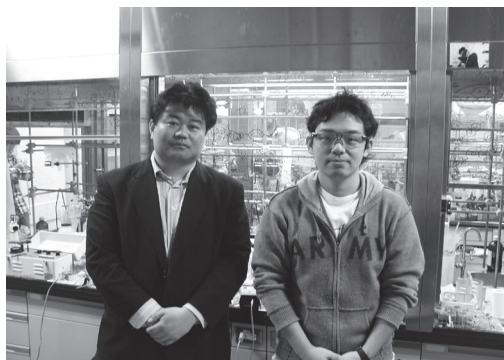




合成化学を駆使した新素材づくり

小西 玄一 研究室～有機・高分子物質専攻



小西 玄一 准教授 重田 雅之 助教

数多くの反応を用いて、目的の化合物を作り出す合成化学では、日々新しい反応を見つけ出す研究が行われている。反応理論が体系化され、反応が起こる過程が詳しくわかるようになった現在では、さまざまな構造をもつ化合物を、より正確に作り分ける方法が研究されている。

本稿では、小西先生が行っている研究のうち、フェノールとホルムアルデヒドの新しい重合法についての研究と、液晶を用いたレーザーの実用化のために、適切な発光色素を開発する研究について紹介しよう。



フェノールの重合に変化を起こす

フェノールとホルムアルデヒドを混ぜ、酸または塩基を加えて加熱すると、重合反応が起こり、分子量が1000程度の比較的分子量のポリマーが生成する。生成したポリマーに架橋剤と呼ばれる試薬を混ぜた後、圧力をかけながら加熱すると、低分子量のポリマー同士が結合し、三次元的な網目構造を作る。こうしてできた、溶媒に溶けず、加熱しても融けないポリマーをフェノール樹脂という。

フェノールとホルムアルデヒドの重合反応は、二つのモノマーの反応性が極めて高いため、オルト位とパラ位の3点で反応が起こり、枝分かれ構造をもつポリマーが生成する。このとき、フェノールとホルムアルデヒドの割合を厳密に調整しないと、重合が進むにつれ、枝分かれ構造が多数できてしまう。すると、次第にポリマーが溶媒中で自由に動けなくなり、ゲル化してしまう。ゲル化したポリマーは、加工することが難しく、工業的に応用しにくい。

小西先生は、フェノールとホルムアルデヒドの重合反応に手を加えることで、新しい重合反応を起こさせ、重合が進んでもゲル化しない、従来と

は違った形や性質をもつポリマーを作ることはできないかと考えた。そこで、フェノールのヒドロキシ基をアルキル基で保護し、その後ホルムアルデヒドと重合させることを考案した(図1)。

フェノールのヒドロキシ基を保護することで期待されることは三つある。一つ目は、フェノールの反応性を落とすことで、ポリマーの枝分かれ構造や分子量が制御されることだ。フェノールのヒドロキシ基はオルト位とパラ位の電子密度を大きく高める効果をもつ。そのためフェノールは、ホルムアルデヒドに対する反応性が極めて高くなっている。ここで、ヒドロキシ基をアルキル基で保護することでその効果が弱まり、フェノールの反応性が大幅に下がる。一般的に、反応性を抑えると生成物の構造が規則的になりやすい、ということが知られており、これにより、ポリマーの構造が制御されることが期待できるのだ。

二つ目は、重合にさまざまな溶媒が使えるようになり、溶媒の効果によってポリマーの構造が変化することである。通常、フェノールとホルムアルデヒドの重合を、極性が低い溶媒で行おうとすると、重合が始まるとすぐにポリマーが凝集し、

