

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 31 集

昭 和 4 9 年 1 0 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集
第 3 1 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol. 31
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 31)

October 1974

昭 和 4 9 年 1 0 月

財團法人 日本化学纖維研究所 講演集 31集

〔第31回講演会：日時・昭和48年10月8日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

液晶構造の形成過程.....	(1)
京都大学工学部 高分子化学教室	浅田忠裕
ナノセカンド (10^{-9} 秒) 域での分子運動の研究 (II)	(13)
—螢光偏光解消の測定—	京都大学工学部 高分子化学教室
西島安則	
セルロース・ポリスチレン系グラフト共重合体の characterization	(33)
一枝分子の分離とその分子特性について—	京都大学 化学生研究所 稲垣博 山形大学工学部 多賀透
コンプレックス.....	(37)
コアセルベーション生成の条件	京都大学工学部 高分子化学教室
中島章夫 佐藤弘子	
溶融紡糸過程の解析.....	(47)
—非等温結晶化の取扱い—	京都大学 化学生研究所 片山健一
ヌクレオチド誘導体およびヌクレオチドモデル化合物による オリゴヌクレオチドの鋳型合成.....	(55)
京都大学工学部 石油化学教室	清水剛夫
零価ニッケループロトン酸系触媒によるブタジエンの重合と関連反応.....	(69)
京都大学工学部 合成化学教室	古川淳二 木地実夫 山本和義 小西久俊 西村敏
研究報告抄録.....	(81)
〔附〕財團法人日本化学纖維研究所寄付行為	(119)

液 晶 構 造 の 形 成 過 程

浅 田 忠 裕

1. 緒 言

コレステリル・ミリストイ (Cholesteryl Myristate) を等方性液体から冷却すると、コレステリック液晶相に転移することが知られている。この移転は必ずしも単純ではなく、通常 2つの段階がみられると云われている。¹⁾ すなわち、この物質を等方性液体からコレステリック温度（コレステリック液晶状態をとる温度、78.6°C～83.4°Cと報告¹⁾されている）に急冷すると青色のホメオトロピック (homeotropic) な状態 (blue phase) への急な転移がみられ、つづいて、白濁した青色の状態 (white phase) へゆっくり転移する。この最後の段階の白色相 (white phase) は偏光顕微鏡の上で観察するとキラキラ輝いて見え、focal conic texture と呼ばれる高次組織が形成されていることがわかる。この第 2 の段階の高次組織の形成過程は D. L. I (Depolarized Light Intensity Method) や光学顕微鏡などを用いて、これまでにも研究してきた。^{2, 3)}

一方、第 1 の段階、すなわち、青色を呈する青色相 (blue phase) については、青色相 (blue phase) の青色が真にコレステリック相の周期的構造に起因するものか、あるいは、コレステリック相をとる前段階のものであるのか、明確にされていないなど、問題が多いにもかかわらず、まだ、深くは研究されていないようである。青色相は液晶構造の形成過程として究明に値するにもかかわらず、あまり研究されていないのは、一つには、適当な研究手段が利用されていないからでもあると思われる。この報告は、この青色相がコレステリック（以下 Ch と略記する）相であるのか、そうでないのか、を明らかにし、あわせて、液晶構造の形成過程を解明するために、主として、光散乱法を用いて研究した結果を報告するものである。

2. 実 験

2.1. 試 料

試料として用いたコレステリル・ミリストイは精製された Applied Science Lab. 製の Lot番号 643・38 のものである。この試料はカラム・クロマトグラフ法によって精製されたもので、薄層クロマトグラフ法によって、純度が 99 (%) 以上であることが確かめられている。

2.2. 測 定

a. スペクトロ・フォトメトリー

スペクトロ・フォトメトリーの測定には Carry Model 14型分光光度計を用いた。試料から 5.5 cm 離れた位置に、巾 1 mm の出口スリットを挿入して用いた。試料セルは光路長が 10 mm の石英製のものを用いた。この試料セルは、光束の通過する窓以外はすべて恒温水槽でおおわれている。この恒温槽には、別に用意した主恒温槽からポンプで定温の水を供給するようになっている。試料を 90°C で 30 分間保った後、等方性液体の吸収スペクトルを測定し、これをバック・グラウンドとした。この状態から試料を任意の Ch 温度（コレステリック相をとる温度）に急冷し、光の吸収を測定した。この装置で目的の温度に達するまで約 2 分の時間を要した。試料の温度は ±0.05°C 以内に制御した。

b. 偏光低角光散乱測定

偏光低角光散乱の角度依存性の測定には既報^{4, 5)} の偏光低角光散乱測定装置を用いた。用いた光源の波長は 5461 Å である。実験の目的のために、新しく製作した恒温セルを用いた。この恒温セルの概要を図 1 に示す。図 1 の上の図はこの定温セルの横断面図であり、下の図は従断面図である。入射光は窓 W₄ から入り試料に達する。窓 W₂, W₃, W₄ には直径 18 mm 厚さ 0.18 ± 0.01 mm の薄いカバー・グラスを用いた。また、窓 W₁ には厚さ 0.18 ± 0.01 mm の長方形 (20 × 60 mm) のカバー・グラスを用いた。T₁ は温度測定用の熱電対（銅－コンスタンタン）であり、T₂ は温度制御用の熱電対である。最初ヒーター H を用いて、槽の温度を 90°C にもたらし、試料の温度を 90°C に 30 分間以上保ち、ヒーターを切り、同時に主恒温槽から定温の水をポンプで循環させ、急激に目的の温度に達するようにした。試料が目的の温度に達する時間は約 30 (sec) である。試料の厚さは 4.2 mm から 7.6 mm まで変えられるようにしてある。

Schematic Diagram of the Hot Stage Cell

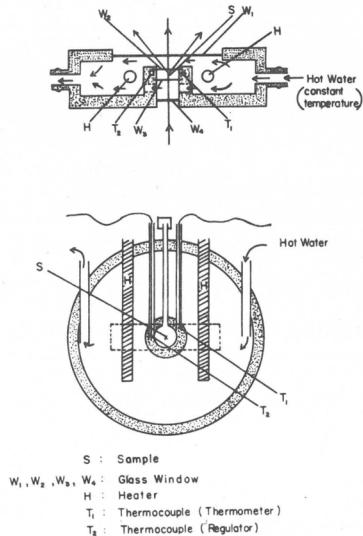


図 1. 光散乱測定用恒温セルの概略図

3. 理 論

3.1. 濁り度

濁り度 (turbidity) τ は次のように定義される。

$$\frac{dI}{I} = -\tau d\ell$$

または、

$$\tau = \frac{1}{\ell} \ln \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

ここで、 I_0 と I はそれぞれ入射光および透過光の強度、 ℓ は厚さである。濁り度は単位体積から散乱されるエネルギーの総和でもある。また、Rayleigh比 R は次のように与えられる。

$$R = \frac{I_s}{IV_s} r^2 \quad (2)$$

ここで、 V_s は散乱要素の体積、 r は被検体（散乱体）と検出器との間の距離であり、 I_s は散乱体から距離 r はなれた所の散乱光の強度であり、また、 I はその散乱体の単位要素への入射光の強度である。

厚さ ℓ の厚片からの散乱によるエネルギーの損失は、

$$dW = BdI \quad (3)$$

である。ここで B は光束の断面である。 dW はまた、散乱されたエネルギーの総量に等しくなければならない。したがって、

$$\begin{aligned} -dW &= \int I_s(\theta) dBs \\ &= \int I_s(\theta) \cdot 2\pi \cdot r \sin\theta \cdot r d\theta \end{aligned} \quad (4)$$

ここで

$$I_s(\theta) = \frac{R(\theta) I \cdot V_s}{r^2} \quad (5)$$

$$Vs = Bd\ell$$

である。したがって、

$$-dW = 2\pi IBd\ell \int_0^\pi R(\theta) \sin\theta d\theta = -BdI \quad (6)$$

ゆえに、

$$-\frac{dI}{I} = 2\pi \int_0^\pi R(\theta) \sin\theta d\theta d\ell \quad (7)$$

したがって、濁り度 τ は次のように与えられる。

$$\tau = 2\pi \int_0^\pi R(\theta) \sin\theta d\theta \quad (8)$$

Debye-Buche の理論⁶⁾によると、非偏光光に対するRayleigh比 $R(\theta)$ は次式で与えられる。

$$R(\theta) = \frac{2\pi \langle \eta^2 \rangle (1 + \cos^2\theta)}{\epsilon^2 \lambda^4} \int_0^\infty \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 \gamma(r) dr \quad (9)$$

ここで、 λ は入射光の波長、

ϵ は媒体の平均の誘電率、

$\langle \eta^2 \rangle$ は誘電定数のゆらぎの二乗平均、

$\gamma(r)$ はこのゆらぎの相関関数,

$$\text{そして, } h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$$

である。

$\gamma(r)$ に対して、指数関数近似、すなわち、 $\gamma(r) = e^{-r/a}$ とすると、式(9)は、

$$R(\theta) = \frac{4\pi^2 \langle \eta^2 \rangle}{\epsilon^2 \lambda^4} \cdot \frac{a^3}{(1 + h^2 a^2)^2} \cdot (1 + \cos^2 \theta) \quad (10)$$

(10)式を(8)式に代入すると、濁り度は次の式で与えられる。

$$\tau = \frac{8\pi^2 \langle \eta^2 \rangle a^3}{\epsilon^2 \lambda^4} \int_0^\pi \frac{\sin \theta (1 + \cos^2 \theta)}{(1 + h^2 a^2)^2} d\theta \quad (11)$$

この式は次のようになる。

$$\tau = 32\pi^4 \frac{\langle \eta^2 \rangle a^3}{\epsilon^2 \lambda^4} \left[\frac{(b+2)^2}{b^2(b+1)} - \frac{2(b+2)}{b^3} \ln(b+1) \right] \quad (12)$$

ここで、 $b = 16\pi^2 \lambda^2 / a^2$ である。

Stein と Kean⁷⁾ によって、波長 λ のべき、すなわち、 $n = \partial \log \tau / \partial \log \lambda_0$ (ここで λ_0 は真空中の波長) は、次式で与えられることが示されている。

$$n = -\frac{2}{b+2} \cdot \left[\frac{\frac{(b+2)}{(b+1)} \cdot \frac{b^2 - 2b - 2}{b+1} + \frac{4}{b} \ln(b+1)}{\frac{(b+2)}{(b+1)} - \frac{2}{b} \ln(b+1)} \right] \quad (13)$$

この式は、 n が b のみに依存し、また、 b は a/λ のみの関数であることを示している。そして、 n が -4 に近づくとき、 a/λ は 0 に近づくこと (Rayleigh の法則)、また、 n が -2 に近づくとき、 a/λ は ∞ に近づくことを示している。

上述の理論における Debye-Buche の理論の取り扱いにおいては、 τ は理想状態、すなわち、出口スリットの巾が無限小 (i.e. 0) である場合について定義されたものである。現実には出口スリットの巾が 0 では、 τ を測定することができない、なぜならば、透過光の強度を測定するためには、有限のスリット巾が必要であるからである。したがって、透過法による実験結果を検討する場合には、上述の Debye-Buche の理論を、出口スリットの巾が有限の場合にも用いられるように修正しなければならない。そこで、以下において、この検討を行なう。

ここで、有限の出口スリットの巾を図 2 のように試料からの半頂角 α で表わすことにする。スリット巾 α の場合には濁り度は次の式で与えられる。

$$\tau = \frac{8\pi^2 \langle \eta^2 \rangle a^3}{\epsilon^2 \lambda^4} \int_{\theta=\alpha}^\pi \frac{\sin \theta (1 + \cos^2 \theta)}{(1 + h^2 a^2)^2} d\theta \quad (14)$$

この場合には、波長 λ のべき $n = (\partial \log \tau / \partial \log \lambda_0)$ は次のように与えられる。

$$n = \frac{-2D}{\left[\frac{(b+2)^2 - 2(b+2)}{b+1} \ln(b+1) - \frac{1-N}{2} \cdot \frac{\{8-2(3-N)+b^2\}}{2+b(1-N)} \right.} \\ \left. + \frac{2(2+b)}{b} \ln \left(\frac{2+(1-N)b}{2} \right) \right]} \quad (15)$$

ここで、

$$D = \frac{b+2}{b+1} \cdot \frac{b^2 - 2b - 2}{b+1} + \frac{4}{b} \ln(b+1) \\ - \left[\frac{2b^2M^2(1+bM^2) - b^3M^4}{2(1+bM^2)^2} + \left(\frac{(1-N)}{2} \right) \right] \frac{2\{b-(3-N)\}\{2+b(1-N)\} - (1-N)\{8-2b(3-N)+b^2\}}{\{2+b(1-N)\}^2} \\ + \frac{4}{b} \ln \left(\frac{2+(1-N)b}{2} \right) - \frac{4(2+b)(1-N)}{b\{2+b(1-N)\}}$$

ただし、

$$M \equiv \sin(\alpha/2)$$

$$N \equiv \cos \alpha$$

この式を用いて、種々のスリット巾について n と a/λ の関係を計算した結果を図 3 に示す。図において、 $\alpha = 0$ は理想的な場合、すなわち、スリット巾が 0 の場合である。本研究の実験条件は $\alpha = \frac{1}{110}$ の場合である。図 3 に示されている計算結果は、実験に用いたスリット巾は充分小さくて、 $\alpha = 0$ の理想的な場合とはほぼ同じ結果を与えることを示している。したがって、この実験条件のもとで濁り度 τ の波長 λ による変化を測定し、 $\log \tau$ 対 $\log \lambda$ のプロットから、波長のべき n を求め、 n から図 3 によって a/λ を求めると、 a すなわち密度のゆらぎの相関距離を得ることができる。

3.2 配向のゆらぎを考慮した光散乱の理論

3.1 節で述べた Debye - Buche の理論にお

いては、光散乱の原因として密度のゆらぎを考えたものであるが、密度のゆらぎの他に配向のゆらぎを考慮した光散乱の理論が Stein ら⁸⁾によって展開されている。その理論の結果は、次の式で表わされる。

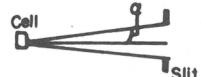


図 2 出口スリットの巾を表す α とスリット巾。

$$I_{Vv} = K \left\{ <\eta^2> \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr + \frac{4}{45} <\delta^2> \int_0^\infty f(r) \left[1 + \frac{<\Delta^2>}{<\delta^2>} \psi(r) \right] \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \right\} \quad (16)$$

$$I_{Hv} = \frac{1}{15} K <\delta^2> \int_0^\infty f(r) \left[1 + \frac{<\Delta^2>}{<\delta^2>} \psi(r) \right] \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \quad (17)$$

ここで、 I_{Hv} は入射光が垂直偏光で、検光子の光軸(検光子を通過する光の電気ベクトルの方向)が垂直であるときの散乱光の強度、 I_{Hv} は入射光が同じく垂直偏光で、検光子の光軸が水平である場合の光散乱の強度である。Kは定数で、 δ は体積要素の分極率の異方性であり、次のように表わされる。

$$\delta = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (18)$$

α_1 と α_2 は、それぞれ体積要素の主軸方向とそれに垂直な方向の分極率である。 Δ はその異方性のゆらぎであり、次式で与えられる。

$$\Delta_i = \delta_i - <\delta>_{av} \quad (19)$$

また、 $f(r)$ は配向の相関関数で次のように定義される。

$$f(r) = \frac{3 <\cos^2 \omega_{ij}>_r - 1}{2} \quad (20)$$

ここで、 ω_{ij} は、 i 番目の要素の主分極率の主軸と j 番目の要素のそれとがなす角である。配向の相関が全くない場合には $f(r)$ は0である。また、全要素の主分極率の主軸が入射偏光の電気ベクトルに對して平行な場合は、 $f(r)=1$ となる。 $\psi(r)$ は分極率異方性のゆらぎに関する相関関数で、次のように定義される。

$$\psi(r) = \frac{<\Delta_i \Delta_j>_r r}{<\Delta>_{av}} \quad (21)$$

もし、すべての要素が同一の異方性をもつならば、 $<\Delta^2> = 0$ であり、式(16)および(17)は次のようになる。

$$I_{Vv} = K \left\{ <\eta^2> \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr + \frac{4}{45} <\delta^2> \int_0^\infty f(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr \right\} \quad (22)$$

$$I_{Hv} = \frac{1}{15} K <\delta^2> \int_0^\infty f(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr \quad (23)$$

$f(r)$ は近似的に指數関数かガウス分布関数で表わすことができよう。

もし、 $<\delta^2> = 0$ ならば、

$$I_{V_\nu} = 0$$

$$I_{H_\nu} = K \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr$$

となる。この結果は Debye - Bueche の理論に対応するものである。

式(22)と式(23)から、次の式が導びかれる。

$$K \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr = I_{V_\nu} - (4/3) I_{H_\nu} \quad (24)$$

一方、直線偏光を用いた場合、 $R(\theta)$ は、式(10)の代りに次の式で与えられる。

$$R(\theta) = \frac{2\pi \langle \eta^2 \rangle}{\epsilon^2 \lambda^4} \int_0^\infty \frac{\sin hr}{hr} r^2 \gamma(r) dr = \frac{4\pi \langle \eta^2 \rangle}{\epsilon^2 \lambda^4} \cdot \frac{a^3}{(1 + h^2 a^2)^2} \quad (25)$$

(24)と(25)から

$$I_{V_\nu} - (4/3) I_{H_\nu} = \frac{4\pi \langle \eta^2 \rangle}{\epsilon^2 \lambda^4} \cdot \frac{a^3}{(1 + h^2 a^2)^2} \quad (26)$$

したがって、

$$[I_{V_\nu} - (4/3) I_{H_\nu}]^{-1/2} = C(1 + h^2 a^2) \quad (27)$$

ここで、

$$C = \frac{\epsilon \lambda^2}{2 [\langle \eta^2 \rangle \pi a^3]^{1/2}}$$

である。

ゆえに、 $[I_{V_\nu} - (4/3) I_{H_\nu}]^{-1/2}$ を h^2 に対してプロットすれば、直線が得られるはずであり、その直線の勾配と切片の比は a^2 に等しい。このようにして a を求めることができるはずである。

4. 結果と考察

4.1 透過法による測定結果

試料を 90.1°C に 30 分以上保ち、バック・グラウンド、すなわち、等方性液体の吸収スペクトルを測定した。その結果を図 4 に示す。この図から明らかなように、波長 350 mμ ~ 750 mμ の範囲では特別な

吸収は認められない。次に、試料を90°Cに30分以上保ったのち、試料を急速にある一定のCh温度にもたらし、定温に達した時から、一定波長、たとえば、546m μ の光に対する吸光度の時間的変化を測定した。その結果を図5に示す。冷却過程のそれをも示すために、図には、冷却操作を開始した直後からの吸光度をも示してある。図5から明らかなように、高い温度（たとえば、80.9°C）においては、吸光度は2分後に平衡値に達し、その後長時間ほぼ一定にとどまる。これに対して、中間の温度（たとえば、79.5°C, 80.0°C）においては、吸光度は冷却直後2~3分の間に急激に増加し、その後ほぼ一定にとどまり（第1のプラトー）、約10分後から再び増加を始め、約16分後から再びほぼ一定となり第2のプラトーを示す。第2のプラトーは、ほぼ8~10分間続き、その後ゆるやかに増加する。低い温度（たとえば、79°C）では、これらのプラトーは明確には観測されず、冷却後約8分の間に、急激な増加を示し、

最終的な平衡値に近い値に達する。その後ゆるやかに増大するが、これは白色相へのゆるやかな転移であることが、視察により明らかである。

第1のプラトーを示している時点の試料の状態について、更に詳しく知るために、第1プラトーを示している時間内に試料の吸光度(A_{ml})の波長に対する変化を測定し、 $\log A_{ml}$ を $\log \lambda$ に対してプロットすると図6のようになる。濁り度(τ)は吸光度(A_{ml})に比例する（i. e. $\tau = 2.303A_{ml}$ ）ので、図6に示されている $\log A_{ml}$ 対 $\log \lambda$ のプロットは、

$\log \tau$ 対 $\log \lambda$ の関係を検討しているとみてよい。この曲線は、4600Å以上の波長範囲では、ほぼ一4の勾配の直線に近似される。したがって、3.1節から、第1のプラトーに対応する試料の状態の散乱体（粒子）の大きさは、これらの波長に比して、非常に小さいことが予想される。なお、図示は略したが、80.9°Cの場合の平衡状態（約15分後）における吸光度の波長に対する変化も、80.1°Cおよび79.5°Cの第1プラトーにおける吸光度と波長の関係（図6）と全く同様である。

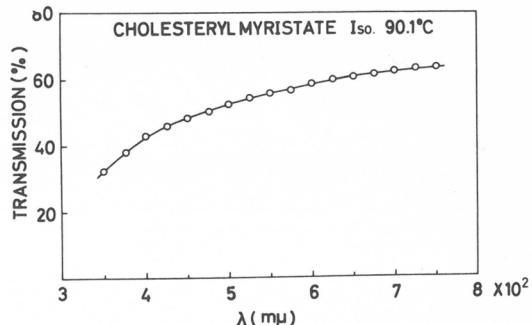


図4 コレスチリル・ミリストイドの等方性液体(90.1°C)の種々の波長の光に対する透過率。

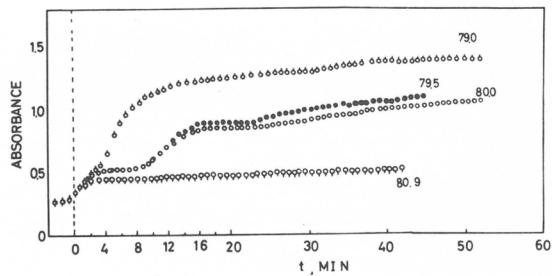


図5 コレスチリル・ミリストイドを等方性液体から、コレステリック温度に急冷した直後からの吸光度の時間的変化の例。光の波長546 m μ の場合。

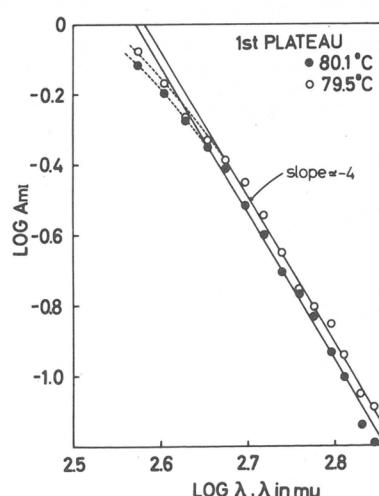


図6 第1プラトーにおける試料の吸光度(A_{ml})と波長(λ)の関係。

第1のプラトー以後の状態についての知見を得るために、第2のプラトー以後の状態における試料の吸光度一波長関係をも測定した。図7に、1例として、79.7°Cにおける試料の吸光度の時間的変化を示してある。図中、Iは第1のプラトーを、IIは第2のプラトーを、そして、A, B, Cはその後の吸光度一波長関係を測定した時点をそれぞれ示している。得られた結果を吸光度の対数($\log A_{Mi}$)対波長の対数($\log \lambda$)にプロットして、図8に示した。図8中の記号II, A, BおよびCは、それぞれ図7の図中に示した各段階に対応している。

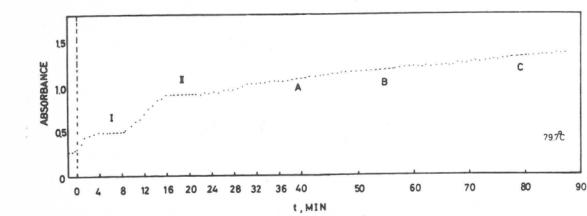


図7. 中間の温度(79.7°C)における試料の吸光度(波長546mμの光に対する)の時間的変化。

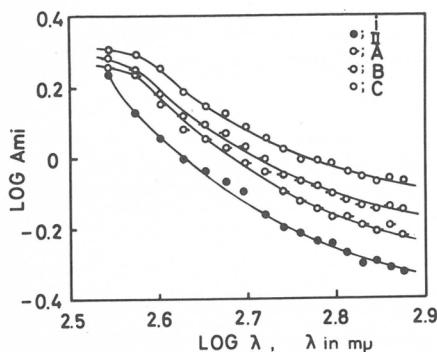


図8. 図7に示した各段階における試料の吸光度(A_{Mi})と波長(λ)の関係。

4.2 偏光低角光散乱法から得られた結果

第1のプラトーにおける試料からの散乱光の強度を散乱角 θ に対してプロットし、図9に示した。この図から明らかなように、第1プラトーにおける試料の H_V 散乱の強度 I_{H_V} は V_V 散乱の強度 I_{V_V} に比べて著しく小さく、散乱が配向のゆらぎによるよりも、むしろ、主として密度のゆらぎによって生じていることがわかる。図10に、参考のために、種々の散乱角 θ における方位角(ϕ)方向の散乱の強度を示したが、この図からも明らかなように、散乱光強度の方位角方向の角度依存性はない。なお、

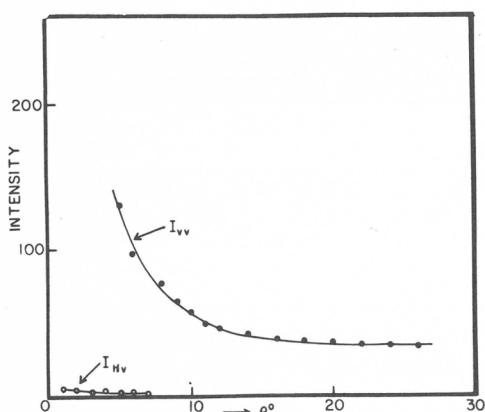


図9. 第1プラートにおける試料からの散乱光の強度の角度(θ)依存性。 I_{H_V} は H_V 散乱の強度、 I_{V_V} は V_V 散乱の強度。

中に示した各段階に対応している。図8から明らかのように、第2プラート終了後のA, BおよびCの各段階に對応する $\log A_{Mi}$ 対 $\log \lambda$ 曲線は、波長約420mμ付近で吸収ショルダーを示している。なお、図示は消略したが、厚さ2mm(i.e., 光路長2mm)の試料セルを用いて測定した結果も、図8に示した結果のように420mμに吸収ショルダーを示すが、吸収がより明確である。

以上のスペクトロ・フォトメトリーで得られた知見をさらに、明確にするために、光散乱強度の角度依存性を測定した。その結果を次節で述べる。

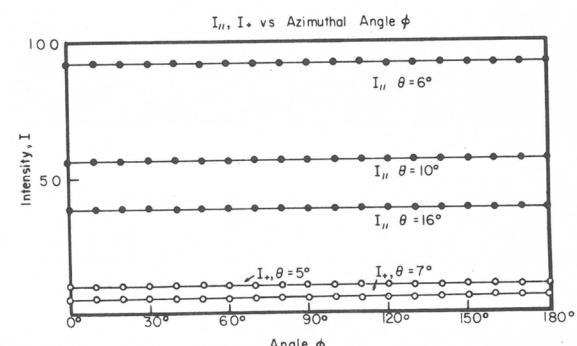


図10. 図9における試料の I_+ と $I_$ の方位角(ϕ)方向の角度依存性。
 I_+ : 偏光子と検光子の光軸が直交している場合の散乱光強度。
 $I_$: 偏光子と検光子の光軸が一致している場合の散乱光強度。

図示は略したが、 V_V および H_V 散乱の光散乱の写真像は、中心からだいにばやけた円板状の像である。

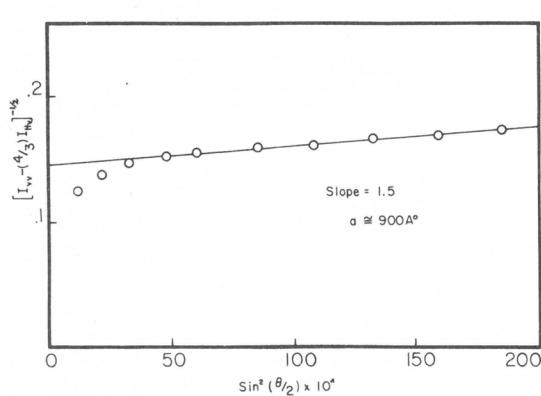


図11. 図9の結果を $[I_{V_V} - (4 / 3)I_{H_V}]^{-\frac{1}{2}}$ 対 $\sin^2(\theta/2)$ の形にプロットした図。

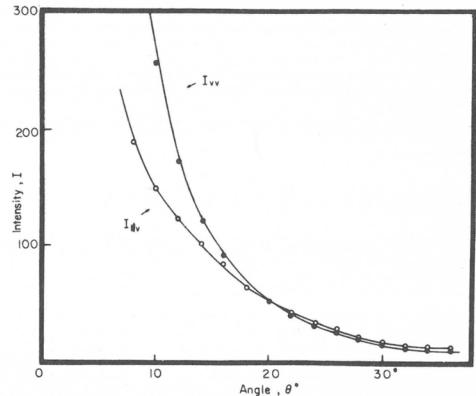


図12. 図7においてAで示した状態における試料からの散乱光強度の角度依存性。

図9の結果から $[I_{V_V} - (4 / 3)I_{H_V}]^{-\frac{1}{2}}$ を計算し、 $\sin^2(\theta/2)$ にプロットすると、図11のようになる。ここで θ は試料、水、ガラスおよび空気の屈折率の差を考慮して補正した散乱角である。バック・グランンドの補正には、試料の等方性液体における散乱光の強度を測定して用いた。3.2 節の理論の所で述べたように、 $[I_{V_V} - (4 / 3)I_{H_V}]^{-\frac{1}{2}}$ を $\sin^2(\theta/2)$ にプロットしたものは直線になり、その直線の勾配と切片の比は $\frac{4\pi}{\lambda}a^2$ に等しいはずである。図11の直線の勾配から、密度のゆらぎの相関距離 a の値として約 900 \AA を得た。これが、第1プラトーの状態にある試料中の散乱体粒子の大きさであると思われる。

比較のために、図7のAの状態に対応する段階における試料の光散乱強度の角度(θ)依存性を測定した。その結果を図12に示す。この場合には、 I_{H_V} の大きさは I_{V_V} の大きさとほぼ同程度のオーダーであり、散乱が密度のゆらぎによるよりも、主として配向のゆらぎによって起っていることを示している。この結果は4.1 節で述べた図8のA、B および C に対応する曲線が、波長 $420 \text{ m}\mu$ で吸収ショルダーを示しているという結果と対応するものである。この吸収ショルダーは試料のCh構造に基づく選択反射に基づいていると考えられるが、このようにCh構造が形成されているとすれば、分子は平板状に配向しているから、配向のゆらぎによる散乱が、偏光光散乱法によって観測されるのは当然であると考えられる。 $420 \text{ m}\mu$ における吸収が、Ch構造に基づく選択反射によるものとして、Fergason⁹⁾の提出した式、すなわち、式(28)を用いて、コレステリックの層状構造のネジレ周期のピッチ P を算出すると、 $P = 2800 \text{ \AA}$ となる。

$$\lambda_m = 2kP \cos \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin \varphi_i}{k} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \varphi_s}{k} \right) \right] \quad (28)$$

ここに、 λ_m は最大反射強度の波長、

k は液晶の屈折率、

φ_i は入射角、

φ_s は反射角

である。

4.3 結 論

以上の結果から、コレステリル・ミリストイドのような長い鎖の付いた分子では、長側鎖の影響で、熱平衡に達してから、分子が配列してCh構造に特徴的な層状構造をとるまでに、かなりの時間を必要とし、種々の前駆的段階を経るものと思われる。したがって、急冷直後では、Ch液晶構造を形成する前の段階が観測されうることがあり、その段階でも試料は青色にみえるけれども、これはコレステリック構造に基づく選択反射によるものではなく、分子がやや集合した密度のゆらぎによる光散乱の結果であると結論される。そして、その散乱単位の大きさは平均ほぼ900 Åである。試料を等方性液体から急冷した場合には、充分時間が経って後、たとえば、79.7°Cで約30分後に、はじめてCh構造が形成されている証左が認められる(図8および図12)。図5および7において、第2のプラトーがみられるが、このプラトーの期間中にCh構造が形成されるものと推定され、それより後の時点で、Ch構造としての光学的性質が観測されるものと考えられる。比較的低い温度においては、これらの過程が短縮され、比較的早い時期、たとえば、79.0°Cで冷却後8分ぐらいでCh構造が形成される。これに対して、比較的高い温度においては、第1のプラトーの経過時間が極めて長く、Ch構造を形成するのは、図5における測定時間範囲よりももっと長時間側であると考えられる。

以上のように、コレステリル・ミリストイドのような長側鎖をもった分子では、高分子量効果が現われ、Ch温度に急冷してもすぐにはCh構造は形成されていないことに、われわれは注意すべきである。また、以上の研究結果から、光散乱法が、このような物質の液晶構造の形成過程の研究に大いに役立つことが期待される。透過法はこのような形成過程の動力学(kinetics)的研究に利用できることが期待されるが、第2のプラトー付近以後の段階では、偏光光散乱法を利用した動力学の研究が必要であることが指摘される。なお、本実験から得られたコレステリル・ミリストイドのCh構造の周期構造のピッチは2800 Åである。

文 献

- (1) F.P.Price and J.H.Wendorff, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2839(1971).
- (2) S.A.Jabarin and R.S.Stein, to be published.
- (3) S.A.Jabarin and R.S.Stein, to be published.
- (4) A.Plaza and R.S.Stein, *J. Polymer Sci.*, **40**, 267(1959).
- (5) W.Chu, *Ph. D. Thesis*, University of Massachusetts,(1969).
- (6) P.Debye and A.Buche, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518(1949).
- (7) J.J.Keane and R.S.Stein, *J. Polymer Sci.*, **20**, 327(1956).
- (8) R.S.Stein and P.R.Wilson, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1914(1962).
- (9) J.L.Fergason, *Mol. Cryst.*, **1**, 293(1966)

ナノセカンド (10^{-9} 秒) 域での分子運動の研究 (II)

——蛍光偏光解消の測定——

西島安則*

1. 緒論

この報告の第I部においては、蛍光性分子の励起寿命について理論的に考察し、励起分子の失活の諸過程と蛍光の減衰特性との関係について検討を加え、そして、蛍光寿命ならびに蛍光の減衰特性の測定方法の開発について詳述した¹⁾。蛍光の発光特性の解析によって分子運動に関する知見を得る蛍光法において、蛍光寿命が分子運動測定の基準時間尺度となっていることはいうまでもないが、最近のいわゆるパルス法による光発光特性測定法の発達によって、ナノセカンド (10^{-9} 秒) 域での光発光特性の時間分解測定が可能になり、この時間域での分子運動の研究に新しい局面が拓かれることとなった。第I部では主として分子内回転運動ならびに分子間の並進運動によって支配される光発光現象の減衰過程について考察したが、この第II部においては、蛍光の偏光性が分子の回転運動によって解消される現象について、今後の時間分解測定による研究方法の展開を考えながら、研究方法の原理と高分子研究への応用の可能性について述べることとする。

2. 蛍光性分子の選択励起と蛍光の偏光性

2・1 蛍光性分子の光学的異方性による選択励起

一つの分子が入射光を吸収して励起される場合、その励起の確率(E)は吸収光波長に対応した励起の遷移モーメント(A)の方向と励起光の電気ベクトル(P_1)の方向のなす角(α)の関数として次のように表わすことができる。

$$E(\alpha) = E_0 \cos^2 \alpha \quad (1)$$

ここで、 E_0 は A が P_1 に平行なときに相当する分子の最高の励起確率である。ある波長の入射光に対して、分子の光吸収による励起が单一の遷移モーメントで取扱える場合にこの分子を完全異方性を示す分子と呼ぶことにする。そこで、(1)式は完全異方性分子の線偏光による選択励起を示すことになる。

このような完全異方性を示す分子が完全一軸配向している系を線偏光で励起する場合、すべての分子の吸収軸(A)は一つの配向軸(C)に平行に配向しているので、線偏光の入射光によって励起される分子の数は入射光の電気ベクトル(P_1)の方向と配向軸(C)のなす角に応じて(1)式に示されるような変化をする。すなわち、 P_1 と C が互に 45° の角度をなすときには、励起分子の数は P_1 と C が平行なと

* 京都大学工学部高分子化学教室

きの $\frac{1}{2}$ となり、もし、 P_1 と C が直交するときには、系中の分子はどれも入射光を吸収しないので励起分子の数は0となる。

一方、完全異方性分子がランダムに分散している系の場合には線偏光の入射光の P_1 が系に対してどの方向をとっても、励起される分子の数は変化しない。すなわち、光の吸収に関しては系全体として等方性を示すことになる。しかし、系中の励起分子の軸方向の分布に注目すれば、(1)式に示した選択励起によって、入射光の電気ベクトルの方向に応じて分布に偏りが生じる。

三次元的な分散系における選択励起は図1に示すような座標系で取扱うことができる²⁾。ここで、一つの分子軸(M)に沿ってこの分子の吸収軸(A)があるとする。励起光の電気ベクトル(P_1)をZ一軸方向にとれば、この分子が励起される確率は M のZ一軸となす角 α のみの関数として(1)式で与えられる。したがって、系中の分子軸の分布が全くランダムであれば、励起される分子の数(N^*)は全体の数(N)に対して次のようにして求められる。

$$\frac{N^*}{N} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} E_0 \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \alpha d\alpha d\psi} = \frac{E_0}{3} \quad (2)$$

すなわち、系中の分子軸がすべて P_1 に平行に配向している場合に較べて $\frac{1}{3}$ の分子が励起されることになる。

2・2 吸収軸(A)と発光軸(F)が平行な場合の蛍光の偏光性

蛍光性分子の光吸収による励起が基底状態(S_0)から第1の励起一重項状態(S_1)への遷移に対応する場合には、一般にこの励起の遷移はその分子の蛍光の発光に伴う遷移($S_1 \rightarrow S_0$)と同一の状態間の遷移であるので、それらの遷移モーメントすなわち吸収軸(A)と蛍光の発光軸(F)は一つの分子軸(M)に一致すると見なすことができる。具体的にはその分子の吸収スペクトルのうち蛍光スペクトルと鏡像関係にある第1の主吸収帯に対応する励起光波長を選択することでこのような条件は満足される。前項で述べたような完全異方性を示す分子で、かつ、このように A と F が同一の分子軸で与えられる場合を理想的な完全異方性を示す蛍光性分子と呼ぶことにする。そこで、このような蛍光性分子の分散している系から発する蛍光の偏光性について考えてみよう。

まず、最も単純な系として、理想的な完全異方性を示す蛍光性分子の分子軸がすべて一つの配向軸(C)に平行に配向している場合には、系中のどの分子が励起されたとしてもその励起分子の発光軸(F)は C に平行であるので、系から発する蛍光は常に C に平行な電気ベクトルをもつ線偏光である。ただし、系から発する蛍光の強度は励起された分子の数に比例するので、励起光が線偏光の場合の蛍光の強度は励起光の電気ベクトル(P_1)の方向と配向軸(C)の方向のなす角(α)に応じて(1)式に与えられるように変化する。すなわち、蛍光強度(I_f)は次のようになる。

$$I_f = \Phi E_0 \cos^2 \alpha \quad (3)$$

ここで、定数 Φ は励起された分子の数と蛍光強度の比例定数であり蛍光性分子の蛍光発光の量子効率に当る。

蛍光性分子がランダムに分散している系を線偏光で励起した場合に励起される分子の数は励起光の P_1 の方向にか、わらず一定であることを前項で述べたが、このような系ではしたがって蛍光の強度は

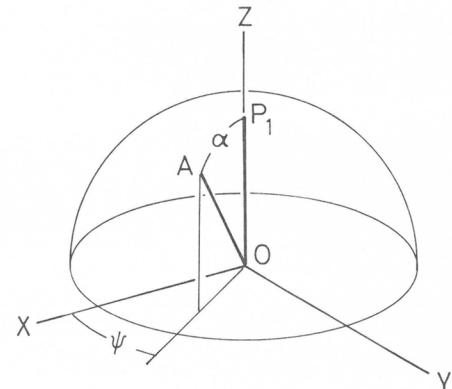


図1

P_1 の方向によって変化しない。しかし、励起分子の軸方向の分布は P_1 の方向によって変化する。このような選択励起による励起分子の分子軸(M)の分布の偏りは、理想的な完全異方性を示す蛍光性分子の系ではそのまゝ蛍光の偏光性に反映される。

系から発する蛍光の偏光性を調べる一つの方法は、励起光の P_1 に平行な電気ベクトルもつ蛍光の平行偏光成分強度(I_{\parallel})と P_1 に直交する電気ベクトルをもつ蛍光の直交偏光成分強度(I_{\perp})とを求める事である。そこで、三次元的にランダムな分散系について、図1に示したような座標系を用いて、これらの蛍光偏光成分強度(I_{\parallel} および I_{\perp})を求めてみよう。今、系中の一つの蛍光性分子(M)から発する蛍光がZ-軸方向に電気ベクトルをもつ I_{\parallel} への寄与を i_{\parallel} とし、X-軸方向に電気ベクトルをもつ I_{\perp} への寄与を i_{\perp} とする。この分子のAおよびFはMに一致しており、この分子がZ-軸に平行な P_1 で励起される確率は(1)式で与えられるので、 i_{\parallel} と i_{\perp} はそれぞれ次のように求めることができる。

$$i_{\parallel} = \Phi E_0 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha \quad (4)$$

$$i_{\perp} = \Phi E_0 \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \psi \quad (5)$$

そこで、系中のすべての蛍光性分子について、これらの関係を積分すれば、 I_{\parallel} と I_{\perp} が求められる。系から発する全蛍光強度(I_f)を基準として積分すればそれぞれ次のように与えられる。

$$\frac{I_{\parallel}}{I_f} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Phi E_0 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin \alpha \, d\alpha \, d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Phi E_0 \cos^2 \alpha \cdot \sin \alpha \, d\alpha \, d\psi} = \frac{3}{5} \quad (6)$$

$$\frac{I_{\perp}}{I_f} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Phi E_0 \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \cos^2 \psi \, d\alpha \, d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Phi E_0 \cos^2 \alpha \cdot \sin \alpha \, d\alpha \, d\psi} = \frac{1}{5} \quad (7)$$

すなわち、 I_{\parallel} は I_{\perp} の3倍の強度を示し、また、 I_f は次のように与えられる。

$$I_f = I_{\parallel} + 2I_{\perp} \quad (9)$$

蛍光の偏光性を表わすための一つの方法として、(6)および(7)式で求めたような(I_{\parallel}/I_f)と(I_{\perp}/I_f)の差で示すことができる。このような偏光性の表現を蛍光の異方性比(anisotropy ratio)と呼び、 r で示して次のように定義する。

$$r = \left(\frac{I_{\parallel}}{I_f} \right) - \left(\frac{I_{\perp}}{I_f} \right) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (9)$$

上に考察したような、理想的な完全異方性を示す蛍光性分子が三次元的にランダムに分散している系を線偏光で励起した場合の蛍光の偏光性は、(6)および(7)式で得られた結果を(9)式に代入すれば、 $r_0 = 2/5$ となる。この異方性比は蛍光の偏光性を解消するような効果を何ら含まない理想的な場合について求めた値で特に r_0 として示す。

2・3 蛍光の異方性比(r)と発光軸(F)の分布との関係

蛍光の偏光性の評価として、前項で蛍光の異方性比(r)を(9)式のように定義し、蛍光性分子の分子軸が三次元的にランダムに分散している系を線偏光で励起した場合について理想的な条件下で直接

r_θ を計算した。より複雑な系についての考察を進める前に、ここで系中の励起分子の発光軸(F)の分布と蛍光の異方性比の関係に触れておくこととする³⁾。

今、図2に示すように、励起光の電気ベクトル(P_1)を座標系のZ一軸に平行にとり、これによって励起された分子の F がこのZ一軸まわりに一様に分布しているような系を考えよう。Z一軸からの傾角が θ の方向に F をもっている励起分子の集団から発する蛍光の偏光成分強度(i_{\parallel}^θ および i_{\perp}^θ)とその蛍光の異方性比(r_θ)は次のように与えられる。

$$i_{\parallel}^\theta = \Phi n^*(\theta) \cos^2 \theta \quad (10)$$

$$i_{\perp}^\theta = \frac{1}{2} \Phi n^*(\theta) \sin^2 \theta \quad (11)$$

$$r_\theta = \frac{i_{\parallel}^\theta - i_{\perp}^\theta}{\Phi n^*(\theta)} = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (12)$$

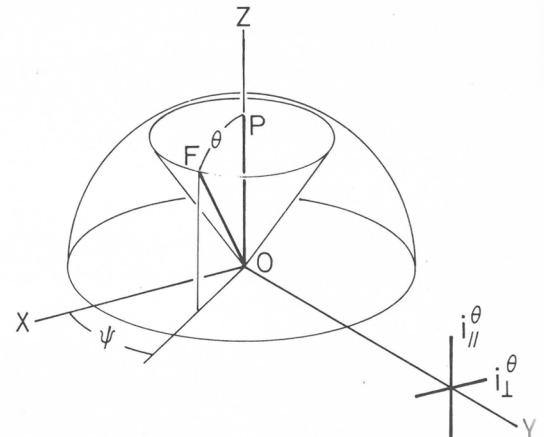


図2

ここで、 $n^*(\theta)$ は P_1 からの傾角が θ であるような励起分子集団の分子数であり、したがって、 $\Phi n^*(\theta)$ はこの集団から発する蛍光の強度に当る。

系中のそれぞれの励起分子から発する蛍光は加成的に系全体から発する蛍光の偏光成分強度(I_{\parallel} および I_{\perp})に寄与するので、系全体から発する蛍光の異方性比(r)は系中の励起分子の F の角度分布、 $n^*(\theta)/N^*$ 、を考慮して求めた $\cos^2 \theta$ の平均値を $\langle \cos^2 \theta \rangle$ とすれば、次のように表わすことができる。

$$r = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (13)$$

ちなみに、前項で取扱った理想的な条件下三次元的にランダム分散している系を線偏光励起した場合の $\langle \cos^2 \theta \rangle$ は(6)式での計算によって $3/5$ となり、(13)式にこの値を代入すれば前に求めたように r_0 として $2/5$ が得られる。また、もしすべての励起分子の F がZ一軸に平行であれば、勿論 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ は1であり、その系から発する蛍光の異方性比は1になる。これは蛍光が P_1 に平行な電気ベクトルをもつ線偏光であることを示す。一方、系中の励起分子の F が三次元的に全くランダムに分布しているような系では、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値は $1/3$ になるので、 $r = 0$ となり、これは蛍光が全く偏光性をもたないことを示すものである。

