



新しいポリマーへの挑戦

鈴木研究室～有機・高分子物質専攻



鈴木 将人 助教授(中)と研究室の皆さん

私達の身近な所にどれだけ高分子化合物が存在するかご存知だろうか。ポリエチレン、デンプンや繊維、たんぱく質等がそれらに該当する。これらはプラスチック、食品、紙、生物の身体を構成する要素であり、私達の生活に欠かすことのできないものばかりである。ここ鈴木研究室では、これらを扱う高分子工学をより発展させるための基礎研究を行っている。そのコンセプトは、「新しい重合反応を用いて新しい高分子化合物を作る」というものだ。



シクロデキストリンをモノマーに使う！

普通、人工合成した高分子化合物(ポリマー)の化学式は、カッコの中に繰り返し単位を書き、カッコの右下には「n」と表記する。これは、ポリマーが一般に単量体(モノマー)がいくつ結合したものを定まった値では示すことができないということを表している。

ポリマーには粘性などの性質が見られるが、それらの性質は、分子が持っている性質というよりは、分子量が異なるものの混合物が見せる性質であるといえる。しかし個々の分子の大きさや形が

何かの働きに重要であったり、混合物としてではなく分子として、特定の性質を調べたり使ったりしたいときなどは分子量が単一であることが必要となってくる。それでは、分子量が単一に揃ったポリマーを得るためにはどうすれば良いだろうか。

最も単純な考え方としては、異なる分子量のポリマーを分離しやすい状態にすれば良い。鈴木研究室ではその方法としてモノマーにシクロデキストリンという化合物を用いて重合反応を行うことを思いつき、研究を進めている。

シクロデキストリンとは糖類の一種でグルコースが環状につながった天然化合物であり、主なものは6、7、8個のグルコースからなる。ここでは6個のものを取りあげる(図1)。分子はバケツのような形をしていて、中に他の物質を閉じ込めることができるという性質がある。毒性がないため、この中に香料を閉じこめておき、食品や化粧品品の香りを持続させたいときなどに用いられる。

シクロデキストリンはその手に入れ易さにもかかわらず今までモノマーとして使われてこなかった。というより、シクロデキストリンがモノマーとして使えるとは誰も思わなかったのだ。

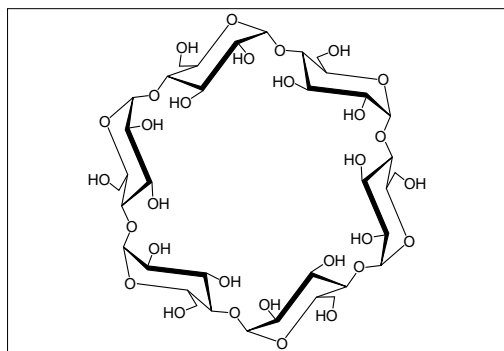


図1 シクロデキストリンの構造

シクロデキストリンはモノマーとしてはとても大きく、その分子量はおよそ1000もあるが、分子の大きさにもかかわらず分子量が単一であるので、分子量の違いを利用したポリマーの分離に大いに役立つのだ。

普通、モノマーの分子量はポリマーの分子量に比べてずっと小さい。例えば、ラップなどに使われるポリエチレンのモノマーであるエチレンの分子量は28しかないので、重合度1つあたりの分子量の差が小さい。これに対して、シクロデキストリンのように分子量が非常に大きいモノマーを用いると、重合度(n)が1増えるだけでもポリマーの分子量差は1000程も開く(図2)。このような分子量の差の大きなポリマーなら、分子量の差を利用して単一の分子量のものを分離できる。その具体的な方法としては、半透膜を用いてある大きさで分子を分けたり、ゲルの中の通過速度の差を利用して分離する方法などがある。現在これらの方法によって単一のポリマーを取り出すことに成

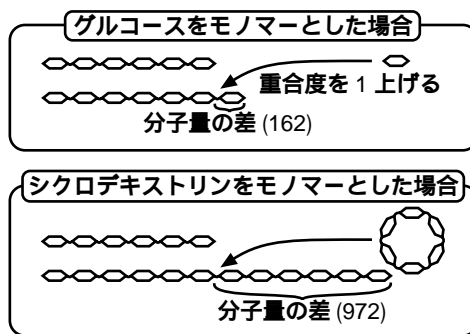


図2 モノマーの大きさと分子量差の大きさ

功している。

そして現在鈴木研究室ではシクロデキストリンを用いて更に2つ新しい高分子を作る方法を研究している(図3)。1つは、シクロデキストリンの分子内にあるOH基を1つだけ違う官能基に換え、更に決まった位置で環を切断することにより、5個おきに違うものが入った高分子を作ろうという試みだ。そしてもう1つは、シクロデキストリン同士をつなぐ際に、グルコースのアミロース中のつながり方である結合と、セルロース中のつながり方である結合の制御を試みようというものである。シクロデキストリンの環内では、グルコースは結合でつながっている。だが環を1ヶ所で切って隣とつなげるときにこれを結合にすれば、規則的に結合が現れるような高分子を作ることができるはずである。

