

# トポケミカル光反応とその周辺

長谷川正木

HASEGAWA MASAKI

(繊維工業試験所・繊維高分子材料研究所)

## 要旨

発酵研から織工試に受託された研究テーマが出発点となり、重縮合反応の研究分野に入った。この研究分野において数々の新しいポリマーを合成して、これらの結果を学位論文にまとめた。

その後、重縮合反応の実験中に生まれた2-3の疑問の中で、原料中間体 (DSP) 結晶の光により退色する挙動を追求することにした。

その結果は、結晶格子支配下に進行する化学反応 (トポケミカル反応) という全く予想していなかった研究分野に発展した。その後の研究では一つの疑問を解決するとその先にさらに新しい研究テーマがつぎからつぎと“芋づる式”に生まれた。

1974年、研究現場から離れて研究管理の仕事に移った。1979年、大学に転出して5年振りに研究を再開した。その結果、トポケミカル光反応の分野では、立体特異挙動誘起、不斉増幅、“絶対”不斉反応など数々の新しい成果を得た。

還暦を迎えて後、ポリマー・セメント複合材料の分野で“セメントは水が無いと固まらない”という古くからのジンクスに挑戦した。その結果、フェノール樹脂・アルミナセメントを成分とする無水系組成物から高強度とすぐれた耐熱性を示す複合材料を開発した。

## はじめに

1957年、通産省傘下の繊維工業試験所 (織工試) に入所して、1959年1月から米国イリノイ大学に出張留学させて頂いた。

イリノイ大学では大学院生として講義を受ける傍ら、高分子合成分野で著名な C.S.マーベル教授の研究室に籍を置いて実験もした。

ここで、世界で初の全芳香族系耐熱性ポリマー、ポリベンツイミダゾール (PBI) 合成の成功を目の当たりにした。

この成功のポイントは、出発原料の一つであるイソフタル酸をフェニルエステルとしたところにあった。<sup>1</sup>

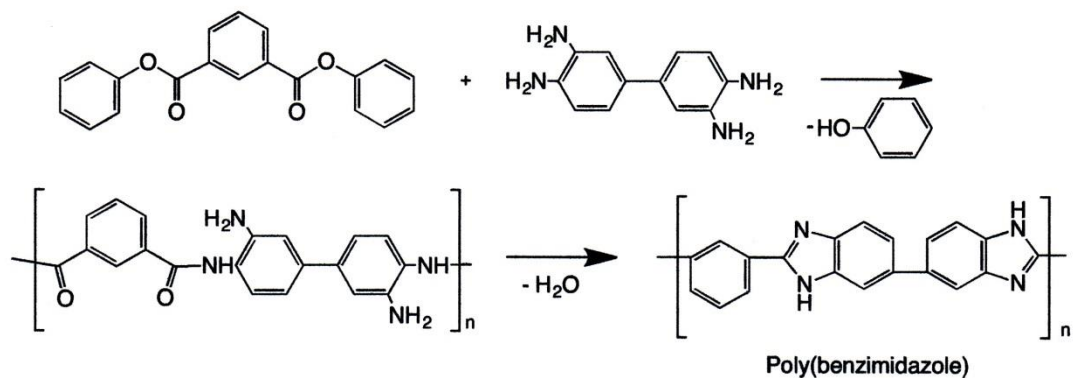


図 1. ポリベンツイミダゾール (PBI) の合成経路

### 発酵研からの委託テーマが出発点となる

1960年の秋に帰国して最初に取り組んだ研究テーマは、ジピコリン酸 (DPA) からのポリマーを合成することであった。DPA は当時は非常に高価な試薬であったが、同じ通産省傘下の発酵研究所 (後の微生物工業技術研究所) の大山次郎技官 (後の微工研所長) が発酵法により安価に量産できることを発見した。<sup>2</sup>

この DPA を原料として合成繊維を試作することが織工試に委託された。この研究について当時の直属の上司であった岡太昭室長 (後の織高研所長) から筆者に「やってみないか？」との打診があった。筆者は帰国後研究テーマを模索中であったこともあり、「やらせて頂きます」と二言返事で引き受けた。

まず手始めに重縮合反応によるポリアミドの合成を試みた。しかし通り一遍の方法によっては高分子量の線状ポリアミドは全く得られなかった。いろいろ検討した結果、DPA とそのアルキルエステルはいずれも熱に非常に弱く、加熱下での重縮合反応中に急速に熱分解してしまうことが分かった。

その時にイリノイ大、マーベル研での PBI 合成のことを思い出した。PBI の合成に直接タッチした G.H.フォーゲル君に早速、フェニルエステルを用いた理由を手紙で問い合わせしてみた。すると「自分でもよく説明できないがとにかくやってみてはどうか？」という返事がきた。

半信半疑ながら DPA をフェニルエステルに誘導して、予備的な実験のつもりでこの DPA フェニルエステルとヘキサメチレンジアミンの等モル量を試験管に入れて、ガラス棒でかき混ぜながら直火で加熱してみた。すると意外にも 2-3 分もしないうちに曳糸性に富む高分子量の線状ポリアミドがいとも簡単に得られた。<sup>3</sup>