2・4 吸収軸(A)と発光軸(F)が平行でない場合の蛍光の偏光性

これまで、分子の励起における遷移モーメントすなわち吸収軸(A)と、蛍光の発光における遷移モーメントすなわち発光軸(F)が共に一つの分子軸(M)に一致しているような、理想的な完全異方性を示す蛍光性分子の系について蛍光の偏光性を検討してきた。ここでは、蛍光の偏光解消の取扱いの基礎として、 A と F が平行でない場合の蛍光の偏光性について検討しよう。

一般に、 A と F が平行でなくなる原因として、内的な原因と外的な原因に分けて考えることができよう。内的原因というのは、蛍光性分子が励起光を吸収して励起状態になる遷移とその励起分子が蛍光を発するときの遷移とが同一の状態間の遷移に属さない場合に当る。例えば、分子が比較的短波長の励起光を吸収して基底状態(S_0)から第2の励起一重項状態(S_2)へ励起されたときには、この励起における遷移($S_2 \leftarrow S_0$)は蛍光の発光における遷移($S_1 \rightarrow S_0$)とは異った状態間の遷移であるため、このと

きの分子の吸収軸(A_2)と発光軸(F)は一致しないであろう。このように内的原因は蛍光性分子自身の吸収スペクトルにおける励起波長の選択によって生ずるものである。

一方、外的原因は蛍光性分子の分散している系の状態に依存するものを指す。その主な原因是励起エネルギーの移動と励起分子の回転運動である。ここでいう励起エネルギーの移動は、図3に模式図的に示したように、系中の一つの蛍光性分子(M_1)が入射光を吸収して励起された場合に、その分子は蛍光を発することなく励起エネルギーが他の蛍光性分子(M_2)に移動し、このエネルギーを受け取った分子が蛍光を発する現象を指す。一般に光を吸収した M_1 の A と蛍光を発した M_2 の F は平行でない。このエネルギー移動は分子間の距離に顕著に依存し、双極子-双極子の相互作用として求められるエネルギー移動の確率は両双極子間の距離の6乗に逆比例する。このエネルギー移動の確率はまたエネルギー供与分子の発光スペクトルと受容分子の吸収スペクトルの重なりに比例する。同種の蛍光性分子間のこの種のエネルギー移動の効果は

多くの場合蛍光性分子の系中の濃度が 10^{-5} mole/l 以下になれば無視できよう。

今一つの外的原因である励起分子の回転運動は、図4に模式図的に示したように、一つの蛍光性分子(M)が光を吸収して励起されてから蛍光を発するまでの励起寿命中の回転のブラウン運動によってその分子軸の方向が変化することを指す。たとえその蛍光性分子が理想的な完全異方性を示すとしても、分子軸の方向が光を吸収した瞬間の M から蛍光を発する瞬間に M' まで回転していたとすれば、この分子に関して A と F は平行でないことになる。この励起分子の回転運動については、次節で詳しく考察するが、 A と F との角度は平均としてその分子の励起寿命と回転の緩和時間の比に依存する。一般に系の媒体の温度が低くなり粘度が高くなれば、この分子回転運動による効果は減少する。

ここで述べたような種々の原因によって結果として A と F が平行でなくなる場合には系から発する蛍光の偏光性は解消する。そこで一般に A と F がある角度をとった場合に蛍光の異方性比はどのように変化するかを考察してみよう。

まず、 A と F が角 ω をなす場合に図5に示すように、 A と P_1 のなす角 α および F と P_1 のなす角 θ の間の関係を調べねばならない。この分子の励起の確率を決めるのは(1)式に示したように角 α であり、蛍光の異方性比を支配するのは(13)式に示したように角 θ である。球面三角法の定理によれば、これらの角度関係は次のように与えられる。

$$\cos\theta = \cos\alpha \cdot \cos\omega + \sin\alpha \cdot \sin\omega \cdot \cos\chi \quad (14)$$

ここで、角 χ は図5に示したように F の A まわりの方位角であり

$A - P_1$ 面と $A - F$ 面のなす角で表わしてある。系中の蛍光性分子が全くランダムに分散している等方性の系では、それぞれの分子の F の A まわりの方位角はあらゆる方位に等しい確率でとりうるので、 $\cos\chi$ の平均値は $\overline{\cos\chi} = 0$ となる。したがって、 A と F が角 ω をとる分子で A が P_1 と角 α をなすとき

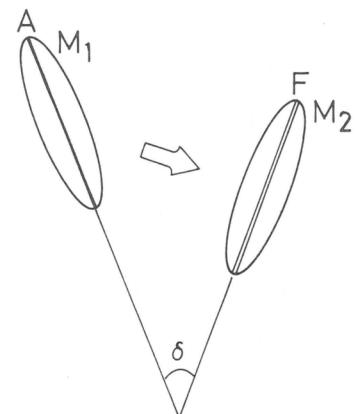


図3

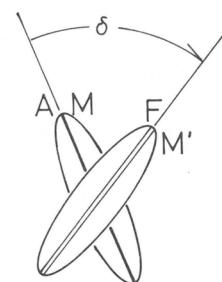


図4

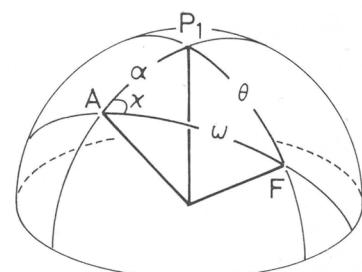


図5

にFとP₁とのなす角θのcosθの平均値は次のようになる。

$$\overline{\cos \theta} = \cos \alpha \cdot \cos \omega$$

また、(14)式を自乗して、 $\overline{\cos^2 \chi} = 0$ および $\overline{\cos^2 \chi} = \frac{1}{2}$ の関係を代入すれば、 $\cos^2 \theta$ の平均値は次のように与えられる。

$$\overline{\cos^2 \theta} = \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \omega + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \omega \quad (16)$$

この関係を整理すると(16)式は次のように表わすことができる。

$$\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}, \quad \frac{3 \cos^2 \omega - 1}{2} \quad (17)$$

これは系中のそれぞれの蛍光性分子のAとFがすべて角ωをなしているような系において、励起分子のうちAがP₁と角αをなしているような分子の集団から発する蛍光の異方性比に相当する。そして、系中のすべての励起分子についてcos²αの平均値を<cos²α>で表わすと、次の関係式が成立つことになる。

$$\frac{3 <\cos^2 \theta> - 1}{2} = \frac{3 <\cos^2 \alpha> - 1}{2} \cdot \frac{3 \cos^2 \omega - 1}{2} \quad (18)$$

この(18)式の左辺は(13)式によって、系から発する蛍光の異方性比(r)を示す。もし、 $\omega = 0$ 、すなわちAとFが平行であれば $\theta = \alpha$ であり、このような理想的な異方性を示す蛍光性分子の系での異方性比(r₀)は次のようにになる。

$$r_0 = \frac{3 <\cos^2 \alpha> - 1}{2} \quad (19)$$

したがって、(18)式は異方性比(r)をAとFのなす角ωの関数として次のように書くことができる。

$$r(\omega) = r_0 \left(\frac{3 \cos^2 \omega - 1}{2} \right) \quad (20)$$

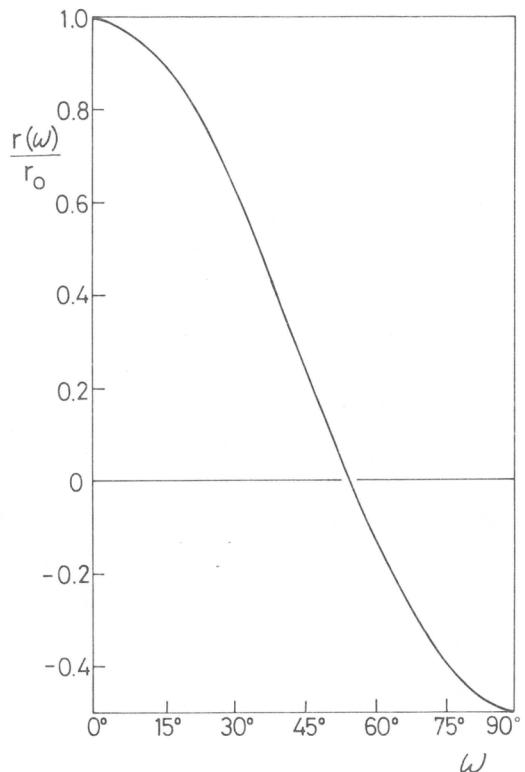
この関係式から求められる [r(ω)/r₀] の比を角ωに対して図6に示した。各分子のAとFが平行の場合は、前に求めたように、 $r = r_0 = 2/5$ であるが、もし、各分子のFがAに直交しているような系では、 $r = -1/5$ となり、蛍光の異方性比は負の値をとる。AとFのなす角が54°40'の近傍で $r = 0$ となり、系から発する蛍光は線偏光励起による選択励起にもかくらず全く偏光性を示さないことになる。

系中の蛍光性分子のすべてについてAとFが固定した角ωをとっている系を想定して(20)式を導いた。この関係は前に述べた内的原因による蛍光の偏光解消の場合に対応すると考えられる。もし、系中の励起分子のFがさらに別の外的原因によってランダムな回転をする場合には(20)式は次のように拡張することができる。

$$r = r_0 \cdot \frac{3 \cos^2 \omega - 1}{2} \cdot \frac{3 \overline{\cos^2 \delta} - 1}{2} \quad (21)$$

ここで、 $\overline{\cos^2 \delta}$ はそれぞれの分子のFの回転角をδとしたときのcos²δの平均値を表わしたものである。

励起波長の選択によって決まる内的原因によるAとFの角度関係は蛍光性分子が入射光を吸収して励起状態になり、それが内部転換(internal conversion)を経て蛍光発光をする第1の励起一重項状態(S_1)に至るまでのピコセカンド(10^{-12} 秒)程度の間に起こる励起状態での電子エネルギーならびに振動エネルギーの緩和に対応する。そして、AとFのなす角 ω は分子の構造に対して固定された種々の電子励起状態への遷移モーメントの方向によって決まるもので、励起波長すなわちどの励起状態へ励起するかによって変わるが、ナノセカンド(10^{-9} 秒)域での時間尺度においては励起の瞬間に決まると見なせるものである。一方、外的原因による励起分子のFの回転は第1の励起一重項状態(S_1)から基底状態(S_0)への電子エネルギーの緩和時間すなわち蛍光寿命に相当するナノセカンド域に緩和時間をもつような系の緩和現象を反映するものである。そして、それは蛍光の減衰過程における蛍光偏光性の時間変化としてナノセカンド域での時間分解測定によって直接捕捉しうるものである。次節では、励起分子の回転ブラウン運動による $\cos^2\delta$ の時間変化がどのように蛍光の異方性比の時間変化に反映するかを考察しよう。



3. 分子の回転ブラウン運動による蛍光偏光性の時間変化

3.1 分子の回転ブラウン運動とその回転の緩和時間

分子の回転ブラウン運動を取扱うに当って、ここでは、次のようなモデルを想定しよう。時刻0において、ある方向に分子軸をもつ分子が溶液中で確率的な力を受けて、 Δt_1 時間の間にその分子軸の方向が $\Delta\delta_1$ だけ回転し、この時点でそれまでのその分子の運動の歴史を忘れて、新たにその次の Δt_2 時間の間に $\Delta\delta_2$ だけ回転する。このような分子軸回転の各ステップ毎に記憶を喪失しながら、ランダムな回転をくり返す。そこで、n番目のステップにおいて、その分子が時刻0において持っていた分子軸の方向から結果として、どれだけ回転したかを求めるためには(17)式で与えられるような角度の関係式を適用すれば、次のような関係が得られる。

$$\frac{3 \cos^2\delta(t) - 1}{2} = \frac{3 \cos^2\Delta\delta_1 - 1}{2} \cdot \frac{3 \cos^2\Delta\delta_2 - 1}{2} \cdots \frac{3 \cos^2\Delta\delta_n - 1}{2} \quad (22)$$

ここで、角度 $\delta(t)$ は分子軸が上記のようなステップをくり返しながら、時間 $t = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \cdots + \Delta t_n$ の間に結果として $t = 0$ のときの分子軸の方向から回転した角度である。すなわち、回転のブラウン運動によって、分子軸が時間 t を経て結果として回転した角度は、その各ステップ毎での記憶の喪失を条件とすれば、一般に各ステップ毎の回転角 $\Delta\delta_i$ についての関数 $(3 \cos^2\Delta\delta_i - 1)$

／2] の積として表現できることになる。

$$\frac{3 \cos^2 \delta(t) - 1}{2} = \prod_{i=1}^n \left[\frac{3 \cos^2 \Delta \delta_i - 1}{2} \right] \quad (23)$$

通常の溶液中での Δt は一般にピコセカンド域にあると考えられる。また、この Δt 時間の一つのステップでの回転角 $\Delta \delta$ は 10^{-3} ラジアン程度と見積ることができる。そこで、分子の回転運動を観察する時間尺度としてナノセカンド域あるいはそれ以上の時間尺度を問題とするときには、 $t >> \Delta t$ 、すなわち、 $(t / \Delta t) = n >> 1$ であり、 $\Delta \delta$ は微小角であるという条件が成立っていると見なして差支えない。このような条件の下では(23)式は近似的に次のように書き直すことができよう。

$$\begin{aligned} \frac{3 \overline{\cos^2 \delta(t)} - 1}{2} &\doteq \left[\frac{3 \cos^2 \Delta \delta - 1}{2} \right]^{t / \Delta t} \\ &\doteq \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\Delta \delta^2} \right)^n \end{aligned} \quad (24)$$

このモデルでは各ステップ毎に記憶の喪失を条件としているので、 $(\overline{\Delta \delta^2} / \Delta t)$ の比は t に無関係であると考えることができる。そこで、このようなランダムな回転運動における $\overline{\Delta \delta^2}$ を $(2 \Delta t / \rho)$ と置き、 $(t / \Delta t) = n >> 1$ という条件下で(24)式はさらに近似的に次のように書き換えることができよう。

$$\begin{aligned} \frac{3 \overline{\cos^2 \delta(t)} - 1}{2} &\doteq \left(1 - 3 \cdot \frac{\Delta t}{\rho} \right)^{t / \Delta t} \\ &\doteq \exp(-3t / \rho) \end{aligned} \quad (25)$$

この ρ を回転の緩和時間 (relaxation time of rotation) と呼ぶ。

ここで、この回転の緩和時間の内容と回転拡散係数 (rotary diffusion coefficient) との関係に触れておこう。まず、最も簡単な系として、粒子の一軸まわりの回転のみに着目したいわゆる一次元の回転拡散について考えてみよう。⁽⁴⁾ 系中の各粒子は一つの回転軸のまわりに不規則な回転運動をして、ある時点で全体としてとっていた配向が時間の経過と共に乱れる過程を想定する。このような過程は、粒子の配向角度分布の時間変化としてとらえることができる。そこで、粒子軸が配向軸となる角を ϕ として、系中の粒子のうち粒子軸の配向角が ϕ と $\phi + \Delta \phi$ の間ににある粒子数を単位体積当たりの濃度 $C(\phi)$ で表わして、これを配向濃度と呼ぶことにする。系中の粒子は時々刻々その配向角をランダムに変化しているが、今、そのような粒子の回転拡散の結果として、粒子軸が配向角 ϕ を正の方向に越えた差引きの粒子数を回転流量 $J(\phi)$ として表わす。勿論、 $C(\phi)$ が ϕ に無関係に均一分散している系では粒子軸が回転して配向角 ϕ を正の方向に越える粒子数は同時間内に負の方向に越える粒子数と等しいので、 $J(\phi)$ は0である。粒子の軸方向にある配向分布があるときには、 $J(\phi)$ は次のように配向濃度 $C(\phi)$ の角度勾配と関係づけることができる。

$$J(\phi) = - \textcircled{H} \frac{\partial C(\phi)}{\partial \phi} \quad (26)$$

ここで、 \textcircled{H} は回転拡散係数である。この(26)式は一次元の回転拡散に関するFickの第1法則に当る。

そして、配向濃度の時間変化を与える Fick の第 2 法則は次のように書くことができる。

$$\frac{\partial C(\phi)}{\partial t} = \text{H} \frac{\partial^2 C(\phi)}{\partial \phi^2} \quad (27)$$

回転拡散係数 H は等方性の媒体中では配向角 ϕ に無関係である。粒子の媒体中での回転に対する摩擦係数を ζ とすれば、 H は次のように与えられる。

$$\text{H} = \frac{k T}{\zeta} \quad (28)$$

ここで、 k は Boltzmann 定数であり、 T は系の絶対温度である。粒子の回転に対する摩擦係数は一般に粒子の形に対する回転軸の方向によって異なる値をとるが、球形粒子の場合は回転軸の方向によらず一定で、これを ζ_0 とすれば、次のように与えられる。

$$\zeta_0 = 8 \pi \eta a^3 = 6 v \eta \quad (29)$$

ここで、 a および v はそれぞれ球形粒子の半径と体積であり、 η は媒体の粘度である。それで、球形粒子の回転拡散係数 H_0 は次のようになる。

$$\text{H}_0 = \frac{k T}{8 \pi \eta a^3} = \frac{k T}{6 v \eta} \quad (30)$$

比較のため同様の系における球形粒子の並進運動に対する摩擦係数を用いて与えられる並進拡散係数 D_0 を示す。

$$D_0 = \frac{k T}{6 \pi \eta a} \quad (31)$$

これら(30)式と(31)式を拡散に関する Einstein-Stokes の式と呼ぶが、粒子の並進拡散がその半径に逆比例するのに対し回転拡散は粒子の体積すなわち半径の 3 乗に逆比例する。

溶液中の分子の回転運動を考えるときには、ここに述べてきたような一次元の回転運動ではなく、これを三次元に拡張しなければならない。三次元空間での回転運動では一般に 3 つのパラメーターを用いて配向を記述し、3 つの回転拡散係数が独立した 3 つの回転運動のモードに対応して必要である。そこでまず簡単な系として球形粒子の三次元空間での回転拡散について考えてみよう。図 7 に模式図的に示したように、球形粒子の分散している系で時刻 0において空間の一つの配向軸に平行に各粒子の中心を通る粒子軸を想定して、これらがそれぞれの粒子に固定されたと考えよう。時間の経過に伴って、各粒子はブラウン運動によってランダムな並進ならびに回転の運動をつづけ、 $t = 0$ において各粒子に固定して考えた粒子軸の方向は次第に乱れ終には全く無配向分布となる。このような過程を表現するため、各粒子の粒子軸の配向角 ϕ の余弦をとてその平均値 $\overline{\cos \phi}$ の時

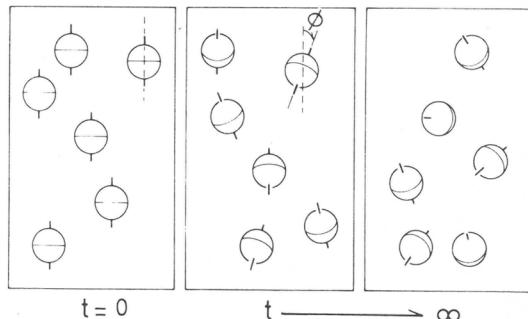


図 7

間変化を用いることができる。 $t = 0$ において各粒子軸は空間の配向軸に平行にとったので $\overline{\cos \phi} = 1$ であるが、時間の経過と共に $\overline{\cos \phi}$ の値は減少し、 $t \rightarrow \infty$ では全くランダムになるので $\overline{\cos \phi} = 0$ となる。

前述の回転ブラウン運動のモデルを適用し、 Δt に比して十分に長い時間尺度での $\overline{\cos \phi}$ の時間変化を求めてみよう。一つの粒子の軸が $t = 0$ で配向軸と平行な $\phi = 0$ の状態から、 Δt_i 時間に $\Delta \delta$ 回転するステップをくり返し、各ステップ毎に記憶を喪失するランダムな回転運動をして、 t 時間後に粒子軸が配向軸と角度 ϕ となるとすると(15)式に示した角度関係式を用いて $\overline{\cos \phi}$ の時間変化として、近似的に次のように求められよう。

$$\begin{aligned}\overline{\cos \phi} &= \prod_{i=1}^n (\cos \Delta \delta_i) \\ &\doteq (1 - \frac{1}{2} \overline{\Delta \delta^2})^n\end{aligned}\quad (32)$$

たゞし、 $n = t / \Delta t$ で $n >> 1$ の条件下で、前と同様 $\overline{\Delta \delta^2}$ を $(2 \Delta t / \rho)$ と置けば、次のような緩和過程を示す式が得られる。

$$\begin{aligned}\overline{\cos \phi} &\doteq (1 - \frac{\Delta t}{\rho})^{t / \Delta t} \\ &\doteq \exp(-t / \rho)\end{aligned}\quad (33)$$

一般の粒子の三次元空間における回転ブラウン運動を記述するためには、たとえば、図 8 に示したように、その粒子に固定した直交 3 軸のそれぞれについての回転の緩和時間を決めねばならない。後で詳しく検討するが、ここでは粒子軸それぞれについて、その軸と空間座標の一つの軸とのなす角の余弦の平均値が次のように各軸の回転の緩和時間 (ρ_1, ρ_2, ρ_3) と関係づけられるとする。

$$\frac{\overline{\cos \phi_1}}{(\overline{\cos \phi_1})_0} = \exp(-t / \rho_1) \quad (34)$$

$$\frac{\overline{\cos \phi_2}}{(\overline{\cos \phi_2})_0} = \exp(-t / \rho_2) \quad (35)$$

$$\frac{\overline{\cos \phi_3}}{(\overline{\cos \phi_3})_0} = \exp(-t / \rho_3) \quad (36)$$

これらの式で $(\overline{\cos \phi})_0$ は $t = 0$ における $\overline{\cos \phi}$ を示す。(33)式を導いたときの条件下では、着目した粒子軸に関しては、 $(\overline{\cos \phi})_0$ は 1 である。

そこで、各粒子軸についての回転の緩和時間 (ρ_1, ρ_2, ρ_3) と各粒子軸まわりの回転の拡散係数 ($\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$) の関係であるが、

図 8 からも明らかのように、たとえば、軸 1 の三次元空間での回転は軸 2 および軸 3 まわりの粒子の回転によって決まる。軸 1 まわりの粒子の回転は、軸 1 の三次元空間での回転には何ら寄与しない。

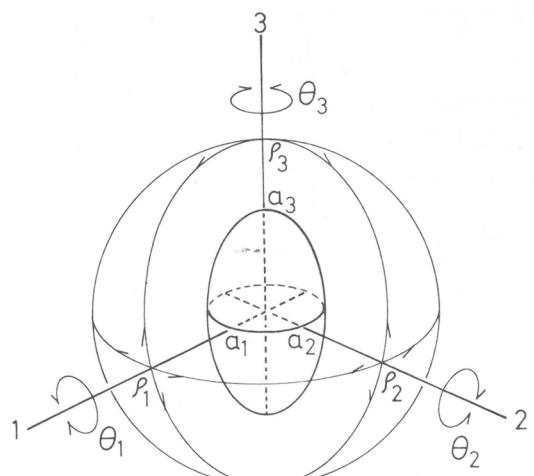


図 8

各軸まわりの回転に対する摩擦係数を $(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3)$ とすれば、(28)式を用いて、一般に次のような関係が成立つことになる。

$$\frac{1}{\rho_1} = \textcircled{H}_2 + \textcircled{H}_3 = \frac{kT(\zeta_2 + \zeta_3)}{\zeta_2 \zeta_3} \quad (37)$$

$$\frac{1}{\rho_2} = \textcircled{H}_3 + \textcircled{H}_1 = \frac{kT(\zeta_3 + \zeta_1)}{\zeta_3 \zeta_1} \quad (38)$$

$$\frac{1}{\rho_3} = \textcircled{H}_1 + \textcircled{H}_2 = \frac{kT(\zeta_1 + \zeta_2)}{\zeta_1 \zeta_2} \quad (39)$$

球形粒子の場合には、(29)式に示したように、

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_0 = 6v\eta \quad (40)$$

したがって、図7に示したように球形粒子に対して想定した一つの粒子軸についての回転の緩和時間 ρ_0 は、(30)式に求めた球形粒子の回転拡散係数 \textcircled{H}_0 と次のような関係になる。

$$\frac{1}{\rho_0} = 2\textcircled{H}_0 = \frac{kT}{3v\eta} \quad (41)$$

光学顕微鏡下で観察できる程度の大きさの粒子では、その回転の緩和時間は通常の液体媒体中では数秒程度であり、その運動は顕微鏡の視野の中で肉眼で見ることができる。分子の大きさが数ナノメーター ($n m = 10^9 m = m\mu$) 程度の分子では回転の緩和時間はナノセカンド域になる。

粒子の形が回転楕円体であると、その主軸(3)の回転の緩和時間は、主軸に直交する軸 (1, 2) まわりの回転拡散によって支配されるので、粒子の軸比 (σ) によって緩和時間が変化する。扁長回転楕円体 (prolate spheroid, $\sigma > 1$) および扁平回転楕円体 (oblate spheroid, $\sigma < 1$) の主軸について回転の緩和時間は次のようにそれぞれ与えられる。⁵⁾

$$\frac{1}{\rho_3} = \frac{2kT}{v\eta} \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma^4 - 1} \left[-1 + \frac{2\sigma^2 - 1}{2\sigma(\sigma^2 - 1)^{1/2}} \ell n \frac{\sigma + (\sigma^2 - 1)^{1/2}}{\sigma - (\sigma^2 - 1)^{1/2}} \right] \quad (\sigma > 1) \quad (42)$$

$$\frac{1}{\rho_3} = \frac{2kT}{v\eta} \cdot \frac{\sigma^2}{1 - \sigma^4} \left[1 + \frac{1 - 2\sigma^2}{2\sigma(1 - \sigma^2)^{1/2}} \tan^{-1} \frac{(1 - \sigma^2)^{1/2}}{\sigma} \right] \quad (\sigma < 1) \quad (43)$$

ここで、 v は(41)式におけると同様に粒子の体積で $[4\pi a_3 a_1^2 / 3]$ で与えられる。回転楕円体の主軸についての緩和時間が同体積の球形粒子の回転の緩和時間 (ρ_0) に比して、軸比 (σ) に応じてどのように変化するかを図9に示す。⁶⁾

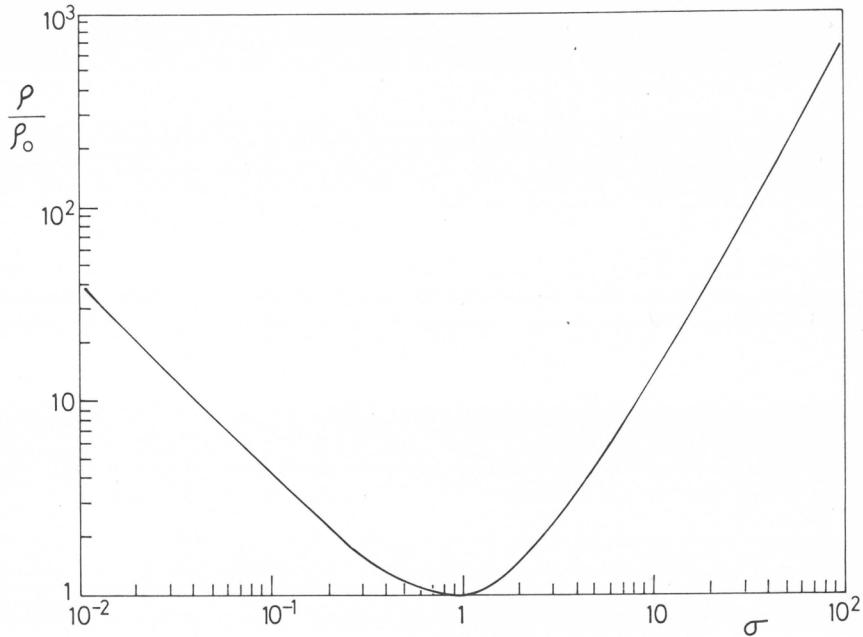


図 9

3.2 回転ブラウン運動による蛍光偏光性の時間変化

回転ブラウン運動による励起分子の発光軸 F の回転角 δ の時間変化に関して導き出された(25)式の関係を、蛍光の異方性比を示す一般式である(21)式に代入すれば、励起分子のランダムな回転運動による蛍光偏光性の時間変化を与える次の関係式が得られる。

$$r(t) = r_0 \cdot \frac{3\cos^2\omega - 1}{2} \cdot \exp(-3t/\rho) \quad (44)$$

ここで、 $r(t)$ は蛍光性分子の分散している系を、線偏光でパルス励起した場合の蛍光の異方性比の時間変化を示すが、 $t = 0$ における蛍光の異方性比を r'_0 とすれば、(44)式は次のように書き直すことができる。

$$r(t) = r'_0 \exp(-3t/\rho) \quad (45)$$

たゞし

$$r'_0 = r_0 \cdot \frac{3\cos^2\omega - 1}{2} \quad (46)$$

内的原因による蛍光の偏光解消のない理想的な完全異方性を示す蛍光性分子の場合は A と F が平行で $\omega = 0$ と見なせるので $r'_0 = r_0$ となる。

蛍光性分子の分散している系を線偏光のパルスで励起し、蛍光の減衰過程で蛍光の異方性比を時間分解測定すれば、(45)式によって蛍光性分子の系中での回転の緩和時間 ρ が直接求められ、また、 $t = 0$ の時点における異方性比 r'_0 の値から、(46)式によって、その励起波長における蛍光性分子の A と

F のなす角についての知見が得られることになる。この r_0' の値はまた媒体の (T/η) を 0 に外挿した r の極限値に当る。ここで、蛍光の異方性比の時間変化というこの内容について今少し考察を進めてみよう。

励起された蛍光性分子の励起エネルギーの緩和が蛍光輻射遷移と内部転換を経る無輻射遷移のみによって起るとし、これらの遷移の確率をそれぞれ k_f および k_i とすると、励起分子の寿命 (τ) および蛍光発光の量子効率 (q) はそれぞれ次のように与えられる。¹⁾

$$\tau = 1 / (k_f + k_i) \quad (47)$$

$$q = k_f / (k_f + k_i) \quad (48)$$

そして、系をパルス励起した際の蛍光の減衰は次のようになる。

$$i_f(t) = i_0 \exp(-t/\tau) \quad (49)$$

ここで、 $i_f(t)$ は系から発する蛍光強度であるが、励起光が線偏光である場合の蛍光の偏光成分強度 ($i_{\parallel}(t)$ および $i_{\perp}(t)$) とは常に次の関係が成立している。

$$i_f(t) = i_{\parallel}(t) + 2i_{\perp}(t) \quad (50)$$

そして、蛍光の異方性比の時間変化は、このような蛍光減衰過程での偏光成分強度の時間分解測定から、次のように求められる。

$$r(t) = \frac{i_{\parallel}(t) - i_{\perp}(t)}{i_{\parallel}(t) + 2i_{\perp}(t)} = \frac{i_{\parallel}(t) - i_{\perp}(t)}{i_f(t)} \quad (51)$$

理想的な完全異方性を示す蛍光性分子の系を線偏光でパルス励起した場合の $i_{\parallel}(t)$ および $i_{\perp}(t)$ の減衰について考えてみよう。蛍光性分子の分子軸 (M) が全くランダムに分散しており、かつ、それぞれの分子が励起時にとっている軸方向は時間の経過と共に変化しないような、緩和時間が無限に長い ($\rho \rightarrow \infty$) 系においては、前に(6)および(7)式で求めたような選択励起による蛍光の偏光性は常に保持されるので、 $i_{\parallel}(t)$ および $i_{\perp}(t)$ は次のように与えられる。

$$i_{\parallel}(t) = \frac{3}{5} i_0 \exp(-t/\tau) \quad (52)$$

$$i_{\perp}(t) = \frac{1}{5} i_0 \exp(-t/\tau) \quad (53)$$

この場合は、 $r(t) = r_0 = 2/5$ で一定値を示すことはいうまでもない。

一方、系中の分子運動の緩和時間が非常に短くて 0 とみなせる ($\rho \rightarrow 0$) 場合には、パルス励起時に形成される励起分子の軸方向の偏りは直ちに解消されるので、 $i_{\parallel}(t)$ と $i_{\perp}(t)$ は励起されると直ちに等しい値をとり、時間の経過と共に全く同じ減衰を示すことになる。すなわち、

$$i_{\parallel}(t) = i_{\perp}(t) = \frac{1}{3} i_0 \exp(-t/\tau) \quad (54)$$

この場合は $r(t) = 0$ の一定値を示す。^{(52), (53)} そして(54)式に与えられた蛍光の偏光成分強度の減衰過程を図10に示した。

系中の蛍光性分子の回転運動の緩和時間 (ρ) がそれらの蛍光寿命 (τ) と比較しうる時間範囲にある場合には、(51)式で定義した $r(t)$ の値は(49)式で表わした蛍光の減衰過程において(45)式で示すような時間変化をすることになる。それで、 $i_{\parallel}(t)$ および $i_{\perp}(t)$ の減衰過程はそれぞれ次のように与えられる。

$$i_{\parallel}(t) = \frac{1}{3} i_0 [1 + 2 r(t)] \exp(-t/\tau) \quad (55)$$

$$i_{\perp}(t) = \frac{1}{3} i_0 [1 - r(t)] \exp(-t/\tau) \quad (56)$$

種々の (ρ/τ) の比について、(55)および(56)式で与えられる $i_{\parallel}(t)$ と $i_{\perp}(t)$ の減衰過程を図11に示す。⁽⁶⁾ 勵起の瞬間 ($t=0$) においては、 ρ の値のいかんにかかわらず、偏光成分強度は $i_{\parallel}(0) = (3/5) i_0$ および $i_{\perp}(0) = (1/5) i_0$ の極限値を示すが、選択励起によって形成された励起分子の分子軸の配向分布がブラウン運動によって乱れるのに応じて、 $i_{\parallel}(t)$ は分子が静止している ($\rho \rightarrow \infty$) 場合よりも早く減衰し、逆に励起分子の配向分布の乱れは $i_{\perp}(t)$ への寄与を増加させる。 ρ に比べて十分に長い時間が経過すれば、系中に残っている励起分子の分子軸はほぼランダムに分散した状態になるので、 $i_{\parallel}(t)$ および $i_{\perp}(t)$ の値は $\rho \rightarrow 0$ の場合に求められた(54)式に漸近することになる。

蛍光性分子の分散している系をパルス励起し、 $i_{\parallel}(t)$ と $i_{\perp}(t)$ を時間の関数として測定したときに求められる蛍光の偏光性の時間変化 $r(t)$ と、同じ系を定常光で励起して定常条件下で蛍光の偏光成分強度 I_{\parallel} と I_{\perp} を測定して得られる異方性比 r との関係について考察を加えておこう。定常光で連続的に励起されている系からある瞬間に発する蛍光には、たまたまその瞬間に励起されたばかりの分子から

発した蛍光も、また、それより以前にすでに励起されていて丁度その瞬間に蛍光を発した励起分子からの蛍光も含まれていることになる。励起されて間もない分子からの蛍光はブラウン運動による偏光解消の効果を余り受けていないが、以前から励起状態にあった分子からの蛍光は相当偏光解消されている。このように種々な歴史をもった分子からの蛍光の寄与が加成されて、全体としてその瞬間に系から発する蛍光の偏光性が決まる。それで、定常条件下で系から発する蛍光の異方性 r を求めるためには、まず、系中の励起分子の年令の分布のようなものについての知見が必要である。

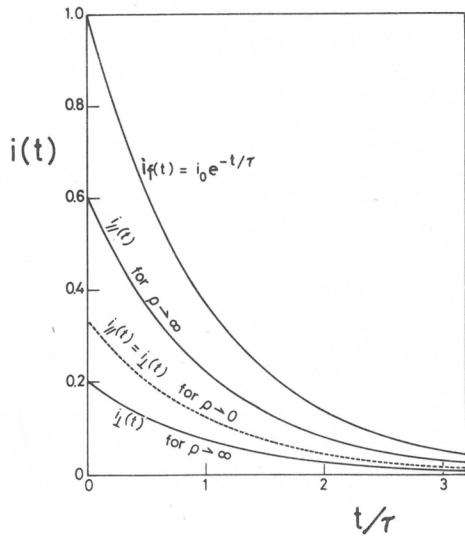


図10

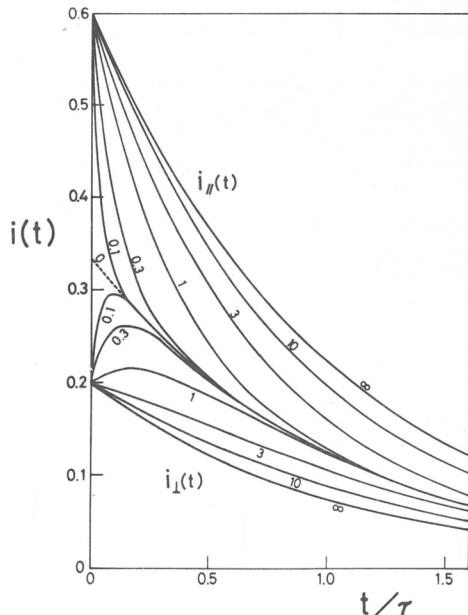


図11

定常光で励起されている系中の励起分子の年令の分布、すなわち、それぞれの励起分子が励起されからどれだけの時間を経過しているかを示す分布関数 $f(t)$ は、その系をパルス励起した場合の蛍光の減衰過程 $i_f(t)$ と直接関係している。もし、蛍光の減衰が(49)式で示されたような単純な指数関数で与えられるならば、分布関数は次のように求められる。

$$f(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (57)$$

ある瞬間に系から発する蛍光の偏光特性はその瞬間に蛍光を発する励起分子のそれぞれの蛍光の偏光特性の加成的寄与によって決まるので、(57)式で与えられる励起分子の年令の分布を考慮して、(45)式で求めた $r(t)$ を時間 0 から ∞ まで積分すればよい。すなわち、

$$r = \int_0^\infty f(t)r(t)dt = r'_0 / \{1 + 3(\tau/\rho)\} \quad (58)$$

これを書き直して、定常光励起の場合の蛍光の異方性比についての次の関係式が得られる。

$$\frac{r'_0}{r} = 1 + 3(\tau/\rho) \quad (59)$$

ここで、 r'_0 は $t \rightarrow 0$ あるいは $\rho \rightarrow \infty$ の極限値として得られる r の値で、内的原因による偏光解消項を含み(46)式で与えられたものである。

3.3 回転緩和時間に分布のある場合の蛍光偏光性の時間変化

系中の蛍光性分子のブラウン運動における回転緩和時間が单一の値 ρ で与えられる場合には、系から発する蛍光の異方性比の時間変化は(45)式で示されるように単純な指数関数的減衰曲線で与えられる。このことは、その系の媒体が測定時間尺度のナノセカンド域で均一と見なせて、かつ、すべての蛍光性分子が同じ形と大きさをもって、その分子内での A と F の配位のあり方も等しい場合には満足される条件である。

蛍光性分子の分散している系にいくつかの領域があり、それぞれの領域内の媒体の性質が異なる場合や、また、蛍光性分子の励起と発光の光物理学的過程は等しいが、その運動を支配する分子の流体力学的大きさが異なるような場合には、系中の蛍光性分子の回転緩和時間は单一ではなく分布をもものと考えねばならない。そこで、今 ρ_i の緩和時間をもつ蛍光性分子の集団 i から発する蛍光の全蛍光強度に対する分率を f_i とすると、蛍光の異方性比 $r(t)$ はそれぞれの分子集団からの寄与の和として与えられるので、(45)式に対応する異方性比の時間変化は次のように書くことができる。

$$r(t) = \sum_i \left[f_i(t) r'_0 \exp(-3t/\rho_i) \right] \quad (60)$$

ここで、 r'_0 は蛍光性分子集団 i から発する蛍光の $t \rightarrow 0$ における異方性の極限値である。系中のすべての蛍光性分子についてその蛍光寿命が分子の運動状態には無関係であり、かつ、分子の光吸収と蛍光における異方性が等しいという条件の成立つ系においては、 $f_i(t)$ は t に無関係となり、 r'_0 はすべての分子について共通の r'_0 で表わすことができるので、(60)式は次のようになる。

$$r(t) = r'_0 \sum_i \left[f_i \exp(-3t/\rho_i) \right] \quad (61)$$

ただし、 $\sum_i f_i = 1$ である。

この系から発する蛍光の減衰が(49)式で与えられる場合には、前に(58)式で求めたと同様にして、系を定常光励起する際の蛍光の異方性比 r を表わす次の式が得られる。

$$r = r'_0 \sum_i \left[f_i / \{ 1 + 3 (\tau / \rho_i) \} \right] \quad (62)$$

そして、(59)式に対応する関係式として次のように書くことができる。

$$\frac{r'_0}{r} = 1 / \sum_i \left[f_i / \{ 1 + 3 (\tau / \rho_i) \} \right] \quad (63)$$

すべての*i*について $3 (\tau / \rho_i)$ の値が 1 に比べて十分に小さい場合には、この(63)式は近似的に次のように書き直すことができる。

$$\frac{r'_0}{r} \approx 1 + 3 (\tau / \rho_h) \quad (64)$$

ここで、 ρ_h は回転緩和時間の調和平均値であり、次のように定義される。

$$\frac{1}{\rho_h} = \sum_i \frac{1}{\rho_i} \quad (65)$$

系中に分子の回転運動の異なる領域がある場合、それぞれの領域に属す蛍光性分子集団から発する蛍光の偏光特性の時間変化の総和として、系全体から発する蛍光の偏光特性の時間変化が決まり、一般に蛍光の異方性比の減衰は単一の指數関数的減衰では表わせなくなることが明らかとなった。原理的には、 $r(t)$ の解析によって、系中の緩和時間の分布についての知見を得ることができる。

複雑な $r(t)$ の減衰特性の原因として、今一つの重要な要素は回転のブラウン運動の非対称性である。これまでのブラウン運動の考察では、ランダムな回転運動のステップは三次元空間のすべての方向に等確率で起ると考えたが、非対称の回転運動ではこの条件は成立しない。このような回転運動は等方性媒体中での橢円体の回転拡散の問題として理論的に取り扱われている。

系中の粒子が図 8 に示したような橢円体で、それぞれの輔まわりの回転拡散係数が $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$ で与えられ、かつ、光吸収および蛍光発光の遷移モーメントの方向がこの粒子軸に対して、全くランダムに固定されるとすれば、この系から発する蛍光の $r(t)$ は次のように与えられる。⁷⁾

$$r(t) = r'_0 \left[\frac{1}{3} \exp \{ -3(\text{H}_1 + \text{H}) t \} + \frac{1}{3} \exp \{ -3(\text{H}_2 + \text{H}) t \} + \frac{1}{3} \exp \{ -3(\text{H}_3 + \text{H}) t \} \right] \quad (66)$$

ここで、

$$\text{H} = \frac{1}{3} (\text{H}_1 + \text{H}_2 + \text{H}_3) \quad (67)$$

この(66)式が示すように、 $r(t)$ の減衰は 3 つの異なる緩和時間をもつ指數関数的減衰の和の形をとる。 $\text{H}_1 = \text{H}_2 = \text{H}_3 = \text{H}_0$ の条件下では、(66)式は球形粒子についての次の式に遷元される。

$$r(t) = r'_0 \exp(-6\text{H}_0 t) \quad (68)$$

この式は(45)式に球形粒子の回転の緩和時間を与える(41)式を代入したものと一致することはいうまでもない。

また、(66)式から(63)式で求めたと同様に定常光励起の場合の蛍光の異方性比を計算すれば次のような関係が得られる。

$$r = \frac{r'_0}{3} \sum_{i=1}^3 \left[1 / \{ 1 + 3 (\bar{H}_i + \bar{H}) \tau \} \right] \quad (69)$$

そして、 $\{1 / (\bar{H}_i + \bar{H})\}$ の値が τ に比べて十分大きいという条件下では、(69)式は近似的に次のように書き直すことができる。

$$\frac{r'_0}{r} \approx 1 + 2 (\bar{H}_1 + \bar{H}_2 + \bar{H}_3) \tau \quad (70)$$

ここで、(37)、(38)および(39)式に示した橿円体の3つの緩和時間の調和平均を ρ_h とすれば、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_h} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{\rho_3} \right) \\ &= \frac{2}{3} (\bar{H}_1 + \bar{H}_2 + \bar{H}_3) \end{aligned} \quad (71)$$

この(71)式の関係を(70)式に代入すれば

$$\frac{r'_0}{r} \approx 1 + 3 (\tau / \rho_h)$$

となり、(64)式と同じ表現になる。

粒子が一つの粒子軸(3)を回転軸とするような回転橿円体であれば、3つの軸まわりの回転拡散係数の間には次の関係が成立つ、

$$\bar{H}_1 = \bar{H}_2 = \bar{H}_{\perp}, \quad \bar{H}_3 = \bar{H}_{\parallel} \quad (72)$$

この関係を(66)式に代入すれば、 $r(t)$ の時間変化は次のように与えられる。

$$r(t) = r'_0 \left[\frac{2}{3} \exp \{ - (5 \bar{H}_{\perp} + \bar{H}_{\parallel}) t \} + \frac{1}{3} \exp \{ - (2 \bar{H}_{\perp} + 4 \bar{H}_{\parallel}) t \} \right] \quad (73)$$

この場合 $r(t)$ の減衰特性は2つの指數関数的減衰の和の形をとることになる。

これまで、光吸収ならびに蛍光発光の遷移モーメントの方向を粒子軸の座標系に対して全くランダムに配位した系について考察したが、もしも遷移モーメント $M(A \parallel F)$ が回転橿円体の回転軸に対して特定の角 ϕ をとるように配向したとすれば、 $r(t)$ の減衰特性は次のように表わすことができる。

$$r(t) = r'_0 \left[A(\phi) \exp(-t / \rho_a) + B(\phi) \exp(-t / \rho_b) + C(\phi) \exp(-t / \rho_c) \right] \quad (74)$$

