晶構造解析法によって、ムコン酸エステルの固相重合の反応過程を連続的に追跡した結果から、モノマー結晶から高分子結晶へと変化するときに繊維軸方向に膨張する重合系も確認されている。



#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ビニルモノマーのトポケミカル重合の実現
  - 三次元構造が精密制御されたポリマーの合成
  
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 予測される物性をもつ高分子結晶材料の合成法の確立
  - 分子構造からの情報に基づく結晶構造予測と固相重合反応の制御

#### キーワード

構造制御、結晶性高分子、立体規則性、固相反応、環境調和型プロセス

(執筆者：松本 章一)