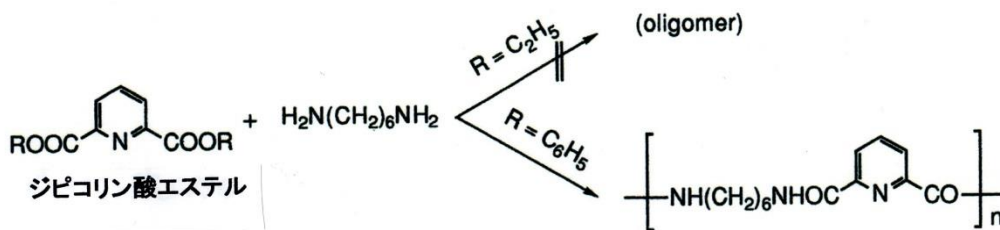


図 2. ジピコリン酸エステルからの線状ポリアミドの合成

この実験を通して、フェニルエステルは熱に安定であるばかりでなく、アミンなどの求核性試薬との反応性が極めて高いことを実感した。すなわち、フェニルエステルは熱に弱いジカルボン酸からポリマーを合成する場合の最適な中間体であることに気がついた。

### フェニルエステルを用いたポリマーの合成

上記の知見に基づき、図 3 に示すような特に熱に不安定なジカルボン酸を文献から探し出し、フェニルエステルを経由するポリアミドの合成を試みた。

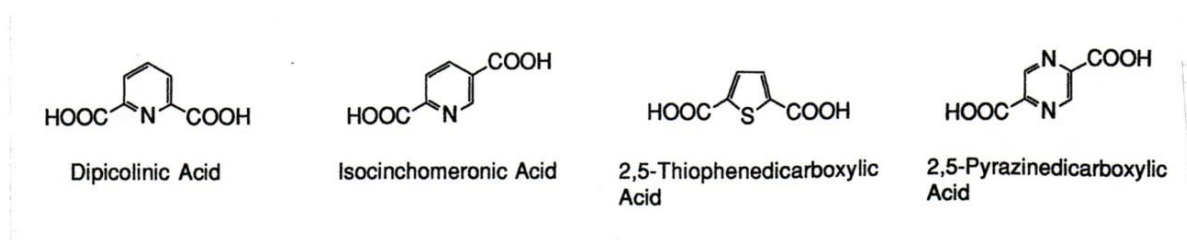


図 3. 検討した熱に不安定なジカルボン酸の例

その結果、これらの重合反応はすべて短時間に進行して、数々の新規な高分子量の線状ポリアミドがえられた。<sup>4</sup> これらのカルボン酸を成分とするポリアミドの合成については当時既に文献に報告されていた。しかしいずれも低分子量のオリゴマー程度のもので得られていなかった。<sup>5</sup>

これらのカルボン酸の中で、イソシンコメロン酸は当時、織工試で開発中であった新しい合成繊維“ポリアジン”の出発原料であった。この場合も重合反応中にイソシンコメロン酸アルキルエステルの熱分解が起こり、このため高分子量ポリアミドができずに四苦八苦のところであった。この難題もフェニルエステルを経由することで解決した。<sup>6</sup>

さらに、フェニルエステルの求核性試薬に対する高い反応性を利用して新しい脂肪族系

ポリオキサジアゾールの合成ルートを確立した。<sup>7</sup>

これらの結果をまとめて、東大工学部に学位論文を提出して 1967 年に学位をえた。

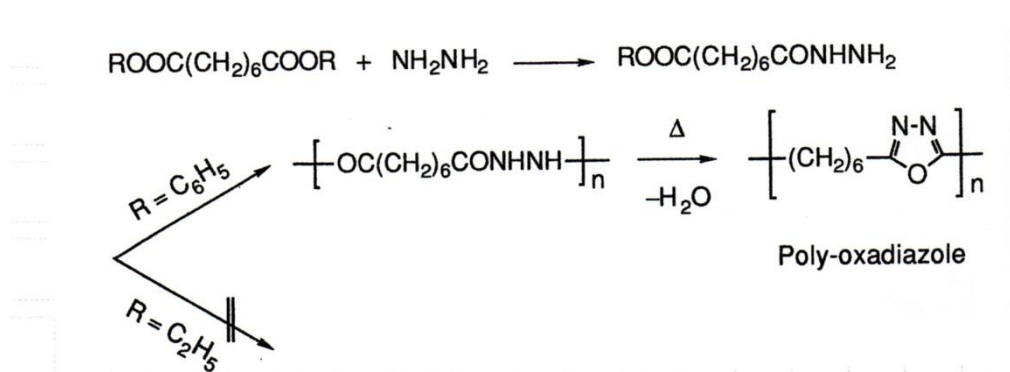


図 4. フェニルエステルを用いたポリオキサジアゾールの合成

### 太陽光により変化する結晶に惹かれる

学位論文が一段落してその後“どんな研究をするか？” その当時、国内外の高分子の研究分野では、耐熱性ポリマーやチーグラマー・ナツタ触媒に関する研究、 $\gamma$ -線固相重合などが話題の中心であった。筆者もこれらの分野で研究してみたいと思う 2-3 のテーマがあった。

他方、学位論文はまとめたものの、その中には自分自身でどうしても納得できない 2-3 の疑問も残っていた。この疑問の中の 하나가、前述の研究で検討した 2,5-ピラジンジカルボン酸への合成中間体、2,5-ジスチリルピラジン (DSP) のことであった。