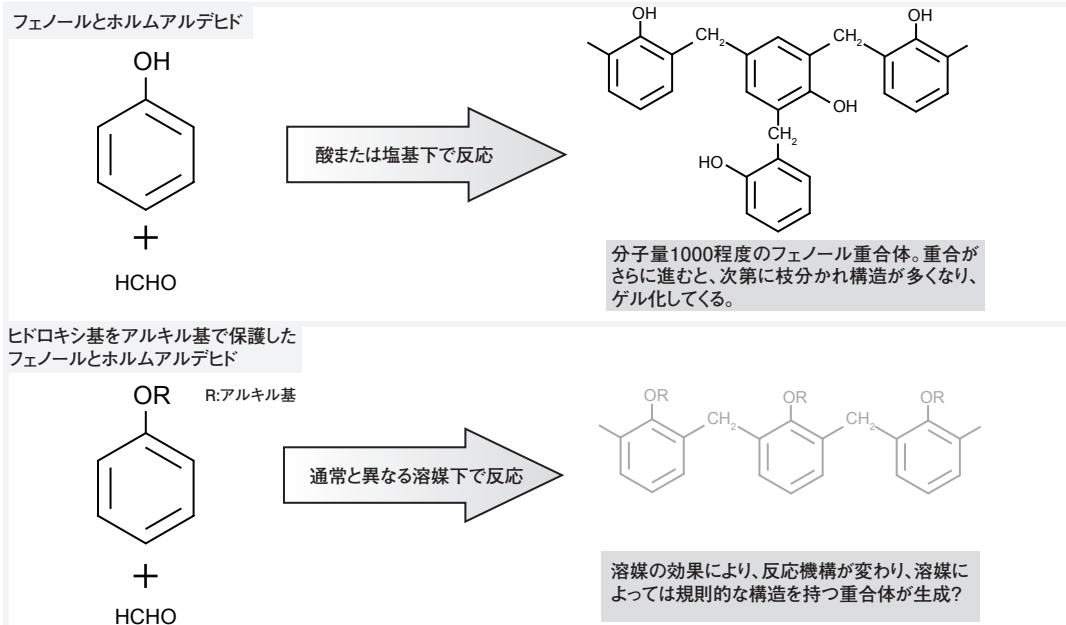


図1 実験前の仮説

重合が進行しにくくなる。ここで、フェノールのヒドロキシ基をアルキル基で保護すると、ポリマーの分子間にはたらく水素結合がなくなり、ポリマーが溶媒中で凝集しにくくなる。これにより、重合の進行が妨げられなくなり、フェノールの重合では使えないような、さまざまな溶媒が使えるようになる。小西先生は、溶媒を変えることで、ホルムアルデヒド由来の反応中間体が通常と異なる振る舞いをし、結果的に生成物の構造に何らかの影響を与えるのではないかと考えた。

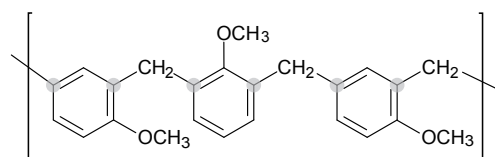
そして三つ目は、ヒドロキシ基を保護したアルキル基によって、立体障害や分子間相互作用などの効果が発現し、それによってポリマーの構造に影響が出ることだ。

以上で述べた仮説に基づき小西先生は、フェノールのヒドロキシ基をメチル基で保護した化合物であるアニソールを、酢酸とクロロホルムを合わせたものを溶媒としてホルムアルデヒドと反応させた。

実験の結果、重合が進み分子量が500万を超えてもゲル化していない直鎖状のアニソールポリマーが得られた。このポリマーの構造を解析したところ、アニソールの三つの反応点のうち二つだけが反応した直鎖状のポリマーであることがわ

かった(図2)。アニソールは本来、オルト位とパラ位の三つの反応点をもつ。しかし、この重合反応では、ほとんどのアニソール分子は二つの反応点をもつモノマーとしてはたらいっていた。こうして小西先生は、フェノールの反応性を制御し、重合が進んでもゲル化していない、規則的な構造をもつ分子を作ることに成功したのである。この結果は既存の有機化学の反応理論では説明がとても難しい。それゆえに、非常に興味深い現象だと小西先生は考えている。

このように小西先生は、重合に用いる溶媒を変えることで、従来のフェノール樹脂とは異なる構造のポリマーを合成することに成功した。次は、アニソールとはまた異なった化合物を、さまざまな溶媒でホルムアルデヒドと重合させる研究について紹介しよう。