このように今まで誰もモノマーとして使うことを思いつかなかったシクロデキストリンであるが、発想を転換してモノマーに使ってみるだけで、今までにない新しい性質をもったポリマーを生み出すことができる。この発想が更に新しいポリマーを作る可能性もあるだろう。

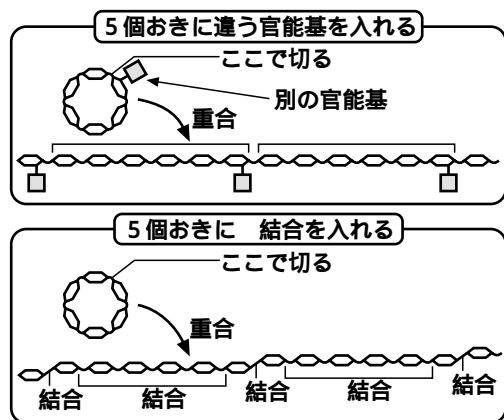


図3 シクロデキストリンを利用したポリマー



固相反応を高分子合成に応用する

化学実験で2つ以上のものを反応させたいとき、まずどうするだろうか。多く人は、試料を量りとった後に溶媒に溶かして反応を行うだろう。私達は、何かを反応させようとするときは液相でないとならぬ反応が進まないと思いがちだ。しかし、固相反応といって溶媒を使わず結晶状態のまままで反応させるという方法がある。液相での化学

反応に慣れてしまっている私達にとって、固体中での反応というものは奇妙に感じられるかもしれない。しかし固体のままでも反応を進めることは可能だ。何故なら、分子は結晶の状態では溶媒中や液体のように激しく運動してはいないものの、振動はしているからである。だから、反応部位を近距離に持ってきてやれば分子の衝突が起こるの

で反応は進むのだ。この固相反応を高分子合成に応用したものが固相重合である。

高分子合成において、溶媒は時に厄介なものとなる。溶媒に溶かすことができないポリマーを生成する場合、生成物が沈殿し、うまく重合が進まなくなる。更に工業的には、ポリマーを取り出すときに溶媒を取り除くのに手間がかかるというようなデメリットもある。これらの問題を解決する1つの手段としても、固相重合はとても有用と言えるのだ。

鈴木研究室では、固相重合が液相では反応しなかったモノマーを重合させたり、モノマーの結合のしかたを制御できることに注目して研究を行っている。固相重合を用いると、モノマーが反応しやすい位置に並んだ結晶さえ作ることができれば、どのような位置関係で結合できるかということやどの部分が反応するかという反応の選択性が制限されるため、立体的構造や反応する位置の制御が可能となる。その結果、モノマーの分子の結合の向きが揃った新しい高分子の合成ができるのではないかと、という期待のもとに研究を進めているのである。固相重合の研究例として次の2つを紹介しよう。

まず1つ目はビス(ヒドロキシフェニルメチル)ベンゼンの重合反応である(図4)。アルコールを脱水してポリエーテルを合成する反応であるが、この反応は固相中で行った時と液相中で行った時とは生成物の構造が変わってしまう。モノマーのビス(ヒドロキシフェニルメチル)ベンゼンには不斉炭素原子が存在するためこのモノマーにはいくつもの立体異性体が存在する。液相でこの反応

を行うと、OH基同士で脱水が起こるときに、分子の立体的な形が崩れることがある。正確に言うと、分子が比較的自由に動いてしまう液相中では反応時に立体異性体の形が統計的に変化する。それが制御できないためにどの立体異性体から出発しても同じ生成物になってしまうのだ。これに対し分子が自由に動けない結晶中では立体異性体の形が変わらないため、一定方向から脱水を起こすことができるので立体的に形の揃ったポリマーが生成する。また、結晶構造の違いによって重合反応性が異なる。実際、鈴木研究室では、このような反応が起こることを確認している。

そしてもう1つの例は、2,6-ジヒドロキシナフタレンの重合反応である。この物質の酸化重合で得られるポリマーは、溶媒に対して難溶性のため、液相中の重合では沈殿してしまい、反応が途中で止まってしまう。そこで鈴木先生は、それなら固相で重合反応を行えばポリマーを合成でき、面白い形のものでできるのではないかと考えたのである。2,6-ジヒドロキシナフタレンをモノマーとして重合を行うと様々な形のものでできるが、分子の向きが揃ったものとしては図5のようならせん型と階段型の2通りのポリマーが考えられる。溶液中では、モノマー分子がバラバラな方向を向いているため、このような規則的な並び方をしたポリマーを作ることは非常に困難である。しかし固相で反応を行えば、結合を規則的に揃えることができ、思い通りのポリマーができる可能性がある。今のところ、固相で重合を行うところまでは成功しているが、モノマーの結合する向きを完全に揃えることは難しく、もう少し工夫