ここで、 $A(\phi)$, $B(\phi)$, $C(\phi)$ は M の配向角 ϕ の関数として次のように与えられる。

$$A(\phi) = \left(\frac{3 \cos^2 \phi - 1}{2} \right)^2 \quad (75)$$

$$B(\phi) = 3 \cos^2 \phi \sin^2 \phi \quad (76)$$

$$C(\phi) = \frac{3}{4} \sin^4 \phi \quad (77)$$

そして、(74)式の各項に対する3つの緩和時間はそれぞれ次のように与えられる。

$$\frac{1}{\rho_a} = 6 \bar{H}_{\perp} \quad (78)$$

$$\frac{1}{\rho_b} = 5(\mathbb{H}_\perp + \mathbb{H}_\parallel) \quad (79)$$

$$\frac{1}{\rho_c} = 2(\mathbb{H}_\perp + 4\mathbb{H}_\parallel) \quad (80)$$

特別の場合として、 M が回転楕円体粒子の回軸に平行に配向するときは、 $\psi = 0$ として、(75), (76), (77)式よりそれぞれ $A(\psi)$, $B(\psi)$, $C(\psi)$ を求めて(74)式に代入すれば、次の関係が得られる。

$$r(t) = r_0 \exp(-6\mathbb{H}_\perp t) \quad (81)$$

この場合に限り、 $r(t)$ の減衰は球形粒子の場合と同様に单一の指数関数的減衰を示す。この回転緩和時間については、前に(42)式および(43)式に回転楕円体の軸比の関数として示した。

遷移モーメント M が回転楕円体粒子の回軸に直交して配向する場合について、 $\psi = \pi/2$ として同様に(74)式から $r(t)$ の減衰特性を求めるとき、次の関係が得られる。

$$r(t) = r_0 \left[\frac{1}{4} \exp\{-6\mathbb{H}_\perp t\} + \frac{3}{4} \exp\{-(2\mathbb{H}_\perp + 4\mathbb{H}_\parallel)t\} \right] \quad (82)$$

この場合の $r(t)$ の減衰特性は 2 つの指数関数的減衰の和の形となる。

ここでは、系中の分子運動の緩和時間が單一でなく分布をもつ場合について論じたが、パルス励起によって蛍光の異方性比 $r(t)$ の減衰特性を時間分解測定すれば、系中の分子運動の多様性あるいは分子回転運動の非対称性についての知見を得ることができる。

4. 結 論

光発光現象を応用して、ナノセカンド域での分子運動を研究する方法の基礎として、第 I 部では蛍光寿命ならびに蛍光減衰特性について論じ、この第 II 部では、蛍光の偏光特性の時間変化について考察を進めた。最近、サブナノセカンドのパルス励起が可能となり、またナノセカンド域での光発光特性の時間分解測定の技術が顕著に進歩し、この報告で基礎的に検討したような研究方法が具体的に分子運動の研究に適用される段階に至った。特にナノセカンド域での分子運動の把握は、高分子系の物性の分子論的な理解や物理化学的現象や化学反応におけるいわゆる高分子効果の解明に重要な意義ともつものと考えられる。

蛍光性分子の回転ブラウン運動による蛍光の偏光解消は Einstein のブラウン運動の理論を基礎にして、⁸⁾ 最初に Levshin や Perrin によって理論的に研究された。⁹⁾¹⁰⁾ この蛍光の偏光解消による分子の回転拡散の測定は、高分子研究の分野では、Weber らによって蛋白質などの巨大分子の形や大きさについての知見を得る研究方法として発展された。¹¹⁾¹²⁾一方、著者らは高分子鎖のミクロブラウン運動の研究や高分子系の Local Viscosity あるいは多重移転現象の測定に分子回転による蛍光の偏光解消を応用してきた。¹³⁾¹⁴⁾これらの研究では、蛍光の偏光特性は定常光励起下で測定され、したがって、回転緩和時間の決定の基準時間尺度となる蛍光寿命(τ)は別に測定されねばならない、また、蛍光性分子の固有の異方性を示す蛍光異方性比の極限値(r'_0)も測定条件を変えて $\rho \rightarrow \infty$ への外挿値として求めねばならない。しかし、一旦これらの τ および r'_0 の決定された系では、定常光励起条件下では比較的容易に高精度で蛍光異方性比 r の連続測定が可能である。

分子回転運動による蛍光の偏光解消に関する Perrin の理論の展開の過程において、¹⁵⁾¹⁶⁾ 彼は蛍光の偏光性の時間変化について詳しく論じている。しかし、積極的に蛍光の偏光特性の時間分解測定を提案

し、その利点について述べたのは、Jablonski であろう。¹⁷⁾¹⁸⁾その後パルス励起による蛍光の偏光特性の時間分解測定が可能になるにつれて、この方法によって得られる知見の理論的検討がさらに進められた。¹⁹⁾特に非対称回転体の回転拡散については Favro の理論的な研究を基礎として²⁰⁾、非対称回転系での蛍光の偏光特性の時間変化が Lombardi と Dafforn²¹⁾そして Tao²²⁾、さらに Weber らによって解析された。²³⁾²⁴⁾ Wahl²⁵⁾そして Stryer²⁶⁾はナノセカンド域での蛍光の偏光特性の時間分解測定を蛍光性基を結合させた球状蛋白質の回転拡散の測定に最初に応用した。その後、測定精度の改善に伴い、回転橋円体モデルを適用できるような分子の回転拡散の解析や、分子間相互作用の存在する系での緩和時間の分布の検討にも蛍光偏光特性の時間分解測定の応用が試みられてきた。²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾

原理的に蛍光の偏光特性の時間分解測定は定常状態での偏光特性の測定に比べて、分子の回転運動についてより直接的な知見を与えるものである。特に系中の分子運動の緩和時間に分布のある場合には、時間分解測定の結果は明らかに定常状態下での測定では得られない知見を提供する。ナノセカンド域での分子運動の多様性が高分子の分子機能を支配すると考えられる現象が多い。³⁰⁾時間分解測定による蛍光の偏光性の時間変化の解析は、その測定上の困難さにもかかわらず、この点で特に高分子系での分子運動の研究方法として重要な要素をもつものである。

文 献

- 1) 西島安則; 日本化学繊維研究所講演集, **29**, 77 (1972).
- 2) Y. Nishijima, Y. Onogi, T. Asai; J. Polymer Sci., **C-15**, 237 (1966).
- 3) 西島安則; 「偏光および偏光解消」、「蛍光測定の原理と生体系への応用」,(「蛋白質、核酸、酵素」別冊), 共立出版, 1974, P.92.
- 4) C. Tanford; "Physical Chemistry of Macromolecules," John Wiley, New York, 1961, P.432.
- 5) A. Peterlin, P. Munk; "Streaming Birefringence," in "Physical Methods of Chemistry," Part III C, (Eds. A. Weissberger, B. W. Rossiter), John Wiley, New York, 1972, Chapt. IV
- 6) Y. Nishijima; "Fluorescence Methods in Polymer Research," in "Progress in Polymer Science, Japan," vol. 6, (Eds. S. Onogi, K. Uno), Kodansha, 1973, P.199
- 7) T. Tao; Biopolymers, **8**, 609 (1969)
- 8) A. Einstein; Ann. der Phys., Ser. 4, **19**, 371 (1906).
- 9) V. L. Levshin; Z. f. Phys., **26**, 274 (1924).
- 10) F. Perrin; J. Phys., **7**, 390 (1926).
- 11) G. Weber; Biochem. J., **51**, 145, 155 (1952).
- 12) G. Weber; "Polarization of the Fluorescence of Solutions," in "Fluorescence and Phosphorescence Analysis," (Ed. D. M. Hercules), Interscience, New York, 1966, P.217.
- 13) Y. Nishijima; "Internal Structure of Polymer Solutions as Studied by a Fluorescence Polarization Method," in "Luminescence of Organic and Inorganic Materials," (Eds. H. Kallmann, G. S. Spruch), John Wiley, New York, 1962, γ, 235
- 14) Y. Nishijima; J. Polymer Sci., **C-31**, 353 (1970).
- 15) F. Perrin; J. Phys. Radium, **VII**, **5**, 497 (1934)
- 16) F. Perrin; J. Phys. Radium, **VII**, **7**, 1 (1936).
- 17) A. Jablonski; Z. Physik, **95**, 53 (1935).
- 18) A. Jablonski; Z. Naturforsch., **16a**, 1 (1961).
- 19) R. Memming; Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **28**, 169 (1961).
- 20) L. P. Favro; Phys. Rev., **119**, 53 (1960).

- 21) J. R. Lombardi and G. A. Dafforn; J. Chem. Phys., **44**, 3882 (1966).
- 22) T. Tao; "Rotational Diffusion Coefficients and Time Dependent Fluorescence Depolarization," in "Molecular Luminescence", (Ed. E. C. Lim), W. A. Benjamin, New York, 1969, p, 851.
- 23) R. D. Spencer, G. Weber; J. Chem. Phys., **52**, 1654 (1970).
- 24) G. Weber; J. Chem. Phys., **55**, 2399 (1971).
- 25) Ph. Wahl; C. R. Acad. Sci., **263D**, 1525 (1966).
- 26) L. Stryer; Science, **162**, 526 (1968).
- 27) H. Merkelo, J. H. Hammond, S. R. Hartman, Z. I. Derzko; J. Luminescence, **1**, **2**, 502 (1970).
- 28) Ph. Wahl, G. Meyer, J. Parrod; Eur. Polymer J., **6**, 585 (1970).
- 28) Ph. Wahl, M. Kasai J. - P. Changeux; Eur. J. Biochem., **18**, 332 (1971).
- 30) Y. Nishijima; J. Macromol. Phys., **B 8** (3), 407 (1973).

セルロース・ポリスチレン系グラフト共重合体の Characterization—枝分子の分離とその分子特性 について

稻垣博^{*}
多賀透^{**}

1. はしがき

合成高分子物質について得られる分子特性値は、ホモポリマーであるかコポリマーであるかを問わず、その物質を構成する凡ゆる分子鎖の特性の平均値であることは異論のない事実である。それ故、高分子のcharacterization（特性化）に不可缺な予備操作が、低分子化学の基本操作である分離精製にあることは既に著者の一人が強調したところである。¹⁾ すなわち、与えられた試料をある特定な分子特性、例えば、分子量、組成、モノマー配列様式、立体規則性度などの差によって分離分別するための方法を確立することが特性化の第一歩であり、一度び方法が決まれば、分離された成分区分の各々についての特性化は適当な測定原理の応用により容易に実施しうる。

繊維化学の分野で、特性化に先立つ分離の重要性を示す適例はグラフト重合物の特性化問題であろう。周知のごとく、多くのグラフト化反応においてホモポリマーの生成および未グラフト反応物の存在は避けえない宿命であり、したがって、得られたグラフト重合物は真のグラフトポリマー、未グラフト化物および生成ホモポリマーの混合物であり、種々な方法による後二者の分離除去に努力が拂われている。²⁾ しかし、グラフトポリマー自体は、Wellonsらによって既に指摘されているごとく、本来、相溶性のない二種のポリマーを固相中で相溶分散させる能力をもち、他方、液相においては、彼らの示しているごとく、乳化作用を呈して系を分散させる効果を発揮することが知られており、これらの研究と相俟って Ende と Stannett の超遠心密度勾配法によるグラフト重化合物の純度に関する研究においても、真のグラフトポリマーの単離がむしろ不可能に近いことを示唆している。³⁾

本報告は γ -線共存照射法によって得られたセルロース・スチレングラフト重合物について分離操作の重要性を示すことを目的とした研究に関するものであり、特に、重合物中のセルロース鎖の加水分解によって得られた枝ポリスチレンの薄層クロマトグラフィー (TLC) による単離の問題とその特性化を取扱っている。なお、本研究の詳細は既に印刷公表されているので、ここでは主要な結果を述べるにとどめる。⁴⁾

2. グラフト重合物の調製と抽出

セルロース試料としてビスコースレーヨンを供試し、精製後、スチレン、アセトンおよび水の混液(容積組成10:10:1)に浸漬し、 Co^{60} の γ -線共存照射法により線量率 $2.0 \times 10^5 \text{ r/hr}^{-1}$ において種

* 京都大学化学研究所

** 山形大学工学部

々な時間グラフト化反応を行なった。この報告では照射時間10hr, すなわち, 全線量 2×10^6 r で得られた見掛けの重量増加率51.4%の重合体のみにつき結果を示す。

先ず得られたグラフト重合物から生成ホモポリスチレン (HPS) を温ベンゼンによって抽出した。抽出時間24hr以後20, 40hrまでに抽出された HPS の量は僅少で, 24hr の抽出操作で HPS は一応ほぼ抽出されたかにみえた。ところが, このような抽出操作を経たレーヨン試料を約1 mm の長さに切断し, 凍結状態で粉碎し, これを再び抽出操作に供したところ, これまで抽出された重量の20%に相当する HPS がさらに分離された。この結果はソックスレーなどによる生成ホモポリマーの抽出分離が如何に困難なものであるかを示唆する一例であろう。次いで, 24hr の抽出操作を加えたグラフト重合物を72%硫酸を用いる Klason 法で加水分解し, 枝ポリスチレンの分離を行なった。

加水分解残渣としてのポリスチレンについてのわれわれの予想は, 上記の方法で分離されたポリスチレンがセルロースと真にグラフトしていたものであれば, その鎖末端にはセルロースの加水分解残渣が結合しているはずであり, したがって, それらの分子種は抽出されずなお混在している HPS と末端基の有無により識別可能であろうということであった。そこで, ポリスチレンが低極性であるのと対照的に末端基が高極性であることに着目し, 吸着一脱着機構にもとづく薄層クロマトグラフィー (TLC) の適用を試みることにした。

3. TLCによる枝ポリスチレンの単離

TLC 自体について改めて説明の要は認められないが, その高分子分離への適用については宮本の最近の綜説⁸⁾に詳しくまとめられている。本研究の TLC 実験には, シリカゲルを固定相とし, その厚さ 0.25mm の薄層を用い, 展開剤としてベンゼンあるいは THF を選んだ。結果は加水分解残渣ポリスチレン (以下 PS-A 略称) が原点と溶媒先端の 2ヶ所に展開分離されたことであり, 換算すれば, 試料は $R_f = 0$ と 1 の 2成分に分割されたわけである。

次に上の分離を何回か繰り返し, 個々の成分を分取して赤外吸収を調べたところ, $R_f = 0$ の成分 (PS-X) のみが水酸基の伸縮振動に帰属される 3600cm^{-1} 附近の吸収を示し, 他方, $R_f = 1$ の成分 (PS-H) にはこの吸収が認められなかった。このようにして, PS-X 成分はセルロース鎖に真にグラフトしていた枝ポリマーと同定された。さらに得られたクロマトグラムをチモールブルーと硫酸を用いる顯色法で呈色し, 写真測光法で PS-A 中に存在する PS-H と PS-X の重量比を定量したところ, 0.71 の値を見出した。したがって PS-A 中の PS-X の重量分率は 0.585 と算出され, 真のグラフト反応による重量増加率 $Y(\%) = 51.4 \times 0.585 = 30.1$ と評価された。

4. 枝ポリスチレンの特性化

グラフト重化合物の加水分解残渣として得られたポリスチレン PS-A, および TLC により PS-A から分離された PS-X と PS-H の分子量ならびに分子量分布をゲルパーキエーションクロマトグラフィー (GPC) によって調べた。得られた結果を表 1 に示す。興味ある事実は PS-A 中に含まれていた 2種の成分 PS-X と PS-H の分子量が約 3 倍も異なり, また, それぞれの分子量不均一性 (M_w / M_n)³⁾ は酢酸セルロースに対するスチレンのグラフト重合物について Wellons らが示した値, $M_w / M_n = 9.2$, に比較して極めて低いことである。勿論, Wellons らの値が, 吾々の場合のごとく,

2種の分子種の混在の結果として現われたのかどうかは明らかでない。ただ、スチレンのセルロースマトリックス内重合が何故2種の異なった部分量を有するポリマーを生成したのかという理由は今のところ不明であり、目下、分離技術の再検討が行なわれている。

表1 GPCによる枝ポリマーの特性化結果

試料名	履歴	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
PS-A	全ポリマー	2.8	13.0	4.8
PS-X	真の枝ポリマー	4.9	17.0	3.5
PS-H	含有ホモポリマー	1.9	5.8	3.0

表1に示した分子量データを基礎として、TLCの分離結果の定量性を検討しうる。すなわち、 α をPS-XのPS-A中での重量分率とすれば、PS-Aの M_w に対して

$$M_w(\text{PS-A}) = \alpha M_w(\text{PS-X}) + (1-\alpha) M_w(\text{PS-H}) \quad (1)$$

が成立するはずである。今、 α に対してTLCよりの結果、0.585を代入し、 $M_w(\text{PS-A})$ の値を計算すれば 12.4×10^5 となり、実測 13×10^5 と良く一致する。同様な一致は M_n に対しても得られる。

最後に述べておくべきことは、セルロースに対する放射線グラフトにおけるG-値の問題である。周知のごとく、グラフト化反応による真の重量増加が率Y(%)および単離された枝ポリスチレンの数平均分子量 $M_{n,b}$ が決定されれば、与えられた幹ポリマー鎖に対して100eV当たりの照射で生成する枝の平均数 G_b は次式より算出しうる。

$$G_b = Y N_A / R A M_{n,b} \quad (2)$$

ここに、 N_A は Avogadro 数、R は全線量(r)、A はエネルギー換算因子 ($5.8 \times 10^{13} \text{ eV/g.r}$) である。本実験で得られたY、 $M_{n,b}$ を(2)式に入れると G_b は 0.2~0.3 となり、一方、従来、100eV 当りの照射によってセルロースに生成するラヂカル数について真空中および空気中でそれぞれ 3 および 1 前後の値が報告されている。¹⁰ このような大きな差は、セルロースマトリック内のグラフト反応が結晶領域のみにおいて起っているのか否かという問題、¹¹ さらに実験条件の相異のなかで未知な因子のあることを改めて示唆するものと考えられるが、それにもまして、生成ホモポリマーの分離の完全、不完全に関連していることは何人も否定できないところであろう。

討論をいただいた京都大学農学部 今村力造教授ならびに京都大学工学部 筏義人助教授に深謝する。

引用文献

1) 稲垣、本講演集、27, 9 (1970); H.Inagaki, F.Kamiyama, Macromolecules, 6, 107 (1973)

- 2) H.A.Krässig, V.Stannett, Fortschr. Hochpolym. Forsch., **4**, 11 (1965); V.Stannett, H.B.Hopfenberg, "Cellulose and Cellulose Derivatives", Vol. **5**, Part 5, N.M.Bikales Ed., John Wiley, New York 1971, p.907-936.
- 3) J.D.Wellons, J.L.Williams, V.Stannett, J. Polym. Sci, A-1, **5**, 1341 (1967)
- 4) Y.Ikada, F.Horii, I.Sakurada, J. Polym. Sci. Chem. Ed., **11**, 27, 41 (1973)
- 5) H.A.Ende, V.Stannett, J. Polym. Sci., A-1, **7**, 429 (1969)
- 6) T.Taga, H.Inagaki, Angew. Makromol. Chem., **33**, 129 (1973)
- 7) 多賀, 今村, 繊学会誌, **21**, 303,311 (1965)
- 8) 宮本, 高分子, **23**, 378 (1974)
- 9) F.Kamiyama, H.Matsuda, Inagaki, Polymer J., **1**, 518 (1963)
- 10) R.E.Florin, L. A.Wall, J. Polym. Sci.,A, **1**, 1163 (1963); J.T.Guthrie, M.B.Huglin, G.O.Phillips, J. Polym. Sci, C, **37**, 205 (1972)
- 11) A.U.Ahmed, W.Papson, J. Polym.Sci.,A-1, **9**, 2129 (1971)

コンプレックス・コアセルベーション生成の条件

佐 藤 弘 子*, 中 島 章 夫*

1. 緒 言

コアセルベーションの現象は1930年代 Bungenberg de Jong¹⁾により発見され、彼らは特にポリアニオンとポリカチオン間の液一液相分離をコンプレックス・コアセルベーションと名付けた。たとえばゼラチンは両性高分子電解質であるが、pH2~4.8では正に荷電し、アラビアゴムは負に荷電する。両水溶液を混合すると両者は速かに反応し、微小液滴が生成する(ミクロ・コアセルベーション)。それを放置すれば両高分子電解質を多く含む濃厚相(またはコアセルベート相)と希薄相(または平衡相)の二相に分離する(マクロ・コアセルベーション)。このような液滴形成は0.001%以下の水溶液系でも観察される。オパーリン³⁾はコアセルベート滴の生成、性質を研究しそれが前生物系のモデルであることを示唆した。彼を中心とするグループ⁴⁾は核酸、タン白質、多糖類、脂質の系で液滴形成および液滴内での生化学反応が促進されるのを観察した。

Bungenberg de Jong¹⁾およびVoorn⁵⁾によればコンプレックス・コアセルベーション生成の主要な源動力はポリカチオンとポリアニオン間の静電相互作用である。従って両性あるいは弱高分子電解質——多くの天然高分子電解質がそうであるように——は系のpH、温度、イオン強度に極めて敏感に影響をうけ、そのことがコンプレックス・コアセルベーションの現象を複雑にさせていると推察できる。一方Veis⁶⁾はゼラチンを前処理することにより塩基性ゼラチンおよび酸性ゼラチンを得、pH調整をしないでも、すなわち同一濃度の両電解質溶液を等量混合することによりコアセルベーション生成を観察した。しかしその系のコアセルベート相の量はゼラチン—アラビアゴム系よりもかなり少ない。

われわれはポリビニルアルコール(PVA)より合成した新しい型の正および負に荷電した高分子電解質系で液滴が生成し、液一液相分離することを観察した。合成高分子電解質の系は天然高分子電解質よりもキャラクタリゼーションしやすい利点を持ち、理論の検討がより定量的に可能であるといえる。コンプレックス・コアセルベーションの研究の歴史は古いが未知の部分が多く、極めて複雑で生物学的な現象と思われているが以下にはその生成条件について実験的および理論的な考察を行なうことにする。

2. 実 験

PVA試料としてn-プロパノール—水系で粗く分別したものと未分別物との双方を用いた。PVAの

* 京都大学工学部高分子化学教室

分子量Mは30°C、水中での極限粘度数〔η〕(dl/g)から次式⁷⁾により求めた。

$$[\eta] = 6.66 \times 10^{-4} M^{0.64}$$

分別PVAの重合度は850で、未分別PVAのそれは1880であった。

2.1 PVAの硫酸化

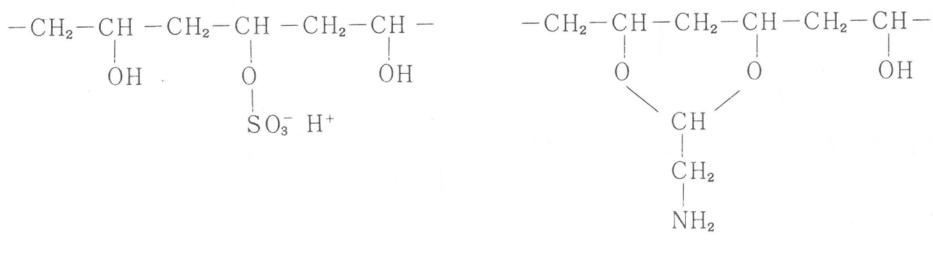
PVAの硫酸化は桜田ら⁸⁾の方法に従い、種々の硫酸水溶液中で35分間、氷冷下で硫酸化した。反応液を中和後流水中で1日間、更に純水中で数日間透析し、ガラスフィルターで濾過後濃縮した。低分子イオンを除去するために塩基性および酸性イオン交換樹脂のカラムを通し精製した。硫酸化度は中和滴定により求め、収量は約60~70%であった。

2.2 PVAのアミノアセタール化

PVAのアミノアセタール化は山本⁹⁾の方法に従い、3.3%PVA、種々の濃度のアミノアセタール、アミノアセタールの3.3モル倍の臭化水素を含む水溶液を70°C、3時間反応させて行なった。反応液は数日間流水中で、更に数日間純水を時々替えて透析し精製した。アミノアセタール化度は窒素の元素分析値から得、収量は約85%であった。表1に実験に用いた硫酸化PVA(PVA-S)およびアミノアセタール化PVA(PVA-AA)のエステル化度とPVAの重合度を挙げた。

表1 PVAより合成されたポリアニオンとポリカチオン

	PVAの繰返し単位当りの解離基数(モル%)	PVAの重合度
ポリアニオン		
PVA-S(I)	1.64	850
PVA-S(II)	4.72	850
PVA-S(III)	7.50	850
ポリカチオン		
PVA-AA(I)	2.12	1,880
PVA-AA	4.70	850



PVA-S

PVA-AA

2.3 位相差顕微鏡による観察

PVA系のコアセルベート滴は外液とのコントラストが大変弱いので通常の光学顕微鏡では撮影は困難であった。色素、有機溶媒の添加などは液滴の形態を変化させるおそれがあり、本実験では日本光学工業株製の位相差顕微鏡を用いた。

2.4 相平衡実験

目盛付試験管にPVA-AAの水溶液をそのアミノ基量と硫酸基量が等量になるようにPVA-S水

溶液に添加し、必要な場合には適量の臭化ナトリウム水溶液を添加した。更に適量の純水を添加することにより高分子電解質が混合された時の両高分子電解質の濃度(C_t)を調整した。ゆるやかに攪拌後一昼夜 25 ± 1 ℃で放置し、上相と下相の体積およびポリマー濃度を測定した。コアセルベート相の体積が小さい時には全ポリマー量から平衡液相のポリマー量を差引いて濃度を求めた。NaBrの濃度の測定はその濃度が極めて低く、更に系が高分子電解質を含んでいるため困難であった。Overbeek と Voorn¹⁰⁾はゼラチンーアラビアゴムーKClー水系で、平衡相に対するコアセルベート相のKClの濃度比として1.08を得ている。本実験の場合下相の塩濃度は上相よりも幾分高いと思われるが、われわれはNaBrは均一に分布していると仮定した。

PVA-S(II)とPVA-AA(II)とのポリマー塩の25℃での比重 ρ_2 は次式から $\rho_2 = 1.273$ を得た。

$$\rho_2 = \frac{\frac{W_b}{W_a \rho_{12}}}{\rho_1 - \rho_{12} \left(1 - \frac{W_b}{W_a} \right)}$$

ここで W_a はポリマー塩水溶液の重量、 W_b はポリマー塩の絶乾状態での重量、 ρ_1 は水の比重、 ρ_{12} はポリマー塩水溶液の比重である。

3. 結果と考察

3.1 コンプレックス・コアセルベーションの生成

PVA-S(II)にPVA-AA(II)水溶液を等量に添加すると油滴状のものが速かに形成され、 $C_t =$ 約2%においては数分後に液一液分離が見られた。図1 aにはその等量混合物、図1 bには濃厚相、図1

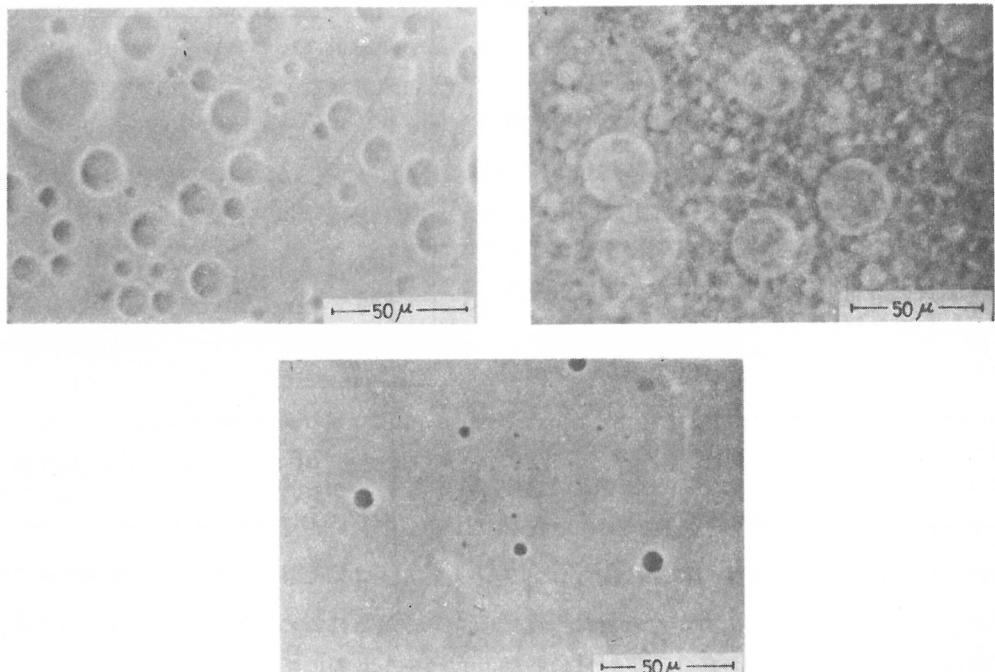


図1 PVA-S(II)-PVA-AA(II)系のコアセルベート滴の位相差顕微鏡写真(a), 濃厚相(b), 平衡相(c)。

cには平衡相の位相差顕微鏡写真を示す。図1aではカバーガラスをかけていないので、液滴の輪かくは明瞭に撮影できていないが外界とは明瞭に区切られ完全な球形を保っている。PVA系において明かに濃厚相はコアセルベート滴に富み、平衡相ではそれが少なく、ゼラチンーアラビアゴム系のコンプレックス・コアセルベーションと類似している。

図2にはPVA-S(I), PVA-AA(I), 両者の等量混合物の25℃, 純水中での粘度測定の結果を示している。PVA-S(I), PVA-AA(I)のいずれも希釈とともに粘度数 η_{sp}/c は著しく増加し、典型的な高分子電解質の挙動を示している。PVA-S(I)とPVA-AA(I)の等量混合物は約0.1%の水溶液を各濃度に漸次希釈して測定した。それは極めて希薄な水溶液中でも高分子電解質に特徴的な広がりを示さないで、中性の高分子電解質塩を形成していることがわかる。重合度850, および1880のPVAの極限粘度数はそれぞれ30℃, 水系で0.562および0.937であり、高分子電解質塩の極限粘度数は静電相互作用によりPVA自身の広がりより小さくなっているといえる。

非電解質高分子系の液一液相分離では混合時の全ポリマー濃度 C_t が変化しても、上相および下相の濃度は一般に一定の値をとる。図3にはPVA-S(I)とPVA-AA(I)系の C_t に対するコアセルベート相の濃度 C_c および平衡相の濃度 C_e の関係を示したが、この場合は非電解質高分子系とは異なり C_t に対する依存性が極めて大きい。PVA-S(I)-PVA-AA(I)の系はPVA-S(I)-PVA-AA(I)系よりも電荷密度が大きく、高分子電解質の電荷密度はコンプレックス・コアセルベーションに大きな役割を果していることがわかる。図2の粘度測定の結果でPVA-Sの濃度に対する η_{sp}/c の曲線の立上りが約8mg/mlで見られるのに対し、図3の濃厚相の濃度もまたその近辺で指数函数的に増大し始めている。すなわち高分子電解質の静電ポテンシャルの急激な増加が液滴内のポリマー濃度の増大を伴うといえる。

一方PVA-S(I)-PVA-AA(I)系で約10mg/ml以上、12.2mg/ml以下の濃度ではコンプレックス・コアセルベーションは抑制され、12.2mg/mlで相分離の臨界点を示している。このような臨界点の濃度もポリマーの電荷密度に依存し、それが大きい程高濃度側にずれる。ポリマー濃度の増加に依るコンプレックス・コアセルベーションの抑制はポリアニオノンとポリカチオン間の静電引力がそれ自身の電荷により遮蔽され弱められるためと考えられる。同時に液滴形成にはある値以上の高分子電解質の静電ポテンシャルエネルギーが必要であることがわかる。

図4にはPVA-S(I)-PVA-AA(I)系の種々の C_t に対する C_c (mg/ml), 10mlの全体積(V)につい

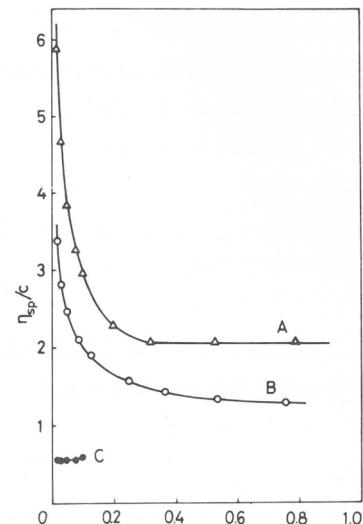


図2 PVA-AA(I)(A), PVA-S(I)(B), それらの等量混合物(C)の25℃, 水系の粘度測定

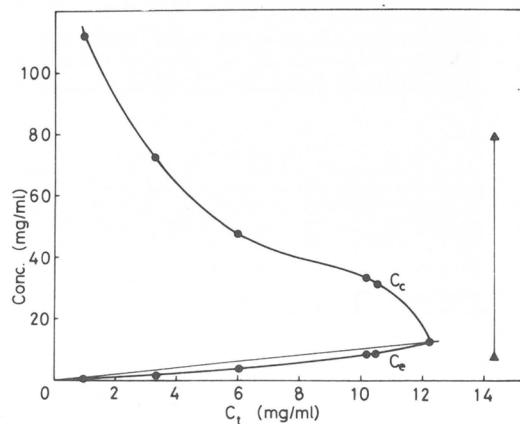


図3 PVA-S(I)-PVA-AA(I)(●), およびPVA-S(I)-PVA-AA(I)(▲)の25℃における濃厚相と平衡相の C_t 依存性

てのコアセルベート相の体積 V_c (ml), コアセルベート相におけるポリマー量の分率 f を示している。それらの関係は次式で表される。

$$f = \frac{C_c V_c}{C_t V_t}$$

C_t と V_c がほど正の相関関係をもつ $9\text{mg}/\text{ml}$ 以下の濃度範囲では顕微鏡の視野に現れる液滴の大きさはそれほど変化しなかったので、形成される液滴の大きさはほど一定と仮定すると $C_t = 8.5\text{mg}/\text{ml}$ の時液滴の数は最も多く、 $C_t = 3.5\text{mg}/\text{ml}$ の時液滴の重量に対する収量は最も多く、 C_t が低くなるほど液滴内のポリマー濃度は高くなっている。なお Veis のゼラチン-ゼラチン系とこの PVA 系の相分離の臨界点の濃度はほど同じであるが、PVA-S(I)-PVA-AA (I) 系の方が約 2 倍の V_c 値を示した¹¹⁾。

3.2 コンプレックス・コアセルベーションの理論

コンプレックス・コアセルベーション生成の駆動力は静電自由エネルギーであると考え、Voorn は高分子電解質溶液の混合の自由エネルギーをエントロピー項と静電項で与え、2 成分系、3 成分系、4 成分系に対する理論式を示した。彼の式では全電荷を点電荷とみなし、それらは互いに影響を及ぼし合わないと仮定して静電項にデバイ-ヒュッケル (D-H) 理論を用いた。更に 2 成分、3 成分系ではミクロカチオンやミクロアニオンは勿論のことポリアニオンとポリカチオンはその電荷が互いに逆であり、どちらか一方だけの電荷を持ち、鎖長 r 、体積分率 ϕ 、電荷密度 σ 、ケミカルポテンシャル μ などは同一である（すなわち対称的な系）と考えた。

Voorn の理論式が合成高分子電解質系で証明されるかどうかは興味あることである。D-H 理論が用いられているのでポリアニオンとポリカチオンの電荷密度が小さいことが望ましく、この目的のために互いに対称的な PVA-S(II) と PVA-AA(II) を用いた。PVA-S は強酸性高分子電解質で水溶液中では解離基は全て負に荷電し、系の pH は硫酸基のプロトンにより酸性となるので PVA-AA 中のアミノ基は正に荷電する。

水-NaBr-PVA-S(II) と PVA-AA(II) の等量ポリマー塩の 3 成分系の相平衡の実験結果を図 5 にあげる。図中の OE は高分子電解質の解離基と低分子塩とが等量になる所である。3 成分系における臨界点の正確な位置は決められなかったが、図中の印の近辺だと思われる。表 2 には理論式に用いられる記号と実験値を示した。

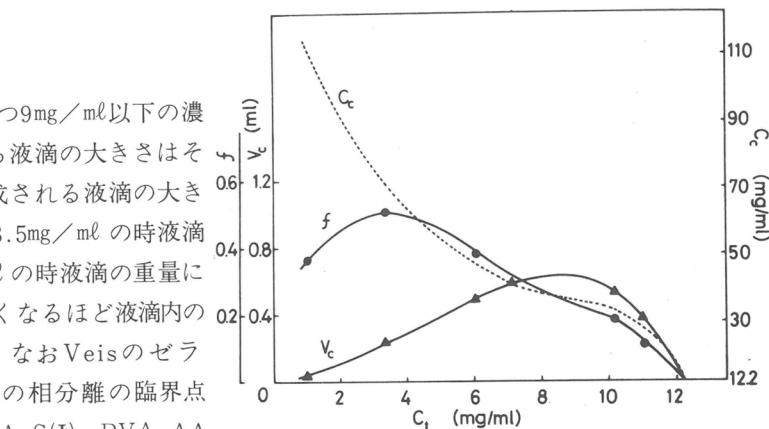


図 4 PVA-S(I)-PVA-AA(I) 系の 25°C における C_c , V_c , f の C_t 依存性

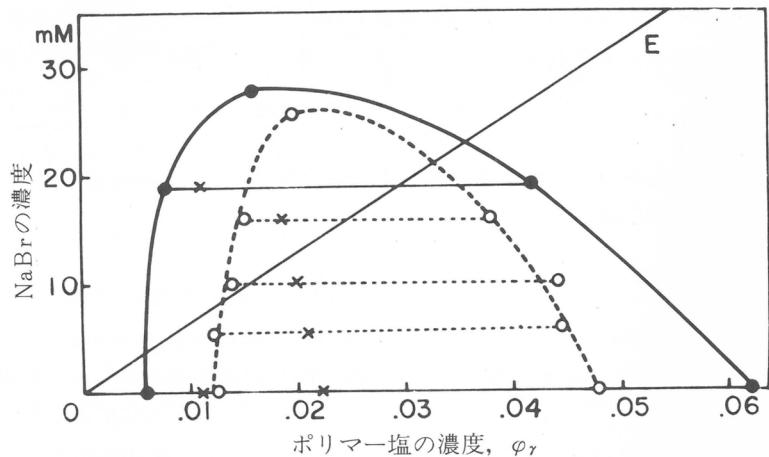


図 5 水-NaBr-PVA-S(II) と PVA-AA(II) の等量ポリマー塩の 25°C の 3 成分系における相図。OE, 等量線; x, 混合時のポリマー濃度。

	記号	体積分率	鎖長, r	電荷密度, σ
水	W	φ_w	1	0
ポリカチオン, PVA-AA(II)	P ⁺	$\varphi_r / 2$	1735	0.0231
ポリアニオン, PVA-S(II)	Q ⁻	$\varphi_r / 2$	1735	0.0231
ミクロカチオン, Na ⁺	K ⁺	$\varphi_s / 2$	1	1
ミクロアニオン, Br ⁻	A ⁻	$\varphi_s / 2$	1	1

表2では系が対称的であること以外に、ミクロカチオンやミクロアニオンの各体積は1つの水分子の体積 v と等しくそれらはそれぞれ1つの格子席を占めると仮定した。 r はある1つの分子により占められた格子席の数である。従って1つの分子の電荷数 z は $r \cdot \sigma$ に相当する。Voornの式によればコンプレックス・コアセルベーション生成の条件は $\sigma^3 r \geq 0.53$ であり、われわれの実験値を代入すると $\sigma^3 r = 0.0214$ を得る。この値は0.53よりもはるかに小さいにもかかわらず相分離が見られ、これらの事実からVoornの理論式は不充分であると結論される。

そこでわれわれは非電解質高分子の混合自由エネルギーに対するFlory-Hugginsの一般式にD-H理論を適用した静電項を付け加えることによりコンプレックス・コアセルベーションを考察することを試みた。すなわち3成分系の混合の自由エネルギーはエントロピー項、静電項、エンタルピー項を含み次のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{N_r k T} &= \varphi_w \ln \varphi_w + \frac{\varphi_r}{r} \ln \frac{\varphi_r}{2} + \varphi_s \ln \frac{\varphi_s}{2} - \alpha (\varphi_r + \sigma \varphi_r)^{3/2} \\ &\quad + \chi_{12} \varphi_w \varphi_r + \frac{\chi_{23}}{r} \varphi_r \varphi_s + \chi_{31} \varphi_s \varphi_w \end{aligned} \quad (1)$$

ここで α は静電相互作用パラメータで次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{e^2}{3 \epsilon k T} \sqrt{\frac{4 \pi e^2}{\epsilon k T v}} \quad (2)$$

χ_{ij} は i と j 種の相互作用パラメータで1は水、2は高分子塩、3は低分子塩を意味し、 N_r は格子席の全数である。式(1)において χ_{12} 、 χ_{23} 、 χ_{31} はいずれも未知数であるが図5から低分子電解質の存在は相分離を抑制するので最もコンプレックス・コアセルベーションの生成しやすい条件を見つけるには水-ポリマー塩の2成分系について考察すればよいことになる。2成分系の混合自由エネルギーは式(1)から次のように表される。

$$\frac{\Delta F}{N_r k T} = \varphi_w \ln \varphi_w + \frac{\varphi_r}{r} \ln \frac{\varphi_r}{2} - \alpha (\sigma \varphi_r)^{3/2} + \chi_{12} \varphi_w \varphi_r \quad (3)$$

式(3)を各成分のモル濃度で微分すれば化学ポテンシャル μ が得られ、平衡では濃厚相(II)と平衡相(I)の間に次の関係が成立する。

$$\mu_w^I = \mu_w^{II}$$

$$\mu_r^I = \mu_r^{II}$$

すなわち

$$\begin{aligned} \ln (\varphi_w^{II} / \varphi_w^I) + \left(\frac{r-1}{r} \right) (\varphi_r^{II} - \varphi_r^I) + \chi_{12} [(\varphi_r^{II})^2 - (\varphi_r^I)^2] \\ + \frac{1}{2} \alpha \sigma^{3/2} [(\varphi_r^{II})^{3/2} - (\varphi_r^I)^{3/2}] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\ln (\varphi_r^{\text{II}} / \varphi_r^{\text{I}}) + (1 - r)(\varphi_w^{\text{II}} - \varphi_w^{\text{I}}) + r \chi_{12} [(\varphi_w^{\text{II}})^2 - (\varphi_w^{\text{I}})^2] - \frac{3}{2} \alpha r \sigma^{\frac{3}{2}} [(\varphi_r^{\text{II}})^{\frac{1}{2}} - (\varphi_r^{\text{I}})^{\frac{1}{2}}] + \frac{1}{2} \alpha \sigma^{\frac{3}{2}} [(\varphi_r^{\text{II}})^{\frac{1}{2}} - (\varphi_r^{\text{I}})^{\frac{1}{2}}] = 0 \quad (5)$$

図5の $C_t=0.0113$ の時の C_c および C_e を式(4)に代入すると $\chi_{12}=0.506$ 、式(5)では $\chi_{12}=0.537$ が得られる。式(4)の方が式(5)よりも静電項の果す役割が小さいこと、またPVA-水系、30°Cで中島¹³は $\chi_{12}=0.492$ を得ているので $\chi_{12}=0.506$ をわれわれは採用した。水-NaBr-ポリマー塩の3成分系における臨界点の実験値と $\chi_{12}=0.506$ を用いた理論式から計算された値は $\chi_{13}=0$ 、 $\chi_{23}=0.5r$ の時極めてよい一致を示した¹⁴。

相分離の条件は式(3)の2次微分が負あるいは零で、3次微分が零である。

$$\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial \varphi_r^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^3 \Delta F}{\partial \varphi_r^3} = 0$$

結局次の式(6)、(7)が得られる。

$$-\frac{3 \alpha \sigma^{\frac{3}{2}}}{4 \varphi_r^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{r \varphi_r} + \frac{1}{1 - \varphi_r} - 2 \chi_{12} \leq 0 \quad (6)$$

$$\frac{3 \alpha \sigma^{\frac{3}{2}}}{8 \varphi_r^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{r \varphi_r^2} + \frac{1}{(1 - \varphi_r)^2} = 0 \quad (7)$$

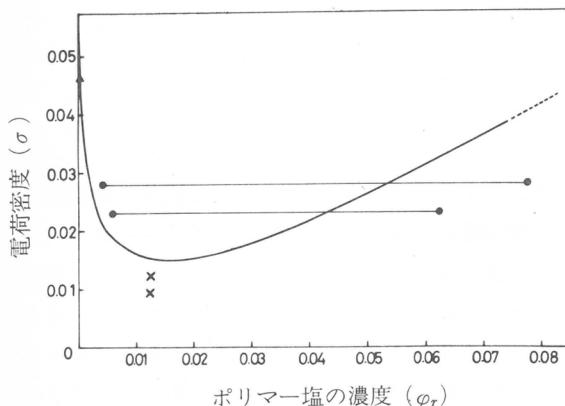


図7 相分離に及ぼす電荷密度の効果。x, 相分離しない; ▲, 固液相分離。

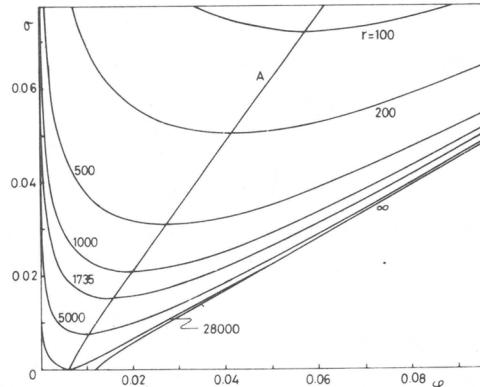


図6 コンプレックス・コアセルベーションに及ぼす鎖長の影響。曲線Aは臨界点の軌跡を示す。

水とPVA-S-PVA-AAのポリマー塩の2成分系において25°C, $C_t=0.0113$ の時 $\chi_{12}=0.506$ であり、式(6), (7)からコンプレックス・コアセルベーション生成のための条件が得られる。図6は高分子電解質の種々の鎖長に対して、電荷密度とポリマー塩の体積分率を図示している。各曲線より上の部分では相分離が起こり、図からそれに対する鎖長の効果はかなり大きいといえる。