実験で得られたポリマーの構造。灰色の印で示すように、アニソールは三つの反応点のうち二つの点で反応している。

図2 得られたアニソールポリマーの構造



同一モノマーからポリマーを作り分ける

小西先生は、アニソールの次に1,3,5-トリメトキシベンゼンとホルムアルデヒドの重合を、さまざまな溶媒を用いて行った。1,3,5-トリメトキシベンゼンもフェノールやアニソールのようにホルムアルデヒドと反応し、ポリマーとなる。また、アニソールと同様にヒドロキシ基がメチル基で保護された構造をもつため、溶媒の効果による構造の変化が期待できる。1,3,5-トリメトキシベンゼンは高い対称性をもつため、何か規則的な構造をもつポリマーができないかと小西先生は考えた。興味深い結果が得られた例をいくつか紹介する。

酢酸とクロロホルムを合わせた溶媒中で反応させると、環が蜂の巣のようにつながり、直径10nmほどの球状に丸まった構造をもつポリマーができた(図3)。得られた分子は、内部に架橋構造をもつため、熱や外力に対して安定性が非常に高い。この物質の用途としては、ゴムの強度を上げるための混合物や、コピー機のトナーなどの代替材料としての利用が考えられる。

テトラヒドロフランという溶媒を用いると、らせん構造をもつ直鎖状ポリマーが生成した。先述したように、フェノールとホルムアルデヒドの重合は、反応が進むにつれ枝分かれした構造をもつようになるが、この場合はらせんを描くように重合が進んでいったのだ。

この直鎖状ポリマーは、通常フェノール樹脂が熱硬化性であるのに対し、熱可塑性であり、熱による成形加工が可能だ。これを薄く伸ばしフィルムに加工してみたところ、高い透明度と高い屈折率をもち、複屈折をほとんど示さない素材になった。複屈折とは、横波である光の振動の向きによって、媒質の屈折率が異なってしまう現象のことである。複屈折がほとんどみられないことは、その媒質を通して物を見たときに、像がにじみにくいことを意味する。

複屈折がほとんどみられないのは、隣り合うベンゼン環の位置関係に原因があるという。分子の構造を解析したところ、分子鎖の中の隣り合うベンゼン環の位置関係は、互いに直角をなすようなものであった。これにより、フィルムを見る向きによって並んだ分子鎖の見え方が変わらなくな

り、どんな向きで振動する光に対しても、同じ屈折率を示すようになるのだ。

この直鎖状ポリマーの、透明度と屈折率が高く複屈折がほとんどみられないという性質を活かし、軽量で非常に高性能なレンズとしての応用が期待できる。通常フェノール樹脂は、密に架橋して硬いために加工がしづらく、またヒドロキシ基の酸化による着色が激しい。そのため光学材料としての応用は全く考えられてこなかったが、ヒドロキシ基を保護したモノマーを、通常と異なる重合法で重合させることで、光学材料として応用できるポリマーを作り出すことができた。

さらに、この直鎖状ポリマーは、新幹線の窓やCDの表面に用いられるポリカーボネート(PC)、自動車のバンパーをはじめとした、さまざまな用途に用いられるポリプロピレン(PP)などの既存のポリマーと混ざり合い、それらの物性を改善する性質があることがわかった。例えばPCに混ぜると、PCの透明度と屈折率は維持したまま、強度が増す。PPに混ぜると、PPより割れにくく衝撃に強いしなやかな素材ができる。さらに、PPは本来不透明であるはずだが、この直鎖状ポリマーと混ぜたものは透明となる。PPのような通常不透明なポリマーが透明になるということは、ポリマーどうしが可視光の波長領域よりも小さいスケールで均一に混ざり合っているということの意味している。PPと混ざり合うポリマーは極めて少なく、その中でもこれほどまで小さいスケールで混ざり合っているポリマーは珍しい。

これまで、ポリマーの性質について述べてきたが、注目すべき点はもう一つある。紹介した二つのポリマーは、反応に用いた溶媒のみが異なる。

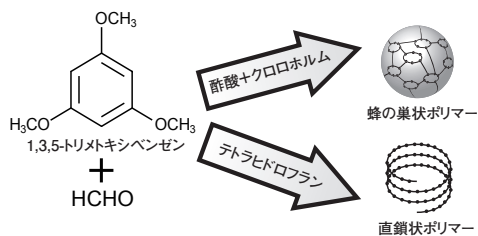


図3 溶媒によるポリマーの作り分け

モノマーの組み合わせを変えずに、溶媒のみを変更することで、構造を狙ってポリマーの作り分けができることは、モノマーごとに反応する点の数が決まっている従来の重合法とは大きく異なり、非常に興味深いことだと小西先生は考えている。