DSP は輝黄色の結晶であるが、保存中に光によってかなり速やかに白色粉末化してしまう。この変化の本質の解明に挑戦することに決めた。<sup>8</sup>

当時、織工試でも耐熱性ポリマーの研究が特別研究 (特研) テーマとして取り上げられていたので、そちらの研究もやりながら、一方で上記の問題に取り組んだ。

白色に変化した物質については、元素分析や赤外・紫外、NMR などの各種スペクトルを測定した。また、酸化反応挙動など、その他にも考えつく探索手段はすべてやったつもりであるが、どうもびつたりと説明できるものが出てこない。

この段階では既存文献は勿論、学会での情報などは全く役に立たない。真剣にディスカッションしてくれる相手もない。

ところがある時、共同研究者の鈴木靖三君が、この変質した白色粉末の溶液の粘度が異常に高いことに気づいた。

ここではじめて、“線状ポリマーではないか？”と思った。

高分子量の線状ポリマーであるか否かを判別する最も簡単な手段はその溶液粘度を測定

することである。それまでは分子量測定についての誤認もあって、“線状ポリマーでは？”という考えは頭の中から消去してしまっていたのである。

早速、溶液粘度を測定すると極めて高い粘度を示した。その後、溶媒を溜去したあとには強靱なフィルムが残った。高分子量の線状ポリマーであることが分かってから、それまで集積した多くのスペクトル測定データを見直すと、それらがすべて簡単に解読できてしまった。

すなわち、DSP 分子中の 2 個のオレフィン結合は光により分子間で環化付加 ([2+2] 光環化) を繰り返しながら主鎖にシクロブタン環をもつ高分子量の線状ポリマー、ポリ-DSP 結晶にほぼ定量的に変化していたのである。<sup>9</sup>

当時はこの種のジオレフィン系化合物が線状ポリマーの出発原料になるというような概念はなかった。ましてや、それが結晶状態のままで太陽光によってポリマー結晶に転移することなどは全く予想されていないことであった。

この時点までは光反応の研究や固相反応の研究をしようという計画は全く持っていなかった。このため実験室には光照射装置などはなく、DSP 結晶の粉末を入れた回転式フラスコを屋外に持ち出して太陽光を光源として実験していた。そればかりか、その当時、織工試では元素分析はできず、NMR 測定装置もなく、しばしば東工試の分析センターにサンプルを持参して測定をお願いしている状況であった。