PVA-SとPVA-AAが全く同一の電荷密度($\sigma_p=\sigma_q$)を持つように合成することは極めて困難なので、種々の電荷密度をもつPVA-SとPVA-AAを組合せて相分離の様子を調べた(表3)。

表3 種々の組合せのPVA-S—PVA-AA系の相平衡

	r_P または r_Q	σ_P または σ_Q	σ^*	
I { PVA-S (I)	1680	0.0083	0.0094	相分離しない
II { PVA-AA (I)	3680	0.0108		
III { PVA-S (I)	1680	0.0083	0.0123	相分離しない
IV { PVA-AA (II)	1700	0.0234		
V { PVA-S (II)	1770	0.0227	0.0230	液—液分離
V { PVA-AA (II)	1700	0.0234		
VI { PVA-S (III)	1850	0.0344	0.0279	液—液分離
VI { PVA-AA (II)	1700	0.0234		
V { PVA-S	3400	0.0671	0.0463	固—液分離
V { PVA-AA	2860	0.0370		

表3でポリマー塩の電荷密度は $\sigma^* = 2 \sigma_P \sigma_Q / (\sigma_P + \sigma_Q)^{1/2}$ より求め、 $C_t = 0.0113$ 、各高分子電解質の密度は近似的に同じと見なした。

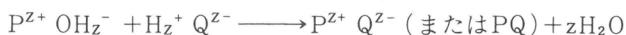
表3のI～IVのPVA-SならびにPVA-AAの鎖長の平均は1735である。 $r=1735$, $\chi_{12}=0.506$, 25°Cの時の式(6), (7)から得られる相分離の曲線および実験値を図7に示す。図7によれば電荷密度が0.0151以下の範囲では相分離が起こらず、 $0.0151 \leq \sigma \leq 0.045$ の範囲で液—液相分離すなわちコンプレックスコアセルベーションとなり、 $\sigma \geq 0.045$ では固液分離して高分子電解質複合体が白色の沈殿として生成すると推察される。実験値が理論曲線よりも高濃度側に偏っている理由として、分別が不充分なこと、電荷の分布という点で高分子効果を理論式では考慮していないためと考えられる。

3.3 コンプレックス・コアセルベーションの条件

コンプレックス・コアセルベーションに影響を及ぼす因子を総括すると、混合時のポリマー濃度は低いほど、高分子電解質の鎖長は大きいほど相分離しやすい。高分子電解質のある範囲の電荷密度で液—液相分離は見られ、その範囲では σ は大きいほど相分離が起きやすい。中性のポリマー塩系ではイオン強度は専ら相分離を抑制するように作用し、相分離に及ぼす電荷の影響は極めて大きい。溶媒とポリマーの相互作用パラメータ χ_{12} は非イオン性の高分子と同じく大きいほど相分離しやすい。系の温度は水の誘電率、相互作用パラメータにも影響するが、それらに関してはそれほど大きな効果を持たない。しかしPVA-水系は発熱系であり、温度の上昇に伴い水とPVA-S—PVA-AA系においては相分離が進んだ。ゼラチン-水系では逆の現象が観察されていて、温度が低い方が相分離しやすい。またゲル化に関してはPVA系のコアセルベートでは観察されず、それは電荷の効果ではなく高分子電解質の骨格鎖の影響をうけると考えられる。

3.4 コンプレックス・コアセルベーションの定性的記述

ポリアニオン水溶液にそれと等量のポリカチオン水溶液を混合すると高分子塩 $P^{Z+}O^{Z-}$ またはPQが生成する。



高分子電解質の電荷密度が約数%以上の時両者の高分子電解質の正と負の電荷間で組みになり、放電し固体として溶液から分離してくる。図8aはポリアニオンとポリカチオンが無秩序にイオン的に結合した、かきまぜ塩 (scrambled salt) 型の高分子電解質複合体のモデルである。

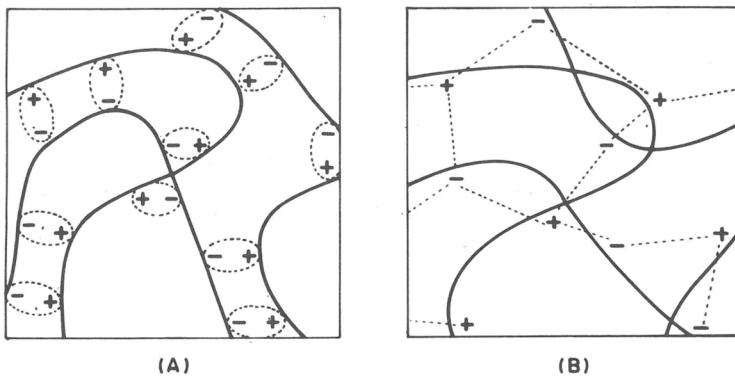


図8 電荷密度の違いによる高分子電解質複合体のモデル。
(+ -), 放電; クーロン力。

一方電荷密度の小さい高分子電解質の場合には、それと逆の電荷を持つ近隣の高分子電解質が集り、凝集体の形成と同時に水を排出しこアセルベート滴となり相から分離し、水よりも比重が大きいので下方に濃厚相を形成する。この時高分子電解質の分子量が大きいほど液滴の形成は速かで、従って、一種の分別効果が見られると思われる。¹⁷⁾

ポリカチオンとポリアニオン間の正負の電荷間で形成されるイオン結合は、高分子鎖間の“かせ”的役目をし、水をゆるく閉じ込めるだろう。しかしながらこれらのかせは架橋結合のように固定されたものではなく、ある瞬間にある電荷は逆の電荷と引き合い、次の瞬間に別の逆の電荷のものと引力を及ぼし合うだろう。従って水は一時的に閉塞水^{1,18)}として閉じ込められるにすぎないので全体としては流動性を持っている(図8 b)。液滴中の大量の水は水和水、閉塞水、いわゆる普通の水という3種類の状態で存在しているだろう。

文 献

- 1) H. G. Bungenberg de Jong "Colloid Science," H. R. Kruyt 編, Elsevier, Amsterdam, 1949 Vol. II.
- 2) H. G. Bungenberg de Jong and H. R. Kruyt, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., **32**, 849 (1929).
- 3) A. I. Oparin, "The Origin of Life on the Earth," Macmillan, New York, 1938.
- 4) A. I. Oparin, "The Chemical Origin of Life," C. Thomas 訳, Springfield, 1964.
- 5) J. T. G. Overbeek and M. J. Voorn, J. Cellular Phys., **49**, 7 (1957).
- 6) A. Veis and C. Aranyi, J. Phys. Chem., **64**, 1203 (1960).
- 7) 中島章夫, 古館勝正, 高化, **6**, 460 (1948).
- 8) 桜田一郎, 伊勢典夫, 高化, **17**, 146 (1960).
- 9) 山本晃, "ポリビニルアルコールのアセタール化反応に関する研究," 京都大学学位論文(昭和31年)。
- 10) M. J. Voorn, Rec. Trav. Chim., **75**, 1021 (1956).
- 11) A. Veis, "Biological Polyelectrolytes," A. Veis 編, Marcel Dekker, New York, 1970.

- 12) M.J.Voorn, Rec. Trav. Chim., **75**, 317, 405, 925 (1956).
- 13) 櫻田一郎, 中島章夫, 滝田博, 高化, **12**, 15 (1955).
- 14) A.Nakajima and H.Sato, Biopolymers, **11**, 1345 (1972).
- 15) 細野正夫, 楠戸修, 辻和一郎, 第57回ポバール会記録, (1970).
- 16) A.S.Michaels, Ind. Eng. Chem., **57**, 32 (1965).
- 17) A.Veis, E.Bodor, and S.Mussell, Biopolymers, **5**, 37 (1967).

溶融紡糸過程の解析

—非等温結晶化の取扱い—

片山健一

1.はじめに

溶融紡糸の研究の初期には、巻取られた糸の構造と力学的性質は紡糸条件（紡口の温度、吐出量、冷却条件、巻取り速度など）と現象論的に関連づけられるに過ぎなかった。すなわち、紡糸が工学的な理論解析の対象になることはなかったし、いわんやポリマーが紡口を出てから巻取られるまでに、どのような構造変化の過程を辿るかを知ることはできなかった。しかし、十数年前に、^{1,2)}ポーランドのZiabickiが溶融紡糸の理論解析の研究を開始してからこの方面的研究は急速に進んだ。紡糸の基礎研究はアプローチの仕方によって二つに大別される。一つは化学工学的な立場から、ポリマーのレオロジー的性質、紡糸中の熱伝達、結晶化の動力学などを知って、糸の温度、直径、紡糸張力、結晶化度などを予測しようとするものであり、他の一つは紡糸中の構造形成、特に分子配向と結晶化の現象を構造論的な立場から解明しようとするものである。もちろん、この二つのアプローチは車の両輪のようなものであり、紡糸を理解するためにはいずれも不可欠である。

溶融紡糸を支配する諸因子は複雑な相互関係を持っているが、それを図示したのが図1である。³⁾ 実

線の矢印は一つの因子が他の因子に直接影響を及ぼすことを示し、点線の矢印の場合は始点の因子と終点の因子が一般的には関係はないものの括弧内に示した因子または条件と組合わざって紡糸の場合に限り関係のあることを示す。現在では、これらのすべての関係を考慮に入れて紡糸を解析的に議論することは、その複雑さもさることながら、データーの不足のために可能ではない。ここでは図1に示した諸関係の中、非等温結晶化現象の取扱いについて述べる。^{1~9)}

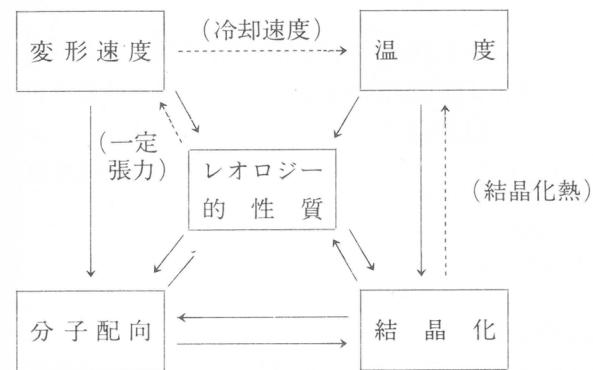


図1 溶融紡糸を支配する諸因子間の関係

すでに、紡糸中の糸の温度変化の予測については、いくつかの報告があるが、これらの論文は単に空気によって冷却される糸の熱伝達の問題を解いただけで、ポリマーの結晶化を考慮していない。ところで、紡糸中の結晶化を正当に取り入れるのは、次に示すような理由のために非常に複雑である。

1) 分子鎖は伸長流動のために配向し、それにつれて結晶化の動力学も変化するが、この配向の予

測がまだ十分には行えない。³⁾

2) かりに分子配向が予想出来たとしても、分子配向と結晶化の動力学の関係について定量的な情報が不足している。

3) 走行糸の表面温度は中心温度よりも低く、応力が表面に集中する結果、表面の方が高配向となるが、これを定量的に扱えない。

これらの問題は紡糸中の結晶化を完全に予想するためには是非解決しなければならないが、ここでは応力集中の効果は無視し、適当な結晶化の動力学式を仮定することによって、糸条中の結晶化度と温度分布の計算法を確立する。また、糸の断面の中での温度分布を無視する簡便法と詳しい計算法との比較についても触れる。実験的に測定できるのは、表面温度と横断面内の平均結晶化度だけであるから、実験値との対応を見る上で簡便法も十分価値が認められるからである。

2. 基礎方程式¹⁰⁾

紡糸径路の中で空間に固定した体積素片 $d\tau$ を考えるとこの体積素片に流入する熱量は、熱伝導によるものと物質移動によるものとに分けられる。ポリマーの熱伝導率 K_c が温度 T によらないとすると、熱伝導によって $d\tau$ に流入する熱量は単位時間当たり次のように表わされる。

$$K_c \nabla^2 T d\tau \quad (1)$$

また、物質移動による寄与は、

$$-\operatorname{div}(H\rho\mathbf{V})d\tau \quad (2)$$

で表わされるが、 H 、 ρ 、 \mathbf{V} はそれぞれ単位質量当たりのエンタルピー、比重、ポリマーの速度をあらわす。

(1), (2)式と連続の方程式 $\partial\rho/\partial t = -\operatorname{div}(\rho\mathbf{V})$ から、 ρ が一定の場合、次式を得る。

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = K_c \nabla^2 T - \rho \mathbf{V} \cdot \operatorname{grad} H \quad (3)$$

エンタルピーは温度と結晶化度 X の関数と考えられるので、ポリマーの定圧比熱を C_p 、単位質量当たりの結晶化熱を ΔH とすると、

$$\operatorname{grad} H = C_p \cdot \operatorname{grad} T - \Delta H \cdot \operatorname{grad} X \quad (4)$$

と書ける。

定常状態では(3)式は、 $\chi = K_c / \rho C_p$ として、

$$\chi \nabla^2 T = \mathbf{V} \cdot \operatorname{grad} T - \frac{\Delta H}{C_p} \mathbf{V} \cdot \operatorname{grad} X \quad (5)$$

となる。これは以下の計算の基礎になる方程式の一つである。

他の一つは、非等温結晶化の動力学に関するものであり、等温結晶化に関するAvramiの式を拡長して、

$$X = 1 - \exp \left\{ - \left(\int_0^t K(T) dt \right)^n \right\} \quad (6)$$

と書けるが、 n はAvrami指数であり、 $K(T)$ は一種の結晶化速度定数である。(6)式は特定の仮定が満たされたときにのみ成立するものであるが、一次結晶化の領域では広く使えることが実験的に確かめられている。^{11), 12)} したがって、以下の計算では(5), (6)式を連立させて、与えられた初期条件と境界条件の下で数値解を求めることになる。

3. 計算のための仮定

紡糸中の糸の温度と結晶化度変化を計算で求める上で必要な仮定を、すでに述べたものも含めて以下に列挙する。これらの仮定が必要な理由は計算を無意味に複雑にしないためと、必要なデーターのすべてが必ずしも現在既知であるとは限らないからである。

- 1) 結晶化速度定数の温度依存性は紡糸実験の経験から適当と思われる式を仮定した。¹¹⁾
- 2) ポリマーの密度、比熱、熱伝導率の温度依存性はないとする。
- 3) 糸の表面からの熱放散に関しては、加瀬-松尾の式を用いる。³⁾
- 4) 糸の径はポリマー粘度がArrhenius型の温度依存性をもつとし、結晶化を無視した取扱いで予め求めておく。
- 5) 二次結晶化は考慮しない。

また、試料はポリエチレンを想定して、次のような諸定数を選んだ。

溶融温度、170°C; 紡口径、0.6mm; 卷取り糸の直径、0.1mm; 吐出量、0.4 g/min; 卷取り速度、60 m/min; $\Delta H = 40 \text{ cal/g}$; $\rho = 0.833 \text{ g/cm}^3$; $C_p = 0.55 \text{ cal/g-deg}$; $K_c = 8.7 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-sec-deg}$; 融点、160°C
融点を140°Cより高く選んだのは、分子配向による融点の上昇を考慮したためである。

4. 計算の手順

計算には無次元の量を導入する方が便利なので $\Theta = (T - T_e) / (T_o - T_e)$, $\xi = \kappa x / R^2 V_x$, $\eta = r / R$, $\mu = \Delta H / C_p (T_o - T_e)$ を定義する。ここに T_e は周囲の温度, T_o は溶融温度, x は紡口からの距離, r は糸の中心からの距離, $R(x)$ は糸の半径, V_x は x 方向の速度成分を表わす。これらを使って、変数変換をすると(5)式から次式を得る。

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \xi} - \frac{1}{\eta} \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} = \mu \frac{\partial X}{\partial \xi} \quad (7)$$

この式の中で、 $\partial^2 \Theta / \partial \xi^2$ は他の項に比較して著しく小さいので省略した。実際の計算では、(7)式をさらに差分方程式に書きかえ、(6)式と連立させて、逐次近似法を併用した前進法で電子計算機によって数値解を求める。

5. 結果と考察

計算結果の一例として、 $n=2$ の場合を図2に示す。実線は等温線を、点線は等結晶化度線を表わし

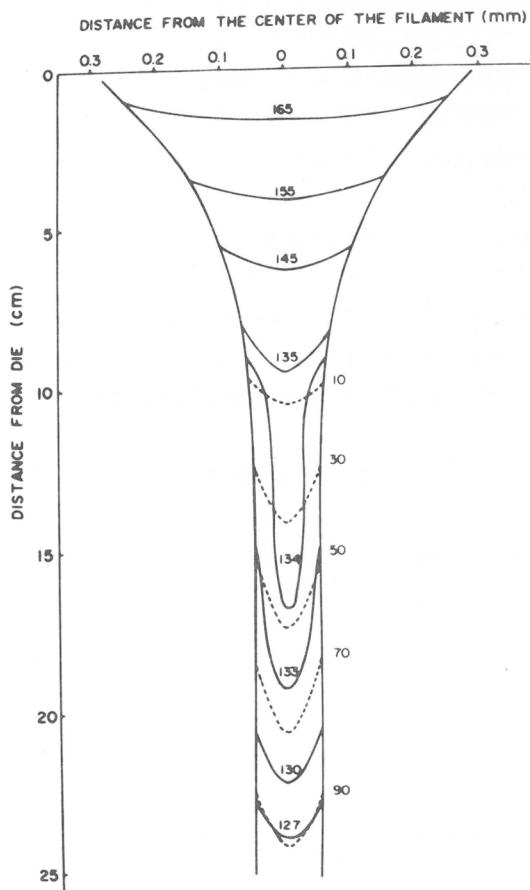


図2 溶融紡糸過程における糸条中の等温線（実線， $^{\circ}\text{C}$ ）と等結晶化度線（点線，%）の例 ($n=2$)

ている。結晶化点で半径方向の温度勾配は約 $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ で、流れ方向での $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ にくらべて著しく大きい。温度は表面で低く、結晶化が表面から内部に進行して行く様子が分る。図3に糸の表面と中心

部における温度、結晶化度および横断面全体にわたる平均結晶化度を示す。すでに述べたように、実測出来るのは平均の結晶化度（X線法）と表面温度だけであるから、直接横断面上での平均値を予測する方法は有用である。すなわち、断面での温度分布を無視すれば、(5)式に基づく計算法よりずっと簡単になる。この場合、(7)式に対応する式として次式を得る。

$$\frac{d\Theta}{d\xi} + 2B_i\Theta = \mu \frac{dX}{d\xi} \quad (8)$$

ここに B_i は Biot 数 $\alpha R / K_c$ (α は表面での温度放散率) を表わす。(8)式と(6)式によって得られた曲線（点線）を図 3 に書き加え、部分的に拡大したものが図 4 であるが、簡便法による結晶化度の値と図 3 の平均値との差はほとんどない。また Avrami 指数 n が結晶化度および温度変化に及ぼす影響を簡便法によって求めたのが、図 5 である。条件をそろえるために、 $X = 1/2$ での結晶化速度 $X_{1/2}(T)$ は n に無関係になるように選び、 $n = 1, 2, 3$ の場合をそれぞれ、図 5 a, 5 b, 5 c に示した。実測値¹⁴⁾（図 6）と図 5 b ($n = 2$) は少くとも結晶化の初期ではよく似た温度と結晶化度変化の経過を辿る。結晶化が進展するにつれて両曲線の食違いは大きくなるが、これは二次結晶化を計算では考慮していないためである。一般に分子配向の向上につれて、Avrami 指数は減少することが報告されているが、^{15~17)} この場合にも無配向状態では $n = 3.35$ であることが別の実験

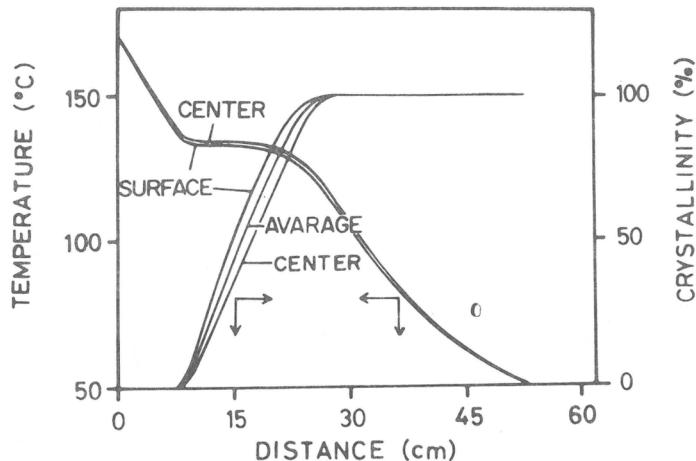


図 3 (6), (7)式による温度と結晶化度の予測 ($n = 2$, 横軸は紡口からの距離)

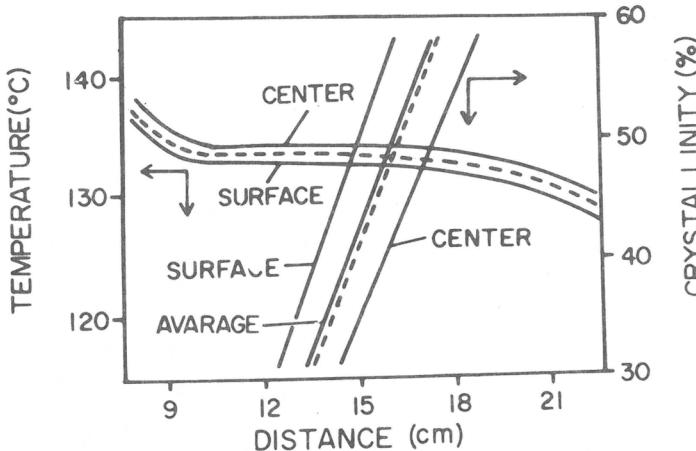
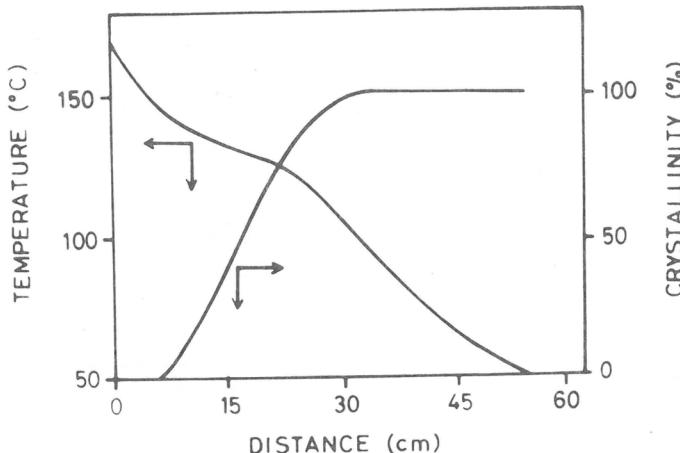


図 3 の部分的な拡大図に簡便法による予測値（点線）を記入したもの



(a)

で測定されているので、¹²⁾分子配向によって n が減少することがここでも認められる。

この報告での計算は多くの仮定に基づいて行われたが、紡糸過程における結晶化の大体の経過は予測できることが示された。もし、伸長流動下での分子配向の予測がもっと正確にでき、分子配向が結晶化の動力学に及ぼす影響を定量的に知ることができれば、ここに述べた方法による予測はもっと精度を増すであろう。

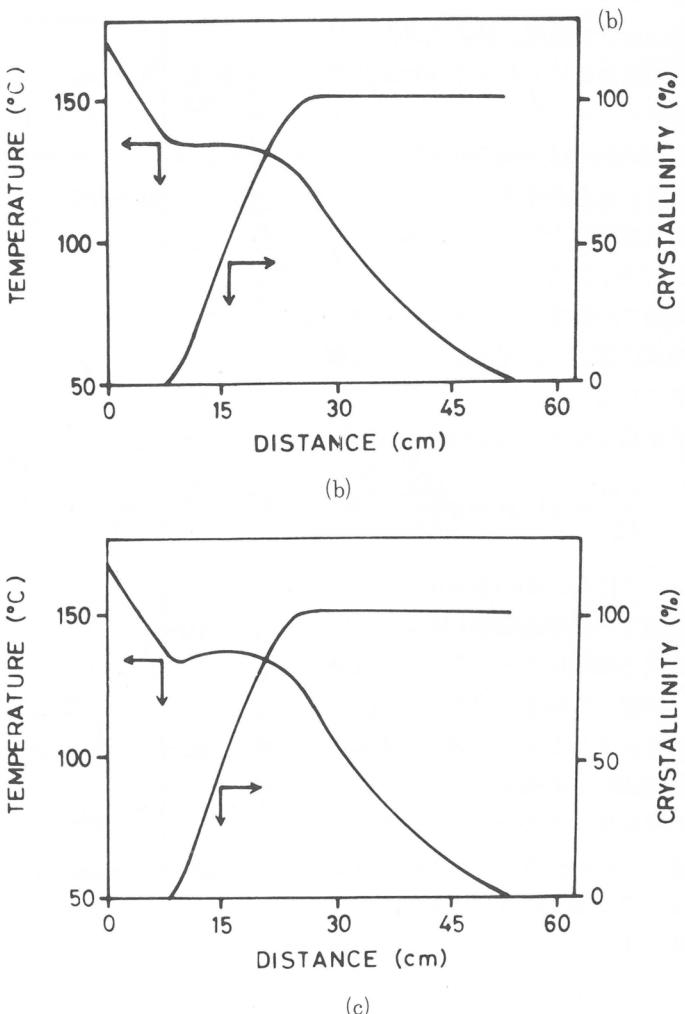


図 5 簡便法による温度と結晶化度の予測値, (a) $n=1$, (b) $n=2$, (c) $n=3$

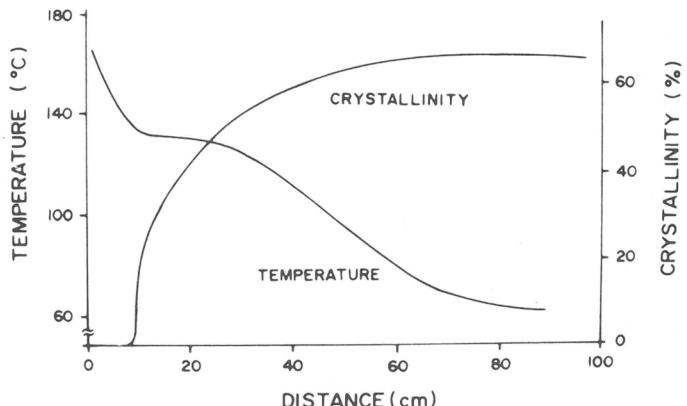


図 6 高密度ポリエチレンの紡糸における温度および結晶化度の実測例（紡糸条件は計算の場合とほぼ同じ）

文 献

- 1) A. Ziabicki, Man-Made Fibers, Science and Technology, vol. 1, H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, Eds., Interscience, New York, 1967.
- 2) 繊維学会編：“纖維の形成と構造の発現”，化学増刊39，1969。
- 3) K. Katayama, T. Amano and K. Nakamura, Appl. Polym. Symp., 20, 237 (1973)
- 4) A. Ziabicki, Faserforsch. Textiltech., 8, 467 (1957)
- 5) E. H. Andrews. Brit. J. Appl. Phys., 10, 39 (1959)
- 6) V. Pechoc, Faserforsch. Textiltech., 10, 62 (1959)
- 7) N. Yamada, Y. Sano, and T. Nanbu, Sen-i Gakkaishi, 22, 197 (1966)
- 8) G. Wilhelm, Kolloid-Z. Z. Polym., 208, 97 (1966)
- 9) M. E. Morrison, A. I. Ch. E. J., 16, 57 (1970)
- 10) K. Nakamura, T. Watanabe, T. Amano, and K. Katayama, J. Appl. Polym. Sci., 18, 615 (1974)
- 11) K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, J. Appl. Polym. Sci., 16, 1077 (1972)
- 12) K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano, J. Appl. Polymer. Sci., 17, 1031 (1973)
- 13) S. Kase and T. Matsuo, J. Polym. Sci., A, 3, 2541 (1965)
- 14) K. Katayama, T. Amano, and K. Nakamura, Kolloid-Z. Z. Polym., 226, 125 (1968)
- 15) A. Gent, Trans. Faraday Soc., 50, 521 (1954)
- 16) T. Kawai, I. Iguchi, and H. Tonami, Kolloid-Z. Z. Polym., 221, 28 (1968)
- 17) R. Kitamaru and H. D. Chu, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 46, 97 (1968)

ヌクレオチド誘導体およびヌクレオチドモデル化合物によるオリゴヌクレオチドの鋳型合成

清水 剛 夫*

1. 緒 言

基本的な生体高分子の1つである核酸の寡量体構造を有するオリゴヌクレオチドの合成はもとより、それに定序性を付与することは重要な研究課題である。

定序性付与の方法としては、時間的規制による方法¹⁾と空間的規制による方法の2つがある。前者は、定序性の付与が確実である反面、多段合成の複雑さによる合成の非能率性をまぬがれ難い。これに對して、後者は合成が比較的簡単である反面、空間規制に關する官能基間の選択的相互作用の曖昧さからくる定序性の付与の不確実性が残る欠点を有している。生体系においては、ポリヌクレオチドやタンパクをはじめ、定序性を有する生体高分子はすべて、この後者の方法が基本となっていることは改めていうまでもない。この方法は鋳型合成といわれているものである。

本講演では、2~3の核酸モデル化合物を用いて、オリゴヌクレオチドの鋳型合成を行なった結果について述べる。

2. 実 驗

ヌクレオシドやヌクレオチド、ならびに縮合剤 (DCC **, CMC ***, EDC *****) は市販品を用いた。ピリジン溶媒中の合成実験の場合、ヌクレオチドはピリジン塩にして用いた。

3-1の鋳型化合物であるポリシチジル酸 (Poly-C)は、Miles 製のものを用いた。

3-2の鋳型化合物である定序性を有するシアノエチル化オリゴヌクレオチドは次の方法で合成した。すなわち、演者らの行なった固相合成法^{1,2)}で合成したもので、カルボキシクロリド約10%を含む架橋ポリスチレン（架橋率約2%）にチミジンをピリジン中で作用し、チミジンの5'-Oでエステル結合させ、これにシアノエチルりん酸をDCCでエステル化させ、次いで、第2番目のヌクレオシドをDCCでりん酸エステルとして付加してゆく。これをくり返して所定の鋳型を合成する。ここで、ヌクレオシドのうちシチジンはN-ジ-p-メトキシトリチル誘導体として用い、鋳型合成後、約50%酢酸-エタノールで処理して保護基であるジ-p-メトキシトリチル基を脱離させる。この鋳型化合物は架

* 京都大学工学部石油化学教室

** bicyclohexylcarbodiimide

*** cyclohexyl-2-(2-morpholinoethyl)-carbodiimide

**** 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide

橋ポリスチレンに一方の端が結合した枝分れ型構造のものである。例えば、第2表の中で①-TCTとして示したものは、上記ポリスチレンに、チミジン、シチジン、チミジンの順にシアノエチルリん酸エステル化によって、ヌクレオシドが枝分れ成長したような構造である。第1図に、それを示す。

3-3の錫型化合物であるハロゲノアルキルアデニンやウラシルにより部分第四級化されたポリ-4-ビニルピリジンは、大久保、伊勢の方法³⁾により合成した。この場合、ハロゲノエチルアデニンおよびウラシルは、井本、竹本らの方法⁴⁾により、その他のハロゲノアルキルウラシルは、Leonardらの方法⁵⁾により合成した。同様にして、ポリエチレンイミンを母体とした誘導体も合成した。ポリエチレンイミンは、市販品ならびに三枝、藤井らの方法⁶⁾によって合成したもの用いた。また、架橋剤は、ポリ-4-ビニルピリジンの場合はジビニルベンゼンを用い、ポリエチレンイミンの場合は塩化セバコイルを用いた。

以下において、(PVP)、(PEI)は、それぞれ

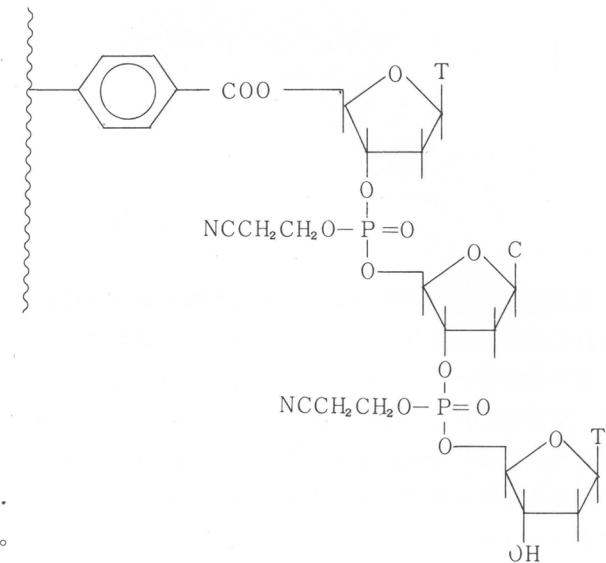
ポリ-4-ビニルピリジンおよびポリエチレ

ンイミンを示し、 PVP_{st} は4-ビニルピリジンとスチレンの共重合体、 PEI_{co} は市販のポリエチレンイミン、 PEI_{cr} は三枝、藤井らの方法によって得たポリエチレンイミンを示す。また、[PVP]、[PEI]は架橋構造のものを示す。したがって、例えば、 $(PVP)-C_2'-A$ は、第2図に示すような合成法によって合成された構造のもので、その第四級比率は(%)で示す。

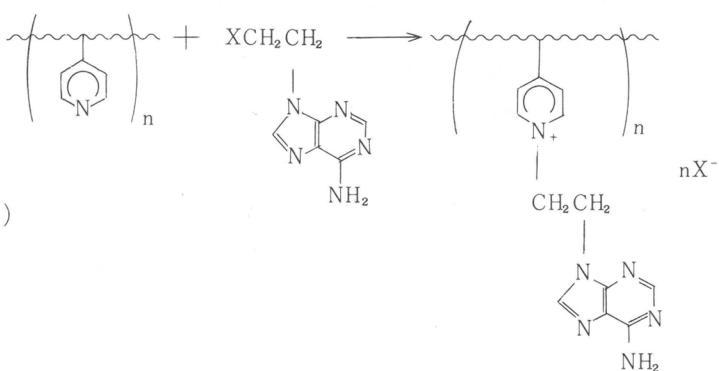
合成反応において、縮合剤は通常3回に分けて投入した。

生成物の分析は、下降式ペー

パークロマトグラフ、Valmet-Svensson型電気泳動、電子吸収スペクトル、また一部は島津830型高速液体クロマトグラフ(Permaphase AAXカラム)により行なった。



第1図 ①-TCT の構造



第2図 (PVP)-C₂'-A の合成と構造

3. 結果と考察

3-1 ポリヌクレオチドを用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成

ポリヌクレオチドを用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成の試みについては、第25回本講演会^{1a)}において述べたので詳細については省略する。また、第28回本講演集に掲載したもの⁷⁾と一部重複するが、第1表に現在までに行なわれたポリヌクレオチドを用いたオリゴヌクレオチドの非酵素系鋳型合成の結果をまとめた。

第1表 ポリヌクレオチドを用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成

ヌクレオチド	鋳型	縮合剤	生成物	研究者
(pT) _n	Poly A	CMC	(pT) ₁₂ 5%	Naylor, Gilham ('66) ⁸⁾
pdG	Poly C	CMC	(pdG) ₂ 14%	清水, 福井 ('67) ^{1a)}
pA	Poly U	EDC	(pA) ₂ 0.8%	Weimann, Lohmann, Orgel S-Bernloehr, Sulston ('68) ⁹⁾
pG	Poly C	EDC	(pG) ₂ 1.3% GppG 13%	Sulston, Lohmann, Orgel S-Bernloehr, Weimann, Miles ('69) ¹⁰⁾
ImpA* + A	Poly U	—	ApA 50%	S-Bernloehr, Lohmann, Sulston, Orgel, Miles ('70) ¹¹⁾
(pU) _i	Poly A	EDC	(pU) _{2i} 5%	Shabarova, Prokofiev ('70) ¹²⁾
(pU) _i	Poly C	EDC	(MeI) _{2i} 20%	上杉, Ts'ō ('73) ¹³⁾

* adenosine-5'-phosphorimidazolide

** oligo-2'-O-methylinosinic acid

水溶液中において、ポリヌクレオチドとモノヌクレオチドあるいはオリゴヌクレオチドの選択的相互作用はあまり大きくななく、 $10^{-4}M$ 程度では観測されない。しかし、濃度を高くしたり、縮合しようとするヌクレオチドの重合度を高くする ($P \geq 5$) と、それが観測されるようになる。こうした条件のもとにおいて、第1表に示したようなポリヌクレオチドを用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成の試みがなされた。しかし、結果は収率が低く、また予期に反して生成物の重合度は大きくなかった。

この反応は、同符号イオン間相互作用を伴なう反応系であり、この反応の不利については伊勢により示唆されている¹⁴⁾。また、鋳型ポリヌクレオチド上におけるヌクレオチドの配置が特異的であり、ポリヌクレオチドの形態変化に依存していることが明らかにされた。^{7,15)}

3-2 定序性を有するシアノエチル化オリゴヌクレオチドを用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成¹⁶⁾

この方法は、シアノエチル基でりん酸基を保護した、第1図に例示したような構造を有する中性的定序性を有するオリゴヌクレオチドを鋳型として用いるものである。このオリゴヌクレオチド誘導体(シアノエチル化オリゴヌクレオチド)は、ピリジンなどに可溶であるので非水系で鋳型合成が実行できる。非水系における核酸塩基間の選択的相互作用は、水系のそれに比較して極めて大きいことが、IR¹⁷⁾やnmr¹⁸⁾により詳しく研究されている。相補的な塩基対形成の平衡定数は 10^2 のオーダーであり、

非相補的な塩基対形成の平衡定数の10~30倍の大きさを有している。これらの値は、重クロロホルム中で得られたものであるが、この知見を利用し、また、縮合反応の効率も考慮して、ピリジン溶媒中、DCCを縮合剤に用いて鉄型合成を行なった。生成物の処理の都合上、鉄型となる定序性を有するシアノエチル化オリゴヌクレオチドは、約2%架橋ポリスチレン樹脂に担持された状態のまま、鉄型合成の鉄型に供した。結果を第2表に示す。

第2表 架橋ポリスチレンに担持された定序性を有するシアノエチル化オリゴヌクレオチドを用いたオリゴヌクレオチドの鉄型重合

No.	鉄型	ヌスレオチド(モル%)	生成物(O.D.)
1	(P)-TTT	pT(100%)	pTpT(82)
2	(P)-TTT	pdA(100%)	pdApdA(132) TpTpTpA(66)
3	(P)-TTT	pT(25%) pdA(25%) pdC(25%) pdG(25%)	pTpT(3) pdApdA(39) pdCpdC(34) pdGpdG(43) pTpA(36)
4	(P)-TCT	pT(25%) pdA(25%) pdC(25%) pdG(25%)	pTpT(11) pdApdA(41) pdCpdC(32) pdGpdG(65) pTpA(32) pdApdGpdA(0)
5	(P)-TCTC	pT(25%) pdA(25%) pdC(25%) pdG(25%)	pTpT(14) pdApdA(49) pdCpdC(42) pdGpdG(84) pTpA(29) pdApdGpdA(22) Tetramer(?)
6	(P)-TCTC	pdA(50%) pdG(50%)	pdApdA(78) pdGpdG(132) pdApdG(175) pdGpdA(180) pdApdGpdA(39) pdGpdApdG(15) Tetramer?(7)
7	(P)-TT	ImpA(50%) A(50%)	ApA(22) TpTpA ?(17)
8	(P)-TTT	ImpA(50%) A(50%)	ApA(54) TpTpTpA ?(24)
9	(P)-TCT	ImpA(50%) A(50%)	ApA(41) TpdCpTpA ?(21)

TTT=121mg/0.5g-polymer: TCT=109mg/0.5g-polymer: TCTC=129mg/0.5g-polymer: TT=94mg/0.5g-polymer: 全ヌクレオチド使用量、100mg: ピリジン、15ml: DCC、200mg: 反応時間、24hr: 室温: アンダーラインのものは相補的な生成物。

No.1, 2, 3から、鉄型であるTTTと相補的なpdAの縮合収率が他のそれよりも大であることがわかる。No.3とNo.4の比較でも、TとdAとの選択相互作用による生成物における選択性を見いだすことができる。すなわち、生成物におけるdAの導入率は高い。また、鉄型におけるCの導入は、生成物におけるdGの導入を高めている。生成物のうち、アンダーラインを付したものは、鉄型と相補的なオリゴマーの生成を示すものであるが、3-1においてほとんど生成しなかった3量体がNo.5とNo.6においてかなり生成していることがわかる。また、部分的には相補的なオリゴヌクレオチドが生成しているが、完全に相補的なシーケンスをもつオリゴヌクレオチドは生成していない。しかし、担体に近い方のシーケンスに相補的なシーケンスを有するオリゴヌクレオチドが多く得られる。このことは、架橋ポリスチレンのマトリックス作用という見地から興味のもたられる結果である。No.5, No.6にみら

れるように、鋳型の重合度も鋳型合成の選択性に少なからず影響を与えている。すなわち、重合度4においてはじめて相補的部分シーケンスをもつ生成物が見いだされるのである。*N*o.6において、ホモオリゴマーよりコオリゴマーの収率が高いことからも、この相補的選択性は信頼性のあるものといえよう。*N*o.7, 8, 9も鋳型の重合度が収率に大きく影響することがわかる。

3-3 核酸塩基を有するポリカチオン化合物を用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成

ポリ-N-ビニルイミダゾールやポリ-4-ビニルピリジンが、Poly A - Poly U 複合体の解離を抑制し、両者とも、そのN原子のプロトン化率が約25%であれば、この複合体に対して3/2の定量的割合で充分であることを既に明らかにした。^{1a)} これは、正に荷電したN⁺原子とポリヌクレオチドの負に荷電したりん酸基のO⁻原子間に働く相互作用にもとづいたものと理解される。また、プロトン化したポリ-N-ビニルイミダゾールやポリ-4-ビニルピリジンが、デオキシグアニル酸の縮合反応を著しく加速することも明らかにした。^{1a)} この場合も、静電的相互作用による濃縮効果のための反応速度上昇と理解される。

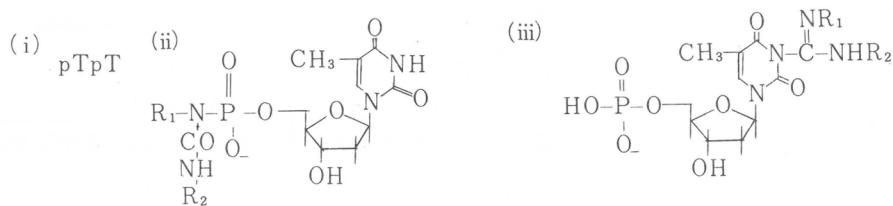
ここでは、上記の知見や伊勢の示唆^{1b)}をもとに、ヌクレオチドの電荷と逆の電荷を有し、さらに核酸塩基も有する第2図に例示したようなPVP誘導体やPEI誘導体を用いて、オリグヌクレオチドの鋳型合成を行なった。

大久保、伊勢らは(PVP)-C₂'-Aなどとポリヌクレオチドやヌクレオシドとの相互作用の研究を行ない、静電的相互作用、疎水的相互作用、水素結合の順にそれに寄与していることを明らかにした。^{1c)}しかし、この順序は必ずしも決定的なものでなく、条件によっては交代することが見いだされた。²⁰⁾

第3表 (PVP)-C₂'-Aを用いたヌクレオチドの縮合反応

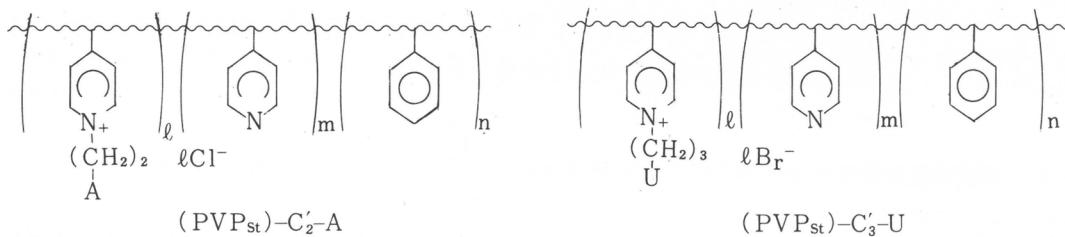
鋳型(mmol)	ヌクレオチド(mmol)	縮合剤(mmol)	生成物(O.D.)	
(PVP)-C ₂ '-A(86%)	pT	pdA	EDC	(i) (ii) (iii)
0.008	0.01	0.01	0.30	1.9 30.0 —
0.004	0.01	0.01	0.30	1.0 29.0 —
0	0.01	0	0.30	— 4.0 26.7
0.008	0.01	0.01	0.60	2.5 30.7 0.8
(PVP)-C ₂ '-A(58%)	pT	pdA	EDC	(i) (ii) (iii)
0.008	0.01	0.01	0.30	1.0 28.3 —

溶媒、水、0.28mL; 0 °C



第3表は、(PVP)-C₂'-Aを用いた水溶液中におけるオリゴヌクレオチドの鋳型合成の結果である。鋳型合成は行なわれてなかつたが、縮合剤の付加物がチミジル酸にのみできている。

第4表 $(PVP_{st})-C'_2-A$ および $(PVP_{st})-C'_3-U$ の構造と性質



	ℓ	m	n	(mol%)	溶解性 (ピリジン)
$(PVP_{st})-C'_2-A(I)$	27	2	71		溶
$(PVP_{st})-C'_2-A(II)$	43	6	51		溶
$(PVP_{st})-C'_2-A(III)$	63	17	20		不溶
$(PVP_{st})-C'_3-U(I)$	23	6	71		溶
$(PVP_{st})-C'_3-U(II)$	39	10	51		難溶
$(PVP_{st})-C'_3-U(III)$	49	31	20		不溶