以上のように、小西先生は異なる溶媒で重合を

行うことで、同じモノマーから、構造の異なるポリマーを作り分けることに成功し、フェノール樹脂とは全く異なる物性をもつ素材を得た。現在、このテーマについて小西先生は直鎖状ポリマーと混ぜるポリマーとその割合を変えながら、興味深い物性をもった材料を見つけ出そうとしている。



液晶レーザーに適した発光色素の合成

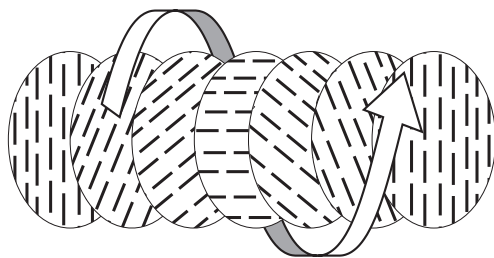
小西先生は、コレステリック液晶を用いたレーザーの研究にも携わっている。コレステリック液晶とは、一定方向を向く棒状分子からなる層が、その配列方向をらせんのように回転させながら積み重なっている構造をもつ液晶のことである(図4)。このらせんは一定の周期をもち、周期にあった波長の光だけを反射する。らせんの周期は、液晶分子の鏡像異性体の割合を調節することで簡単に換えられることが知られている。

コレステリック液晶レーザーの仕組みの前に、まず一般的なレーザーの仕組みを説明する。一般的なレーザーは、レーザー媒体と呼ばれる光の増幅装置と、光共振器と呼ばれる、光を往復させる鏡のような装置の二つからなる。レーザー媒体に光が入射すると、レーザー媒体がエネルギーを受け取り、電子が励起される。このまま時間が経過すれば電子はエネルギーを光や熱として放出し、元のエネルギー状態に戻る。しかし、励起状態にある電子に、基底状態と励起状態のエネルギー差と同じエネルギーをもつ光が入射してくると、エネルギー・位相・進行方向が入射光と同じ光が放出される。これを誘導放出といい、レーザー媒体

から出てくる光は、入射光と放出光が合わさった、増幅された光となる。さらに、光共振器によって、レーザー媒体に繰り返し光が入射するように、光を何回も往復させる。こうすることで、誘導放出が繰り返し起こり、非常に強く、位相のそろった光を発生させることができる。こうしてできた光はレーザー光と呼ばれ、レーザー光が発生することはレーザー発振と呼ばれる(図5)。

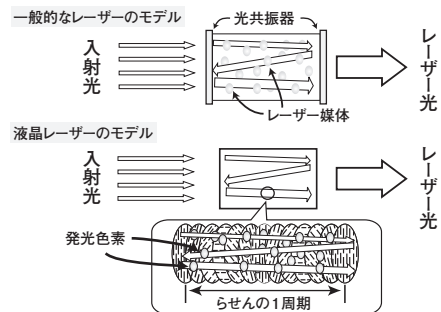
小西先生が研究に携わるコレステリック液晶レーザーでは、コレステリック液晶を光共振器として用いる。そして、発光色素と呼ばれる有機化合物をレーザー媒体とし、液晶に溶解させるか、液晶分子に結合させるかして導入する。

コレステリック液晶は光共振器としての役割を果たすと同時に、レーザー光を単一波長・単一色にするための役割も果たす。先述したように、らせんの周期を変えることで、液晶が反射する光の波長は自由に選択できるので、任意の色のレーザー光が作り出せるのだ。コレステリック液晶や発光色素の材料は比較的安価なものが多いため、実用化すれば、レーザーディスプレイ、レーザープリンターをはじめとした、レーザーを用いた機