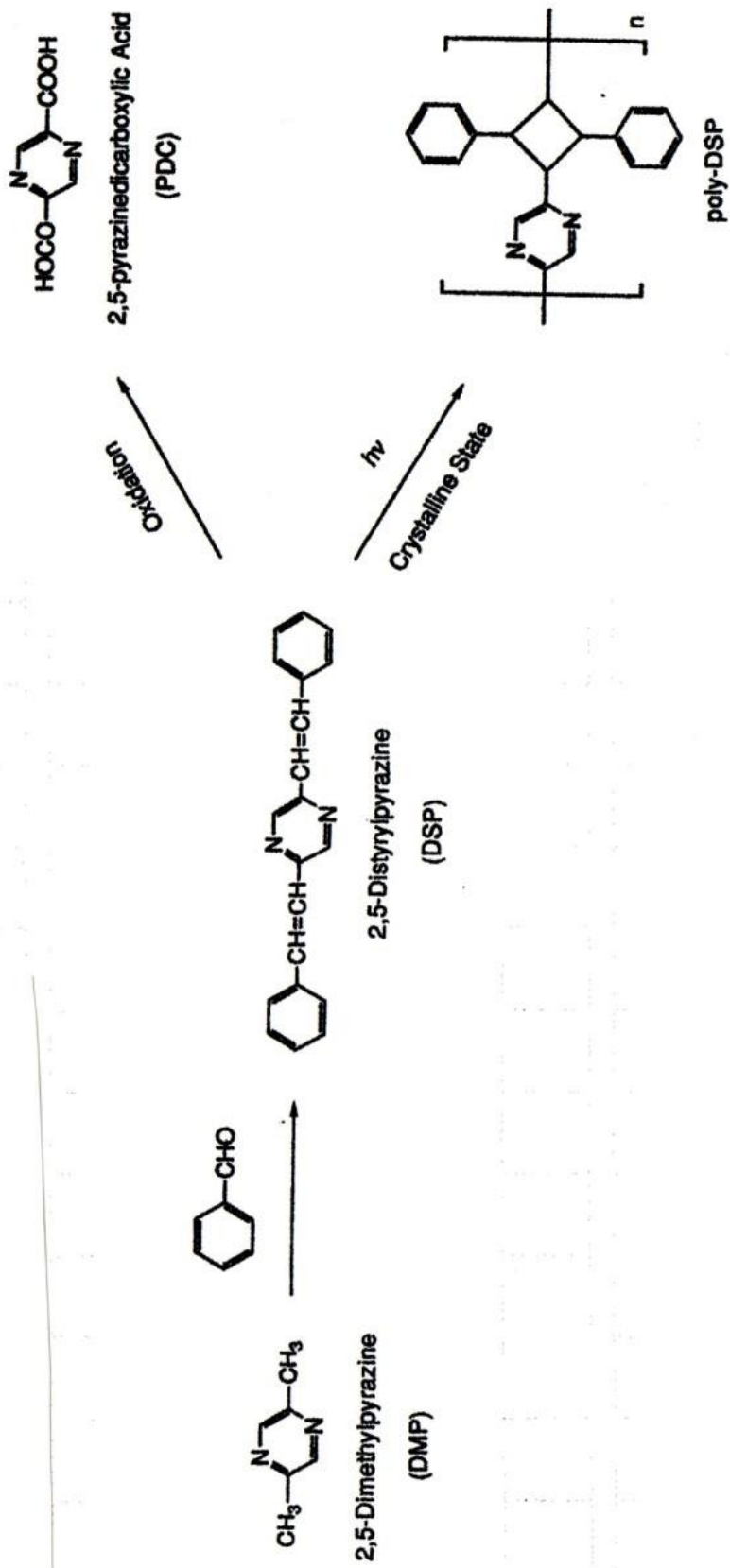


図 5. 2,5-ジスチリルピラジン (DSP) 結晶の酸化反応と光重合反応

## トポケミカル光重合反応研究の展開

DSP 結晶の光重合反応を見出すことで数多くの新しい研究課題が生まれた。

まず、鈴木靖三君、鈴木房枝さん（後の中西さん）、中西八郎君（後、東北大学多元研教授）らの協力によって、DSP 結晶と類似の反応をする化合物を探索した結果、結晶状態のまま光反応して、主鎖にシクロブタン環をもつポリマー結晶を与える多数のジオレフィン化合物を見出した。<sup>10</sup> 高分子物性部門からは井口正俊君（後の織高研研究企画官、研究部長）が応援してくれて、結晶分野での重要な事実を見出してくれた。<sup>11</sup>

中西八郎君は合成実験を進めるかたわら、結晶構造解析専門の東工大の笹田義夫教授の研究室に弟子入りして DSP ( $\alpha$ ) の結晶構造解析を完成してくれた。その結果、結晶内で反応する DSP 分子間のオレフィン同士はほぼ 4Å 前後の距離でお互いに平行に配列していることが明らかになった。<sup>12</sup>

その後、DSP 単結晶の光照射による変化を X 線回折により追跡して、結晶格子内で化学反応が進行したという事実を実証した。<sup>13</sup>

すなわち、DSP 結晶からポリ-DSP 結晶への変換を通じて、結晶の空間群 (Pbca) は変化しない (Table 1 参照)。また、両結晶の単位格子を重ね合わせると、両結晶の三軸の方向は完全に一致している。特に分子の重心が位置している c 軸の長さの変化は非常に小さい (1.8%短縮)。

Table 1. Crystal data of 2,5-DSP( $\alpha$ )\* and poly-2,5-DSP.

	Space group	a/Å	b/Å	c/Å	Z	Dx	Distance/Å (>C=C<)
2,5-DSP( $\alpha$ )	Pbca	20.638	9.599	7.655	4	1.244	3.939
poly-2,5-DSP	Pbca	18.36	10.88	7.52	4	1.257	—

\* 2,5-DSP は溶液からの再結晶により光重合性の  $\alpha$  型結晶が得られる。

しかし昇華させると光に安定な  $\gamma$  型結晶が得られる。

すなわち、図 6 に示すように光照射により c 軸に沿ってポリマー分子鎖が [2+2] 光環化反応によって逐次的に成長していることが実証された。

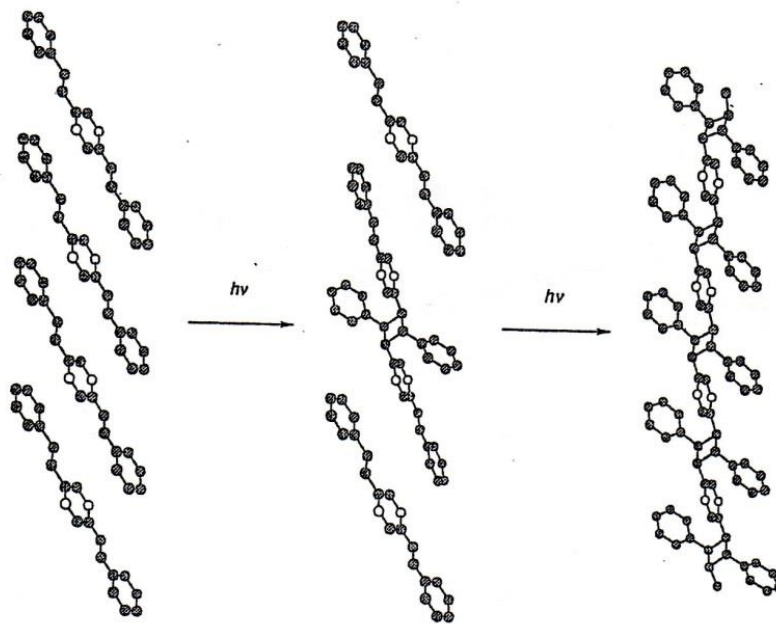


図 6. DSP ( $\alpha$ ) 結晶からポリ-DSP 結晶への光変換

### トポケミカル光重合反応の発見の意義

前節で述べたように、DSP 結晶からポリ-DSP 結晶への光変換は極めて厳密な結晶格子支配下に進行する化学反応 (Crystal Lattice Controlled Reaction すなわちトポケミカル反応) であることが世界ではじめて見出されたのである。