第5表 $(PVP_{st})-C'_2-A$ を用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成

鋳型	ヌクレオチド	生成物(O.D.)	反応選択率*	相補的オリゴマー生成率**
$(PVP_{st})-C'_2-A(I)$	pU	DCC-pU(47) pUpU(8) (pU)>2(3)	—	(15%)
$(PVP_{st})-C'_2-A(II)$	pU	DCC-pU(32) pUpU(26) pUpUpU(12) (pU)>3(2)	—	(54%)
$(PVP_{st})-C'_2-A(II)$	pU	DCC-pU(38) pUpU(12) pUpUpU(7) (pU)>3(?)	67%	22%
	pA	DCC-pA(21) pUpA, pApU(7)		
$(PVP_{st})-C'_2-A(II)$	pU	DCC-pU(29) pUpU(12) pUpUpU(5) (pU)>4(?)	50%	18%
	pC	DCC-pA(12) DCC-pC(15) (pU, pA, pC)(20)		

鋳型, 2×10^{-5} mono.mol.: ヌクレオチド, 1×10^{-5} mol.: ピリジン, 0.5ml: DCC, 0.5g: 室温

* (反応した相補的ヌクレオチド)/(全生成物) × 100

** (相補的オリゴヌクレオチド)/(全生成物) × 100

第6表 (PVP_{St})_{-C'₃-U}を用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成

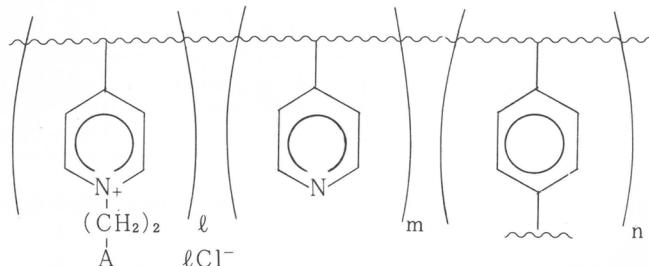
鋳型	ヌクレオチド	生成物(O.D.)	反応選択率	相補的オリゴマー生成率
(PVP _{St}) _{-C'₃-U(I)}	pA	DCC-pA(29) pApA(6) (pA) _{>2} (2)	—	(30%)
(PVP _{St}) _{-C'₃-U(I)}	pA	DCC-pA(20) pApA(6) (pA) _{>2} (2)	48%	14%
	pU	DCC-pU(24) pApU, pUpA(6)		
(PVP _{St}) _{-C'₃-U(I)}	pA	DCC-pA(15) pApA(6) (pA) _{>2} (6)	36%	16%
	pU	DCC-pU(20)		
	pC	DCC-pC(14) (pU, pA, pC)(15)		

条件は第5表に同じ

第4表に、有機溶媒に可溶な鋳型である(PVP_{St})_{-C'₂-A}および(PVP_{St})_{-C'₃-U}の構造と性質を示した。また、第5表および第6表には、それらを鋳型とするオリゴヌクレオチドの合成結果を示した。

水は、核酸塩基間の選択的相互作用においても縮合反応においても好ましい溶媒ではない。そのため、有機溶媒に可溶な鋳型として使用できるオリゴヌクレオチドモデル化合物として、第4表に示すような化合物を合成した。これらの化合物は、コポリ-(スチレン-4-ビニルピリジン)を、9-(2-クロロエチル)アデニンおよび1-(3-クロロプロピル)ウラシルで、DMFの25重量%懸濁溶液中、80~100°C、100時間の条件でそれぞれ第4級化した。第4級化率は第4表にみられるように、スチレン含量の大きいコポリマーほど大きい。生成物のピリジンに対する溶解性は、スチレン含量に依存しているようである。これらのうち、ピリジン可溶のものを鋳型に用いてオリゴヌクレオチドの合成を行なった。

第5表、第6表にみられるように、(PVP_{St})_{-C'₂-A}、(PVP_{St})_{-C'₃-U}を鋳型とした場合、両者ともかなりの割合でヌクレオチドとDC-Cの付加化合物が生成するが、この付加化合物は、相補的なヌクレオチドのそれの方が多い。反応選択率は、非相補的なヌクレオチドの反応率よりも相補的なヌクレオチドの反応率が大きいことを示しているが、充分に大きくなない。しかしながら、相補的オリゴマー生成率が10%以上という従来みられなかった値を示していることは注目してよい。生成物のうち、重合



第3図 [PVP]-C'₂-Aの構造

度が3以上のものについては充分な分析は行なっていないが、UVスペクトルから対応するヌクレオチド縮合物であると判断できる。

第3図に架橋構造を有するヌクレオチドモデルである[PVP]-C₂'-Aの構造を示した。3-2の結果、架橋構造をもったいわゆる高分子マトリックスが、鋳型合成に少なからず影響を与えると考えられるので、[PVP]-C₂'-Aを合成し、これを鋳型としてオリゴヌクレオチドの合成を行なった。このものは、不均一な反応系を与えるが、溶媒として水、ピリジンのいずれも使用できる。

第7表 水中における[PVP]-C₂'-Aに対するヌクレオチドの選択吸着

ヌクレオチド	吸着ヌクレオチド	水
pA (0.50 mmol)	pA (0.19 mmol)	1.0 ml
pU (0.50 mmol)	pU (0.17 mmol)	1.0 ml
(pA (0.50 mmol) (pU (0.50 mmol))	(pA (0.07 mmol) (pU (0.12 mmol))	1.0 ml
(pA (0.50 mmol) (pU (0.50 mmol) (pC (0.50 mmol))	(pA (0.03 mmol) (pU (0.12 mmol) (pC (0.05 mmol))	2.0 ml

[PVP]-C₂'-A, 2.5×10^{-4} mono. mol: カラム径, 2mm:
溶出, 水 20ml, 10分

第8表 ピリジン中における[PVP]-C₂'-Aに対するヌクレオチドの選択吸着

ヌクレオチド	吸着ヌクレオチド	ピリジン
pA (0.50 mmol)	pA (0.20 mmol)	1.0 ml
pU (0.50 mmol)	pU (0.20 mmol)	1.0 ml
(pA (0.50 mmol) (pU (0.50 mmol))	(pA (0.08 mmol) (pU (0.16 mmol))	1.0 ml
(pA (0.30 mmol) (pU (0.30 mmol) (pC (0.30 mmol))	(pA (0.04 mmol) (pU (0.15 mmol) (pC (0.05 mmol))	1.0 ml

溶出, ピリジン20ml, 10分: 他の条件は第7表に同じ

第7表および第8表に、水およびピリジン溶媒中における[PVP]-C₂'-Aに対するヌクレオチドの選択吸着性を示した。一成分のヌクレオチドの場合には、吸着量は核酸塩基の相補性の有無による有意差をもたない。しかしながら、二成分以上のヌクレオチドを同時に吸着させると、相補的なヌクレオチドが非相補的なヌクレオチドよりも多く吸着する。また、吸着操作を時間的にずらしても同様の結果が得られる。これらのことから、吸着は可逆的であり、また、全吸着量がほぼ一定であることから、全吸着量は、[PVP]-C₂'-Aの荷電量に依存することがいえる。いずれにしても、かなりの相補的選択吸着をしているといえよう。

第9表 [PVP]-C₂'-A に吸着したヌクレオチドの縮合反応

No.	吸着ヌクレオチド (mmol)	縮合剤	溶媒	生成物	(O. D.)
1	pA (0.08), pU (0.16)	EDC	水	EDC-pU(3) pUpU(10)	EDC-pA(4) pApA(3) pApU, pUpA(6)
2	pA (0.08), pU (0.16)	DCC	ピリジン	DCC-pU(6) pUpU(39) pUpU(5)	DCC-pA(4) pApA(10) pApU, pUpA(5)
3	pA (0.04), pU (0.15) pC (0.05)	EDC	水	EDC-pU(4) pUpU(12)	EDC-pA(2) EDC-pC(2) (pA, pU, pC) (8)
4	pA (0.04), pU (0.15) pC (0.05)	DCC	ピリジン	DCC-pU(4) pUpU(39) pUpU(8)	DCC-pA(2) DCC-PC(2) (pA, pU, pC) (13)

縮合剤, 0.5 g : 溶媒, 5 ml : 5 °C : 50時間

第9表に, [PVP]-C₂'-A に吸着したヌクレオチドの縮合反応の結果を示した。架橋構造をもつ[PVP]-C₂'-A を鋳型に用いた場合には, 線状構造である (PVP)-C₂'-A や (PVP_{st})-C₂'-A, (PVP_{st})-C₃'-U を鋳型に用いた場合よりも, オリゴヌクレオチドの生成量が増加している。また, 相補的なオリゴヌクレオチドであるウリジル酸のオリゴマーの生成量は非相補的なヌクレチドのオリゴマーに比較して多い。第9表において, (pA, pU, pC) と示したものは, それらのヌクレオチドを含むコオリゴマーを意味している。

第10表 [PVP]-C₂'-A を用いたオリゴヌクレオチド鋳型合成におけるヌクレオチドの吸着と縮合の選択性

No.	選吸着	選択率	相補的オリゴマー生成率
1	63%	54%	42%
2	67%	68%	58%
3	71%	57%	43%
4	63%	75%	69%

第10表に, [PVP]-C₂'-A によるヌクレオチドの吸着の選択性と縮合における選択性をまとめた。吸着における選択性と縮合における選択性とは, 並行関係にあるといえよう。また, ピリジンを溶媒に用いた場合, 水を溶媒に用いた場合に比較して, 吸着における選択性が同程度であるにかかわらず, 縮合における選択性は大きい。いずれにしても, ヌクレオチドの鋳型への吸着における選択性が, 鋳型合成において最も重要な因子であると考えられる。

第11表は, (PVP)-C_n'-A を鋳型として用いたヌクレオチドの縮合において, 側鎖の長さの影響をしらべたものであり, 第12表は [PVP]-C_n'-A についてそれをしらべたものである。さきに述べた (PVP)-C₂'-A の場合, ヌクレオチドが水素結合によって結合すると, 両者の荷電点間の距離は 5

第11表 側鎖長の異なる (PVP)-C_n'-A を用いたオリゴヌクレオチドの錆型合成

錆型 (四級化率)	主な生成物 (O. D.)
(PVP)-C ₂ '-A (58%)	EDC-pT(0.3) pTpT (0.10)
(PVP)-C ₃ '-A (56%)	EDC-pT(0.3) pTpT (0.06)
(PVP)-C ₄ '-A (39%)	EDC-pT(0.2) pTpT (0.07)
(PVP)-C ₆ '-A (47%)	EDC-pT(0.3) pTpT (0.07)

pT, pdA, pdC, 1 × 10⁻⁵ mol : (PVP)-C_n'-A, 5 × 10⁻⁶ mono, mol.
H₂O, 0.5 ml : EDC, 0.5 ml : 0 ~ 3°C : 52時間

第12表 側鎖長の異なる [PVP]-C_n'-A を用いたオリゴヌクレオチドの錆型合成

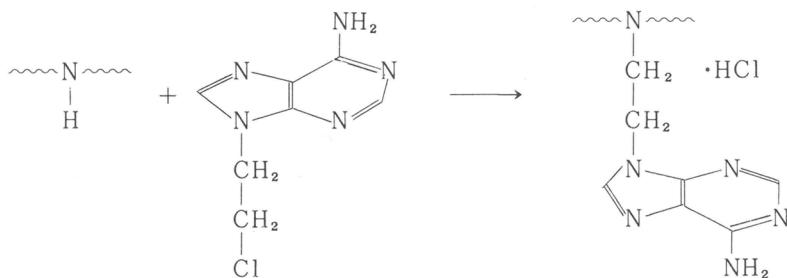
錆型	溶媒	吸着ヌクレオチド (mmol)	生産物 (O.D.)	選択率 (%) 吸着 縮合
[PVP]-C ₂ '-A (58%)	水	pA(0.08), pU(0.18)	(EDC-pU(3), pUpU(7) EDC-pA(2), pApA(3) pApU, UpA(2))	38 42
[PVP]-C ₃ '-A (50%)	水	pA(0.07), pU(0.16)	(EDC-pU(4), pUpU(5) EDC-pA(2), pApU(2) pApU, pUpA(1))	39 35
[PVP]-C ₄ '-A (32%)	水	pA(0.07), pU(0.14)	(EDC-pU(3), pUpU(7) EDC-pA(2), pApA(2) pApU, pUpA(1))	33 40
[PVP]-C ₆ '-A (44%)	水	pA(0.06), pU(0.14)	(EDC-pU(4), pUpU(6) EDC-pA(2), pApA(2) pApU, pUpA(3))	36 36
[PVP]-C ₂ '-A (58%)	ピリジン	pA(0.09), pU(0.17)	(DCC-pU(5), pUpU(9) DCC-pA(0), pApA(3) pApU, pUpA(2))	31 58
[PVP]-C ₃ '-A (50%)	ピリジン	pA(0.09), pU(0.16)	(DCC-pU(5), pUpU(8) DCC-pA(1), pApA(3) pApU, pUpA(2))	28 49
[PVP]-C ₄ '-A (32%)	ピリジン	pA(0.06), pU(0.14)	(DCC-pU(6), pUpU(9) DCC-pA(2), pApA(2) pApU, pUpA(1))	36 54
[PVP]-C ₆ '-A (44%)	ピリジン	pA(0.10), pU(0.19)	(DCC-pU(4), pUpU(8) DCC-pA(0), pApA(3) pApU, pUpA(6))	47 44

吸着: [PVP]-C_n'-A, 2.5 × 10⁻⁴ mono. mol. : カラム径, 2 mm: 溶媒, 溶媒に同じ, 20 mL, 10分
反応: 縮合剤, 0.5 g : 溶媒, 5 mL : 0 = 3°C : 52時間

~ 6 Å となる。これを短かくする目的のために、側鎖長の異なる (PVP)-C_n'-A およびおよび架橋構造の [PVP]-C_n'-A を合成し、それらを錆型に用いてヌクレオチドの縮合反応を行なった。これら錆型における側鎖長の錆型合成に対する影響はみられなかった。このことから、静電的相互作用はかなりの距離まで有効で、その力は、相互作用における選択性に大きい変化を与えるものではな

いことが推論される。また、今まで行なってきた実験結果と同様に、架橋構造の鋳型においてのみ鋳型重合性がみられ、その選択率の大きさはヌクレオチドの吸着における選択性に依存していることが明らかとなった。

第13表 ポリエチレンイミンを主骨格とする2~3のヌクレオチドモデル化合物の構造と性質



	(PEI _{Co})—C' ₂ —A	(PEI _{Co})—C' ₂ —A	(PEI _{Cr})—C' ₂ —A	[PEI]—C' ₂ —A
四級化率 (%)	5.2	26.8	75.9	12.0
UV $\lambda_{\text{max}}^{\epsilon}$ *	260nm 3000	260nm 8500	260.5nm	— —

* EI 単位当りの吸光係数

次に、第13表に示したような、2~3のポリエチレンイミンを主骨格としたヌクレオチドモデル化合物を合成し、鋳型に供した。これらのうち、[PEI]—C'₂—Aは、市販のポリエチレンイミンを10倍量のDMFに溶解し、1/100量の塩化セバコイルで室温にて架橋したものを母体としたものである。第四級化反応は、今まで述べてきたものと同様の条件で行なった。

これらのものを用いて、ヌクレオチドの鋳型重合を行なったが、(PEI_{Co})—C'₂—A (5.2%), (PEI_{Co})—C'₂—A (26.8%), (PEI_{Cr})—C'₂—A (75.9%)を鋳型にした場合は、相補的なオリゴヌクレオチドはほとんど得られなかった。また、主骨格であるポリエチレンイミンの構造（分枝構造体、直鎖構造体）や第四級化率に関係なく、いずれも同様の結果であった。

第14表 [PEI]—C'₂—Aを用いたオリゴヌクレオチドの鋳型合成

ヌクレオチド	溶媒	縮合剤	生 成 物 (O.D.)	反応選択率
pA, pU	水	EDC	EDC-pU(0.2) pUpU(0.04) pUpA(n.d.)	0.6%
pA, pU	ピリジン	DCC	DCC-pU(7.5) pUpU(5.8) pUpUpU(2.0) pUpA+pApU(9.9) pApA(3.0) pApApA(n.d.)	24%

溶媒, 0.5ml : 縮合剤, 0.1mmol : pA, pU, 0.01mmol
[PEI]—C'₂—A, 5×10^{-6} mono. mol. : 0~2°C : 59時間

これに対して、架橋構造を有する[PEI]—C'₂—Aを用いた場合には、第四級化率すなわちアデニ

ン担持率が12%であるにもかかわらず、第14表に示したような鋳型重合性がみられた。水を溶媒に用いた場合、反応選択率は評価できる程のものではないが、ピリジンを溶媒に用いた場合にはかなりの選択性がみられる。

4. 結 言

核酸塩基を有するオリゴヌクレオチドモデル化合物として、その静電的性質に注目して、2~3のモデル化合物を合成し、それらを鋳型として、いわゆるヌクレオチドの鋳型合成を行なった。それらの結果を、第15表に、ポリヌクレオチドを鋳型として行なったものを除いて、まとめてみた。

第15表 オリゴヌクレオチドモデル化合物によるオリゴヌクレオチドの鋳型合成

鋳 型	ヌクレオチド	反 応 系	相補的オリゴマー選 択 率
(P)-TCT	pT, pdA, pdC, pdG	ピリジン-DCC	~ 0%
(P)-TCTC	pT, pdA, pdC, pdG	ピリジン-DCC	~ 9%
(PVP)-C ₂ -A	pU, pA	水-EDC	~ 0%
	pU, pA, pC	水-EDC	~ 0%
(PVP)-C ₃₋₆ -A	pT, pdA, pdC	水-EDC	~ 0%
(PVP _{st})-C ₂ -A	pU, pA	ピリジン-DCC	~ 22%
	pU, pA, pC	ピリジン-DCC	~ 18%
(PVP _{st})-C ₂ -U	pU, pA	ピリジン-DCC	~ 14%
	pU, pA, pC	ピリジン-DCC	~ 16%
[PVP]-C ₂₋₆ -A	pU, pA	水-EDC	35-47%
	pU, pA, pC		
	pU, pA	ピリジン-DCC	38-60%
	pU, pA, pC		
(PEI)-C ₂ -A	pA, pU	水-EDC	~ 0%
	pT, pdA, pdC		
[PEI]-C ₂ -A	pA, pU	水-EDC	~ 0%
	pA, pU	ピリジン-DCC	~ 24%

この表をみると、鋳型に含まれる核酸塩基に相補的なオリゴヌクレオチドが得られる系は次の2つであるようである。すなわち、非水系と高分子マトリックスの存在する系である。これに対して、生体内ならびに酵素による鋳型合成は水の存在下に行なわれている。しかも、そこにみられる精度（間違いの取り込み、すなわちエラー）は、*in vivo*では10⁻⁸程度、*in vitro*では10⁻⁴程度であり、本研究で示した10⁰のオーダーに対して比較にならないほど精緻を極めている。

3-3に述べた研究は、鋳型分子中の核酸塩基の連続性と定序性の2つの問題が解決されていない。しかしながら、かなりの鋳型重合性を示している。今後、検討を深めねばならないことである。この他、上述した非水系、高分子マトリックス系の有利さの問題、相互作用力と合成におけるターンオーバーの問題、縮合剤の問題（酵素の場合、鋳型分子と反応分子の相互作用に協力的と考えられるのに對して、本研究で用いた縮合剤は相互作用を破壊する作用すら有すると考えられる）などに加え、鋳型分子そのものの検討も行なわれねばならないであろう。

ともあれ、本研究は、鋳型合成法により、定序性のあるオリゴヌクレオチドの合成が若干でもできるという結果をはじめて示すものである。

謝辞 日頃、重なる御鞭撻を賜わった福井謙一教授に深く感謝する。

文 献

- 1) 例えば、a)清水剛夫, 福井謙一, 日本化学纖維研究所講演集(第25集), 87 (1967) や b) T. Shimidzu, R. L. Letsinger, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 1673 (1971) を参照
- 2) T. Shimidzu, R. L. Letsinger, *J. Org. Chem.*, **33**, 708 (1968)
- 3) T. Okubo, N. Ise, *Polymer J.*, **4**, 675 (1973)
- 4) N. Ueda, K. Kondo, K. Kono, K. Takemoto, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **120**, 13 (1968)
- 5) D. T. Browne, J. Eisinger, N. J. Leonard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 7302 (1968)
- 6) T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, *Polymer J.*, **3**, 35 (1972)
- 7) 清水剛夫, 日本化学纖維研究所講演集(第28集), 39 (1971)
- 8) R. Naylor, P. T. Gilham, *Biochem.*, **5**, 2722 (1966)
- 9) J. E. Sulston, R. Lohmann, L. E. Orgel, H. T. Miles, *Proc. Natl. Acad. Sci., Wash.*, **59**, 726; **60**, 409 (1968)
- 10) J. Sulston, R. Lohmann, L. E. Orgel, H. Schneider-Bernloehr, B. J. Weimann, H. T. Miles, *J. Mol. Biol.*, **40**, 227 (1969)
- 11) H. Schneider-Bernloehr, R. Lohmann, J. Sulston, L. E. Orgel, H. T. Miles, *J. Mol. Biol.*, **47**, 257 (1970)
- 12) Z. A. Shabarova, M. A. Prokofiev, *FEBS Letter*, **11**, 237 (1970)
- 13) 上杉晴一, P. O. P. Ts'o, 第1回核酸化学シンポジウム, p. 122 (1973)
- 14) N. Ise, *Nature*, **225**, 66 (1970)
- 15) T. Shimidzu, R. L. Letsinger, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 584 (1971); **46**, 3270 (1973)
- 16) 清水剛夫, 第19回高分子討論会講演予稿集, 1071 (1972)
- 17) Y. Kyogoku, R. C. Lord, A. Rich, *Science*, **154**, 518 (1966); *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 496 (1967); *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **57**, 250 (1969)
- 18) U. Krüger, H. Breuer, F. M. A. Klein, H. H. Perkampus, K. H. Scheit, *Z. Naturforsch.*, **23B**, 1360 (1968)
- 19) T. Okubo, K. Ban, N. Ise, *Makromol. Chem.*, **175**, 49 (1974)
- 20) 清水剛夫, 村上章, 南学生, 第23回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 23 (1974)

零価ニッケル-プロトン酸系触媒によるブタジエンの重合と関連反応

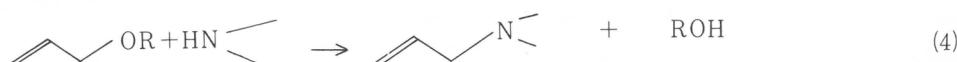
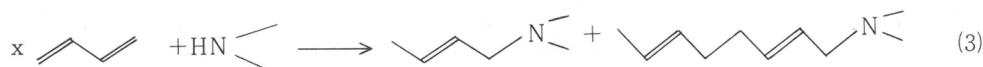
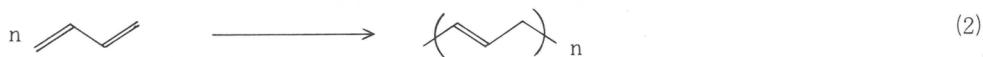
古川淳二, 木地実夫, 山本和義, 小西久俊, 西村敏

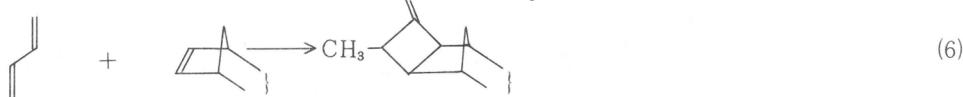
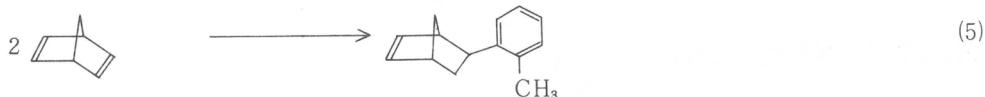
序

遷移金属錯体触媒, とくにニッケル系触媒を用いると, ブタジエンのいろいろな二量体 (6および8員環化合物), 三量体 (12員環化合物) およびそれ以上の大環状化合物が得られることが知られている。¹ たとえば, ブタジエンの三量体からナイロン12の原料合成ができるので, これらの反応は工業的にもきわめて重要で, また, 錯体化学的にも種々の興味ある問題点を含んでいる。数年前, われわれはニッケル系触媒を用い, ブタジエンの5員環二量体 (2-メチレンビニルシクロペンタン, 以下, MVCPと略す) の選択的な合成法を見い出した。²



従来までは, この二量体はごく少量副生する程度であった。³ その後, 生成機構および触媒活性種について検討を行なってきた。その結果, 有効な触媒は零価のニッケルホスヒンあるいはホスファイト錯体とある種のプロトン酸を組み合せたものであることがわかった。⁴ このように一定量のプロトン酸を含んでいることが従来の零価ニッケル錯体触媒と本質的に異なる点である。さらに, このとき触媒系に共存させるホスヒンやホスファイト類およびプロトン酸の種類や量を変えることにより, ブタジエンの反応を制御できることがわかった。この触媒系を用いると式1の二量化反応のみならず, ブタジエンの1,4-トランス重合 (式2)⁵ 1,3-ジエンへのアミンの付加反応 (式3)⁶, アリル置換反応 (式4)⁷, ノルボルナジエンの新規二量化反応 (式5)⁸, およびブタジエンとビシクロオレフィンとの付加反応 (式6)⁹ がおこることがわかった。





これらの反応はいづれもプロトン酸で加速される零価ニッケル錯体上の反応として整理することができる。

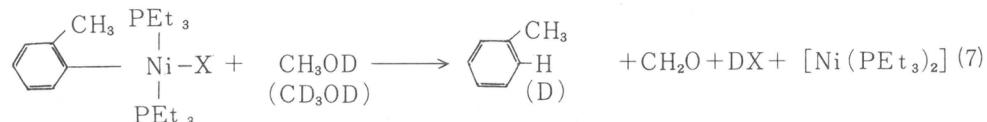
ここではブタジエンの二量化反応を中心に、これらと関連のあるジエン類の反応を系統的に考察する。

ブタジエンの二量化と重合反応

5員環二量体生成（式1）に有効な触媒はつきの通りである。

- | | | |
|---|----------------------------------|-------------|
| (a) $(n-\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiX}_2/\text{RLi}$ | | + 一定量のアルコール |
| (b) $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Ni}-\text{X} \\ \\ \text{PEt}_3 \end{array} \right\}$ | | |
| (c) $(\pi-\text{C}_3\text{H}_5\text{NiX})_2/n-\text{Bu}_3\text{P}$ | | |
| (d) $(n-\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiX}_2/\text{NaBH}_4$ | $\text{NaBH}_4/\text{Ni} \leq 1$ | |
| (e) $(n-\text{Bu}_3\text{P})_2\text{NiX}_2/\text{PONA}$ | $\text{RONa}/\text{Ni} \leq 1$ | |
| (f) $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ | | |

a～cの触媒系においてNi(II)錯体はアルコールにより容易に還元されてNi(0)錯体とプロトン酸HXを生成することを示した。すなわち、bの触媒系を詳細に検討し、つきの式で示される反応がおこっていることがわかった。アルコールが還元剤として働いているわけである。また、d、eの触媒系で



は NaBH_4 やアルコキシドが還元剤と用いられているが、これらとニッケル塩とのモル比が1以下の領域が式1の反応に有効である。これよりも、還元剤の量が多くなるとNi(0)錯体のみの系となり通常の鎖状二量体が得られる（図1）⁴。図2もNi(0)錯体からNi(0)錯体/HX系触媒になると生成物が異なることを示している。すなわち、大過剰のRONaでまずNi(0)錯体を作り、これに乾燥HBrを加えて逆滴定してゆくと、 $\text{Ni}(0)/\text{HBr} \approx 1$ 付近でMVCpの生成に有効な触媒が再現できる。 $\text{RONa}/\text{Ni}(II) = 5$ の条件で調整した触媒系は鎖状二量体のみを与えることを確認したのち、この触媒溶液を5等分し、これらに種々の濃度のHBrのアルコール溶液を加えたものを調整した。この場合、アルコキシドによる還元はつきのように進むと考えられる。この式を仮定すると図2のb点で過剰のアルコ

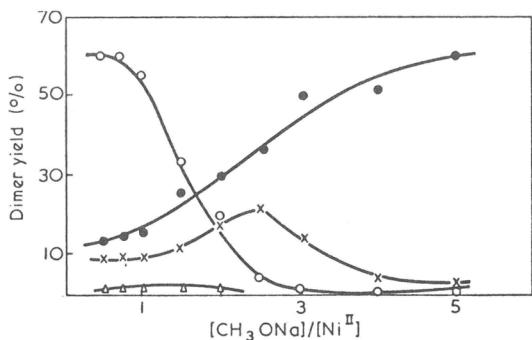


図1 ブタジエンの二量化に対する CH_3ONa の添加効果, 80°C 。
○, MVCP; ●, 2, 4, 6-OT; ×, 1, 3, 6-OT;
△, 1, 3, 7-OT。
反応条件: $\text{NiBr}_2(\text{n-Bu}_3\text{P})_2$, 0.3mmol
ブタジエン, 25mmol

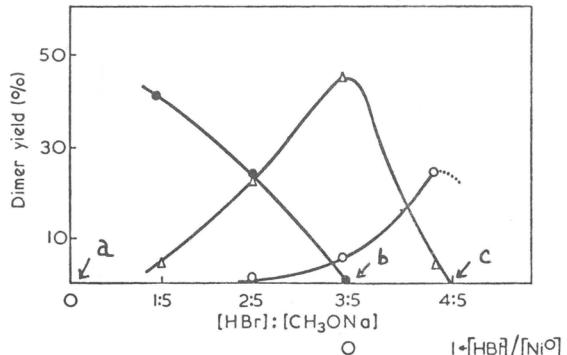
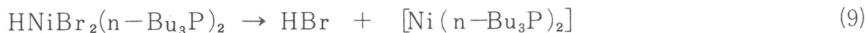
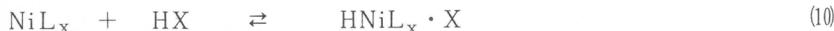


図2 ブタジエンの反応における $\text{Ni}(0)$ 錯体に対するHBrの添加効果, 80°C
○, MVCP; ●, 2, 4, 6-OT; △, 1, 3, 7-OT
反応条件: $\text{NiBr}_2(\text{n-Bu}_3\text{P})_2$, 0.3mmol;
 CH_3ONa , 1.5mmol; ブタジエン, 20
mmol



キシドが中和されると考えられる。これよりさらにHBrを加えると反応系にHBrが残存するようになる。事実 $b \rightarrow c$ の領域では主生成物はMVCPとなる。このような実験から $\text{Ni}(0)$ 錯体とプロトン酸の組み合せがMVCPの生成に有効であることが明らかとなった⁴。一般に $\text{Ni}(0)$ 錯体とプロトン酸の反応はニッケルヒドリドとつぎのような平衡にあることが予想される。



事実、テトラキスホスファイニッケル NiL_4 ($L = \text{ホスファイト}$) とプロトン酸の反応は Lindsey¹⁰, Tolman¹¹らによって研究され、その反応の平衡定数も測定されている（式10において $x=4$ の場合）。したがって、この触媒系を用いれば触媒の活性種と反応の選択性の関係が明確にできるものと予想されたので、 NiL_4 /プロトン酸系触媒を用いる実験を行なった。

NiL_4 錯体の L としてトリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類を用いた。また、プロトン酸として、 CF_3COOH , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl などを用いた。これらの触媒系を用いた結果を表1に示した⁵。表1からわかるように、反応は酸成分、溶媒の種類などに著しく依存している。助触媒（プロトン酸）がなければ、 NiL_4 型錯体は $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ と同じ挙動を示し、アルコール中では主としてn-オクタトリエン（OT）を、非プロトン性溶媒中では主として1,5-シクロオクタジエン（COD）とビニルシクロヘキセン（VCH）を与える。 CF_3COOH を添加するとメタノール中では1,4-トランス重合が主としておこるが、イソプロパノール、ブタノール中では重合はおこらず二量化反応が主反応となる。しかも、MVCPが主生成物である。メタノールは他のアルコールと違って、錯体反応においてしばしば特異な溶媒効果をもつが、その理由は不明である。イソプロパノール中でも H_2SO_4 , HClO_4 などの無機酸を用いるとすみやかに重合がおこり、高収率でトラン

表1 Ni [P(OR)₃]₄ 錯体によるブタジエンの反応

溶 媒 (.5 ml)	触 媒 Ni-化合物	温 度 共触媒	(°C)	生成物〔収率, %〕				
				MVCP	VCH	COD	C) OT	d) ポリマー
CH ₃ OH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	—	—	—	—	20
CH ₃ OH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	90	12	—	—	—	80
C ₂ H ₅ OH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	_____	80	5	—	—	88	—
C ₂ H ₅ OH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	4	—	—	—	10
C ₂ H ₅ OH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	90	50	4	10	23	—
i-PrOH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	_____	80	—	5	—	52	—
i-PrOH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	51	12	8	22	—
n-BuOH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	11	—	—	—	12a)
n-BuOH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	90	37	3	7	14	—
i-BuOH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	58	14	14	7	—
Benzene	Ni [P(OEt) ₃] ₄	_____	80	4	20	32	25	—
Benzene	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	10	8	9	2	—
Benzene	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	90	20	26	49	3	—
CH ₃ CN	Ni [P(OEt) ₃] ₄	_____	80	3	14	19	11	—
CH ₃ CN	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	90	14	—	—	4	—
PhMe ₂ SiH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	—	—	—	—	100b)
i-PrOH	Ni [P(OPh) ₃] ₄	CF ₃ COOH	80	18	—	—	—	—
i-PrOH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	H ₂ SO ₄	80	—	—	—	—	100
i-PrOH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	HClO ₄	80	—	—	—	—	100
CH ₃ OH	Ni [P(OEt) ₃] ₄	HClO ₄	80	—	—	—	—	50

[Ni] = [共触媒] = 0.5mmole; [ブタジエン] = 33mmol; 24-48hr。

a) 3-アルコキシ-1-ブテン

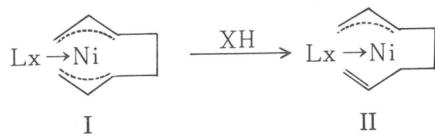
b) シス-1-フェニルジメチルシリル-2-ブテン

c) 1, 3, 7-および1, 3, 6-オクタトリエンの混合物

d) トランス-1, 4-ポリブタジエン

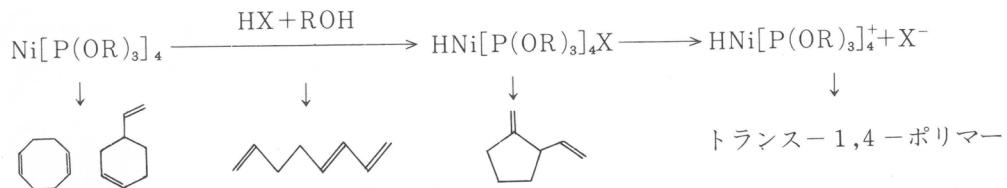
ス-1, 4-ポリブタジエンが得られた。別の実験で, NiL₄がなければ, このような条件ではH₂SO₄, HClO₄単独で重合活性がないことを確めてある。式10 (x=4, L=P(OEt)₃) の平衡定数はメタノール中, 0°Cで, H₂SO₄の場合は33, CF₃COOHの場合は0.3であると報告されている¹¹。一般に強酸を用いた場合はニッケルヒドリドが重要な活性種で, これが重合に有効であり, 一方, 弱い酸すなわち, NiL₄とプロトン酸の系では低重合が優先すると云える。Ni[P(OPh)₃]₄はこれに相当するNi[P(OEt)₃]₄よりも活性が低い。これは前者の方が安定なためである。

上記の反応性の違いはつぎのように説明される。硫酸から生成したニッケルヒドリドではX⁻がさらに解離し, Ni-H (あるいはこれにブタジエンが反応してできたNi-C) 結合のイオン性が増し, これにブタジエンの挿入が繰り返しおこり重合する。一方, NiL₄/CF₃COOHなどの系ではニッケルヒドリド種の濃度も低く, X⁻は対イオンの型で存在すると考えられ, ブタジエンがhomolytic couplingしてビス-π-アリル型ニッケル(I)を生成して安定化することがdriving forceとなつてまずIができる。これがHXで分解をうけ中間体IIになり, IIの二重結合の分子内挿入の機構でMVCができるものと説明される。また, 非プロトン性の系ではC=C結合のhomolytic couplingのみがおこり, CODやVCHなどができるのである。アルコール中(これも一種のプロトン酸と考えることができる)ではhomolytic couplingが一度おこるが, 加アルコール分解をうけた中間体(IIに相当する)は分



子内挿入反応をおこして環化する前に β -型脱離をおこしてニッケルヒドリドとOTを与える。すなわち、 CF_3COOH が存在するとプロトン分解をうけた中間体IIのNi-C結合のイオン性が、アニオン性リガンドX（ここでは CF_3COO^- のこと）の効果で、多少増し、またIIが適度に安定化され分子内挿入が可能となって、MVCPが得られるのである。さらに酸性の強い硫酸が存在すると挿入反応のみ可能となり、homolytic couplingがまったくおこらず、C=C結合の挿入だけが繰り返しおこり重合体を与えるのである。MVCPを与えるための条件として、中間体IIの安定性とNi-C結合の適度のイオン性が重要である。中間体IIはX（アニオン性リガンド）のほかに、中性リガンドすなわちホスヒンまたはホスファイト類を含んでいる。したがって、中間体IIの反応性はLとXの双方の性質を組み合せた効果をうけることになる。実験結果を総合して考えると、MVCP生成に有効なLとX(H-X)の組み合せとして、 $n\text{-Bu}_3\text{P}$ のような強い供与性リガンドを用いた場合はHBrなどのハロゲンを含む強酸が、一方、 $\text{P}(\text{OEt})_3$ のような弱い供与性リガンドを用いた場合は CF_3COOH のようなやや弱いプロトン酸が有効である。

以上の触媒活性種の議論をまとめるとつきのようになる。



ここに示したように、助触媒のプロトン酸の強度を変えることにより、ブタジエンの二量化反応と重合反応を制御できることがわかった。さらに添加する酸の量をかえることにより、同様に反応を制御することができる。この結果を図3に示す。¹² 酸の量が少ないとMVCpの生成が顕著であるが、添加量を多くするとMVCpはもはや生成しなくなり、トランス-1,4-ポリブタジエンが生成する。このことは式10の平衡が右にずれ、ニッケルヒドリドの生成が顕著になり、1,4-重合をひきおこすのである。またこの場合、中性リガンドLの効果も著しく $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ では式10の平衡定数が非常に小さく¹⁰、したがって、プロトン酸の添加量に対しニッケルヒドリドの生成量は大きな変化をうけない。したがって、プロトン酸の濃度が高い領域でもMVCpのみが生成するわけである。

以上のべたように、ブタジエンの反応の経路、す

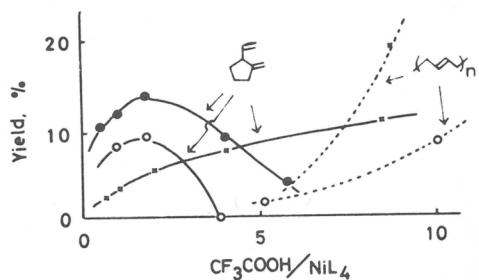


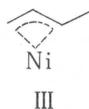
図3 CF_3COOH 添加効果

(○), $L=\text{P}(\text{OEt})_3$; (●), $L=\text{P}(\text{OEt})_2\text{Ph}$;
(×), $L=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ in i-PrOH at 80°C

なわち、どのような二量化をおこすか、または重合をおこすかは平衡式10の平衡状態によって決まるといえる。したがって、酸の量または酸の強度を調節することにより、これらの反応を制御することができるるのである。

1, 3-ジエンへの活性水素化合物の付加反応

中間体IIまたはニッケルヒドリドにブタジエンが付加したπ-クロチル錯体(III)などのπ-アリル型錯体はカルボニル化反応,¹³ オレフィン異性化反応、水素化反応などの活性な中間体として重要であり,¹⁴



一方、グリニヤール試薬に類似する反応性をもっているため有機合成反応に広く用いられてきている。¹⁵そこで、溶媒としてアルコール、アミンなどを用いるとブタジエン、あるいはブタジエン二量体へのこれら活性水素化合物の付加が可能となる。現在までに、この種の付加反応、テロメリゼーションに対して有効なパラジウム触媒が開発されてきた。¹⁶しかし、触媒の選択性に及ぼす因子等は不明であった。一方、ニッケル系触媒でブタジエンとアミンの反応を行なうと、種々の生成物が得られ、反応の選択性はきわめて悪かった。われわれは本反応もプロトン酸が反応経路の決定に重要な役割をしているとの予想のもとに本反応をとりあげた。⁶

MVCP生成触媒を用いてブタジエンとアミンの反応を行なうと、MVCPの他にブテニルアミン（ブタジエンへのアミン付加物）とオクタジエニルアミン（ブタジエン二量体への付加物）の生成がみとめられた。1,3-ジエンに対する活性水素化合物の付加反応も図4に示すように、プロトン酸の添加量をかえることにより、生成物を選択できることがわかった。¹⁷ すなわち、Ni(0)錯体、 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$ またはビスシクロオクタジエンニッケル $\text{Ni}(\text{COD})_2/n-\text{Bu}_3\text{P}$ 系触媒を用い、アミン溶媒中でブタジエンの反応を行なうとOTが得られるのみである。ところが、この系に CF_3COOH を少量添加するともはやOTは生成せず、ブテニルアミンとオクタジエニルアミンが得られる。さらに添加量を多くすると、ブテニルアミンがほぼ定量的に得られる。この一連の変化も式10で説明することができる。プロトン酸の少ない範囲ではビス-π-アリル(I)が中間体であり、多い範囲ではπ-クロチル錯体(III)が中間体である。これらアリル錯体がアミンと反応して、それぞれ C_8 -または C_4 -アミンを与える。事実つぎの経路で合成したπ-クロチル錯体(IV)はモルホリンと反応してN-ブテニルモルホリンを与える。また、この錯体IVを触媒に用いるとプロトン酸を添加しなくてもブタジエンのアミノ化反応は進行する。これは、式11でニッケルヒドリドが再生されるためである。しかし、さらに CF_3COOH を添加するとブテニルアミンの生成量が

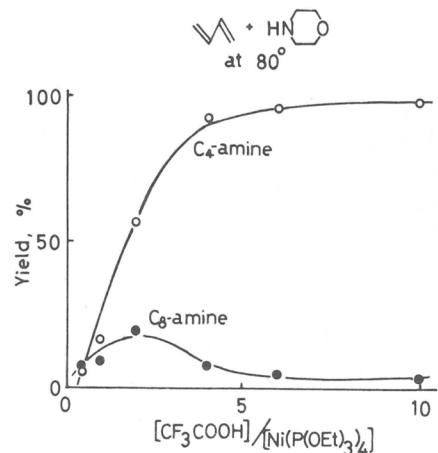
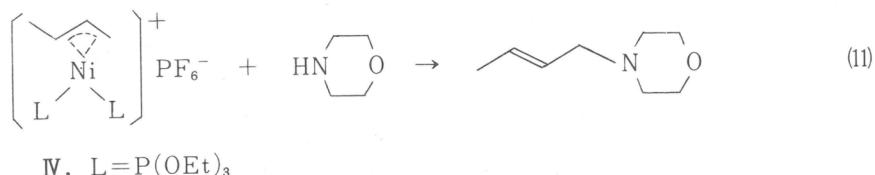


図4 アミン付加反応における CF_3COOH 添加効果

増加する。



この反応は π -アリル中間体を経て進行することは1,3-ペンタジエンのシス、トランス異性体の反応性の差からも説明することができる。¹⁸ すなわち、1,3-ジエンに活性水素化合物が付加するときの触媒活性種はニッケルヒドリドであることは上に述べた。一方、ニッケルヒドリドと1,3-ジエンの反応から π -アリル錯体ができる前に、ジエンがcisoid型でニッケルに配位する機構が提出されている。したがって、このcisoid配位から生成する π -アリルをつぎのスキームに示す。トランス体からはより安定な中間体Vが生成し、シス体からより不安定な中間体VIが生成することになる。

スキーム 1

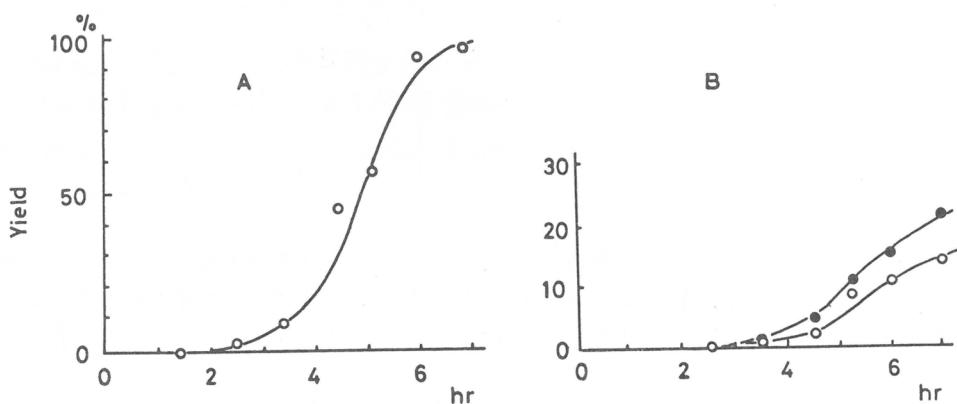
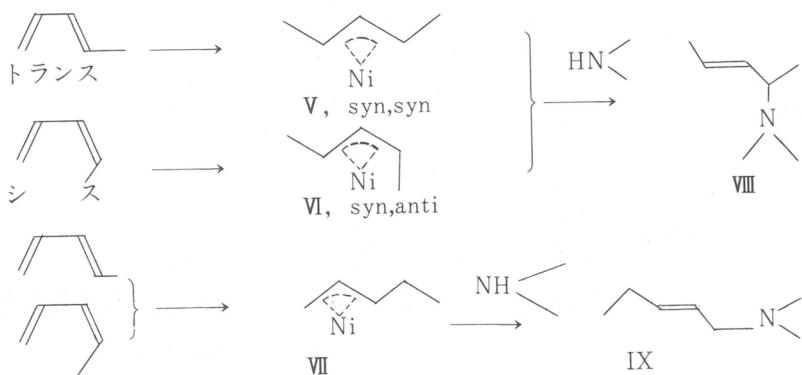