短い棒は液晶分子、円は同じ配列方向を持った分子の層を表す。矢印が示すように、液晶分子の配向方向がらせんを描くように層が積み重なっている。

図4 コレステリック液晶の構造



液晶レーザーに入射した光は、らせんの周期の中で反射と誘導放出を繰り返し、最終的に位相のそろった強い光であるレーザー光として取り出される。

図5 液晶レーザーのイメージ図

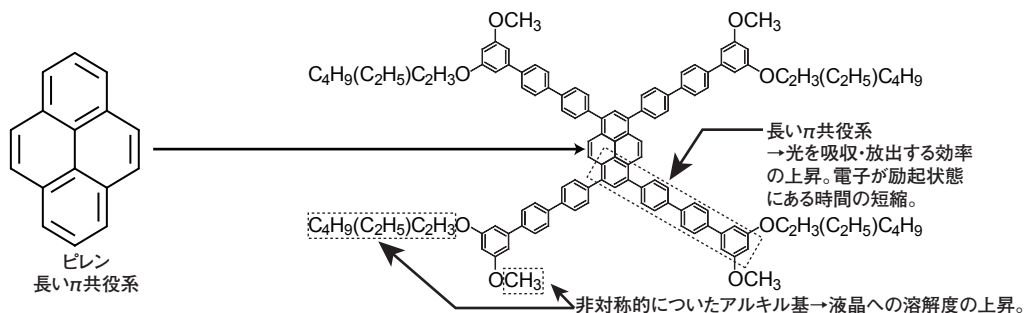


図6 小西先生たちが合成した発光色素分子

器を安価で製造することができるようになる。

ただ、コレステリック液晶レーザーの実用化には大きな課題があった。レーザー光発振のために超えなければならないエネルギーの値(閾値)がまだ高く、連続してレーザーを発振させられないことと、入射させる光の影響で、発光色素が酸化や分解により劣化してしまうことである。

液晶の光学的な特性を操作するなどといった、物理学的なアプローチによる、液晶レーザーの発振の閾値を下げる研究は多くある。しかし、液晶レーザーに適する発光色素を開発するという、化学的なアプローチによって閾値を下げる研究は、ほとんど行われてこなかった。そのため、レーザー発振の閾値が、発光色素のどのような因子によって左右されるのか、不明な部分が多かった。

小西先生たちは既存の発光色素を少しずつ改良し、それをを用いた実験の結果から仮説を立て、検証することを繰り返した。そして、発光色素の光を吸収・放出する効率と、液晶への溶解度が高いこと、電子が励起状態にある時間が短いこと、液晶と発光色素の分子が平行に並んでいることが閾値低下につながることを突き止めた。

得られた規則に基づき、さらに実験を繰り返し、発光色素の開発を続けたところ、ピレンの誘導体を発光色素として用いることに行き着いた。長いπ共役系をもつ分子は、光を吸収・放出する効率が高く、電子が励起状態にある時間が短いことが知られている。そのため、長いπ共役系をもつピレンに、π共役系をもつ分子を導入すると、発光

色素分子中のπ共役系がさらに長くなり、実験で得た規則に適合する発光色素が作成できる。また、この分子にアルキル基を非対称的に導入すると、液晶との親和性が増大し、溶解度が上がるため、より閾値が下がることが期待できる。試行錯誤の末、ピレン誘導体の分子が合成された(図6)。

この発光色素をコレステリック液晶中に分散させてレーザー光の発振実験を行ったところ、レーザー発振の閾値が、従来の液晶レーザーと比べ20分の1にまで下がった。今後閾値がさらに下がり、この値の10分の1程度になると、連続してレーザーを発振することが可能になり、実用化も十分考えられるようになるという。また、閾値が下がり、以前より弱い入射光でもレーザー発振が可能になったため、発光色素が酸化されたり、分解したりすることもなくなり、発光色素の劣化の問題は解決した。

現在、小西先生たちは、より低いエネルギーでのレーザー発振を目指して、新たな発光色素の開発を行っている。レーザー発振の閾値を決める因子はいくつか判明したものの、それぞれの因子の間にある関係は、まだ具体的にはわかっていない。その関係を明らかにし、発光色素開発の指針となる理論を構築することが当面の課題だ。

小西先生は、一つの研究から枝葉のように分かかれ、ときには他の分野と融合し、従来では考えられないような材料を作り出すのが高分子の世界の面白いところだと語った。今後も小西研究室の動向に注目したい。

一つのモノマーから性質の全く異なったポリマーを生成できるという話は非常に興味深く、特に印象に残っています。お忙しい中、取材や質問

のために貴重なお時間を割いていただいた小西先生に、心より御礼申し上げます。

(神原 武彦)