さきに触れたが、当時は環状エーテル (トリオキサンなど) やアクリルアミドなどの結晶について、 $\gamma$ -線照射によるトポケミカル重合<sup>14</sup>の研究が世界中で盛んに進められていた。これらの研究においても、出発モノマーと得られるポリマーとの結晶構造の相関が興味を中心の一つであった。しかし両結晶間での明確な相関はまったく見出されなかった。このため、結晶格子支配下での化学反応などという反応は存在しないのではないか (?) という考えが世界中で支配的になりかけていた。

丁度その頃、DSP 結晶からポリ-DSP 結晶への光反応が、れっきとした Crystal Lattice Controlled Polymerization として登場したのである。

トポケミカル光重合反応については、その後、応用面からもいろいろ検討したが、現在に至るまで実用化につながる成果はえられていない。しかし、その当時は光化学分野の企業からのいろいろな情報が入ってきて、これらの情報をもとに、感光性印刷版やフォトレジストなどの感光材料についての共同研究を実施した。その成果の一部は実用化された。



## 研究管理部門、その後大学へ

暫く光化学分野での研究を続けた後、1974年から研究企画官として織高研（1968年に繊維工業試験所は繊維高分子材料研究所に改称された）の研究計画・予算編成などの研究管理の仕事に携わることになった。

この期間中は工業技術院研究業務課を主とする通産本省での会議など、虎ノ門での仕事が多く、研究現場からは離れたが、反面、研究というものをもっと広い視野から眺める機会となり、それなりに良い勉強になったと思っている。

研究費の予算要求や機構・定員要求のさいに査定する側の厳しさにはまったく恐れ入った。また、同じ通産省傘下研究所の多くの研究部門スタッフと討論したり、時折はアルコールも入ってワイワイと騒ぐ交流は楽しいものであった。当時の研究企画官会議のメンバーは、後に工業技術院の院長となられた飯塚幸三さん（計量研）、大山次郎さん（微工研）、中山勝矢さん（電総研）、中村悦郎さん（公資研）、高橋教司さん（製科研）などそうそうたる方々であった。これらの方々はその後、全員が研究所長となられわが国の科学・技術の発展のために活躍された。

研究企画官の仕事を約4年続けた後に1年余り織高研で研究部長を務めた。この頃はつぐば移転を目前として、引っ越しに関する業務が山積していた。

1979年6月、東大工学部に出向することになった。諸般の事情とは言え、織高研を辞するのは真に後ろ髪を引かれる思いであった。

## 研究の再開ートポケミカル光反応を中心に

東大に出向して、研究室の態勢をととのえてからトポケミカル光反応を中心に、5年振りに研究を再開した。

その結果、2種のジオレフィン化合物からなる混晶のトポケミカル共重合によるランダムコポリマーの合成<sup>15</sup>や、2種のモノマーが2：1のモル比からなる complex 結晶のトポケミカル重合反応<sup>16</sup>を見出した（図7参照）。