図 5 トランス(A)一およびシス(B)-1, 3-ペンタジエンとモルホリンの反応速度, 80°C。(○)4-(N-モルホリノ)-トランス-2-ペンテン, (●)1-(N-モルホリノ)-トランス-1-ペンテン
触媒, $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4 : \text{CF}_3\text{COOH}$ (1:10)

事実、トランス体を反応させると生成物VIIが高収率で得られるのに反し、シス体からはVIIIとIXが得られる。図5からシス体の反応性の悪いことが示される。以上に示した通り、1,3-ジエンのアミノ化反応は π -アリル中間体を経由することがわかった。この反応はアミンとNi(0)錯体（これは弱い塩基と考えられる）とプロトン酸を含む系であるため、最適の酸濃度が存在する筈である。図6に示す通り使用するアミンの種類によってプロトン酸（ここでは CF_3COOH を用いてある）の最適値が異なることもわかった。これはつぎの酸一塩基反応を仮定すると説明できる。¹⁹



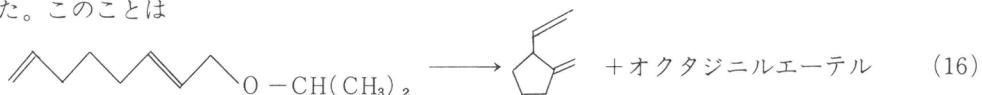
$$\text{アミノ化の速度} = k[\text{HNiX}][\text{R}_2\text{NH}] \quad (14)$$

$$\text{プロトン酸の最適値;} \frac{[\text{HX}]}{[\text{R}_2\text{NH}]} = \frac{1}{1 + (K_1/K_2)^{1/2}} \quad (15)$$

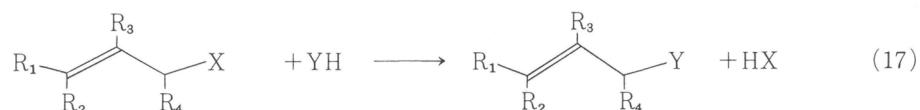
式12のBDはブタジエンを示す。すなわち、式15からわかるように、プロトン酸の最適値は式13, 14の酸一塩基平衡式の定数 K_1 と K_2 に依存することになる。

アリル置換反応

ブタジエンの二量化反応によるMVCpの生成反応を検討中、2,7-オクタジエンルエーテルをアルコール中で $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2 - \text{RONa}$ 系触媒で処理するとMVCpに一部変化することを見めた。このことは



アリル位にあるエーテル基が容易に脱離して π -アリル錯体IIが生成することを示している。それならば、アリル位に適当なleaving groupをもつ化合物をたとえばアミン中で反応させるとアリルアミン誘導体が得られる筈である。事実、つぎの反応は容易に進行する。



(YHはアミン、アルコール、チオールなどを表わす。)

この結果を表2に示す。反応のしやすさはleaving groupとYH、すなわち、アミン、チオール、ア

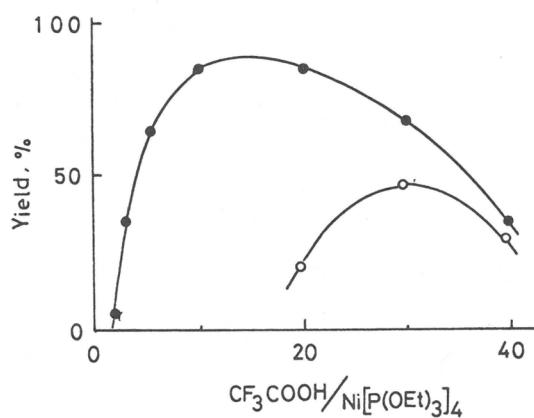


図6 1, 3-ミクロヘキサジエンの反応における CF_3COOH の添加効果、80°C, 24時間。
(●)モルホリン中、(○)ピペリジン中

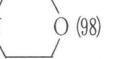
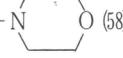
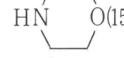
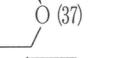
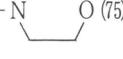
(12)

(13)

(14)

(15)

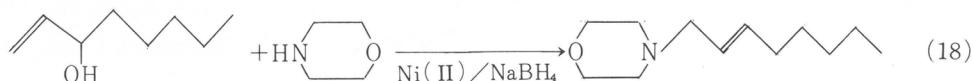
表2 アリル化合物の反応

アリル化合物 (mmol)	YH (mmol)	触媒 a	温度 (°C)	生成物 (収率%)
CH ₂ =CH-CH ₂ OH (18)	HN  (18)	A	80	CH ₂ =CH-CH ₂ N  (98)
CH ₃ -CH=CH-CH ₂ OH (15)	HN  (15)	A	80	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -N  (58)
CH ₂ =C(CH ₃) ₂ -CH ₂ OH (15)	HN  (15)	A	80	CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ N  (37)
(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ O (12)	HN  (12)	A	80	CH ₂ =CH-CH ₂ -N  (75) ^b
CH ₂ =CH-CH ₂ -OH (12)	CH ₃ (CH ₂) ₉ SH	A	80	
CH ₂ =CH-CH ₂ OH (23)	-	B	80	{ CH ₃ CH ₂ CH=C(CH ₃)-C(=O) (15・2) (CH ₃ =CH-CH ₂) ₂ O (37・1)
CH ₂ =CH-CH ₂ OH (23)	-	B	40	(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ O (89・3)

a A, (n-Bu₃P)₂NiBr₂:t-BuOK = 0.3:0.3 (mmol), B, Ni(acac)₂:Ph₃P:NaBH₄ = 0.3:0.9:15

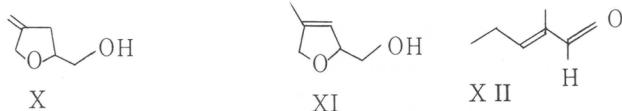
b 1つのアリル基に対する収率

ルコールなどの種類に依存する。この置換反応はπ-アリル中間体を経ることを1-オクテン-3-オールとモルホリンの反応で確めた。すなわち、置換は立体障害の少ないπ-アリルの末端でおこり、N-(2-オクテニル)モルホリンが得られる。



この一連の置換反応に対してもニッケル塩のホスヒン錯体とアルコキシドまたはNaBH₄が触媒として用いられる。Ni:還元剤の比が1:2付近で最大の活性が得られる。もちろん、アミン自体がニッケル塩を多少還元する作用があるので、これらの還元剤を用いなくても、アミン中では若干反応がおこる。

アリルアルコール自体の反応は興味がある。用いる触媒によって、プロピオンアルデヒド、ジアリルエーテル、フルフリルアルコール誘導体(X, XI)^{21,22}等いろいろな生成物が得られることが知られている。²⁰

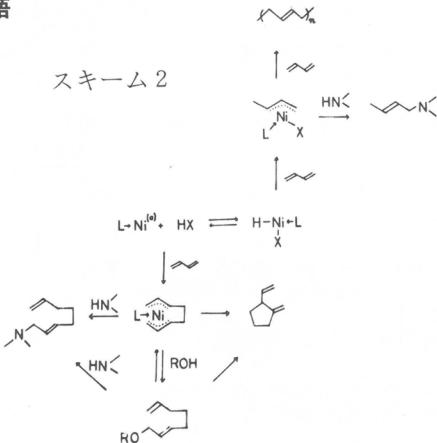


ここでのべるニッケルを主体とする触媒で処理するとジアリルエーテルが高収率で得られる。すなわちNi(acac)₂-n-Bu₃P-NaBH₄ (1:2:0.5)の組成の触媒とアリルアルコールを40~50°Cで加熱すると約90%の収率でジアリルエーテルが得られる。やや高温(80°C)で加熱すると2-メチル-2-

ーペンテナール (X.II)(これはプロピオンアルデヒドに異性化し、アルドール縮合してから脱水されたものである) が副生してくる。

結語

ニッケル触媒によるブタジエンの二量化を中心に、重合反応、活性水素化合物の付加反応、アリル置換反応について述べた。この一連の実験で得られた結論はつきの通りである。零価ニッケル錯体を触媒に用いた場合、助触媒として用いるプロトン酸の量、または強度をこえることによりブタジエンの反応経路を変えることが可能である。この考えをスキーム 2 に示した。すなわち、触媒系の平衡が左に片寄っているか、右に片寄っているかによって、ブタジエンの反応経路が主としてきまるのである。



文 献

- 1) C.W.Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis," Academic Press, New York, 1967, P.30.
- 2) 木地実夫, 増井和夫, 古川淳二, Tetrahedron Letters, 2561(1970), Chem. Commun., 1310(1970), Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1956(1971)
- 3) J. Feldman, O. Frampton, B. Saffer, M. Thomas, ACS Preprints, Division of Petroleum Chemistry, **9**, A 55(1964).
- 4) 木地実夫, 山本和義, 三谷真一, 吉川暹, 古川淳二, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1791(1973).
- 5) 古川淳二, 木地実夫, 小西久俊, 山本和義, 三谷真一, 吉川暹, Makromol. Chem., **174**, 65(1973).
- 6) 古川淳二, 木地実夫, 三谷真一, 吉川暹, 山本和義, 笹川栄一, Chemistry Letters, 1211 (1972).
- 7) 古川淳二, 木地実夫, 山本和義, 東條哲夫, Tetrahedron, **29**, 3149 (1973).
- 8) 吉川暹, 青木邦広, 木地実夫、古川淳二, Tetrahedron, **30**, 405 (1974).
- 9) 吉川暹, 西村敏, 木地実夫, 古川淳二, Tetrahedron Letters, 3071 (1973).
- 10) W.C. Drinkard, D. R. Eaton, J. P. Jesson, R. V. Lindsey, JR., Inorg. Chem., **9**, 392 (1970).
- 11) C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 4217 (1970).
- 12) 木地実夫, 西村敏, 山本和義, 古川淳二, 未発表
- 13) C. P. Chiusoli, L. Casser, Angew. Chem., **79**, 177 (1967).
- 14) R. Baker, Chem. Revs., **73**, 487 (1973).
- 15) M. F. Semmelhack, "Organic Reactions," John Wiley Sons, Inc., New York, 1972, P.115.
- 16) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1183 (1972).

- 17) 木地実夫, 山本和義 笹川栄一, 古川淳二, 第21回有機金属化合物討論会講演要旨集, 仙台, 1973, 306.
- 18) 木地実夫, 笹川栄一, 山本和義, 古川淳二, *J. Organometal. Chem.*, in press.
- 19) 古川淳二, *Polymer*, **15**, 162 (1974).
- 20) R. W. Goetz, M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1549 (1963).
- 21) J. Milgrom, W. H. Urry. The 7 th Proc. Intern. Conf. Coordination Chem., Stockholm, 264 (1962).
- 22) W. Hafner, H. Prigge, J. Smidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **693**, 109 (1966).

研究報告抄録目次

1. ポリアクリレート水溶液の希釈熱 伊勢典夫, 三田和英, 大久保恒夫…… (89)
2. Ag^+ , Hg^{2+} および Tl^{3+} により誘起された $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ のアコ化反応に対する高分子電解質の触媒作用 伊勢典夫, 松田芳信…… (89)
3. トリフェニルメタン系染料のアルカリ退色反応に対する高分子電解質の触媒作用 大久保恒夫, 伊勢典夫…… (89)
4. 補酵素 I のモデル化合物の合成: 塩化 2-(アデニン-9-イル)エチル 3-カルバモイルピリジニウム 大久保恒夫, 伊勢典夫…… (89)
5. 高分子電解質は触媒と呼べるか? 伊勢典夫, 大久保恒夫…… (89)
6. 補酵素モデルに関する研究: 第 I 報, 核酸塩基を有する 3-カルバモイルピリジン塩の合成とシアノイオンとの反応に対する高分子電解質の影響 大久保恒夫, 伊勢典夫…… (90)
7. 高分子電解質添加系における P-ニトロフェニルエステルの加水分解 大久保恒夫, 伊勢典夫…… (90)
8. シアン酸イオンによるポリエチレンイミンおよびその低分子量同族体のカルバモイル化反応に関する研究 大久保恒夫, 伊勢典夫…… (90)
9. イオン間反応における高分子電解質の添加効果について 伊勢典夫, 大久保恒夫…… (90)
10. 核酸塩基を含む新しい高分子カチオンの合成 大久保恒夫, 伊勢典夫…… (91)
11. 高分子水溶液中での臭化アルキルの溶解度 大久保恒夫, 陳寿雄, 伊勢典夫…… (91)
12. ホモポリマーに対するグラフトポリマーの乳化作用 筏義人, 堀井文敬, 桜田一郎…… (91)
13. 溶液中の溶解ホモポリマーの脱混合に及ぼすグラフトポリマーの影響 堀井文敬, 筏義人, 桜田一郎…… (91)
14. 二種の高分子の脱混合に及ぼすグラフト共重合体の影響と P O O エマルジョンの生成 堀井文敬, 筏義人, 桜田一郎…… (92)
15. 放射線照射法によって得られたポリエチレンテレフタレート-スチレンおよびナイロン-スチレン グラフト共重合体の化学構造 桜田一郎, 筏義人, 河原共栄…… (92)
16. Cationic Polymerization of α, β -Disubstituted Olefins: Part 17, Effect of Polymerization Conditions on the Reactivity of Alkenyl Ethers Relative to Vinyl Ethers 東村敏延, 川村和充, 増田俊夫…… (92)

17. Cationic Polymerizability of 1-Substituted Vinyl Ethers and Styrenes
増田俊夫, 東村敏延..... (92)
18. Structure and Reactivity of Vinyl Ethers and Styrene Derivatives in Cationic Polymerization
増田俊夫..... (93)
19. Molecular Weight Distribution of Polystyrene Formed in Cationic "Two - counterion" Systems
東村敏延, 増田俊夫..... (93)
20. Structure and Reactivity in Cationic Polymerization of 2-Alkoxybutadienes
増田俊夫, 東村敏延..... (93)
21. ポリ (N-チルグリシン) ジエチルアミドによる DL-フェニルアラニンNCAの重合
今西幸男, 末田啓二, 東村敏延..... (93)
22. Effect of Degree of Polymerization and Steric Configuration of Poly (2-vinylpyridine) as Catalyst in the Polymerization of Phenylalanine NCA
今西幸男, 長岡昭二, 鈴置一絃, 東村敏延..... (94)
23. Polymerization of DL - Phenylalanine N-carboxyanhydride by Multifunctional Pyridine Derivatives
今西幸男, 長岡昭二, 東村敏延..... (94)
24. Polymerization of DL - Phenylalanine NCA Initiated by Copolymer of Sarcosine and DL - Phenylalanine
今西幸男, 杉原利治, 東村敏延..... (94)
25. Intrachain Hydrolysis in Sarcosine - γ -P-nitrophenyl-L-glutamate Copolymers
宍戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延..... (95)
26. Kinetic Theory for Some Intramolecular Reactions Proceeding on a Polymer Chain. II.
宍戸昌彦..... (95)
27. Nuclear Magnetic Resonance Study on the Model Compounds for Poly-(N-alkylglycine)s
宍戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延..... (95)
28. Studies on Cyclic Peptides : I. Cyclodisarcosyl-Metal Salts Complexes
杉原利治, 今西幸男, 東村敏延..... (95)
29. Polymerization of L-and DL-Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Poly-(N-methyl-L-alanine)
今西幸男, 釘宮和也, 東村敏延..... (95)
30. Reaction Mechanism of Decarbobenzylation of Poly- ϵ -Carbobethoxy-L-Lysine
林寿郎, 重原正則, 中島章夫..... (96)
31. Dissolution and Chain Dimensions of Nylon 6 in Metal Halide-Alcohol Systems
中島章夫, 店網和雄..... (96)
32. Synthesis and Conformation Studies of Copolypeptides Composed of γ -Methyl-L-

- Glutamate and ϵ -N-Carbobenzoyloxy-L-Lysine 林寿郎, 中島章夫…… (96)
33. Thermal Shrinkage of Polypropylene Fibers in Toluene by Partial Melting and Growth of Crystalline Regions 田中信行, 中島章夫…… (97)
34. Thermal Shrinkage and Change in Chain Conformation of Polypropylene Fibers in Several Solvents and in Air by Partial Melting of Crystalline Regions 田中信行, 中島章夫…… (97)
35. Lower Critical Solution Temperature in Linear Polyethylene-n-Alkane Systems 浜田文将, 藤沢幸一, 中島章夫…… (97)
36. Unperturbed Chain Dimensions of Poly(4-methyl-pentene-1) in Theta Solvents 谷倭磨, 浜田文将, 中島章夫…… (97)
37. Rheological Properties of Anionic Polystyrenes: IV. Non-Newtonian Flow of Monodisperse Polystyrenes and Their Blends 小野木重治, 升田利史郎, 志賀勇, Fred M. Costaschuk…… (98)
38. Steady-State Compliance of Polymer Blends 升田利史郎, 高橋雅興, 小野木重治…… (98)
39. Rheological Properties of Dispersions of Spherical Particles in Polymer Solutions 小野木重治, 松本孝芳, 薫科珍郎…… (98)
40. Nonlinear Behavior of Viscoelastic Materials: II. The Method of Analysis and Temperature Dependence of Nonlinear Viscoelastic Functions 松本孝芳, 濑川泰彦, 薫科珍郎, 小野木重治…… (98)
41. Nonlinear Viscoelastic Properties of Semisolid Emulsions 小松日出夫, 光井武夫, 小野木重治…… (99)
42. Rheo-optics of Crystalline Orientation R. S. Stein, 田中皓, R. S. Finkelstein…… (99)
43. Rheo-Optical Studies of the Nature of the alpha Mechanical Loss Mechanism of Polyethylene 田中皓, E. P. Chang, B. Delf, 木村逸郎, R. S. Stein…… (99)
44. 高分子混合物のレオロジー的性質と高分子混合則 小野木重治, 升田利史郎…… (99)
45. 6本の枝をもつ星形ポリスチレンとその濃厚溶液の粘弾性的性質 升田利史郎, 斎藤鷹逸郎, 太田靖彦, 小野木重治…… (100)
46. 新しい構成方程式を含めた積分形構成方程式の適用性について 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治…… (100)
47. ポリスチレン溶液-球形粒子分散系の長いタイムスケールにおけるレオロジー的性質

松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治……(100)

48. 低密度ポリエチレンの非線形粘弾性領域における流動光学的研究

田中皓, 石川義晃, 五十嵐敏郎, 小野木重治……(100)

49. A Study of Methyl Methacrylate in γ -Irradiated Organic Glasses at 77K.

山岡仁史, 岡村誠三……(101)

50. Free - Cationic Polymerization of Styrene by Radiation

林香苗, 林晃一郎, 岡村誠三……(101)

51. Copolymerization of Styrene with Isobutyl Vinyl Ether by Radiation

林香苗, 林晃一郎……(101)

52. Flash Photolysis of Gold(III). Complex

浅井道彦, 田附重夫, 大野健, 加藤俊二, 岡村誠三……(102)

53. Radiation - Induced Polymerization of Cyclohexene Sulfide in the Solid State

I 平本哲夫, 西井正信, 山岡仁史……(102)

54. Cyclopolymerization : 1. An Electron Spin Resonance Study of Irradiated N - Methyl-dimethacrylamide

小平俊之, 森下和男, 山岡仁史, 相田博……(102)

55. 2, 3 の尿素-アクリロニトリル系の放射線固相重合

前川輝彦, 林晃一郎, 岡村誠三……(102)

56. Hydrolyses of p - Nitrophenyl (Oligodeoxy - ribonucleotide Succinate)s by

Oligodeoxyribonucleotide N - Acetylhistidates on Polycytidylic Acid

清水剛夫, R. L. Letsinger ……(102)

57. Conformational Analysis of Furan and Thiophene Carbonyl Derivatives

永田進一, 山辺時雄, 吉川研一, 加藤博史……(103)

58. A Common Feature in the 2 + 2 Cycloadditions of Benzyne and ${}^1\Delta g$ Molecular Oxygen

to Ethylene Derivatives.

稻垣都士, 福井謙一……(103)

59. Orbital Symmetry Control in the Interaction of Three Syutems.

藤本 博, 加藤重樹, 山辺信一, 福井謙一……(103)

60. An MO-Theoretical Calculation of Soluent Effect upon the $\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$ Reaction.

山辺信一, 加藤重樹, 藤本 博, 福井謙一……(103)

61. On the MO Perturbation Theory of Molecular Rearrangements.

藤本 博, 宮城守雄, 山辺信一, 福井謙一……(104)

61. Studies of the Inital Stages of the Gas Phase Pyrolysis of Halomethanes by the Flow Method with an Adiabatic Steam-Jet Reactor……A kinetic Estimate of the wall Effect

63. 担持銅触媒表面の酸化——還元速度特性とオレフィン酸化反応機構との関連について
乾 智行, 小林敬嗣, 成瀬義弘, 新宮春男……(105)
64. 金属表面酸化における酸化物結晶の成長機構と還元金属触媒の酸化活性との関連について
乾 智行, 上田 孝, 新宮春男……(105)
65. Control of Monomer Reactivity in Copolymerization 古川淳二……(105)
66. Alternating Copolymer as Synthetic Rubbers. 古川淳二……(105)
67. Alternating Butadiene-Acrylonitrile Copolymers.
高松哲也, 大西 章, 錦田知純, 古川淳二……(106)
68. Alternating Cooligomerization of Isoprene and Propylene with Vanadium Catalyst.
古川淳二, 鶴木成典, 木地実夫……(106)
69. Alternating Copolymerization of Dienes with α -Olefins.
古川淳二, 鶴木成典, 木地実夫……(106)
70. Equibinary (cis-1, 4-1, 2) polybutadiene. 古川淳二, 小林英一, 川越隆博……(106)
71. Infrared absorption spectra of alternating copolymers of butadiene with acrylonitrile and deuterated analogues.
古川淳二, 小林英一, 浦谷久美子, 伊勢田裕, 梅村純三, 竹中 享……(107)
72. 220-MHz NMR Spectra of Butadiene and Acrylonitrile Alternating and Random Copolymers.
鈴木俊光, 武上善信, 古川淳二, 小林英一, 新井吉弘……(107)
73. Random Copolymerization of Acetylene and Butadiene.
古川淳二, 小林英一, 川越隆博……(107)
74. Carbon-13NMR Spectrum of Equibinary (cis-1, 4-trans-1, 4) polybutadiene.
古川淳二, 小林英一, 川越隆博, 勝木延行, 今 成司……(107)
75. Random Copolymer of Butadiene and Propylene Prepared with $TiCl_4-Et_3Al$ -Phosgene Catalyst.
古川淳二, 小林英一, 芳賀和雄……(108)
76. Dimerization and polymerization of Butadiene with Zero-Valent Nickel and Protic Acids.
古川淳二, 木地実夫, 小西久俊, 山本和義, 三谷真一, 吉川 邇……(108)
77. Polymerization and Oligomerization of Allenes with N, N'-Tetrakis (trimethylsilyl)- cobaltdiamine.
古川淳二, 木地実夫, 土尾敬三……(108)
78. Nickel-catalyzed Reaction of Butadiene with Strained Ring Olefins:Formation of Four-membered Cyclic Compounds.
吉川 邇, 西村 敏, 木地実夫, 古川淳二……(108)

79. Nickel-catalyzed Allyl-transfer Reactions.
古川淳二, 木地実夫, 山本和義, 東條哲夫……(109)
80. The Nickel-catalyzed Cyclodimerization of Butadiene: The Synthesis of 2-Methylenevinylcyclopentane and the Isomerization of 1, 3, 7-Octa-triene.
木地実夫, 山本和義, 三谷真一, 吉川 邦, 古川淳二……(109)
81. Acid-Promoted Amination of Butadiene.
木地実夫, 山本和義, 笹川栄一, 古川淳二……(109)
82. Photoreaction of Aromatic ketones with Ethylaluminum Dichloride.
古川淳二, 大村寛治, 石川正己……(109)
83. Effect of Boron Trifluoride Etherate on the Photorearrangement of N-Benzylanilines.
古川淳二, 大村寛治……(109)
84. Separation of Atactic and Syndiotac-tic Methacrylate Polymers by Thin-Layer Chromatography.
稻垣 博, 神山文男……(110)
85. The Separatin and Characterization of Side Chain Polymers in Cellulose-Styrene Graft Copolymers.
多賀 透, 稲垣 博……(110)
86. A Nuclear Magnetic Resonance Study on the Conformation and Molecular Interaction of Polyelectrolyte Model Compound in Alcohol Water Mixtures.
宮本武明, H. J. Cantow……(110)
87. 薄層クロマトグラフィーによる分岐高分子の分離について。
宮本武明, 春海信雄, 滝見宣彦, 稲垣 博……(110)
88. Rheological Properties of Solutions of Butadiene Styrene Copolymers of Varying Microstructure.
小高忠男, J. L. White……(111)
89. Ultracentrifuge Study of a Critically Branched Polycondensate.
鈴木秀松, G. Leonis, M. Gordon……(111)
90. ナイロンの機械的性質におよぼす放射線照射の影響について。
梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎……(111)
91. 放射線によるポリエスチルへのグラフト重合（第11報）：含浸法同時照射によるポリエチレンテレフタレート繊維へのアクリル酸の二段法グラフト重合。
岡田紀夫, 島野泰尚, 桜田一郎……(112)
92. 放射線によるポリエスチルへのグラフト重合（第12報）：含浸法同時照射によるポリエチレンテレフタレート繊維へのアクリル酸の一段法グラフト重合。
島野泰尚, 岡田紀夫, 桜田一郎……(112)
93. 放射線によるポリエスチルへのグラフト重合（第13報）：浸漬法同時照射によるポリエチレンテレフタレート繊維へのメタクリル酸のグラフト重合。
梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎……(112)

94. Kinetics of Craze Formation in Glassy Polymers. 成沢郁夫, 近土 隆……(113)
95. アクロレインによるポリビニアルコールの橋かけ。 多賀 透, 近土 隆, 中村光秀, 深瀬進一……(117)
96. Creep Failure in Highly Oriented Nylon 6 Fibers. 成沢郁夫, 近土 隆……(118)
97. Fluorescence Methods for Studying Molecular Motions. 西島安則……(113)
98. Fluorescence Methods in Polymer Research. 西島安則……(113)
99. Photopolymerization of *N*-Vinylcarbazole in which EDA Complex is Involved: Photoionization of *N*-Vinylcarbazole in the Presence of Electron Acceptors. 山本雅英, 大岡正孝, 北川邦晴, 西本清一, 西島安則……(114)
100. Excimer Emission of High Polymers in Solution(IV): Kinetic Treatment of the Temperature Dependence. 西島安則, 佐々木泰明, 山本雅英……(114)
101. Excimer Emission of Poly(1-vinylpyrene) in Solution. 広田勘治, 山本雅英, 西島安則……(114)
102. 電荷移動錯体の関与する光重合(II) 山本雅英, 西島安則……(114)
103. Some Problems in Structural Formation during Melt Spinning. 片山健一, 天野敏彦, 中村清昭……(115)
104. Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers, II: Consideration of the Isokinetic Condition. 中村清昭, 片山健一, 天野敏彦……(115)
105. アクリル酸グラフトポリプロピレン繊維の熱酸化安定性におよぼすトリス(1-アジリジニル)ホスフィンオキシド処理時におけるホウツッ化亜鉛触媒の効果。 池田徹雄, 濱中箕喜子, 辻和一郎, 池田洋子……(115)
106. アクリル酸グラフトポリプロピレンおよびナイロン6繊維の耐光性。 池田徹雄, 濱中箕喜子, 辻和一郎, 池田洋子……(115)
107. アクリル酸グラフトポリプロピレン繊維の熱分析(I)示差走査熱量測定。 池田徹雄, 辻和一郎, 池田洋子……(116)
108. アクリル酸グラフトナイロン6繊維の熱酸化安定性。 池田徹雄, 辻和一郎, 池田洋子……(116)
109. アクリル酸グラフトポリプロピレン繊維の熱分析(II): 热重量测定。 池田徹雄, 辻和一郎, 池田洋子……(116)
110. アクリル酸グラフトポリプロピレンの動的粘弾性。 池田徹雄, 濱中箕喜子, 池田洋子……(117)
111. Simultaneous Estimation of Particle Size: Relative Refractive Index and Concentration

of Latices by Turbidity Measurements.

細野正夫, 杉井新治, 楠戸 修, 辻和一郎……(117)

112. The Properties of Transparent Film Made from Linear Polyethylene by Irradiation

Cross-Linking.

北丸竜三, 朱 炫暎, 玄 垣……(117)

113. The Orientation of Crystal Planes in Polyethylene Crystallized under Compression.

玄 垣, 谷内秀夫, 北丸竜三……(117)

研究報告抄録

ポリアクリレート水溶液の希釈熱

伊勢典夫, 三田和英, 大久保恒夫

J. Chem. Soc. Faraday I., 69, 106 (1973)

ポリアクリル酸ナトリウム塩, およびテトラアルキルアンモニウム塩(メチル, エチル, n-プロピル, n-ブチル)の水溶液の希釈熱(ΔH)を測定した。ナトリウム塩の ΔH 値は $0.005\sim 0.17 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度範囲で負であったに対し, 有機塩の場合は正であった。尿素の添加により吸熱傾向は抑制された。以上の傾向は溶媒一溶質間の疎水性相互作用により解釈できる。またナトリウム塩の ΔH の観測値はリフソンーカチャルスキーキーの理論による計算結果と一致したが, この場合に必要とされるイオン半径の値は部分モル容積の直接測定から得られる値と一致しなかった。

Ag⁺, Hg²⁺およびTl³⁺により誘起された Co(NH₃)₅Br²⁺のアコ化反応に対する高分子電解質の触媒作用

伊勢典夫, 松田芳信

J. Chem. Soc. Faraday I., 69, 99 (1973)

Co(NH₃)₅Br²⁺のアコ化反応に対するポリスチレンスルホン酸, ポリリン酸の添加効果を検討した。これらの高分子アニオンは大きな加速効果を示し, 加速因子は $10\sim 10^4$ に及ぶことが判明した。

Ag²⁺およびHg²⁺の場合, 高分子アニオンの添加により活性化のエンタルピー(ΔH^\ddagger)とエントロピー(ΔS^\ddagger)は減少し, Tl³⁺の場合, ΔH^\ddagger は影響を受けなかったに対し ΔS^\ddagger は大きく増大した。この傾向の差異は, Hg²⁺が弱く水和し, 高分子アニオン添加により脱溶媒和が起るに対し, Tl³⁺の水和が強く容易に脱溶媒和しないことに基くことが推定された。

トリフェニルメタン系染料のアルカリ退色反応に対する高分子電解質の触媒作用

大久保恒夫, 伊勢典夫

J. Amer. Chem. Soc., 95, 2293 (1973)

クリスタルバイオレット(CV), エチルバイオレッ

ト(EV), マラカイトグリーン(MG), ブリリアントグリーン(BG)のアルカリ退色反応に対する, カチオン性およびアニオン性高分子電解質ならびに表面活性剤の影響を検討した。その結果, 疎水性の基を有するカチオン性高分子は反応を加速し, 最高の加速因子としてEVに対し 10^2 が得られた。他方アニオン性高分子の場合は減速効果が観察され, EVに対しポリスチレンスルホン酸は 10^4 に達する減速因子が得られた。以上の結果は, 高分子イオンと染料カチオン間の静電的相互作用ならびに疎水性相互作用の組み合せにより説明づけられた。疎水性相互作用の役割に関連して, フェノールフタレン(PP)の退色反応が検討されたが, この同符号イオン間反応は高い疎水性を有する高分子カチオンの添加により強く減速されることが判明した。

補酵素Iのモデル化合物の合成: 塩化2-(アデニン-9-イル)エチル3-カルバモイルピリジニウム

大久保恒夫, 伊勢典夫

Tetrahedron Letter, 321 (1973)

ニコチンアミドを9-(2-クロロエチル)アデニンによりジメチルホルムアミド中において四級化し, 補酵素Iのモデル化合物を合成した。合成法を簡単に報告したものである。

高分子電解質は触媒と呼べるか?

伊勢典夫, 大久保恒夫

Nature, 242, 605 (1973)

補酵素Iモデル化合物とCN⁻との反応に対する高分子電解質の添加効果を検討し, 正反応過程が阻害されるに対し逆反応過程が全く影響を受けないことが示された。正反応が異符号イオン間反応であり逆反応が中性分子の分解反応であることから上述の結果は理解できる。また両素過程に対し異なる影響を与える事実から, 高分子電解質はOstwaldの定義での触媒とは呼べないことがわかる。

補酵素モデルに関する研究 第Ⅰ報 核酸塩基を有する3-カルバモイルピリジン塩の合成とシアニオンとの反応に対する高分子電解質の影響

大久保恒夫, 伊勢典夫

J. Amer. Chem. Soc., 95, 4031 (1973)

ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(補酵素Ⅰ)のモデル化合物として、エチルアデニン、チミンもしくはテオフェリンで四級化した3-カルバモイルピリジン塩を合成し、この塩に対するCN⁻の附加平衡反応の平衡定数(K)と速度定数(k)を測定した。高分子カチオンおよびアニオンのいずれかがkおよびKを減少させることが認められ、特にポリスチレンスルホン酸のように疎水性相互作用の強い場合減少効果も顕著であった。活性化の自由エネルギー(ΔG^\ddagger)と反応の自由エネルギー(ΔG)は、ともに高分子電解質添加により大きくなつたが、両者の差($\Delta G^\ddagger - \Delta G$)は常に一定値を示した。このことは逆反応過程が高分子イオン添加の影響を受けないことに対応している。アニオン性およびカチオン性表面活性剤の影響は、上記高分子電解質のそれと同様であった。

シアノ酸イオンによるポリエチレンイミンおよびその低分子量同族体のカルバモイル化反応に関する研究

大久保恒夫, 伊勢典夫

Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2493 (1973)

シアノ酸イオンによるポリエチレンイミンおよび同族体(エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン)のカルバモイル化反応の速度定数を測定した。その結果速度定数(k)はカチオンの電荷数には関係せず、またすでに報告したアンモニウマイオン-シアノ酸イオン反応のそれより大であった。活性化のエンタルピーとエントロピーは、カチオの電荷数の増加にしたがって減少した。高分子電解質および低分子電解質を添加すると、反応は阻害されたが、ポリエチレンイミンの反応はカチオン性高分子電解質によるよりも、低分子電解質によってより強く阻害され、他方低分子カチオンの反応はカチオン性高分子電解質により強く阻害されることが判明した。以上の結果はBronsted式により反応種イオンの活量係数を用いて定量的に解釈された。

高分子電解質添加系におけるP-ニトロフェニルエステルの加水分解

大久保恒夫, 伊勢典夫

J. Org. Chem., 38, 3120 (1973)

ストップドフロー法により、P-ニトロフェニルエステルのアルカリ加水分解反応を検討した。使用したエステルは、アセテート、プロピオネート、バリレート、カプリレート、ラウレート、およびパルミテートである。このイオン-分子間反応は、カチオン性の高分子電解質により加速され、疎水性の強い高分子イオン程、疎水性の高いエステルの加水分解を大きく加速した。活性化の自由エネルギー、エンタルピー、およびエントロピーはいずれも高分子電解質の添加に伴って減少した。

イオン間反応における高分子電解質の添加効果について

伊勢典夫, 大久保恒夫

日本化学繊維研究所講演集, 30巻, 73頁, 1973

種々のイオン間反応に対する高分子電解質の触媒作用に関する研究を概説した。静電的相互作用、疎水性相互作用、水素結合形成能が触媒作用に果す役割を比較検討し、また高分子電解質が対応する低分子電解質よりも高い触媒効果をもつ理由を考案した。また二、三の平衡反応の正逆両反応速度におよぼす高分子電解質の影響を検討し、高分子電解質は反応素過程に対し異なる影響を持ち、厳密には「触媒」と呼べないことが明らかにされた。また「触媒」効果に対する熱力学的考察から、反応加速は一般に活性化エンタルピー、活性化エントロピーの減少により引き起されること、また反応イオンの脱溶媒和の寄与が重要であることを指摘した。

核酸塩基を含む新しい高分子カチオンの合成

大久保恒夫, 伊勢典夫

Polymer J., 4, 675(1973)

ポリ(4-ビニルピリジン)をN-クロロ-エチルアデニン, N-クロロ-エチルチミン, N-クロロ-エチルテオフェリンにより四級化し, ポリ[4-ビニル-N-2'-(9-エチルアデニニル)塩化ピリジニウム], ポリ[4-ビニル-N-2'-(1-エチルチミニル)塩化ピリジニウム], およびポリ[4-ビニル-N-β-(7-エチルテオフィリニル)塩化ピリジニウム]を合成した。

高分子水溶液中の臭化アルキルの溶解度

大久保恒夫, 陳寿雄, 伊勢典夫

Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 397(1973)

中性高分子および高分子電解質水溶液における臭化アルキル(エチル, n-プロピル, n-ブチル, n-アミル)の溶解度を測定した。溶解度は中性高分子濃度の上昇に伴い、次の順に増加した。ポリアクリラミド>ポリビニルピロリドン>ポリエチレングリコール>ポリビニルアルコール≈ポリアクリル酸。ポリアクリル酸のナトリウム塩は溶解度を減少させたが、テトラアルキルアンモニウム塩の場合は溶解度を増加した。この実験結果は、水の構造と、高分子-臭化アルキル間の疎水性相互作用とにより説明された。

ホモポリマーに対するグラフトポリマーの乳化作用

筏義人, 堀井文敬, 桜田一郎

J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed., 11, pp.27~40(1973).

沈殿剤の添加により、溶液から沈殿しようとするホモポリマーは、グラフトポリマーの存在下でエマルジョンを形成してその沈殿を阻害される。本報では、放射線照射法によって得られた化学構造の明らかなグラフトポリマーを用いて、相当するホモポリマーに対するグラフトポリマーの乳化作用を定量的に検討した。グラフトポリマーは幹の長さにはほぼ等しい長さの枝を平均1本有するポリビニルアルコール(PVA)-およびポリ酢酸ビニル(PVAc)-メタクリル酸メチル(MMA)グラフトポリマーを用い、沈殿から保護されるホモポリ

マーには種々の重合度のPMMAを用いた。共通溶媒としてジメチルスルホキサイド(DMSO), PMMAの選択的沈殿剤として水を用いた。溶液からPMMAを全て沈殿せしめるような量の水をPMMAのDMSO溶液に添加した場合でさえ、比較的小量のグラフトポリマーの存在によりその沈殿は阻止され、安定なエマルジョンを形成するようになる。また、PMMAの分子量が小さくなるにつれて保護効果はさらに促進された。例えば、重合度=1040のホモPMMAに対して約1%のグラフトポリマーの添加により全PMMAが乳化された。沈殿に対する保護機構を、得られた結果とエマルジョン粒子の電顕写真に基づいて考察した。その結果、沈殿ホモポリマー粒子は、その表面をグラフトポリマーの単分子層に覆われて、その凝集が阻害されたと結論した。

溶液中の溶解ホモポリマーの脱混合に及ぼすグラフトポリマーの影響

堀井文敬, 筏義人, 桜田一郎

J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed., 11, pp. 41~53 (1973).

二種の溶解ホモポリマーを含む溶液の脱混合およびエマルジョン形成における臨界条件に及ぼすグラフトポリマーの影響に関して研究した。本研究に用いたグラフトポリマーは1本の幹ポリ酢酸ビニル(PVAc)と1本の枝ポリスチレン(PS)とから成るもので、溶解ホモポリマーとして種々の重合度のPVAcとPSとを用いた。また、共通溶媒はベンゼンである。ホモポリマープレンドの濃度がブレンド溶液の脱混合臨界濃度よりそれほど高くない場合には、グラフトポリマーがかなりの量存在する場合でさえ安定なエマルジョンは生じないが、ブレンドポリマー濃度が高くなると、グラフトポリマーの添加により溶液の脱混合速度は顕著に遅くなる。しかしながら、ブレンドポリマー濃度がさらに高くなると、きわめて少量(例えば、ブレンドに対して数%程度)のグラフトポリマーの添加により安定なエマルジョンが容易に得られた。エマルジョン粒子径は、理論的に予想されるとおり、グラフトポリマーの分散成分ポリマーに対する重量比に反比例するという結果を得た。安定なエマルジョンにおいては、グラフトポリマーはエマルジョン粒子の表面に単分子層として局在化し、それが凝集に対してエマルジョンを安定化していると結論した。

二種の高分子の脱混合に及ぼすグラフト共重合体の影響とPOOエマルジョンの生成

堀井文敬, 筧義人, 桜田一郎
日本化纖維研究所講演集, 30巻,

57頁～64頁, 昭和48年10月

ポリ酢酸ビニル(PVAc)とポリスチレン(PS)とのベンゼン溶液中における脱混合に対するPVAc-スチレングラフト共重合体の影響を調べるとともに、安定なPOOエマルジョンが生成する条件を検討した。ブレンド濃度がその臨界脱混合濃度より十分に高くない場合は、グラフト共重合体の添加量をかなり高めても安定なエマルジョンは生成せず、単に脱混合速度を低下するだけであった。しかし、ブレンド濃度がさらに高くなると、わずかな量のグラフト共重合体の添加によっても安定なエマルジョンが得られた。このときのエマルジョン粒子径は、理論的に予想されるとおり、グラフト共重合体とブレンドとの重量比に逆比例した。得られた実験結果は、エマルジョンの粒子表面にグラフト共重合体が単分子層的に局在しているためにエマルジョン粒子の相互凝集が阻害されていることを示している。

放射線照射法によって得られたポリエチレンテレフタレート-スチレンおよびナイロン-スチレンングラフト共重合体の化学構造

桜田一郎, 筧義人, 河原共栄
J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 11, pp. 2329～2342 (1973).

ポリエチレンテレフタレート(PET)およびナイロン繊維へのスチレンのグラフト共重合を、それぞれ同時照射法と前照射法により行なった。グラフトポリマーは、抽出により重合生成物から単離して、加水分解により枝ポリマーを分離し、元素分析と浸透圧法により化学構造を決定した。

PETへのグラフト重合においては、用いた膨潤剤の中でメタノールが最大の促進効果を示した。いずれのグラフト反応においても、幹ポリマーの纖維内マトリックスに副生したポリスチレンの分子量は、モノマー液に連鎖移動剤を添加しない場合、 10^6 より高かった。ポリビニルアルコールやセルロースへの放射線グラフト重合の場合と同様に、単離したグラフトポリマーはいずれの場合においても、グラフトポリマー1分子あ

たりの枝の数は平均1本であった。本実験において得られたもっとも特徴的な結果は、PET-スチレン系ではグラフト収率がきわめて低いということである。これは、PETが放射線に対して極度に安定なためと思われる。幹ポリマー分子上の枝ポリマーの結合点は、幹ポリマーから分離した枝ポリマーの溶解挙動に基づいて考察し、幹と枝との間にC-C共有結合が存在するというグラフトの直接的証拠も得られた。

Cationic Polymerization of α,β -Disubstituted Olefins. Part 17 Effect of Polymerization Conditions on the Reactivity of Alkenyl Ethers Relative to Vinyl Ethers.

東村敏延, 川村和充, 増田俊夫
J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11,
713-712 (1973)

ビニルエーテルの重合の生長反応機構を知るために、種々の条件下でビニルエーテルと対応するアルケニルエーテルの共重合を行なった。トルエン中、 $BF_3\text{OEt}_2$ を触媒として重合した場合シスプロペニルエーテル(cis-PE)はトランスプロペニルエーテル(trans-PE)や対応するビニルエーテル(VE)よりも数倍反応性が大であった。しかし、cis-PEの相対反応性は溶媒の極性の増大とともに著しく減少し、ニトロエタンのような極性溶媒中ではtrans-PEやVEと同程度になった。trans-PEとVEとの相対反応性は重合条件にはほとんど依存しなかった。cis-PEの相対反応性は触媒の種類や温度の変化によっても影響を受けた。これらの結果は、ブリッジ型およびオープン型カルベニウムイオンの相対安定性および立体効果より説明された。

Cationic Polymerizability of 1-Substituted Vinyl Ethers and Styrenes

増田俊夫, 東村敏延
Makromol. Chem., 167, 191-201 (1973).

