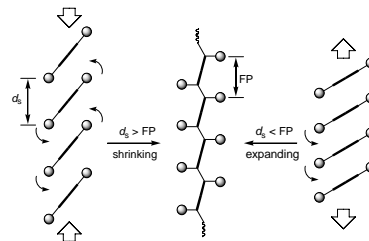


結晶格子が伸びたり縮んだり

固相重合は半世紀前から知られ、反応機構に関する議論が古くから行なわれている。現在では固相重合の可能な例がぐっと増え、精密な結晶構造解析の結果と照らし合わせることで、結晶中で分子がどのような配置にあれば、どのような反応がどの程度起こるかを予測することは難しいことではない。ところが、反応途中で結晶構造がどのように変化するのか、また構造変化は反応とどう関係するのか、反応機構の詳細については多くの点が不明なままで残されていた。われわれは有機結晶の固相反応機構の解明に取り組み、特にトポケミカル重合の結晶構造の変化を直接観測し、反応機構の解析を行ってきた。

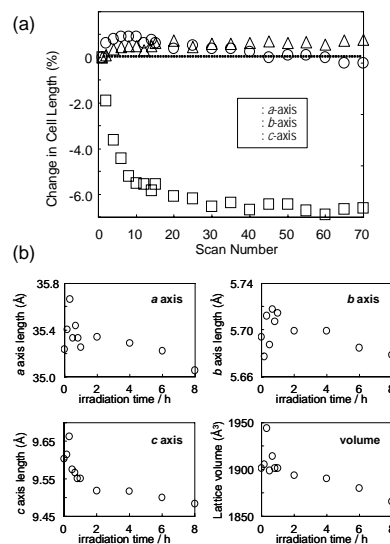
固相重合はモノマー分子が互いに近づいて分子間で共有結合を形成する反応なので、ポリマー鎖に沿った結晶格子は最初のモノマー結晶の状態から較べると短くなる。反応に伴う構造の変化が大きいと、単結晶性を保つことができず、結晶が崩壊し多結晶となることも少なくない。これまで、重合進行の可否だけでなく、重合速度も結晶中でのモノマーのスタッキング距離に依存することを明らかにしてきた。また、当初の予想に反して、モノマー結晶からポリマー結晶へと変化するとき繊維軸方向に膨張する新しいタイプの重合系にも遭遇した。モノマーが繊維周期よりも長い距離でスタッキングした場合には結晶は収縮し、逆に密にスタッキングした場合は膨張しながら反応する仕組みである。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。では、他の軸方向にはどのような変化があるのだろうか。



固相重合の収縮と膨張のモデル

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を丁寧に追跡していくと、いろんなことが見えてきた。重合反応系は2つのタイプに分けられる。均一反応機構では、モノマーとポリマーが共存した固溶体を形成し、各重合率における単結晶構造解析が可能で、重合過程における結晶構造変化を観測することができる。一方、不均一反応機構では反応途中で相分離構造を生じる。これらの重合機構のうち、どちらを好むかは結晶中の構造変化で決まり、モノマー結晶からポリマー結晶への構造変化の割合が小さいと前者、大きいと後者となる。慎重に反応の初期過程を解析すると、収縮が起こるケースでも、重合のごく初期段階では全ての方向の結晶格子が膨張過程を経て一時的に体積も増大することが最近明らかになった。固溶体ではモノマーとポリマーが共存するため、構造的な歪を解消するためにすべての軸方向にいったん膨張が起こり、その後、ポリマー結晶構造へ次第に収束していくという、重合の様子を直接観察することができた。

モノマー結晶は、反応に伴って伸びたり、縮んだり複雑に構造変化しながら、最後にはポリマー結晶へと姿を変えていく。結晶をよく観察すれば、反応途中の構造が見えてくる。結晶構造の変化がしっかり見えれば、反応機構がだんだん見えてくる。反応機構がわかることによって、重合や機能設計にまた新たな可能性の広がるのが期待できる。残りの期間、有機結晶の固相反応の機構を少しでも解き明かして、反応すれば形が変わり、形が変われば何が起こるのかを、さらに追究していきたい。



ムコン酸エステル結晶の重合反応中の格子の伸び縮み。(a)粉末X線回折でモノマーからポリマーへの変化を追跡、(b)単結晶構造解析による初期構造変化を追跡。