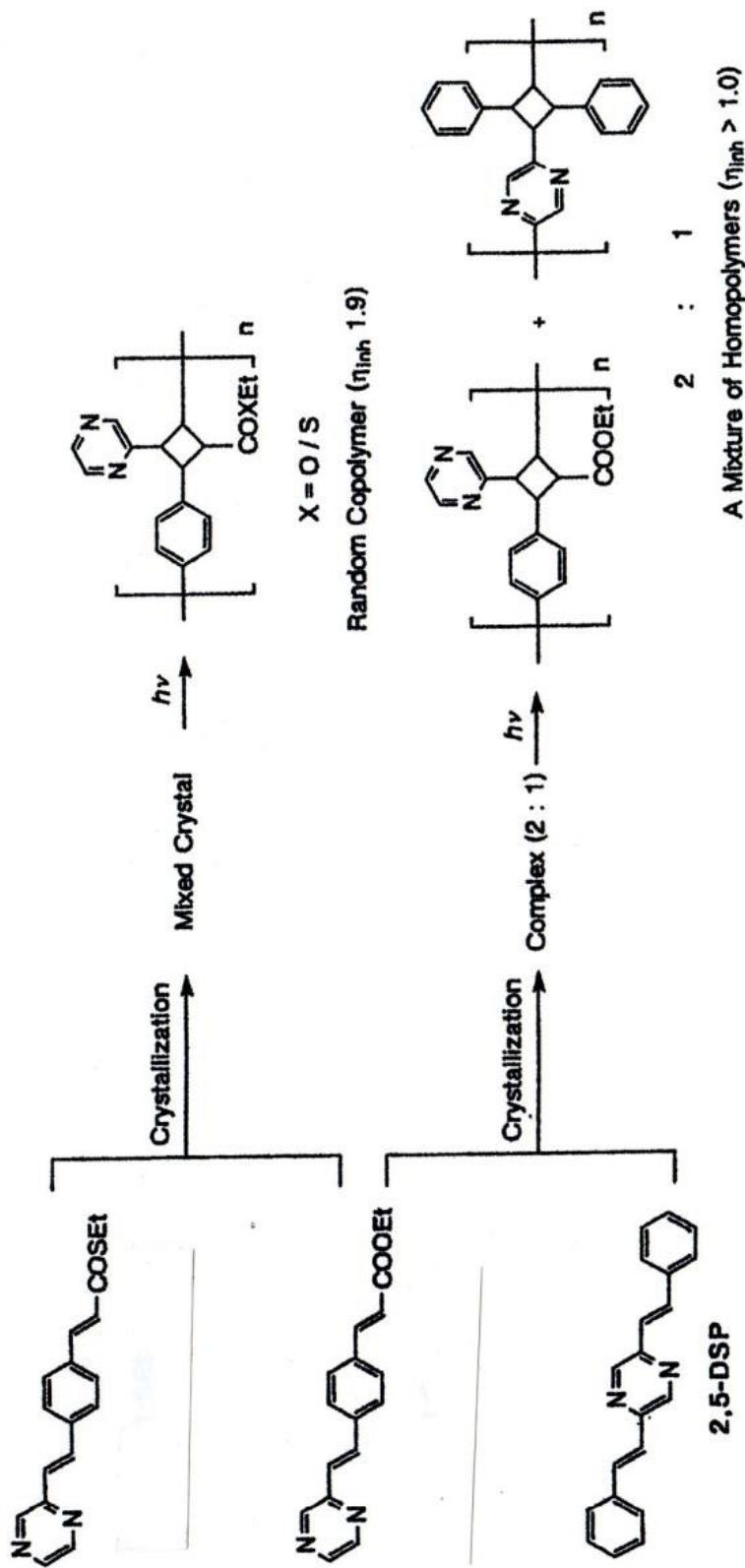


図 7. 2 種のジオレフィン化合物からなる混晶からのランダムコポリマーの合成 (上) 及び 2 種のモノマーからなる complex 結晶のトポケミカル重合反応 (下)

また、結晶構造の多様性に依じて<sup>17</sup>、ポリマーばかりでなく高歪み環状 2 量体<sup>18</sup>や 8 員環、10 員環化合物<sup>19</sup>なども得られた。

図 8 に示す 2 種のジオレフィン化合物（メチルエステルとエチルエステル）は不斉炭素を持たず、結晶化によりともにアキラル結晶（不斉中心のない結晶構造）をあたえる。ところがこれらの結晶に光を照射すると、下に示すように、それぞれ特殊なシンジオタクチック構造をもつポリマーが得られた。<sup>20, 21</sup> この立体特異性の発現は、結晶内での立体障害に起因すると考えられる（Topochemical Induction）。

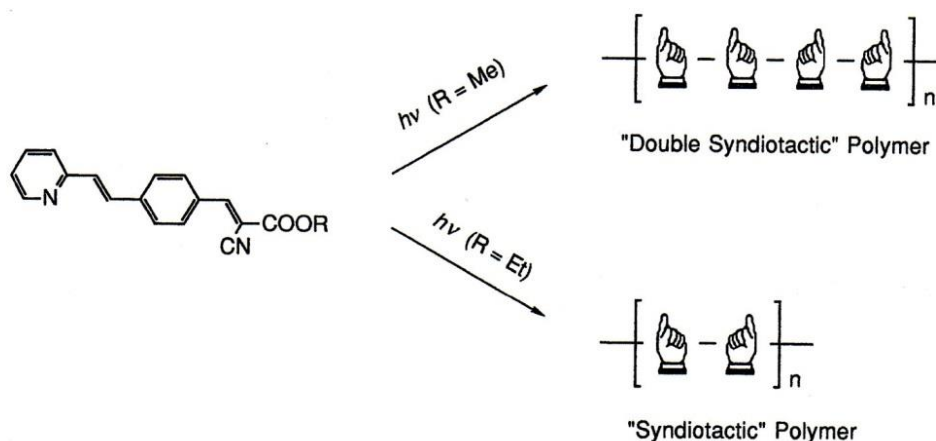


図 8. 特殊なシンジオタクチック構造をもつポリマーの生成

さらに興味深いことは、図 9 に示すアキラルジオレフィン分子は、ある再結晶条件下では (+) または (-) の一方のみのキラル結晶（不斉中心を持つ結晶構造）をあたえる。

この結晶からはトポケミカル光反応により、光学純度がほぼ 100%に近い光学活性ダイマーがえられる（“絶対”不斉反応）。<sup>22</sup> すなわち、ここでの結晶化過程では不斉の増幅（Amplification of Asymmetry）が進行する。その後続く光トポケミカル過程では、結晶構造の不斉が分子の不斉に乗り移るのである。