1, 1-二置換エチレンのカチオン重合性について知見をえるために、1-置換ビニルエーテルおよびスチレンの単独重合ならびに対応する非置換モノマーとの共重合を行なった。置換基としてメチル、エチル、エトキシおよびフェニル基を導入した。エチル1-

チルビニルエーテルおよび1-メチルスチレンはホモポリマーを生成するが、エチル1-エチルビニルエーテル、1-エチルスチレンおよび1-エトキシスチレンはホモポリマーを生成しない。共重合においてはこれらの1, 1-二置換モノマーはいずれも、非置換生長末端に対して、対応する非置換モノマーよりも大きな反応性を有する。カチオン重合ではラジカル重合の場合と異なり、1, 1-二置換エチレンの方が1, 2-二置換エチレンよりも立体障害を受けやすいことが明らかにされた。種々の親電子反応におけるビニル化合物の α -メチル置換基効果について考察した。

Structure and Reactivity of Vinyl Ethers and Styrene Derivatives in Cationic Polymerization

増田俊夫

J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2713-2717(1973)

モノマーの分子物性とカチオン重合性との関係を調べるために、ビニルエーテルおよびスチレン誘導体の ^{13}C nmrスペクトルの測定および電子密度の計算を行なった。ビニル基の β -炭素にメチル基を導入すると α -炭素の ^{13}C nmr化学シフトは高磁場シフトし電子密度は増大した。 β -炭素では α -炭素と逆の変化がみられた。 α 位にメチル基を導入した場合は丁度逆の結果がえられた。アルキルビニルエーテルの α -および β -炭素の化学シフトは電子密度と単純な相関関係はなかった。パラ置換スチレンの反応性は、電子密度、化学シフト、イオン化ポテンシャルのいずれによっても説明が可能であった。生長反応を2つの段階すなわち π -コンプレックス生成および結合生成に分け、各段階の寄与について論じた。生長反応の遷移状態は非対称 α,β -型コンプレックスに近いものと推論された。

Molecular Weight Distribution of Polystyrene Formed in Cationic "Two-counterion" Systems

東村敏延、増田俊夫

Polymer J., 5, 278-282(1973)

生長カルベニウムイオンと対イオンとの結付きの程度について知見をえるために、二種の触媒(SnCl_4 と

AcClO_4)あるいは一種の触媒と一種の塩(例えば、 SnCl_4 と $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$)の存在下でスチレンのカチオン重合を行い、生成ポリマーの分子量分布を調べた。塩化メチレン中あるいは塩化メチレンとベンゼンとの混合溶媒中でえられたポリスチレンの分子量分布は2つ以上のピークを有していた。このことは、対イオンの異なる二種の生長種が二種の触媒を用いることにより生成し、その対イオンを変換することなく独立にポリマーを生成することを示唆している。一種のモノマーが、対イオンの異なる二種の生長種を通して生長する重合を“二対イオン重合”と定義した。

Structure and Reactivity in Cationic Polymerization of 2-Alkoxybutadienes

増田俊夫、東村敏延

Macromolecules, 6, 801-804(1973)

2-アルコキシブタジエンの構造とカチオン重合性について調べた。用いたブタジエンはメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、tert-ブトキシ、および2-クロロエトキシブタジエンである(それぞれ、MOBD, EOBD, IPOBD, tBOBD およびCEOBDと略記する)。tBOBD以外の4つのブタジエンはジエンと酸素結合に関して平面構造を有し、1位の炭素の電荷が大きかった。EOBDは0°Cで数種のカチオン重合触媒によりかなり迅速に重合した。主生成物はメタノール可溶性オリゴマーとメタノール不溶性ポリマーであり、ともに1, 4構造を有していた。これらのブタジエンの相対反応性はエチルビニルエーテルとの共重合から次のように決定された: IPOBD > EOBD > CEOBD > MOBD (>tBOBD)。

ポリ(*N*-ブチルグリシン)ジエチルアミドによるDL-フェニルアラニンNCAの重合

今西幸男、末田啓二、東村敏延

高分子化学, 30巻, 61頁~66頁, 昭和48年2月

ポリ(*N*-*n*-ブチルグリシン)ジエチルアミドおよびポリ(*N*-イソブチルグリシン)ジエチルアミドを開始剤とする、フェニルアラニンNCAの重合をニトロベンゼン中、25°Cで行なった。NCAはポリマー開始剤の主鎖に水素結合で吸着され、同じポリマー開始剤の末端

アミノ基と分子内反応する。したがって本重合は同程度の塩基性を有する低分子アミンによる重合よりいちじるしく速く、しかもポリマー開始剤の重合度が高いほど重合速度が大きい。これまで研究した種々のポリ(*N*-アルキルグリシン)ジエチルアミドを比較し、*N*-アルキル基がかさ高くなると末端アミノ基の反応性と鎖のフレキシビリティが低下するので、ポリマー開始剤の反応性が低くなることがわかった。

Effect of Degree of Polymerization and Steric Configuration of Poly(2-vinylpyridine) as Catalyst in the Polymerization of Phenylalanine NCA

今西幸男、長岡昭二、鈴置一紘、東村敏延
Biopolymers, 12, 181-191 (1973)

ポリ(2-ビニルピリジン)はピリジンや α -ピコリンよりも弱塩基であるのに、DL- β -フェニルアラニンNCAをより急速に重合させた。重合においてはまず、ポリ(2-ビニルピリジン)がNCAと水素結合を形成してこれを吸着する。このとき数個のピリジン基が協同してNCAの吸着が行なわれ、その結果触媒基近傍のNCAの局部濃度が高くなる。シンジオタクトポリ(2-ビニルピリジン)がこの協同的水素結合の形成にとって最も不適当であった。吸着されたNCAはピリジン基によって活性化NCAに変化し、続いて同じポリマー鎖に吸着されたNCAと反応する。ポリ(2-ビニルピリジン)鎖は柔軟であるので、この分子内反応は容易に起こり、その結果重合の加速が観測される。ポリ(2-ビニルピリジン)鎖上の分子内反応は、ポリ(2-ビニルピリジン)の重合度に依存した。この重合度依存性は、分子内反応に対して適当なモデルを考えることによって説明された。

Polymerization of DL-Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Multifunctional Pyridine Derivatives

今西幸男、長岡昭二、東村敏延
Polymer J., 4, 644-650 (1973)
ニトロベンゼン中35℃でピリジン、2,2'-ビピリジン、4,4'-ビピリジン、2,2',2"-トリピリジン、

2,2',2",2"-テトラピリジンを開始剤とするDL-フェニルアラニンN-カルボキシ無水物(NCA)の重合を行なった。これらの非プロトン性塩基開始剤がNCAにくらべて過剰に存在すると、重合初速度は開始剤の塩基性が増大すると大きくなつた。一方NCAが開始剤にくらべて過剰に存在すると、2,2'-ビピリジンが最も速い重合をひき起した。ピリジン基は触媒基としてだけではなく、NCAの吸着基としても作用するので、上記の結果は2官能性の2,2'-ビピリジンにおける2個のピリジン基の協同作用によるものであると考えられた。LCAO-MO法に基づく計算によれば、2個の反応種が2,2'-ビピリジンに同時に吸着される可能性が示された。2個の反応種が分子内衝突に對しては好都合な配置をとるため、反応速度が上昇すると思われる。2,2'-ビピリジンをマトリックスとして存在させて、*n*-ヘキシルアミンを開始剤とするDL-フェニルアラニンNCAの重合を行なった場合にも、同様の加速効果が観測された。

Polymerization of DL-Phenylalanine NCA Initiated by Copolymer of Sarcosine and DL-Phenylalanine

今西幸男、杉原利治、東村敏延
Biopolymers, 12, 1505-1513 (1973)

ニトロベンゼン中25℃で、サルコシンとDL-フェニルアラニンのブロックコポリマーを開始剤とするDL-フェニルアラニンNCAの重合を行なつた。このコポリマー開始剤を(Phe)_m(Sar)_nと表わす。*m*を一定にし(*m*=0, 1, 2, 5),種々の組成の開始剤で重合したところ、重合速度は*n*が増加するにつれていちぢるしく増大した。この効果は*m*=0のときに最も大きく、*m*が増加するにつれて減少した。

同じ重合を、10個のサルコシン残基と2個のDL-フェニルアラニン残基からなる定序配列コポリマーを開始剤に用いて行なつた。フェニルアラニン残基がコポリマー触媒の末端アミン触媒基の近くの位置を占めると、コポリマー触媒の活性は低下した。

上記の2種の重合において、コポリマー触媒中のフェニルアラニン残基は触媒活性を低下させる効果をもつが、それはフェニルアラニン残基が分子内水素結合を形成することにより、ポリマー触媒の柔軟性を低下させるためであると説明された。

Intrachain Hydrolysis in Sarcosine- γ -p-nitrophenyl-L-glutamate Copolymers

宍戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延
Biopolymers, 12, 163-171(1973)

サルコシンと少量の γ -p-ニトロフェニル-L-グルタメートとのコポリマーが合成され, 水溶液中での側鎖エステルの加水分解が調べられた。加水分解はコポリマーの末端にビリジル基を導入すると加速され, これは分子内触媒作用によるものであることが明らかにされた。加水分解の一次プロットは直線から大きくなればれたが, これはエステル基の鎖上位置の違いにより, 末端ビリジル基との反応性に違いが生じたものと解された。末端から i 番目のモノマー単位についてエステル基と, 末端ビリジル基との反応速度定数 k_i を用いて速度論的計算を行ない, k_i の i 依存性が議論された。

Kinetic Theory for Some Intramolecular Reactions Proceeding on a Polymer Chain. II.

宍戸昌彦
Polymer J., 4, 534-538(1973)

高分子触媒反応の速度論が定式化された。ここで高分子触媒は, 同一鎖上に基質吸着点と触媒点とをランダムに分布した高分子と考えられ, 反応はまず基質が吸着点に吸着し, それが同一鎖上の触媒点との分子内反応で反応すると考えられた。全反応速度が吸着点のまわりの触媒点の分布を考慮に入れて定式化され, 対応する低分子モデル触媒の反応速度と比較された。高分子触媒による加速は, 基質濃度や触媒濃度が低い場合, 特に著しいことがわかった。また前報 I に関して補足的な注意がなされた。

Nuclear Magnetic Resonance Study on the Model Compounds for Poly-(N-alkylglycine)s

宍戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延
Biopolymers, 12, 2375-2380(1973)
 N -アセチルおよび N -プロピオニル, N -アルキルグリシンジメチルアミドのシス-トランス回転異性が

nmrスペクトルを用いて研究され, ポリ(N -アルキルグリシン)に対する以前に発表された結果と比べられた。ベンゼン中および塩化メチレン中でのシス含率は, N -アルキル基のかさ高さにはほとんど影響されなかった。これはポリ(N -アルキルグリシン)において, N -アルキル基が大きくなるとシス含率が増加したことと矛盾している。

またシス-トランス内部回転の速度が, テトラクロロエタン中でのスペクトルの温度変化から求められた。回転の自由エネルギーは18~19 kcal/mol となり, ポリサルコシン鎖について得られた値と大体一致した。

Studies on Cyclic Peptides. I. Cyclodisarcosyl-Metal Salts Complexes

杉原利治, 今西幸男, 東村敏延
Biopolymers, 12, 2823-2830(1973)

シクロジサルコシル (N, N' -ジメチルジケトビペラジン) と過塩素酸銅, 過塩素酸リチウム, 過塩素酸バリウム, 過塩素酸銀, 硝酸銀, 三フッ化ホウ素との錯体を合成した。酢酸エチルに不溶の錯体の赤外スペクトルの研究により, 金属カチオンがペプチドのカルボニル基に配位していることがわかった。錯体形成はイオン-双極子相互作用によって起こると考えられる。線状ペプチドである N -アセチルサルコシンジメチルアミドはこれらの金属塩と不溶性錯体を形成しないので, 錯体形成にはシクロジサルコシルのコンホメーションが重要な役割を演じていると考えられる。分子模型を用いる検討や, 錯体のX-線解析から, 環状ペプチド, シクロジサルコシル, と過塩素酸銅との錯体は, “2:1-サンドイッチ”構造をとると考えられた。

Polymerization of L-and DL-Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Poly-(N-methyl-L-alanine)

今西幸男, 釘宮和也, 東村敏延
Biopolymers, 12, 2643-2656(1973)

ニトロベンゼン中で, 種々の重合度 n ($n = 1-30$) をもつポリ(N -メチル-L-アラニン) を開始剤とする L-および DL-フェニルアラニン N -カルボキシ無水物(NCA) の重合を行なった。ポリマー開始剤のポリ(N -

メチル-L-アラニン)は、N-メチル-L-アラニンNCAをN-メチル-L-アラニンジエチルアミドを開始剤として重合させて合成し、その重合度は〔NCA〕/[開始剤]+1によって決定された。ポリ(N-メチル-L-アラニン)はDL-フェニルアラニンNCAよりL-フェニルアラニンNCAを速く重合し、一種の不齊選択触媒であることが示された。ポリ(N-メチル-L-アラニン)の重合度が上昇すると、その2次構造の安定性が増大することが円偏光二色性スペクトルによって確かめられた。しかしながら、ポリ(N-メチル-L-アラニン)の2次構造の安定性が増大しても、重合における不齊選択性は増加しなかった。これらの実験事実は、秩序構造をとる生長ポリペプチド鎖が反応に先立ってNCAと相互作用をもっても、不齊選択には結びつかないことを示す。ポリ(N-メチル-L-アラニン)による不齊選択は、これまでに提案されて来た機構とは別の機構に従って起こるようである。

Reaction Mechanism of Decarbobenzylation of Poly- ϵ -Carbobenzyloxy-L-Lysine

林 寿郎、重原正則、中島章夫
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 16, pp. 637-640(1973)

ポリ- ϵ -カルボベンゾキシ-L-リジン(PCBL)はHBrによる側鎖の脱カルボベンゾキシ化反応によりポリ-L-リジンを生成するが、同時に等モル量のCO₂が発生する。我々はCO₂定量方法を確立することによりPCBLのHBrによる脱カルボベンゾキシ化反応の速度論的考察を行ない、二次反応を仮定した反応速度定数kに及ぼす溶媒の種類およびPCBLの主鎖コンホーメーション効果を検討した。主鎖が α -ヘリックスとなる溶媒組成領域における一定温度のジクロル酢酸(DCA)-ジオキサン(DO)混合系ではDCAの組成増大に伴つて初期反応速度定数k₀の増大が示された。それに対して、主鎖がランダム・コイルとなるDCA-DO組成では、DCA組成が十分高いにもかかわらずk₀は著しく小さくなつた。さらに、主鎖が α -ヘリックスの場合には、k₀の値が反応率増大に伴い急激な低下を示すのに対しても、ランダム・コイルの系では反応率が30%程度のものまでk₀の値は殆んど低下が認められず、k₀に及ぼす主鎖コンホーメーションの顕著な効果が示された。一方、反応進行過程を旋光分散から検討することにより、主鎖の α -ヘリックスは反応の間中保持されること

が確かめられた。得られた部分脱カルボベンゾキシ化PCBL(Co-PCBL)の固体皮膜に対する赤外吸収スペクトルからCo-PCBLはPCBLと同じ程度の α -ヘリックスを形成していることが示された。最後に、DCA-クロロホルム混合系での旋光分散測定から、反応率13%のCo-PCBLについて、その溶液におけるヘリックス安定性を検討した結果、PCBLの場合と殆んど同じであることが推定された。

Dissolution and Chain Dimensions of Nylon 6 in Metal Halide-Alcohol Systems.

中島章夫、店網和雄
Polymer J. 5, pp. 248-254(1973)

ハロゲン化金属-アルコール系のような錯体溶媒中におけるナイロン6の溶解機構が高分子の鎖のコンホーメーションと関連して検討された。ナイロン溶液およびハロゲン化金属-アルコール混合物の両者に関する赤外吸収からナイロン6がハロゲン化金属-アルコール系錯体溶媒と錯体を形成することが明らかになった。15 g CaCl₂/100 ml CH₃OH混合溶媒は35°Cでナイロン6の H_2O 溶媒になることが見出され、得られた特性比 R_{d}^2/nl^2 は9.41であった。この値は溶媒効果を考慮しないで計算されたFloryの値6.08よりもかなり大きい。本研究に用いた錯体溶媒中では溶媒の相互作用が鎖形態に与える短距離干渉に影響を与えていることが指摘された。

Synthesis and Conformation Studies of Copolyptides Composed of γ -Methyl-L-Glutamate and ϵ -N-CARBOBENZYLOXY-L-Lysine.

林 寿郎、中島章夫
Polymer, 14, pp. 535-542 (1973)

γ -メチル-L-グルタメート(MLG)と ϵ -カルボベンゾキシ-L-リジン(CBL)のそれぞれの単量体NCAを合成し、異なつたモル組成における共重合ポリペプチド(PMGCL)を、トリエチルアミン開始剤としてジオキサン/塩化メチレン系で得た。低重合収率のものについて実験的に求められた初期モノマー反応性比は、r₁(MLG)=2.0±0.4, r₂(CBL)=0.5±0.1

であった。クロロホルムからキャスト法で得られた皮膜の赤外吸収スペクトルの比較から、PMGCLはPMLGやPCBLと同じ α -ヘリックス形態をとることが示された。ジクロル酢酸-ジクロルエタン混合溶媒中における旋光分散の測定から、PMGCLに対するファン・トッフ型転移エンタルピー ΔH の値は特定の共重合組成のものにおいて最小値が示された。他方、 r_1 および r_2 の値を用いてマルコフ鎖分布を仮定した場合のdyad triadのそれぞれのsequence分布を確率過程から導出し、得られたdyad, triadの各モル分率と初期共成分仕込み比の相関理論曲線を求めた。理論曲線で共成分交互性が最大となる共成分仕込み比の値と、実験的に評価された ΔH の最小値を与えるそれとは良好な一致がみられた。転移理論の近似解を応用して、PMGCLのヘリックス-コイル転移におけるモル当りのエンタルピ-変化 ΔH_{res} の値を推定した。 ΔH_{res} も ΔH と同様にPMLGやPCBLにおいて得られる値よりも著しい低下が示された。このようなPMGCLの ΔH , ΔH_{res} の値が低下する原因として、異種アミノ酸の側鎖配列が乱れることによる側鎖-側鎖間(および主鎖-側鎖間)相互作用の特異性効果が考えられた。

Thermal Shrinkage of Polypropylene Fibers in Toluene by Partial Melting and Growth of Crystalline Regions.

田中信行, 中島章夫

Bull. Institute Chem. Res. Kyoto University
51, pp. 73-80 (1973)

トルエン中で一定温度で熱処理した後の冷却過程、さらにこの冷却過程あとでの加熱過程におけるポリプロピレン繊維の繊維軸方向での変形挙動が著者らの提案した収縮理論を用いて検討された。繊維軸方向での伸長は結晶領域の生長により説明され、加熱過程での繊維軸方向での収縮は再結晶化した領域の部分融解によって説明された。

Thermal Shrinkage and Change in Chain Conformation of Polypropylene Fibers in Several Solvents and in Air by Partial Melting of Crystalline Regions.

田中信行, 中島章夫

Bull. Institute Chem. Res. Kyoto University
51, pp. 81-90 (1973)

結晶領域の部分融解による溶媒中および空気中におけるポリプロピレン繊維の熱収縮と鎖形態の変化がGauss鎖およびLangevin鎖に関する鎖形態の理論的取扱いによって検討された。用いた溶媒中ではポリプロピレン繊維の非晶鎖は繊維軸に垂直の方向に引伸されているが空気中ではゆるく折れ曲っていることが指摘された。

Lower Critical Solution Temperature in Linear Polyethylene-n-Alkane Systems.

浜田文将, 藤沢幸一, 中島章夫

Polymer J., 4, pp. 316-322 (1973)

線状ポリエチレンとn-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄, n-C₇H₁₆およびn-C₈H₁₈との系の下の臨界共溶温度の分子量依存性を測定し、Shultz-Floryの式を使って Θ_L 温度を求めた。 Θ_L 温度の測定値とFloryおよびPattersonの高分子溶液論による状態方程式パラメーターを使って得られた計算値と比較検討した。

Unperturbed Chain Dimensions of Poly(4-methyl-pentene-1) in Theta Solvents.

谷倭磨, 浜田文将, 中島章夫

Polymer J., 5, pp. 86-90 (1973)

3種の Θ 溶媒、ジフェニル、ジフェニルエーテルおよびジフェニルメタン溶液の粘度測定から、アイソタクチックポリ4-メチルペンテン-1の非摂動鎖の平均二乗末端間距離およびその温度変化 $d\ln \langle R_o^2 \rangle / dT$ を求めた。粘度測定は、沈殿温度から求めた Θ 温度を行った。 $\Phi = 2.5 \times 10^{-21}$ として求めた特性比 $\langle R_o^2 \rangle / n l^2$ (n は主鎖中の長さ l のボンド数) は、ジフェニルメタン ($\Theta = 176.6^\circ C$) 中で 13.1, ジフェニル ($\Theta =$

194.6°C) 中で 12.7, ジフェニルエーテル($\eta = 210.0$ °C) 中で 13.2 である。これらの値から、温度係数 $d\ln \langle R_0^2 \rangle / dT \approx 0$ となる。この結果は、安部によって報告された理論値とよく一致する。

Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. IV. Non-Newtonian Flow of Monodisperse Polystyrenes and Their Blends

小野木重治, 升田利史郎, 志賀勇

Fred M. Costaschuk

Applied Polymer Symposium, 20, p.37-48, (1973)

単分散ポリスチレン、それらのブレンド及び多分散ポリスチレンの溶融物及び溶液状態における粘度の剪断速度依存性を毛管粘度計によって測定した。時間-温度の重ね合わせにより、粘度の剪断速度依存性の合成曲線を得た。移動係数の温度依存性は WLF 型の式によって表わされる。真の粘度と剪断速度の関係を得るために、末端補正についても論じた。ブレンドの溶融物と溶液に対する粘度-剪断速度曲線は二段階の変化を示す。これは先に見い出された二段の緩和スペクトルから予想される。また、実験結果を多分散系に対する Graessley の式と比較したが、理論との一致はそう満足できるものではなかった。すなわち、理論は中間の剪断速度で粘度がなだらかに変化することを予示しているが、実験結果は明らかに二段の変化を示している。この不一致は、理論が混合による緩和時間の移動を考慮していないことに起因するものと結論される。

Steady-State Compliance of Polymer Blends

升田利史郎, 高橋雅興, 小野木重治

Applied Polymer Symposium, 20, p.49-60, (1973)

高分子混合物の定常状態コンプライアンス及び零剪断粘度を測定し、実験結果を種々の混合則と比較した。まず、二宮の混合則、Bogue-升田-栄永-小野木の混合則 (BMOE 則)、Graessley 及び Prest の混合則について述べ、それらの相違を明らかにした。特に BMOE 則及び Graessley の混合則と実験との比較のため、定常状態コンプライアンス J_{eb}^0 、零剪断粘度 η_{ob} お

より高分子量成分同志のからみ合いに関する緩和時間の移動を表すパラメータ λ_{22} を求めた。その結果、BMOE 則から計算される J_{eb}^0 は実験値より小さく、Graessley の理論から計算される J_{eb}^0 は実験値より大きいことが判明した。この不一致は、理論において成分高分子間のからみ合いによる緩和時間がうまく求められていないために生じる。最後に、本実験結果と、Mill による実験式との比較を行なった。

Rheological Properties of Dispersions of Spherical Particles in Polymer Solutions

小野木重治, 松本孝芳, 薫科珍郎

Trans. Soc. Rheology, 17, p.175-190 (1973)

種々の粒子径のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子をポリスチレン溶液に分散させた系の定常流動特性及び動的粘弾性を、温度、せん断速度および周波数の広い範囲にわたって測定した。得られた主な結果は次のとおりである。(1) 降伏応力は測定温度に無関係に一定である。(2) 定常流動特性および動的特性のいずれにおいても、共通の移動係数を用いて時間-温度の重ね合わせの原理を適用できる。しかも移動係数の温度依存性は WLF 型であり、粒子の大きさ及び粒子濃度に無関係である。

(3) 降伏応力は分散媒中の高分子濃度および粒子濃度の増加とともに増大する。また、小さい粒子の分散している系ほど大きな降伏応力を示す。(4) 貯蔵剛性率および損失剛性率の周波数依存性曲線は、低周波数領域でゴム状平担部より低い第二平担部を示す。

Nonlinear Behavior of Viscoelastic Materials. II. The Method of Analysis and Temperature Dependence of Nonlinear Viscoelastic Functions

松本孝芳, 濑川泰彦, 薫科珍郎, 小野木重治

Trans. Soc. Rheology, 17, P. 47~62 (1973)

ポリスチレン溶液とスチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子の非線形粘弾性関数 G_1' , G_1'' , G_3' および G_3'' を、温度範囲 10~70°C, 周波数範囲 $1/2 \sim 1/256$ Hz において測定した。これらの関数の周波数依存性曲線は高温になるにつれて平担になり、温度にも余り依存し

なくなる。異なる温度におけるこれらの関数の周波数依存性曲線には時間一温度の重ね合わせが適用でき、移動係数はすべての関数について共通であるばかりでなく、ひずみの大きさにも無関係である。非線形粘弾性関数の周波数依存性曲線は、低周波数領域において平坦になり、平坦部の値は粒子濃度の増加とともに急激に増大する。非線形粘弾性関数はひずみの増大とともに急激に低下し、非常に大きなひずみでは一定値に近づく傾向にある。

Nonlinear Viscoelastic Properties of Semisolid Emulsions

小松日出夫、光井武夫、小野木重治

Trans. Soc. Rheology, 17, p. 351~364(1973)

エマルジョン（市販化粧用クリーム）の動的粘弾性を 25°C , $1.582 \times 10^{-3} \sim 1.582\text{Hz}$ においてワイセンベルグレオゴニオメータを用いて測定した。これらのエマルジョンは非常に小さいひずみにおいても顕著な非線形性を示し、試料に正弦的ひずみを加えるとき、それに対する応答応力は非正弦的になる。この種の非正弦的応力を小野木らの方法によって解析し、非線形粘弾性関数を求めることができる。この方法によって求められた非線形粘弾性関数の周波数依存性は、高分子溶液あるいは溶融物の粘弾性関数のそれらと特に低周波数領域において非常に異なっている。すなわち、エマルジョンの粘弾性関数は、ゴム状平坦部より低い第二平坦部を示す。非線形性の原因はエマルジョン内に存在する構造に起因する降伏応力にあると考えられる。

Rheo-optics of Crystalline Orientation

R. S. Stein, 田中皓, R. S. Finkelstein
Applied Polymer Symposium, 20, p. 335~345
(1973)

低密度ポリエチレンについて、結晶配向の時間依存性を二つの方法で研究した。一つは試料に正弦的なひずみを与えたときのX線回折強度の変化を測定する方法、すなわち動的X線法であり、他は応力緩和と同時にX線回折強度の時間的変化を測定する静的な方法である。配向の速度は結晶軸によって異なり、それはフィルムが球晶構造をとっていることを反映している。

X線回折の測定と同時に複屈折の測定を行ない、全複屈折を非晶相および結晶相からの寄与に分離することを試みた。その結果、低温域あるいは短い緩和時間領域あるいは高周波数領域においては非晶相からの寄与が支配的であり、温度の増加とともに結晶相からの寄与が増大する（従って非晶相からの寄与は減少する）ことがわかった。

Rheo-Optical Studies of the Nature of the alpha Mechanical Loss Mechanism of Polyethylene

田中 皓, E. P. Chang, B. Delf, 木村逸郎,

R. S. Stein

J. Polymer Science: Polymer Physics Ed., 11,
p. 1891~1939 (1973)

低密度ポリエチレンを試料として、ポリエチレンの α 緩和と関連した分子運動機構について動的X線法と動的複屈折法を用いて検討した。 α 緩和機構の低温部(α_1 と称する)に対してはラメラ間の“grain boundary”でのすべりに関連した機構を、その高温部(α_2 と称する)に対しては結晶内の運動と結晶自身の塑性とに関連した機構を考えるうまく説明できることを示した。X線回折強度の温度依存性から得られた α_1 及び α_2 緩和機構の活性化エネルギーは、それぞれ $25 \sim 30\text{kcal/mole}$, $30 \sim 60\text{kcal/mole}$ であった。非晶鎖の運動は結晶の運動と非常によく呼応しているという結果を得たが、これは動的赤外や動的光散乱の測定結果とよく一致している。全複屈折に対する非晶相及び結晶相からの寄与は、試料の熱処理条件に大きく依存する。また、静的ひずみが結晶配向のし易さに対していくかに影響を及ぼすかについても検討した。

高分子混合物のレオロジー的性質と高分子混合則

小野木重治, 升田利史郎
日本化学会誌研究会講演集, 30, p. 49~56,
昭和48年10月

单分散及び多分散ポリスチレンの粘弾性を周波数および温度の広い範囲にわたって測定し、分子量分布の影響が流動およびゴム状領域において現われる様子を

明らかにするとともに、分子量の異なる単分散ポリスチレンのブレンドの粘弾性の周波数依存性と、流動及びゴム状領域を特徴づける種々のパラメータとの特徴を明らかにした。

さらに、我々によって先に提案された二次形式の混合則とその後 Graessley によって提案された類似の混合則との妥当性を、ブレンドの零せん断粘度と定常状態コンプライアンスに関する実験結果に基づいて検討し、両者の長短を論じるとともに、今後に残された問題点を明らかにした。

6 本の枝をもつ星形ポリスチレンとその濃厚溶液の粘弾性的性質

升田利史郎、斎藤鷹逸郎、太田靖彦、小野木重治
材料、22, p. 438~441, 昭和48年5月

6 本の枝をもつ星形ポリスチレンの粘弾性的性質を測定し、線状ポリスチレン及び4本の枝をもつ星形ポリスチレンのそれらと比較し、零剪断粘度 η_0 あるいは定常状態コンプライアンス J_e^* のようなレオロジー関数の分子量及び濃度依存性を議論した。一定分子量における η_0 は分枝数の増加とともに低下する。分子量一定の枝をもつ星形ポリスチレンの η_0 の分子量依存性は、櫛形ポリスチレンのそれと非常によく似ている。星形ポリスチレンの J_e^* は、からみ合いをつくる臨界分子量よりも相当高い分子量範囲でも分子量に依存し、 J_e^* の濃度依存性から求めた臨界濃度は、 η_0 から求めたそれと比べて2倍大きい。

新しい構成方程式を含めた積分形構成方程式の適用性について

高橋雅興、升田利史郎、小野木重治
日本レオロジー学会誌、1, p. 16~21, 昭和48年10月
Lodge の分子網目理論に基づき、かつ二つの時間 t' , t'' を含んだ積分形構成方程式のうち、その記憶関数のテンソル不变量依存性の仮定の違いから生じる三つのタイプのモデル、R R, S R, S S の適用性を検討した。ここで S および R は歪および歪速度の略であり、例えば S R モデルとは、からみ合い点間鎖の生成の速度が歪に、消滅の確率（その逆数が緩和時間）が歪速度に依存すると仮定するものをいう。R R, S R のよ

うに緩和時間が歪速度に依存すると仮定するモデルは互に似ており、二段応力緩和の実験結果以外の非線形粘弾性に関する実験結果を大体うまく説明できるが、R R モデルでは、ストレス・オーバーシュート、定常流停止後の応力緩和の現象に対し、より具体的な結果が得られる。一方、緩和時間が歪に依存するとする S S モデルは、大変形下の応力緩和と二段応力緩和の実験結果の両方を同時に矛盾なく説明することができない。

ポリスチレン溶液一球形粒子分散系の長いタイムスケールにおけるレオロジー的性質

松本孝芳、人見千代次、小野木重治
材料、22, p. 421~423, 昭和48年5月

スチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子とポリスチレン溶液の分散系の動的および定常流動特性を、円錐-円板形レオメータを用いて、周波数および剪断速度の広い範囲にわたって測定した。分散系は非常に低い剪断速度においてニュートン的挙動を示す。この事実は、測定された分散系が降伏応力をもたないことを意味する。

非常に低い周波数では、分散系はひずみ振幅の大きさに無関係に線形粘弾性を示し、 G' , G'' はそれぞれ ω^2 に比例する。この周波数領域で、複素粘性率の絶対値 $|\eta^*|$ は定常流動におけるニュートン粘度と一致する。しかしながら、より高い周波数および剪断速度では、Cox-Merz の経験則は成立しない。

低密度ポリエチレンの非線形粘弾性領域における流動光学的研究

田中皓、石川義晃、五十嵐敏郎、小野木重治
材料、22, p. 421~423, 昭和48年5月

応力-ひずみ特性は非線形を示すが、巨視的にはネッキングを起こさず均一に延伸されると考えられる比較的大きい初期ひずみを低密度ポリエチレンフィルムに与えて応力緩和実験を行ない、応力緩和と同時に複屈折の時間依存性を15°Cから80°Cに到る種々の温度で測定した。その結果をひずみの小さい線形領域の結果と比較検討した。

非線形領域にある約10%の初期ひずみを与えたとき、ひずみ光学係数の合成曲線は、線形領域にあると考え

られる3%のひずみを与えたときと非常によく似た挙動を示した。すなわち、ひずみ光学係数は時間とともに増加し、最後には平衡値に達した。しかしながら、非線形領域にある初期ひずみを与えた場合には、ひずみ光学係数の値および緩和中に生じるひずみ光学係数の変化量は、初期ひずみに依存した。

A Study of Methyl Methacrylate in γ -Irradiated Organic Glasses at 77K

山岡仁史（原子炉実）、岡村誠三

J. Phys. Chem., 77, pp. 1163-1169 (1973)

放射線照射したメタクリル酸メチル(MMA)から生成する活性種を研究するために剛性溶媒法を用いてESR測定を行なった。2-メチルテトラヒドロフラン(MTHF)および3-メチルペンタン(3-MP)を溶媒として用い77K暗中で γ 線照射を行なった場合、系中に少量のMMAが存在すると剛性溶媒中の溶媒和電子がMMAによって捕獲されることが見出された。ここで得られるESRスペクトルは、溶媒自体のスペクトルと重なった結合定数 11.0 ± 0.2 Gの3本スペクトルである。このスペクトルは分子軌道法の計算結果からMMAのアニオンラジカルによるものであると考えられる。MTHF中に存在するMMAアニオンラジカルを可視光によってブリーチすると、MMAのエステル基からメチルラジカルが脱離し、さらにこのメチルラジカルがMTHFから水素原子を引き抜くことが認められた。一方、3-MP中のMMAアニオンラジカルを赤外光でブリーチを行なってもメチルラジカルは観測されなかった。これらの結果をもとに、2つの剛性溶媒系におけるMMAアニオンラジカルの生成機構とこのアニオンラジカルの光ブリーチによる消滅過程を検討した。

Free-Cationic Polymerization of Styrene by Radiation

林 香苗、林晃一郎（原研・大阪研）、岡村誠三

Polymer J., 4, pp. 426-436 (1973)

塊状におけるスチレンの放射線カチオン重合をディラトメトリーと電気伝導度法を用いて研究した。本研究中で最大の重合速度(R_p)を与えた試料における R_p

の線量率依存性は0.7次であり、このように酸素を除いた極度に脱水した系においても不純物の除去がまだ十分でないと考えられる。しかし、高線量率領域での R_p が上述の系よりもかなり低い酸素を含む試料においては0.6次の線量率依存性が観測された。電気伝導度測定の結果、酸素を除いた脱水系では電流と印加電圧との間にオーム則の成り立たないことが見出された。これらの挙動は、酸素の存在しない極度に脱水した系においてはポリマーイオノンと同時にポリマーアニオノンも共存することを考慮すれば説明することができる。生長反応の速度定数(K_p)およびその活性化エネルギー(E_p)としては、動力学解折からそれぞれ $K_p = (2.4 \pm 0.9) \times 10^6 l mol^{-1} sec^{-1}$ および $E_p = 2.2 \pm 1.3 Kcal mol^{-1}$ の値が求められた。すでに報告された他の重合機構によるスチレンの K_p と比較した場合に、放射線照射によるフリーカチオン機構の K_p が最大であるのはおそらくその E_p の値が低いためであろうと考えられる。

Copolymerization of Styrene with Isobutyl Vinyl Ether by Radiation

林 香苗、林晃一郎（原研・大阪研）

Polymer J., 4, pp. 495-501 (1973)

スチレン(St)とイソブチルビニルエーテル(IVBE)との放射線塊状共重合を 0° および $40^\circ C$ において行ない、両者の放射線カチオン重合における生長反応の活性化エネルギー(E_p)について検討した。StをM₁として得られたモノマー反応性比は、 0° において $r_1 = 0.46 \pm 0.05$, $r_2 = 9 \pm 1$ であり、 $40^\circ C$ においては $r_1 = 0.20 \pm 0.06$, $r_2 = 11 \pm 3$ であった。それぞれの単独重合で得られた生長速度定数と E_p の値が共重合系においても用いられると仮定して、上述の r_1 と r_2 の温度依存性から共重合における交錯生長速度 k_{12} , k_{21} およびそれぞれの E_p の値が推定された。その結果、カチオンの反応性はStの方がIVBEよりも大きいが、モノマーの反応性はその逆の関係となることが認められた。フリーカチオン機構による他の重合系の E_p と比較すると、IVBEカチオンについての E_p はその頻度因子と同じく極めて高い値となるが、これはおそらくカチオンに対するIVBEの溶媒和とさらにはIVBEカチオン末端の共鳴安定化を考慮することによって説明することができると考えられる。

Flash Photolysis of Gold (III) Complex

浅井道彦, 田附重夫, 大野 健(阪大化), 加藤俊二(阪大化), 岡村誠三

Chem. Letters, pp. 993-996 (1973)

テトラヒドロフランを溶媒として用い, テトラン-*n*-ブチルアンモニウム・テトラブロム金の閃光光化学の研究を行なった。温室で得られた吸収スペクトルの動力学解折から, 365nmと475nmに吸収極大をもつ2種類の不安定中間体が存在することを見出し, 前者は Br_2^- ラジカルアニオンに同定した。さらに, この系に対するN-ビニルカルバゾールの添加効果についても検討した。

Radiation-Induced Polymerization of Cyclohexene Sulfide in the Solid State

平本哲夫, 西井正信(原研・大阪研), 山岡仁史(原子炉実)

J. Polymer Sci., Polym. Chem. Edition, 11, pp. 2257-2263 (1973)

種々の固相状態におけるシクロヘキセンスルフィドの放射線重合について検討した。示差熱分析の実験から, このモノマーは-74°Cに相転移点をもち, -74°Cから融点である-20°Cの温度領域においてはプラスチッククリスタルの挙動を示すことが見出された。また, このプラスチッククリスタルを急冷することにより-166°C以下の温度ではグラッシャークリスタル, すなわち非平衡状態にある過冷却のプラスチッククリスタルとなる。これらの種々の固相における放射線重合を行なった結果, プラスチッククリスタルの状態では照射中に重合が進行し, 後効果重合はおこらないことが認められた。一方, 後効果重合はグラッシャークリスタル状態のモノマーを196°Cで照射後, 徐々に昇温した場合に-166°C(ガラス転移点)以上の温度においておこることが認められた。

Cyclopolymerization. I. An Electron Spin Resonance Study of Irradiated N-Methylidime thacrylamide

小平俊之, 森下和男(福井大・工化), 山岡仁史(原子炉実), 相田 博

Polymer Letters, 11, pp. 347-350 (1973)

非共役ジエンにおける環化重合の機構を解明するために, 放射線照射により生成するN-メチルジメタクリルアミドのラジカルをESR法によって研究した。-196°Cにおいて γ 線照射し, 室温へ昇温後45時間経過した試料は12本線のESRスペクトルを示し, これはモノマーに含まれる2つのビニル基の内の一方が開いた状態の生長ラジカルであると同定された。この結果から, N-メチルジメタクリルアミドの固相重合における律速段階は分子内環化反応であり, この環化反応は逐次的に進行するということが推論された。

2, 3の尿素-アクリロニトリル系の放射線固相重合

前川輝彦, 林晃一郎, 岡村誠三
日本化学会誌所講演集, 30, 35頁~42頁, 昭和48年

アクリロニトリルと尿素との包接化合物をつくり,これを水, エチレンギリコールおよび*t*-ブチルアルコールの凍結状態の中に埋め込んで γ 線重合を試み, 包接化合物の崩壊と重合速度ならびに平均重合度との関係を検討した。また, アクリロニトリルと塩化亜鉛水溶液を混合したのちに凍結させることにより, モノマーと塩化亜鉛との間に生成する錯体を水の間に埋め込んだ形での放射線重合を試み, 1μ程度の薄膜状のポリアクリロニトリルが得られることを見出した。

Hydrolyses of p-Nitrophenyl (Oligodeoxyribonucleotide Succinate)s by Oligodeoxyribonucleotide N-Acetylhistidate on Polycytidylic Acid

清水剛夫, R. L. Letsinger
Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 3270-3274 (1973)

それぞれ次のオリゴヌクレオチド, d-GpG, d-GpT, d-GpC, b-GpA, b-GpGpG のN-アセチルヒスチジ

エニルコハク酸エステルの反応を、ポリシチジル酸 (poly C) 上で行なった。この反応は、上記オリゴヌクレオチド誘導体の濃度の低い条件では進行せず, Poly C に対して、0.2 度程から進行し、高濃度では飽和現象を示す。溶液粘度の挙動もこれに対応して減少する。反応速度の解析および粘度挙動から、poly C に対するオリゴヌクレオチド誘導体の相互作用は、低濃度では均一に、ある程度濃度が増加すると配位量が増加する結果 poly C にコンホーメーション変化がおこって不均一に配位する形をとることが明らかになった。この相互作用の大きさは、b-GpGpG-, d-GpG-, b-GpC-, d-GpT- 誘導体の順である。この結果は、ポリヌクレオチド上におけるヌクレオチドの配位と反応性に新たな問題点を提供するものである。

受容体の最低空軌道との相互作用に軌道の対称性を考慮して新しい付加反応機構の可能性を指摘した。すなわちエチレンの二つの p 原子軌道が酸素分子の一方の原子の p 軌道のみと相互作用する三中心型構造で反応が開始されるのがエネルギー的に最も有利である。この反応機構は電子供与体—受容体関係の顕著な分子間における二電子系—二電子系の付加反応に一般に有効であることが予測される。オレフィンへの環状付加反応の立体選択性において一重項酸素分子と同様な傾向を示すベンザインは非経験的および半経験的分子軌道法計算の結果非常に低い最低空軌道（固有値が負）をもち、エチレンとの相互作用初期においてやはり三中心型構造が最も望ましいと予測される。実際エチレンの最高被占軌道とベンザインの最低空軌道の相互作用の度合をそれらの重なり積分で評価したところ、予想通りの結果を得た。この構造は Hoffmann らによって近似の粗い方法で求められた反応経路の初期段階とも一致する。

Conformational Analysis of Furan and Thiophene Carbonyl Derivatives

永田進一、山辺時雄、吉川研一、加藤博史
Tetrahedron, 29, 2545-2552 (1973)

2-置換フランならびにチオフェンカルボニル化合物は液晶を形成する化合物として近年注目を集めている。カルボニル基の炭素についた水素またはアルキル置換基とフラン環中の酸素ならびにチオフェン環中の硫黄との相対配置によってその物性が異なると予想される。この相対配置の割合を 220MHz の NMR 測定によってしらべたところ、フラン化合物の場合は、シス型とトランス型はほぼ同じ割合で存在するが、チオフェン化合物ではトランス型が非常に多いことが認められた。この原因が硫黄原子の d 軌道の寄与にあるのではないかと考え、分子軌道法を用いることによってその妥当性を確かめた。

Orbital Symmetry Control in the Interaction of Three Systems.