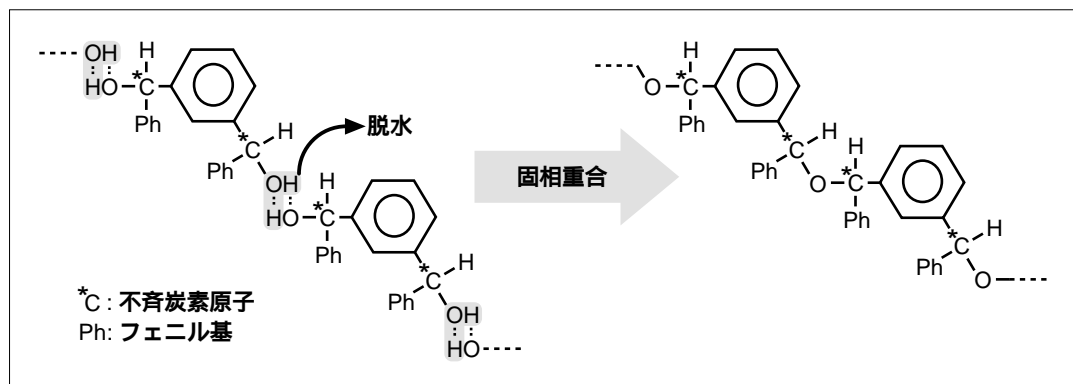


図4 ビス(ヒドロキシフェニルメチル)ベンゼンの重合反応

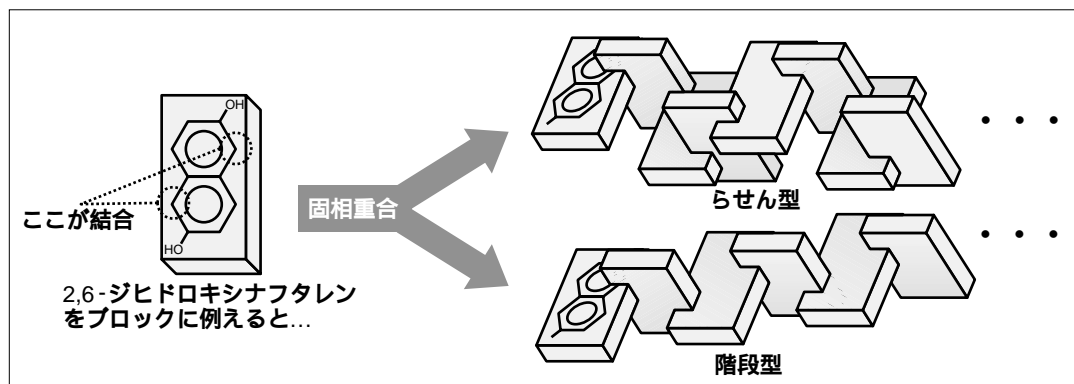


図5 2,6-ジヒドロキシナフタレンの重合によって生じる2通りのポリマー

が必要なのだそうだ。

これらの例の他にも、アミノ酸や糖類を用いて固相重合により制御された構造を持った高分子を合成する研究に取り組んでいる。

ここまでの話を聞くと、固相重合によって今まで作れなかったポリマーも簡単に作れるかと思えそうなものである。しかし当然、固相重合はオー

ルマイティではない。目的とする高分子にあった重合法を選択する必要がある。だが固相重合をうまく活かすことができれば、更に新しいポリマーが生まれるかもしれない。鈴木研究室の研究がさらに進み、固相重合が高分子合成の一般的な手法の1つとなる日がいつか来ることだろう。

📖 高分子工学の可能性を広げる基礎研究

高分子合成の研究のやり方には2種類がある。1つは、すでに知られている反応を応用して新しいものを作る研究であり、もう1つは新しい反応を考え、その反応自身を研究するとともに新しいものを作り出していくというものである。先生は後者、すなわち高分子の基礎となる新しい反応の研究をなさっている。

新しいポリマーを作っても何に使えるかは分からない。ひょっとするとこの先何かの役に立つかもしれないし、逆に何にも使えないかもしれない。しかし高分子工学の発展という視点から見ると、新しい反応や新しい概念を作ったという事実に価値があるのだ。他人より少し視点をずらし、今までにないポリマーを生み出していくスタンスこそ、

ここ鈴木研究室の最大の特徴なのだ。

最後に最も印象深かった鈴木先生の言葉を紹介しよう。

「化学というものは、反応を設計して思ったとおりになるとそれは非常に嬉しいのだけれど、殆どが失敗するんだよね。まあそれはそれで面白い発見もあるのだけど。ただ、ブレイクスルーはどこから現れるかという、思い通りにならなかったところから生まれることが多い。思い通りになるというのは、分かっていることの積み重ねの上にあるので、ある意味でそれは大して面白くない。ところが自分で思ったことじゃなくすごいことがあると、逆にそれは大発見につながることもある。人の今までの知識を越えているから」

作ったポリマーが何の役に立つのかは分からないと鈴木先生は何度もおっしゃっていたが、新しくできた高分子の持つ可能性は無限でありその中には大きな「夢」を感じる。

最後になりましたが、お忙しい中数回に渡る取材にご協力頂いた鈴木先生に、この場を借りて心からお礼申し上げます。

(岩屋 佳奈子)