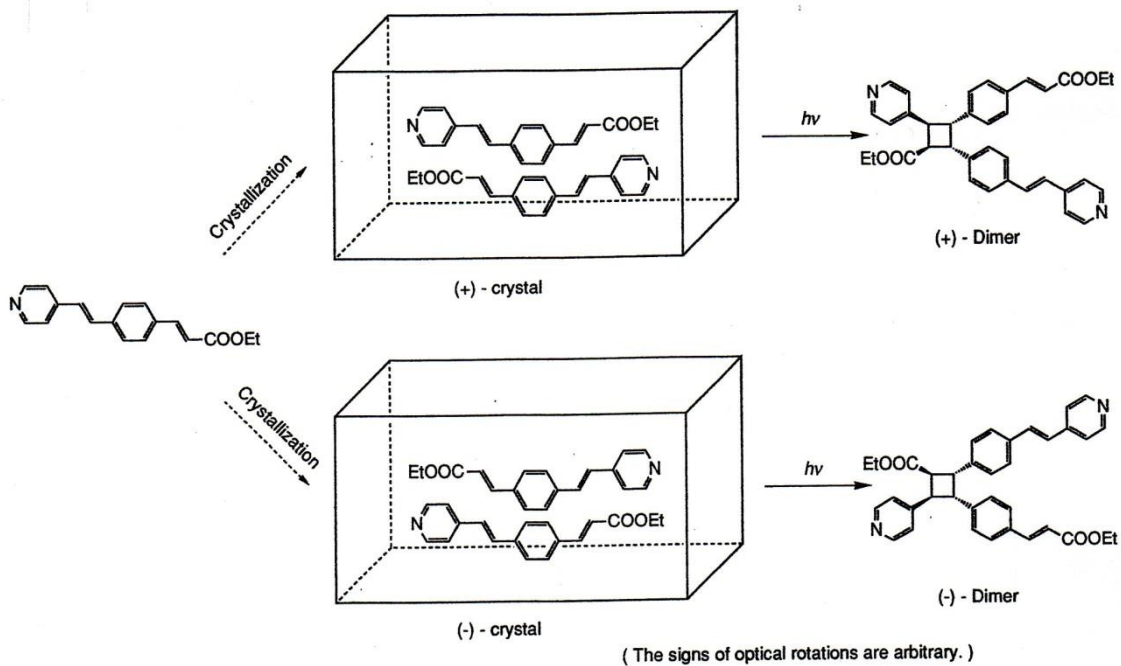


図 9. 不斉の増幅を介する“絶対”不斉反応による光学活性ダイマーの生成

[2+2] トポケミカル光反応の研究中には非常に数多くのジオレフィン化合物を合成してきた。その中からは有機 EL 素子として有望視される若干の結晶を見出した。この材料に関連する企業との共同研究も行ったが、最終的に実用化されるには到らなかった。<sup>2 3</sup>

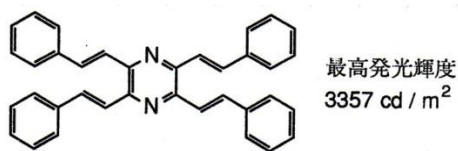


図 10. EL 機能を示すジオレフィン化合物の例

トポケミカル光反応について、さらに興味のある方は筆者の総説論文をお読み頂きたい。

### 再度新しい分野への挑戦

トポケミカル光反応の研究とともに、その周辺には数多くの新しい研究テーマが生まれ

た。シクロブタン環の光開裂方向の制御因子の解明<sup>25</sup>や光学活性ポリマーの合成やその光学分割機能の評価など。<sup>26, 27</sup> 詳細については省略する。

1992年、東大を定年退官して私立桐蔭横浜大学に移った。桐蔭大ではこれまでの光化学の研究に加えて、研究費調達の意味もあり、やや応用分野に軸足を移し、山形県地場産業のコンクリート工業会社との共同でポリマー・セメント複合材料の研究にも着手することにした。

ところがポリマーとセメントからなる複合材料については当時すでに多数の特許があった。筆者はセメントについては勿論、フェノール樹脂の分野についても研究は全く未経験であった。しかも先方企業は技術者中には化学屋は一人も居ない。このような状況で何ができるか？ 土木業界では100年来の常識とされている“セメントは水が無くては固まらない”と言う言葉も初めて知った。“何故固まらないのか？” “アルコールでは？” 専門家に尋ねてもどうも筆者の納得のいく説明は得られなかった。その他にやってみることも思いつかないので、結局、このジグサスに挑戦してみることにした。

その後、若干の紆余曲折はあったが、幸運にも、水無しで従来のセメント固形物よりも20倍以上の曲げ強度を持ち、耐水性・耐熱性にも優れたフェノール樹脂/アルミナセメント複合材料を開発することができた。<sup>28</sup> この詳細についてはここでは省略する。<sup>29</sup>

## おわりに

重縮合反応からスタートして、トポケミカル反応を中心とする有機光化学、そしてポリマー・セメント複合材料の分野で研究を行ってきた。

この間に得られた研究成果はすべて実験中に生じた疑問から発展したものである。これらの成果についてはいくつかの賞を受賞することができたが、これらの研究はすべて、非常に多くの研究者の協力によってはじめて成しえたものである。ここに紙面をお借りして、これらの方々に深く感謝の意を表したい。

40余年に亘る研究生生活を通じて、織工試一織高研(22年)、東大(13年)、桐蔭横浜大(8年)に籍を置いた。その中でも織工試一織高研はオリジナル研究の芽を探し出す場としては本当に理想的な環境にあったと今でも思っている。

毎日、研究以外の仕事はまったくなかった。研究費は十分である上に、その成果をせかされることもなかった。勤務形態もそれなりに自由で、実に効率よく研究に集中することができた。研究以外の仕事も少なくない大学の助手とは大きな差があったと思う。

