X線CCDシステムを用いた結晶重合反応の迅速測定

田代孝二 大阪大学大学院
Kohji TASHIRO

最近、松本らは¹⁾、ジエチル *cis,cis*-μコン酸エステル (EMU) の針状単結晶が可視光、紫外光、あるいはX線によって極めて高速にポリマー単結晶へと固相重合反応することを見いだした。固相重合反応としてはジアセチ

レンが有名であるが²⁾、 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ の化学式をもつジアセチレンのようにあまりなじみの深くない化合物ではなく、ブタジエンやエステル基からなるごく「一般的な」有機化合物と見なしうる EMU が、光によって簡単に重合し、極めて高い分子量と高度な規則性を有するポリマーを与えるという点で、この EMU の発見は極めて意義があり、精密重合制御の観点からも重要である。しかし、この重合は数時間の間に終わってしまう反応であるため、重合反応機構を解明する上に必要な構造情報を得ることが極めて困難であった³⁾。結晶構造に関する詳細な情報を得るためには、どうしてもX線構造解析手段に頼らざるをえない。しかし、一般によく用いられる4軸自動回折装置による測定、あるいは2次元検出器イメージングプレートによる回折図形の測定においては、解析に必要な数千個の反射を集めるには数時間から1日を要し、EMUのようにX線照射によって直ちに重合反応が進行、完結してしまう系にはとても利用できなかった。筆者らは、短時間にX線反射を収集できるCCDカメラシステムを導入し、この問題に取り組むことにした。標準試料を用いたチェックをしたところ、ある程度の精度の低下を犠牲にすれば、真空管式発生装置からの弱いX線の場合でも、CCD検出器を使用することで、わずか1分の間に5000個以上の反射を集めることができ、構造解析の可能であることが判明した。弱いX線ビームはEMUについては好都合であり、強度の弱い分だけ反応速度を遅くすることができる。EMUの場合は、精度を上げるために約13分かけて約5000個の反射を収集し、この測定を数時間繰り返して、X線照射に伴うモノマー結晶からポリマー結晶に至る構造変化の解析を試みた。図1は、こうして得られたごく初期のモノマー結晶構造と最終的に得られたポリマー結晶構造とを重ねて比較したものである。モノマー分子は一つのカラムを形成しており、隣接分子間のブタジエン炭素どうしが共有結合することによって一気にポリマーに変化していくことが容易に推定される。しかもモノマーの重心とポリマーの重心がほとんど動くことなく構造の変化が起こっており、空間群つまり空間対称性も $P2_1/c$ と反応

図1 EMU (白) およびその重合物 (黒) の結晶構造の比較。(上) 分子鎖に垂直な方向、(下) 分子鎖軸に沿って眺めたもの。

前後で保たれている。すなわち典型的なトポケミカル反応であることが証明された⁴⁾。

側鎖の置換基をメチル、ベンジルなどさまざまに変更すると、重合反応よりもむしろ、二量化やシス→トランスの異性化、分解などの反応が起こる¹⁾。なぜか？ それぞれの化合物についてX線結晶構造解析を行ったところ、必ずしも隣接分子のブタジエン炭素間距離が短いということが重合反応の不可不につながるとはいえないことがわかった⁴⁾。むしろ、どの程度、隣接分子間でのブタジエンのパイ電子雲どうしの重なりが大きいのか、など量子化学的な検討が必要となりそうである。

文 献

- 1) A. Matsumoto, *et al.*: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1389 (1994); *Macromolecules*, **29**, 423 (1996); **31**, 2129 (1998)
- 2) H.-J. Cantow, ed.: *Adv. Polym. Sci.*, **63** (1984)
- 3) K. Tashiro, *et al.*: *Macromolecules*, **32**, 2449 (1999)
- 4) 田代孝二ほか: 高分子学会予稿集, **47**, 142, 3861, 3863 (1998)

(理学研究科・教授、理博。専門=高分子の構造と物性の分子論的把握)