最近、産総研の後輩OBから“締め付けが厳しくなった”とか“書類の作成に多くの時間が……”とかの声を耳にする。実情はどうなのか？ 単なるボヤキ程度のことであれば良いと願っている。

## 参考文献・資料および注釈

1. G.H.Vogel, C.S.Marvel, J. Polym. Sci., 1961, 50, 511.
2. 大山、中村、田辺、日本農芸化学誌, 1960, 24, 743.
3. 長谷川、錦織、岡太、工化誌, 1962, 65, 661.
4. 長谷川、鈴木(靖)、工化誌, 1963, 66, 1230.
5. たとえば、ジピコリン酸からのポリアミドについては、H.Hopff, A.Krieger, Makromol. Chem., 1961, XLXII 93.
6. 長谷川、鈴木(靖)、岡太、織工試報告, 1966, 76, 7.
7. M.Hasegawa, T.Unishi, J. Polym. Sci., B, 1964, 2, 237.; T.Unishi, M.Hasegawa, J. Polym. Sci., A-1, 1965, 3, 3191.
8. 筆者の学位論文中でこの白色化した物質については、“光異性化が進行したのではないか？”という誤った推測が記述されている。
9. M.Hasegawa, Y.Suzuki, J. Polym. Sci., B, 1967, 5, 813.
10. M.Hasegawa, Y.Suzuki, F.Suzuki, H.Nakanishi, J. Polym. Sci., A-1, 1968, 6, 293; ibid., A-1, 1969, 7, 743; ibid., A-1, 1969, 7, 2319, など。
11. M.Iguchi, H.Nakanishi, M.Hasegawa, J. Polym. Sci., A-1, 1968, 6, 1055 など。
12. Y.Sasada, H.Shimanouchi, H.Nakanishi, M.Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1971, 44, 1262.
13. H.Nakanishi, M.Hasegawa, Y.Sasada, J. Polym. Sci., A-2, 1972, 10, 1537.
14. その当時すでに結晶格子支配下での化学反応の存在は想定されていた。そのため、トポケミカル反応という言葉も当時すでに使われていた。
15. Y.Maekawa, P.-J.Lim, K.Saigo, M.Hasegawa, Macromol., 1991, 24, 5752.
16. M.Hasegawa, K.Kinbara, Y.Adegawa, K.Saigo, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115.
17. 有機化合物の結晶構造は結晶生成条件により多様に変化する。それに対してトポケミカル反応生成物の構造もいろいろと変化する。真に”Kaleidoscopic Behavior”である。
18. Y.Maekawa, S.Kato, M.Hasegawa, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 3867.
19. A.Takeuchi, H.Komiya, T.Tsutsumi, Y.Hashimoto, M.Hasegawa, Y.Iitaka, K.Saigo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1993, 66, 2987.
20. C.-M.Chung, A.Kunita, K.Hayashi, F.Nakamura, K.Saigo, M.Hasegawa, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 7316.
21. この反応では僅かに熱過程を伴うので結晶の空間群は保持されない。それゆえ、この反応は厳密な意味でのトポケミカル反応とは言えない。
22. C.-M.Chung, M.Hasegawa, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 7311.
23. M.Nohara, M.Hasegawa, C.Hosokawa, H.Tokairin, T.Kusumoto, Chem. Lett., 1990, 189 など。
24. トポケミカル光反応に関する総説。a) M.Hasegawa, Chem. Rev., 1983, 83, 507. b)

- M.Hasegawa, Comprehensive Polymer Science, 1989, 5, 217. c) M.Hasegawa, Adv. Phys. Org. Chem., 1995, 117. d) M.Hasegawa, C.-M.Chung, J. Photoscience, 1998, 4, 147.
25. N.Yonezawa, T.Yoshida, M.Hasegawa, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1983, 1083 など。
26. K.Saigo, Y.Chen, N.Yonezawa, T.Kanoe, K.Tachibana, M.Hasegawa, Macromol., 1986, 19, 1552 など。
27. 総説。M.Hasegawa, K.Saigo, Photochem. and Photophys., J.F.Rabek ed., CRC Press, 1989, vol.2, Chap.2.
28. M.Hasegawa, T.Kobayashi, G.K.D.Pushupalal, Cem. Concr. Res., 1995, 1191.
29. 総説。長谷川正木、高分子論文集, 2014, 71, 615.

## 著者略歴

- 1932年 神戸市生まれ。
- 1953年 東京工業大学卒業、1955年 同修士課程修了。
- 1957年 工業技術院 繊維工業試験所 入所。  
その後有機化学研究室長、研究企画官、研究第2部長。
- 1979年 東京大学工学部教授。
- 1992年 東京大学定年退官。同名誉教授。  
桐蔭横浜大学工学部教授。
- 2000年 桐蔭横浜大学退職。
- 現在 東京農工大学工学部客員教授。東大名誉教授。

## 受賞歴

- 1972年 科学技術庁長官賞
- 1973年 高分子学会賞
- 1976年 毎日工業技術奨励賞 (毎日新聞社)
- 1984年 紫綬褒章
- 1992年 高分子学会功績賞
- 1997年 日本セメント協会賞
- 1999年 MRS-Jpn. 功績賞

受理日：2016年9月9日