藤本 博、加藤重樹、山辺信一、福井謙一
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1071-1076 (1973)

三個の独立な系が化学的に相互作用する場合について、その相互作用エネルギーを理論的に計算する式を、簡単な量子化学的近似法を用いて誘導した。これらの式を用いて、いくつかの典型的な系について数値計算を行なうことにより、三個の独立系の電子分布を記述する軌道の対称性、すなわち位置関数の形および符号が、相互作用にともなう安定性を大きく支配することが示された。これらの式は、不飽和環式化合物の安定性、遷移金属錯体の安定性、オレフィン不均化反応における遷移金属錯体の解媒作用等を考察する上で、応用範囲の広いものと考えられる。

A Common Feature in the 2 + 2 Cycloadditions of Benzyne and ${}^1\Delta_g$ Molecular Oxygen to Ethylene Derivatives

稻垣都士、福井謙一
Bull. Chem. Soc. Japan 46, 2240-2242 (1973)
エチレンと ${}^1\Delta_g$ 酸素分子の相互作用系を軌道相互作用、とりわけ重要な電子供与体の最高被占軌道と電子

An MO-Theoretical Calculation of Solvent Effect upon the $\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$ Reaction

山辺信一、加藤重樹、藤本 博、福井謙一
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 30, 327-337 (1973)
アンモニアと弗化水素とから、弗化アンモニウムが

生成する反応について、簡単な量子化学的手法を用いて非経験的理論計算を行なった。アンモニアや弗化水素は、それぞれ会合しているので、直接、反応にあずかるアンモニアおよび弗化水素分子の他に、それぞれ一個ずつのアンモニアおよび弗化水素分子を計算に含めた。これらの二つの分子を、それぞれ一個の点双極子として反応中心に効果をもたらすものとみなして、計算を行なった結果、アンモニアと弗化水素からなる相互作用系は、これらの点双極子の影響を受け、点双極子を適当に配置すれば、相互作用系は安定化されることが示された。また、相互作用系全体の電子分布関数をアンモニアと弗化水素の電子分布関数を用いて展開する方法を導入し、解析した結果、これらの点双極子の存在によって、相互作用にもなう分子間結合の生成が促進されることが示された。

ここで用いた手法は、化学反応における溶媒の役割を理想化して、理論的に考察する一つの可能性を示すものである。

On the MO Perturbation Theory of Molecular Rearrangements

藤本 博、宮城守雄、山辺信一、福井謙一
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1357~1361 (1973)

鎖状共役系が熱的に、あるいは、光化学的に閉環して環状共役系を与える反応は、きわめて立体選択性におこることが実験的に知られている。この反応は電子環式反応とよばれ、その立体選択性については、従来、二種の理論的説明が行なわれてきた。一つの方法は、鎖状共役系に固有な電子の状態を記述する量を用いて反応経路を論じるものであり、他の一つは、鎖状共役系を適当な場所で二つに分割し、この二つの断片を基礎にして立体選択性を論じる方法である。両者の結論は一致し、前者が分子内反応のみを対象とする方法であるのに対し、後者は、付加反応における立体選択性、芳香族化合物の安定性等をも広く包含する理論である。本研究においては、この両者を比較考察し、また、簡単な数値計算を行なうことにより、両者が基本的に同等のものであることを示した。

また、閉環にともない、相互作用系に作用する力を計算することにより、広く、シグマ電子系、パイ電子系の区別なく、分子内転移反応を理論的に取り扱う方法を提出し、ブタジエンについて数値計算の結果を示

した。

Studies of the Initial Stages of the Gas Phase Pyrolysis of Halomethanes by the Flow Method with an Adiabatic Steam-jet Reactor-----A Kinetic Estimate of the wall Effect and the Radical-Chain Mechanism

新宮春男、久住 真
Chimies Science (Industrie Chimique Belge)
Third International Symposium on Gas Kinetics
(Brussels 27~31 Aug. 1973) Vol. Juin pp. 10~11

クロローおよびフルオロクロロメタン類の熱分解の反応初期過程を450~850°Cの温度範囲において水蒸気加熱同時熱分解式の断熱流通反応器によって系統的に測定した。この方法によれば、予熱された反応成分ガスは適当な温度に加熱された適量のスチームジェットと反応器入口において混合されると同時に定常的に所定の熱分解温度ならびに均温の接触時間において勢分解され、この定常反応条件下の速度論的数値として再現性よく正確かつ単一な測定結果が接触時間0.1S~ec以下あるいは変化率1~2%以下の初期過程について得られた。結果として、CH₂Clを除くすべてのハロメタン類につき、Cl原子を主鎮中心として初期過程にふくむラジカル連鎖機構が、大過剰の水蒸気の共存にもかかわらず、一般に支配していることが実証され、しかも、このラジカル連鎖機構が器壁において、ラジカル連鎖の停止のみならず開始機構についても同等に、むしろ支配的に生起していることが結論せられた。

とくに、CH₂Clの場合だけは、水蒸気の稀釈効果に異常な熱分解促進作用が認められ、この促進効果は活性化熱(47~48KCal/mol)に無関係であって、器壁効果とも無関係に、一分子機構における一種の溶媒効果としてはじめて解釈されることが示された。

以上の熱分解反応におけるラジカル連鎖機構ならびに分子的機構の両者の比較対照の下に、一般に気相熱分解における器壁効果(Wall effect)の速度論的意義について、その実態が、器壁表面が特別の接触活性を有しない限りにおいて、いわゆる「均一系熱分解」の殆んどすべての内容を包含するものであることを指摘した。

担持銅触媒表面の酸化-還元速度特性とオレフィン酸化反応機構との関連について

乾 智行, 小林敬嗣, 成瀬義弘, 新宮春男
触 媒, 15, 4号, 167頁~170頁, 昭和48年10月
典型的な二種類の担持銅触媒, 完全燃焼性(触媒I)とアクロレイン高選択性(触媒II)とを対比的に用いて、両者の吸着、反応特性の差異から触媒構造と反応機構との関連を検討した。還元表面への吸着酸素は実質上不可逆で、温度(100~150°C), 分圧によらず、固有の極限値に達した。酸化処理表面の水素還元はその完了まではほぼ一定速度で進行し、この触媒の銅の均一分散性を表わした。 H_2 , C_3H_6 の定常酸化中の表面は還元銅に近い状態で、水の共存が含酸素化合物の吸着濃度を低減させアクロレイン選択性を著しく向上させることが確認された。触媒Iの燃焼性は、IIに比べ反応成分の表面不可逆残留量が数倍程度に多いことに基づくことが明らかにされた。

金属表面酸化における酸化物結晶の成長機構と環元金属触媒の酸化活性との関連について

乾 智行, 上田 孝, 新宮春男
触 媒, 15, 4号, 163頁~166頁, 昭和48年10月
担持酸化鉄触媒, Feと各種の酸化鉄およびCu, Ag, Zn粉末試料を水を含むO₂。気流中で加熱酸化処理を行ない、表面構造の変化を調べた。Fe, Cu, Zn表面からそれぞれ柱状もしくは剣状の酸化物結晶の成長が起り、その量は温度と共に指數関数的に増大したが400~500°C付近で極大を経て急激に減少した。また、Fe, Cuとも0.7μ以下の微粒子からは成長しなかった。これより、還元金属触媒粒子のマクロ表面構造が酸化に対して安定であるためには、表面酸素の消費速度が、酸化物結晶の配向成長を伴う余地のない程度に速やかであることが必要であり、その要件として、触媒粒子径の制限と担体上への均一分散、および反応を還元性接触条件に保つことの両面が結論された。

Control of Monomer Reactivity in Copolymerization

古川淳二

IUPAC, Macromol. Chem.- 8 International Symposium, at Helsinki, Finland 17, p.33, (1973)

アクリルモノマーにルイス酸を錯化させ、バナジウム化合物を共触媒に用いてアクリルモノマーとオレフィンの交互共重合を行なった。この反応において、ブタジエン-アクリルモノマー-アルミニウム化合物の三元錯体を生成して重合する機構が妥当と考えられ、動力学からも支持される。共重合速度はルイス酸性度に依存するが、最適の酸性度が存在する。高温ではDiels-Alder反応が顕著であるが、バナジウム化合物を使用するか、UV照射により、この副反応を抑えることが出来る。

オレフィン-ジオレフィンの交互共重合体は低温で調製されたZiegler型触媒を使用することにより得られた。二座配位と一座配位が交互に起ってブタジエンとプロピレンが交互に連ってゆく機構が提出された。この機構はモデル反応系の加水分解生成物の分析で確めた。

いわゆる equibinary polymer であるシス-1,4-1,2の1:1ポリブタジエンはコバルトまたはモリブデン触媒で調整された。この重合体はオゾン分解、または¹³C NMRからランダム連鎖であることがわかった。

基本反応としてスチレンおよびこの誘導体のカチオン共重合をいろいろなルイス酸を触媒に用いて行なった。モノマー選択性はルイス酸性度の強弱両側で高いが、適度の酸性度では低い。極性溶媒は選択性を高める。2種の生長末端の存在が考えられる。

Alternating Copolymer as Synthetic Rubbers.

古川淳二

Gummi Asbest Kunststoffe, 10, p.837, (1973)

-70°Cで混合したVO(acac)₂-Et₃Al-Et₂AlCl系触媒でブタジエン-プロピレン交互共重合体を調製した。この触媒系をESRおよび電位差滴定で調べた。2つのモノマーが交互に配位座を占めてπ-アリルを形成し、プロピレンは1座配位し、プロピレン末端のときはブタジエンの配位に必要な2座を提供するのである。このような交互配位の考えは反応初期で生成物

を加水分解してその分析により支持される。かくして得られる共重合体は天然ゴムに似た優れた特性を示す。

エチレン-ブタジエンも類似の構造と特性をもっている。ブタジエン-アクリロニトリル交互ゴムはEtAlCl₂-VOCl₃系触媒で得られる。VOCl₃を用いるとEtAlCl₂は触媒量でよく、ゲル化も妨げない。このゴムは堅牢性をもつていて、イソブテン-アクリルゴムは住友化学社により開発され、SBR、EPRに対抗出来る。最後に交互ゴムの一般特性について述べてある。AN-BDゴムはTgが低く、切断時の伸びは極めて大きい。強度と伸びは交亘度の増加とともに大きくなる。これは分子が配向するためである。

Alternating Butadiene-Acrylonitrile Copolymers

高松哲也、大西 章、錦田知純、古川淳二
Rubber Age, 105, p.23~29, (1973)

最近、弘岡、古川らによってブタジエンとアクリロニトリルの交互連鎖をもつ新しいエラストマーが合成された。本報告はブリヂストンタイヤ社および住友化学社で行われた開発研究、および古川らによる共重合体の合成反応について述べる。AlR₃、AlCl₃、VOCl₃から成る触媒の存在下、0℃でサスペンション重合工程で得られる共重合体の交亘度は94%以上であった。得られた共重合体はジメチルホルムアミドに完全に溶解し、加工性は良い。加硫化物は伸長時に結晶化し、優れた機械的性質と耐油性をもつていて、

Alternating Cooligomerization of Isoprene and Propylene with Vanadium Catalyst

古川淳二、鶴木成典、木地実夫
J. Polymer Sci., Chem. Edition, 11, p.1819~1824, (1973)

プロピレンとイソブレンの交互共重合を-30~0℃の温度範囲でVO(acac)₂-Et₃Al-Et₂AlClを触媒に用いて行なった。プロピレンを過剰に存在させると2,4,7-メチル-1,4-オクタジエンと2,4-ジメチル-1,4-ノナジエンが選択的に得られる。これらの生成はバナジウムに対するイソブレンとプロピレンの交互配位機

構によって説明される。トリフェニルホスヒンやビリジンを触媒系に加えると、この共低重合反応は抑制され、イソブレンの二量体、三量体の生成が顕著になる。

Alternating Copolymerization of Dienes with α -Olefins

古川淳二、鶴木成典、木地実夫
J. polymer Sci., Polymer Chem. Edition, 11, p.2999~3004, (1973)

VO(acac)₂-Et₃Al、Et₂AlCl系触媒を用いてブタジエンと数種の α -オレフィンおよびイソブレンとプロピレンの交互共重合反応を研究した。 α -オレフィンの「交互」共重合性はプロピレン>1-ブテン>4-メチル-1-ペンテン>3-メチル-1-ブテンの順に減少する。イソブレンとプロピレンの共重合体をオゾン分解して主鎖の構造を調べたところ、主鎖の構造として-(CH₂-CH=C(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-CH₂)_n-で表わせることがわかった。NMR、IRスペクトルからポリマー末端はプロピレン単位であり、末端構造はプロピレン単位で停止した=C(CH₃)-CH₂-C(CH₃)=CH₂で示されることがわかった。

Equibinary (cis-1,4-1,2) polybutadiene

古川淳二、小林英一、川越隆博
Polymer Journal, 5, No.3, p.231~242 (1973)

モリブデン化合物-アルミニウム化合物系触媒によるequibinary (cis-1,4-1,2) polybutadieneの合成研究を行なった。R₃Al/MoCl₃(OR)₂のモル比が4以下では1,2-polybutadieneが生成するが、モル比が6以上ではequibinary (cis-1,4-1,2) polybutadieneができる。Al/Moモル比によって二種類の触媒種が生成する。モリブデン化合物としてはMoCl₅やMoO₂(AA)₂も使用できる。MoO₂(AA)₂-Et₃Al-Et₂AlClの三成分触媒の研究から、equibinary (cis-1,4-1,2) polybutadieneはEt/Moのモル比が18以上でCl/Moのモル比が1以上の場合に合成できることがわかった。ハロゲン化合物としてはEt₂AlCl以外にCBr₄、t-BuCl、I₂なども使用できる。重合温度を-30℃から60

℃に変化させてもミクロ構造は cis と 1,2 が 1 : 1 で、重合温度の影響はみとめられなかった。

生成ポリマーの ^{13}C NMR スペクトルから、cis と 1,2 の連鎖分布はほぼランダムであることがわかった。連鎖分布から重合機構を推定すると、cis-1,4 と 1,2 に配位したモノマー対が頭一頭または尾一尾結合する場合などが考えられる。

Infrared absorption spectra of alternating copolymers of butadiene with acrylonitrile and deuterated analogues

吉川淳二、小林英一、浦谷久美子、伊勢田裕、梅村純三、竹中享

Polymer Journal, 4, No.4, pp.358~365 (1973)

ブタジエン-アクリロニトリル交互共重合体の偏光赤外吸収スペクトルを $4000\text{~}250\text{cm}^{-1}$ の領域で測定した。ブタジエン単位のメチレン水素を重水素化した交互共重合体についても研究した。交互共重合体のフィルムを延伸すると赤外二色性が顕著にみとめられたが、ランダム共重合体のフィルムを延伸しても赤外二色性はほとんどみとめられなかった。交互共重合体のフィルムを延伸して X 線写真を取ったところ、交互共重合体の分子の配向結晶化がおきていることがわかった。X 線写真から求めたくり返し単位は 7.16\AA である。赤外二色比から求めると、この交互共重合体はトランス-zigzag からややねじれた状態にあることがわかり、X 線写真から得られた結論と一致する。赤外吸収スペクトルの帰属は trans-1,4-polybutadiene と polyacrylonitrile の帰属を参照して行なった。

220-MHz NMR Spectra of Butadiene and Acrylonitrile Alternating and Random Copolymers

鈴木俊光、武上善信、古川淳二、小林英一、新井吉弘
Polymer Journal, 4, No.6, pp.657~663 (1973)

220-MHz NMR を使用し、ブタジエン-アクリロニトリル交互共重合体およびランダム共重合体の分子構造の研究を行なった。アクリロニトリル単位のメチレン水素は三本に分裂したスペクトルを示し、それぞれ AN-AN-AN, BD-AN-AN, BD-AN-BD triad

連鎖に帰属されな。EtAlCl₂-VOCl₃触媒で合成した交互共重合体の交互 triad 連鎖は 98% 以上であるが、フリーラジカル重合で合成した共重合体 (AN 含量 54.2%) のそれは 77% であった。BD-d₄-AN ランダム共重合体のブタジエン単位のビニル水素のスペクトルは pentad 連鎖の情報を提供するが、この連鎖分布は 1 次 Markov 統計に従っており、 $r_{BD}=0.35$, $r_{AN}=0.05$ と求められた。

BD-d₄-AN 交互共重合体で求めた $J_{AX}=8.5\text{Hz}$, $J_{BX}=5.0\text{Hz}$ より、この交互共重合体はトランス-zigzag からややねじれた分子構造を取ることが明らかになった。

Random Copolymerization of Acetylene and Butadiene

吉川淳二、小林英一、川越隆博
J. Polymer Sci., Polymer Letters, 11, pp.573~581 (1973)

アセチレンとブタジエンとの共重合をニッケル化合物-アルキルアルミニウムハライド触媒で試みた。種々の予備実験の結果、ナフテン酸ニッケル-エチルアルミニウムジクロライド触媒がアセチレンとブタジエンとのランダム共重合に高活性で、鎖状の溶媒可溶の共重合体が合成できることをみいだした。共重合体の極限粘度をトルエン中、30°C で求めたが、その値は 0.1~0.2 dl/g 程度であった。

共重合体の組成と連鎖分布を 60MHz NMR で求めた。2.82 δ に吸収がみとめられるが、この吸収はジアリル型メチレン水素によるものである。アセチレンの diad はみとめられたが、triad 以上は存在しなかった。NMR 法で求めた diad 分布は Bernoulli 統計を仮定して求めた計算値とよい一致を示し、この共重合体がランダム共重合体であることを示す。

Carbon-13NMR Spectrum of Equibinary (cis-1,4-trans-1,4)polybutadiene

古川淳二、小林英一、川越隆博、勝木延行、今成司
J. Polymer Sci., Polymer Letters, 11, pp.239~244 (1973)
equibinary (cis-1,4-trans-1,4)polybutadiene の ^{13}C NMR スペクトルを測定した。重合触媒は 2,6,10

-dodecatriene-1, 12-diylnickel-CF₃COOH を使用した。¹³C NMR スペクトルの高磁場領域には飽和炭素の吸収があり、cis-cis 連鎖 (28.6δ) と trans-trans 連鎖(33.8δ)に帰属された。低磁場領域の約130δ には 2 本に分裂した 2 組の吸収があり、cis-cis と trans-trans 連鎖によるものである。連鎖結合様式の差異によるケミカルシフトの差異は飽和炭素領域に顕著にである。Mochel がモデル化合物について検討した結果を参照すると、もし cis-trans 交換ポリマーであれば、このポリマーは飽和炭素領域に 2 本の吸収を示し、そのケミカルシフトの差は約 2.4 ppm と推定される。また、cis と trans の連鎖分布がランダムであるならば、等強度の 4 本の吸収がみとめられよう。このような考察から、このポリマーは cis-trans 連鎖をほとんど含まず、cis 連鎖と trans 連鎖のブロック共重合体であると結論された。

Random Copolymer of Butadiene and Propylene Prepared with TiCl₄-Et₃Al-Phosgene Catalyst

古川淳二、小林英一、芳賀和雄
J. Polymer Sci., Chem. Edition, 11, pp.629~636 (1973)

タジエンとプロピレンとの共重合を研究した。TiCl₄-Et₃Al-phosgene 触媒はこの共重合に高活性で、特に室温以上、例えば40°Cで重合するとゲルの極めて少ない高重合体ができる。テトラクロロエチレンはプロピレン単位の含量が高い高重合体合成用の溶媒としてすぐれている。共重合体のベンゼン溶液にメタノール～MEK を加え組成に関する分別を試みたが、ポリタジエンまたはポリプロピレン区分はみとめられなかった。共重合体をO₃O₄で酸化分解するとメタノール不溶部はみとめられず、プロピレン単位の長いブロックは生成されていないことがわかった。したがって、この共重合体はランダム共重合体と言えるが、r_B=6.36, r_P=0.42で、ややブロック性である。この共重合体は耐熱老化性の点で cis-1,4-polybutadiene よりすぐれている。

Dimerization and polymerization of Butadiene with Zero-valent Nickel and Protonic Acids

古川淳二、木地実夫、小西久俊、山本和義、三谷真一、吉川 邇

Makromol. Chem., 174, pp.65~71 (1971)

タジエンの低重合、高重合触媒としてニッケル水素化物の作用を種々の溶媒中で調べた。アルコールが共存すれば HNiCl[P(C₆H₁₁)₃]₂ の触媒作用により鎖状二量体が出来る。

Ni[P(OR)₃]₄ とトリフルオロ酢酸が出来る。[HNi{P(OR)₃}₄]⁺ は第二級アルコール中では二量化を起こすが、第三級アルコール中では何の反応も起こらない。二量化の主生成物は 2-メチレンビニルシクロペントンで、この他に 4-ビニルシクロヘキセン、1,5-シクロオクタジエン、1,3,7-, 1,3,6-オクタトリエン類が生成する。無機酸から調整されるニッケル水素化物は二量体を生成せず、trans-1,4-ポリマーを生成する。

Polymerization and Oligomerization of Allenes with N,N'-Tetrakis(trimethylsilyl)-cobaltdiamine.

古川淳二、木地実夫、上尾敬三
Makromol. Chem., 170, p.247~249, (1973)

N, N'-テトラキス(トリメチルシリル)コバルトジアミンは定温でアレン類の重合に高い活性を示し、三量体とポリマーが高収量で得られる。コバルトについている 2 つの嵩高いアニオン性配位子が高重合をおさえ、三量体を促進していると考えられる。他のコバルト錯体では専らポリマーしか得られないのに反し、この錯体では三量化が優先するという特長をもっている。

Nickel-catalyzed Reaction of Butadiene with Strained Ring Olefins. Formation of Four-membered Cyclic Compounds

吉川 邇、西村 敏、木地実夫、古川淳二
Tetrahedron Letters, 32, p.3071~3032 (1973)

ノルボルネン、ジシクロペントタジエン、エチリデンノルボルネンのような歪のあるビシクロ化合物とブタ

ジエンをアルコール中 $(n - Bu_3P)_2 NiBr_2 - NaBH_4$ 系触媒で反応させると四員環の付加生成物が得られる。NMR, IR スペクトルから $=CH_2$ と $-CH_3$ グループの存在することがわかった。重水素化ブタジエン (C_4D_6) とジンクロペンタジエンの生成物には上記の $=CH_2$, $-CH_3$ 基による吸収はみとめられなかった。

この反応はブタジエン水素の1,3-シフトを含む機構が示唆された。

Nickel-catalyzed Allyl-transfer Reactions

古川淳二, 木地実夫, 山本和義, 東條哲夫
Tetrahedron, 29, p.3149~3151 (1973)
2,7-オクタジエニルイソプロピルエーテルはエタノール中 $NiX_2(n-Bu_3P)_2 - t-BuOK$ (1 : 2) (ここで X は Cl, Br, NO_3^-) の存在下に 2-メチレンビニルシクロペンタンに転換することが出来る。また、アリル位にある水酸基、エーテル基は容易にアミノ基と置換して、相当するアリルアミン誘導体が高収率で得られる。アリルアルコールは 40°C で $Ni(acac)_2 - n - Bu_3P - NaBH_4$ (1 : 3 : 1) の触媒作用により選択的にジアリルエーテルになる。これらの反応はいずれも π -アリル中間体を通る機構で説明される。

The Nickel-catalyzed Cyclodimerization of Butadiene. The Synthesis of 2-Methylenevinylcyclopentane and the Isomerization of 1,3,7-Octa-triene.

木地実夫, 山本和義, 三谷真一, 吉川 邦, 古川淳二
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, p.1791~1795 (1973)
 $NiX_2(R_3P) - NaBH_4$ または $R'ONa$ (X はハロゲン原子, R と R' はアルキル基) 系触媒を用いてブタジエンの二量体反応を行なうと、シクロペンタンと n-オクタトリエンが生成するが、その分布は還元剤である $NaBH_4$ または $R'ONa$ の量によって変化する。還元剤の量がニッケルに対して等モルより少ないと 2-メチレンビニルシクロペンタンが出来、過剰に用いると n-オクタトリエンが出来るこの場合、ハロゲン化水素を加えると 2-メチレンビニルシクロペンタン生成触媒が再生できる。還元剤 : Ni の比が 2 : 1 よりも小さい場合、1, 3,7-オクタトリエンが 2-メチレンビニルシクロペンタ

ンに異性化する。

Acid-promoted Amination of Butadiene

木地実夫, 山本和義, 笹川栄一, 古川淳二
Chem. Commun. p. 770 (1973)

ビスシクロオクタジエニルニッケルと n-ブチルホスヒン系触媒によるブタジエンのアミノ化反応においてトリフルオロ酢酸を加えるとブタジエンのアミノ化反応が促進されて、室温でブテニルアミンが定量的に得られるようになる。酸の添加の効果はニッケル水素化物の生成を促進しているのである。ブテニルアミンはニッケル水素化物とジエンの反応で生成した π -アリル基の炭素に対するアミノ基の反応で生成するのである。

Photoreaction of Aromatic Ketones with Ethylaluminum Dichloride.

古川淳二, 大村寛治, 石川正己
Tetrahedron Letters, p. 3119~3122, (1973)

ベンゼン中エチルアルミニウムジクロリドとベンゾフェノンとアセトフェノンと共に照射するとカルボニル基に対してオルトとパラ位にエチル化が起こり、またカルボニル炭素にもエチル化が起こる。ベンザルアセトフェノンを同様に照射するの 1.4 付加生成物が得られる。このアルキル化は共役付加で説明される。単純な一级アルキル金属化合物の共役付加は今までに報告された例はない。この反応は照射によって生成したアルミニウムケチルとエチルラジカルによって開始される反応である。

Effect of Boron Trifluoride Etherate on the Photorearrangement of N-Benzylanilines

古川淳二, 大村寛治
Chemistry Letters, 111, (1973)
三フッ化ホウ素 (BF_3) と錯化させた N-ベンジルアニリンを照射すると o-ベンジルアニリンが生成する。ベンゼンはこの o-転位にもっとも適した溶媒である。

この反応で種々のo-ベンジルアニリンが55~69%の收率で得られる。本反応の機構の詳細は不明であるが、光学活性N- α -フェニルエチルアニリンを用いるとo-転位生成物にも光学活性が保持されることがわかった。

Separation of Atactic and Syndiotactic Methacrylate Polymers by Thin-Layer Chromatography

稻垣 博, 神山文男

Macromolecules, 6, p. 107~111, (昭和48年2月)

薄層クロマトグラフィー(TLC)を用いて、atacticとsyndiotacticポリメタクソル酸メチルの分離を行う可能性を調べ、酢酸エチルと酢酸イソプロピルならびにアセトニトルとメタノールの二成分混液がそれぞれ展開剤として有効があることを見出した。すなわち、前者の系による展開に際して、 R_f はsyndictacticity (T_s)と分子量(M)の減少と共に増大し、他方、後者の系では T_s の増加と共に増大する一方、 M の減少に対しても増大する傾向を示した。このような展開結果にもとづき、与えられた未知の試料の T_s と M を TLCによって推定する方法を案出し、独立の実験で求めた値とよい一致の得られることを示した。しかし、 T_s の差異のみによる分離の可能性は見出しができなかった。

The Separation and Characterization of Side Chain Polymers in Cellulose-Styrene Graft Copolymers

多賀 透, 稲垣 博

Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 33
p. 129~142, (昭和48年)

セルロース・スチレン・グラフト重合物の特性化に薄層クロマトグラフィー(TLC)の適用を試みた。すなわち、ビスコースレーヨンをCo⁶⁰の γ -線共存照射に供し、得られたグラフト重合物から共存ポリスチレンをベンゼンで抽出した後、セルロース幹分子を加水分解した残渣に対してTLCを試供した。その結果、加水分解によって生成したグルコーズ残基がポリスチレン末端に結合している場合、したがって、真の枝ボ

リマーと共にホモポリマーが完全に分離しうることを見出し、さらに、この方法を拡張して分取したこれら二成分についてGPCその他による特性化を行なった。

A Nuclear Magnetic Resonance Study on the Conformation and Molecular Interaction of Polyelectrolyte Model Compound in Alcohol/Water Mixtures

宮本武明, H. J. Cantow

Die Makromolekulare Chemie,
169, p. 211~218, (昭和48年2月)

高分解能NMR法を用いて、アルコール-水混合溶液中における高分子電解質のモデル化合物、2,4-dimethyl glutaric acidのconformationおよびmolecular interactionの解明を試みた。

エタノール-水混合溶液中におけるメソ型異性体のlocalやConformationは僅かではあるがエタノールのモル分率によって変化する。二つのメチレン陽子の化学シフトの差およびカルボキシル基の陽子の化学シフトも同様にエタノールのモル分率に依存して変化する。しかしながら、これらの結果は高分子電解質であるポリアクリル酸やポリメタアクリル酸のアルコール-水系にみられる極限粘度の変化が、このようにNMR法によって求められるlocalなConformationの変化に基づくものであるとは必ずしも意味しない。むしろ、上記の高分子電解質の粘度曲線にみられる変化は、主として非近接要素間の相互作用、すなわち長距離相互作用によるものと考えられる。

このメソ型異性体のlocalなConformationは用いた溶媒によっても変化する。

薄層クロマトグラフィーによる分岐高分子の分離について

宮本武明, 吞海信雄, 滝見宣彦, 稲垣博

日本化学会誌研究会講演集,
11, p. 27~34, (昭和48年10月)

薄層クロマト法(TLC)による、同一分子量をもつ直鎖状と分岐状高分子の分離の可能性を検討した。モデル分岐高分子として、4本のそれぞれ等しい枝をもつ星型ポリスチレンを、リビングポリスチレンと結合

停止剤, 1,2,4,5-4 塩化メチルベンゼンとのカップリング反応によって合成した。得られた反応性成物の特性化は, TLC 法, ゲルパーキューションクロマト法および超遠心沈降速度法を用いて行なわれたが, このような試料の特性化には TLC 法が他の二つの方法に比してその分離能の点で優れている。星型分岐ポリスチレンの単離は θ 溶媒カラムを用いて, シクロヘキサン单一溶媒で温度匀配をつけて行なった。得られた分子量の異なる数種の単分散星型ポリスチレンを用いて, 分岐分子の沈澱および吸着クロマト法による展開挙動について, 直鎖状分子のそれと比較検討が行なわれた。

沈澱および吸着クロマト法とともに両者の R_f 値に明らかな差がみられ, 同一分子量ではいずれの場合も分岐分子の方が直鎖状分子の R_f 値より大きい。しかしながら, その差は同一分子量をもつ分岐分子と直鎖状分子を完全に分離するには充分ではない。これらの結果は, 沈澱クロマトの場合は溶液の熱力学的問題, 吸着クロマトの場合は固体表面での高分子鎖の吸着状態に関連して興味ある問題を示唆している。

Rheological Properties of Solutions of Butadiene-Styrene Copolymers of Varying Microstructure

小高 忠男, J.L. White (テネシ大工)
Trans. Soc. Rheology, 7, p.587~615, (昭和48年10月)

ポリブタジエン, ポリスチレン, およびミクロ構造の異なるスチレン-ブタジエン共重合体の非ニュートン粘度 μ と主法線応力差 N_1 の測定を, デカリン, デカン, およびその混合溶媒中で行った。ホモポリマー, および, ランダム共重合体では, ポリスチレンに対する非溶媒デカンの添加により, μ および Weissenberg 数 (N_1/∂_{12}) はともに低下した。しかし, ブロック共重合体では逆の傾向を示した。これは, スチレンブロックが分子間凝集して, 2 相構造を形成したためと考えられる。とくに SBS 型ブロックポリマーでは, スチレン部分を架橋点とする 3 次元網目構造を形成するために, 粘弾性ゲルの挙動を示す。これに対して, SBS 型ブロックポリマーでは, スチレン部分を核とし, ブタジエンブロックによって可溶化された多分子ミセル構造をとるために, yield stress thixotropy を示すことが見出された。

Ultracentrifuge Study of a Critically Branched Polycondensate

鈴木秀松, Constantine G. Leonis, and Manfred Gordon (Essex Univ.)

Die Makromolekulare Chemie, 172, p. 227~231, (昭和48年)

ゲル化は, それが非可逆的であれ可逆的であれ, 多官能系にみられる一臨界現象である。ゲル点近傍の物質の状態を critically branched state と呼ぶが, これは物理化学的にも生化学的にも興味ある状態である。非可逆的なゲル化の過程は, デカメチレングリコール (DMG) とベンゼン 1,3,5-トリアセチックアシッド (BTA) のモデルポリエステルについて, これまで反応動力学及びレオロジーの面から研究がなされている。本報では, ゲル点近傍で得られた DMG/BTA の重縮合物を, ジフェニール・ジゾメタン (DDM) とケテン (K) でもって未反応 COOH 基と OH 基を処理し安定化させた, コハク色, 高粘度の生成物 polycondensate of DMG/BTA/DDM/K を試料とし, MEK を溶媒として, 超遠心機にて沈降系数 S_v と重量平均拡散係数 $D_{w,0}$ を測定した。試料の重量平均分子量は他の方法から, $0.5 \sim 1 \times 10^5$ と推定されているが, 得られた結果は, $S_v = 76$ Svedberg, $D_{w,0} = 3.5 \times 10^{-6}$ cm²/sec であった。これらの値は, 線型で分子量分布の狭い高分子のそれらに比して, 共に約 1 オーダー大きいことが明らかとなった。

ナイロンの機械的性質におよぼす放射線照射の影響について

梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎
JAERI Rpt. 5028, 33~34, (昭和48年1月)
ナイロン 6,610 および 12 のモノフィラメントの γ 線照射による機械的性質の変化を検討した。

室温における照射では, 真空中, 空気中照射とも, 強度, 伸度は照射によって減少し, その減少の仕方は, 空気中照射の方が著しい。真空中照射では, 室温と 100°C 照射の差はほとんど見られないが, 空気中照射の場合は, 100°C 照射の方が, 強度, 伸度とも減少の仕方が著しい。弾性率は真空中空気中照射とも, 照射によってほとんど変化しないか, わずかに増大する程度である。空気中照射の場合, 強度 T と, 平均重合度 D P の関係は, よく知られた $T = T^* - A/DP$ という式

であらわすことができる。ただし、 T^* とAは定数である。また、空气中100°C照射では、主鎖切断数はいずれのナイロンにおいても、照射線量の0.4乗に比例して増加した。

高温における強度的性質の変化も、室温で測定されたそれと傾向はほとんど変らず、架橋の効果はあまり認められなかった。

放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第11報)含浸法同時照射によるポリエチレンテレフタレート繊維へのアクリル酸の二段法グラフト重合

岡田紀夫, 鳴野泰尚, 桜田一郎

JAERI Rpt. 5028, p. 35~42, (昭和48年1月)

ポリエステル繊維にアクリル酸を効率よくグラフト重合させることを目的として、ポリエステル繊維をまず膨潤剤で膨潤させ、ついでこれをアクリル酸あるいはアクリル酸水溶液で置換して、室温で照射する含浸法グラフト重合について研究した。

膨潤剤として、ポリエステルをかなりよく膨潤させるベンジルアルコール、ジメチルホルムアミドなどを用いるよりも、ハロゲン化炭化水素を使用する方が有利であり、二塩化エチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどが特に有効であった。

この方法では、純アクリル酸を用いるよりも、アクリル酸水溶液を用いる方が高いモノマー利用率が得られた。二塩化エチレンを膨潤剤として用いることによって80~90%のモノマー利用率で、10%程度のみかけのグラフト率のものを得ることができる。さらに二塩化エチレンで膨潤させて、これに少量のモール塩を添加したアクリル酸水溶液で含浸させ、バン・デ・グラーフ電子線を室温で2 Mrad 程度照射することによって、約80%のモノマー利用率で、容易に20~30%のグラフト率を得ることができた。

このような方法で得られた繊維はグラフト率が10%以下でも内部まで均一にグラフト反応が起っていることは、繊維の断面がカチオン染料で均一に染色されることから明になった。

放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第12報)含浸法同時照射によるポリエチレンテレフタレート繊維へのアクリル酸の一級法グラフト重合

鳴野泰尚, 岡田紀夫, 桜田一郎

JAERI Rpt. 5028, p. 43~61, (昭和48年1月)

ポリエステル繊維に、重合禁止剤としてモール塩を含むアクリル酸水溶液に二塩化エチレンなどの塩素化炭化水素を加えたモノマー液を含浸させ、室温で電子線を照射して、グラフト直合を行なう一段法について研究した。

アクリル酸水溶液に二塩化エチレンを添加することにより、2~4 Mrad の電子線の室温における照射により、80%以上のモノマー利用率で容易に15~20%のグラフト率が得られることがわかった。グラフト繊維はカチオン染料により均一濃色に染色される。照射に先立つモノマーの浸漬時間を変えることにより、グラフト反応を繊維内部の周辺にリング状に起こさせることも、内部まで均一に進行させることも、どちらも可能である。

本方法には、二塩化エチレンのほかにトリクロルエチレン、1,1,2-トリクロルエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどを用いて行なうことができる。

本方法における二塩化エチレンの効果は、ポリエステル繊維を膨潤させ、アクリル酸の繊維内部への拡散を促進することと、二塩化エチレンの照射によって生成するラジカルがアクリル酸の重合を加速することにある。

放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第13報)浸漬法同時照射によるポリエチレンテレフタレート繊維へのメタクリル酸のグラフト重合

梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎

JAERI Rpt. 5028, p. 52~60, (昭和48年1月)

ポリエステル繊維への浸漬法同時照射によるメタクリル酸のグラフト重合について検討した。ポリエステル繊維を、重合禁止剤として硫酸銅を加えたメタクリル酸水溶液に浸漬し、19~150°Cの間で γ 線を照射した。ポリエステル繊維のガラス転移温度75°Cの付近の温度に加熱することにより、円滑にグラフト反応を行なうことができた。50°C以下あるいは120°C以上の温度

ではグラフト重合はほとんど起らなかった。繊維外部の液相に起こるホモポリマーの生成は50°C以上の照射温度では完全によく制された。硫酸銅を含むメタクリル酸の水溶液に、膨潤剤として二塩化エチレンを添加することにより、室温でもグラフト重合を行なうことができた。メタクリル酸-二塩化エチレン-水の容積組成が12:8:80、硫酸銅を 5×10^{-1} mole/lを添加したモノマー液を用いた場合、最もグラフト反応に有利な温度は40°Cであり、溶液相におけるホモポリマーの生成もほとんどよく制された。

メタクリル酸のグラフト重合は、アクリル酸の場合に比べて低いモノマー濃度で容易に起こる。

この系のグラフト重合では、反応の進行とともにグラフト重合速度が増加する自動加速現象が認められ、二塩化エチレンを含有しない液の方が加速効果が大きかった。メタクリル酸の水溶液を用いた75°Cの反応では、 4.6×10^2 ~ 3.6×10^3 rad/hr の線量率の範囲で、また二塩化エチレンを含むメタクリル酸水溶液を用いた19°Cの反応では 6.5×10^2 ~ 1.6×10^4 rad/hrの範囲で、グラフト重合速度は線量率の0.5~0.6乗に比例した。

Kinetics of Craze Formation in Glassy Polymers

成沢郁夫、近土 隆

Journal of Polymer Science, Polymer Physics Ed. II, 223(1973)

人工的にクラックを入れたポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネート板の種々な応下でのクレイズの発生と成長過程を、光弾性挙動と関係づけて研究した結果、クレイズは応力集中体としての挙動を示さず、唯單にクラック先端における応力集中の度合を著しく低減すことが判った。

Fluorescence Methods for Studying Molecular Motions

西島安則

J. Macromolecular Science, Physics, B-8, 407~429 (1974)

本報告は分子運動の研究における蛍光法の応用を論じている。蛍光法は、蛍光寿命を時間尺度として、局

所的環境の分子運動についての知見を与える。それ故、蛍光寿命を直接的に測定することにより、分子運動の緩和時間を定量的に求めることができる。高分子溶液および溶融体における高分子鎖のミクロブラウン運動の緩和時間は 10^{-10} ~ 10^{-7} 秒の範囲にあるが、この緩和時間は大抵の芳香族基の蛍光寿命に相当しており、蛍光法はこれらの分子運動の研究に用いられる。多重転移現象のみられる高分子固体の局所運動の多くも、この時間領域に緩和時間をもち、蛍光法を用いることによって測定できる。過渡的光発光現象の測定技術が最近著しく進歩しており、これらの方針を用いて高分子系における分子運動の多重性についての更に詳細な知見が得られつつある。

Fluorescence Methods in Polymer Research

西島安則

Progress in Polymer Science, Japan, 6, 199~251 (1974)

本報告では蛍光発光に及ぼす環境効果についての基礎的理論を、1分子的および2分子的光物理過程に分けて論じている。

分子回転による蛍光の偏光消滅、および励起分子の分子内回転による分子内消光現象は、高分子系における分子運動の緩和時間の研究に用いられる。蛍光の偏光成分の角度分布は蛍光分子の分子配向と直接的に関係しており、従って蛍光の偏光成分の角度分布の測定により高分子系の分子配向挙動についての知見を得ることができる。

高分子における分子内エキサイマーおよびエキサイプレックス形成は、蛍光性芳香族基に関する高分子のコンホーメーションとコンフィギュレーションによって支配される。従ってこれらの2分子的光物理過程も高分子の構造や分子運動の研究に用いられるが、ここでは可能性ある応用がいろいろと論じられている。

**Photopolymerization of *N*-Vinylcarbazole
in Which EDA Complex is Involved: Photo-
ionization of *N*-Vinylcarbazole in the
Presence of Electron Acceptors**

山本雅英, 大岡正孝, 北川邦晴, 西本清一, 西島安則
Chemistry Letters, 745~748 (1973)

本報告では電子受容体の存在下における*N*-ビニルカルバゾール (VCZ, 電子供与性) の光重合の開始種を閃光分光法により研究した。ベンゼンカルボン酸メチルエステル (11種誘導体, 電子受容体) の存在下で VCZ を光励起すると, 励起 VCZ はその励起寿命の間に電子受容体と相互作用して, 電子受容体アニオンラジカルと VCZ カチオンラジカルが生成することが明らかになった。相互作用は VCZ 蛍光の電子受容体による消光およびエキサイプレックス発光から測定された。VCZ—各種電子受容体系の過渡的吸収スペクトルを閃光分光法により測定したが, 電子受容体アニオンラジカルと VCZ カチオンラジカルが生成していることが分った。イオンラジカルは 1 光分子過程で生成し, 2 分子的再結合により消滅する。

**Excimer Emission of High Polymers in
Solution (IV) Kinetic Treatment of the
Temperature Dependence**

西島安則, 佐々木泰明, 山本雅英
Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 16, 505~508 (1973)

溶液において, 芳香族分子間で拡散律速的に形成されるエキサイマーの形成過程を動力学的に論じ, これに基づいてナフタレン, α -エチルナフタレン, β -エチルナフタレン (溶媒: 2-メチルテトラヒドロフラン) についてのデーターを解析した。更にこの取扱いを, 高分子鎖中の芳香族基間 (分子内) で形成されるエキサイマーの形成過程にも適用して, ポリ (α -ビニルナフタレン), ポリ (β -ビニルナフタレン), ポリ (アリルナフタレン) (溶媒: 2-メチルテトラヒドロフラン) のデーターを解析した。

**Excimer Emission of Poly (1-vinylpyrene)
in Solution**

広田勘治, 山本雅英, 西島安則
Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 16, 509~511, (1973)

ポリ (1-ビニルピレン) の希薄溶液 (溶媒: 2-メチルテトラヒドロフラン) におけるモノマー蛍光, エキサイマー発光の挙動を温度を変えて研究した。観測しているエキサイマー発光は高分子鎖中のピレン基間で形成されるエキサイマーに基づくものである。液体窒素温度では発光スペクトルは主にモノマー蛍光のみからなる。温度を上昇するにしたがって, モノマー蛍光は消光されるが, エキサイマー発光は著しく強くなる。 -100°C ではエキサイマー発光およびモノマー蛍光の量子収率はそれぞれ, 0.4, 0.04である。エキサイマー発光とモノマー蛍光の量子収率の比は温度の上昇とともに増加し, 0°C ではその比は約100になる。各温度における発光の減衰挙動をパルス法により測定し, 高分子鎖中で形成される分子内エキサイマーの形成過程を非定常的動力学により解析した。

電荷移動錯体の関与する光重合(II)

山本雅英, 西島安則
日本化学繊維研究所講演集, 30, 17~26 (1973)

EDA 錯体が反応中間体として関与する光重合を, 単量体, *N*-ビニルカルバゾール (VCZ) を電子供与体とした系について研究した。前報告(I)に統いて励起状態の VCZ と電子受容体との相互作用により光重合する系(I): VCZ—テレフタル酸ジメチルエステル系および EDA 錯体の光励起による光重合系(II): VCZ—2, 4, 7-トリニトロフルオレノン系について研究を行なった。(I)の系については光励起によりイオン化が起り, VCZ^+ と アセプター アニオンラジカルが生成することを閃光分光法により見い出した。また生成イオンラジカルの挙動を調べ, DMF 溶媒中ではカチオン捕捉が起り, ラジカル重合が進行することを明らかにした。系(II)については定常反応速度の解析と, 擬定常状態法 (回転セクター法) の結果を組合せてカチオン重合の反応速度定数を決定した。そしてニトロベンゼン溶媒中ではこの光重合の生長反応がフリーカチオンで進行することを速度論的手法で確認した。

Some Problems in Structural Formation during Melt Spinning

片山健一, 天野敏彦, 中村清昭

Appl. Polymer Symp., 20, 237~246 (1973)

溶融紡糸過程における構造形成の一般的特色を実験結果に基づいて述べた。糸糸中の結晶化は定張力下での非等温結晶化と見なされ、結晶化開始直前の分子配向が紡出糸の微細構造を決定すると考えられる。したがって、溶融紡糸の予測を行うにはメルトの流動をレオロジー的と構造論的の両側面から研究する必要がある。第一段階として等温紡糸を行い、複屈折と流動特性を Jefferys モデルで解析した。その結果、低密度ポリエチレンの応力-光学係数として $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ を得たが、これはゴム状の架橋ポリエチレンから得た値とよく一致する。このほか、配向結晶化について解決すべき問題点についても少し議論した。

Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of the Isokinetic Condition

中村清昭, 片山健一, 天野敏彦

J. Appl. Polymer Sci., 17, 1031~1041 (1973)

非等温結晶化を解析するための基礎方程式は isokinetic 条件の下で、次式のように書けることを証明した。

$$X(t) = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K(T) d\tau \right)^n \right]$$

ここに $X(t)$ は時刻 t における相対的結晶化度で n はアラミ指数、 $K(T)$ は温度 T における等温結晶化速度定数 $k(T)$ と $K(T) = k^{\frac{1}{n}}(T)$ の関係がある。高密度ポリエチレンの非等温結晶化実験を種々の冷却条件の下で行い、一次結晶化の過程を上式を用いて解析し得ることを示した。また、二次結晶をも含めた全結晶化過程を予測する実用的な方法についても提案を行った。

アクリル酸グラフトポリプロピレン繊維の熱酸化安定性におよぼすトリス(1-アジリジニル)ホスフィンオキシド処理時におけるホウフッ化亜鉛触媒の効果

〈化学研究所〉 池田徹雄, 濱中箕喜子, 辻和一郎

池田洋子

繊維学会誌, 29, 3, T-112~119

(1973)

アクリル酸をグラフトしたポリプロピレン(PP)繊維をトリス(1-アジリジニル)ホスフィンオキシド(APO)で化学的に処理する場合のホウフッ化亜鉛触媒の効用について検討した。

アクリル酸グラフト PP 繊維は、すでに酸性のアクリル酸が繊維に存在しているため、APO処理時にあらためて酸性のホウフッ化亜鉛触媒を併用する必要はない、無触媒処理においても併用時と同等の APO 付着量や繊維の吸湿性が得られることがわかった。また、ホウフッ化亜鉛は PP およびアクリル酸グラフト PP 繊維いずれの場合もその熱酸化安定性を低下する傾向があるため、ホウフッ化亜鉛触媒の使用を省略できることによって APO で処理したアクリル酸グラフト PP 繊維の熱酸化安定性をさらに向上させることもわかった。このことは、APO を用いた化学処理における実際面でもいくつかの利点をもたらすものと思われる。

アクリル酸グラフトポリプロピレンおよびナイロン 6 繊維の耐光性

〈化学研究所〉 池田徹雄, 濱中箕喜子, 辻和一郎

池田洋子

繊維学会誌 29, 4, T-186~189,

(1973)

アクリル酸をグラフトし、種々の金属塩水溶液あるいは APO で処理した PP およびナイロン 6 繊維の耐光性を、日光あるいはキセノンアークランプ照射後の繊維の強度低下を目安として検討した。

アクリル酸のグラフトおよび金属塩水溶液を用いた後処理によって PP 繊維の耐光性は著しく低下するが、これはグラフト側鎖に存在するカルボニル基や金属が光の吸収点あるいは増感剤として作用し、PP 繊維の光酸化分解を促進するためである。

アクリル酸グラフト PP 繊維の耐光性を向上する有効な方法は APO による後処理であり、この方法によ

れば、アクリル酸のグラフト率の高いものほど、また処理する APO 溶液濃度の高いものほどすぐれた結果が得られることがわかった。

ナイロン 6 繊維については、アクリル酸をグラフトし金属塩で処理した場合は PP の場合とほぼ同様の結果が得られたが、APO による後処理では、PP の場合のように APO の付着量が大きくなることからその効果をはっきり確認することができなかった。

アクリル酸グラフトポリプロピレン繊維の熱分析 (I) 示差走査熱量測定

〈化学研究所〉 池田徹雄、辻和一郎、池田洋子
繊維学会誌, 29; 6, T-243~
250 (1973)

アクリル酸グラフト PP 繊維およびその若干の後処理物について示差走査熱量測定を行なった。

窒素中では 400°C 付近まで発熱は認められず酸化反応は起つてないが、空気中で測定した DSC 曲線から、アクリル酸をグラフトした試料（グラフト率28%以上）は170~300°C にグラフト側鎖のポリアクリル酸の分解が誘起したと思われる PP の大きい酸化発熱（ピークは200~250°C）が認められ、これは PP の文献値220~240°C に比較するとかなり低温側から開始されており、アクリル酸のグラフトによって PP は酸化分解を受けやすくなっていることが理解される。

グラフト PP 繊維の金属塩あるいは APO による後処理物もすべて 180°C 付近から大きな発熱が認められ、この場合はグラフト率の低い19.5%試料でも明瞭に認められる。熱酸化分解の激しい Cu 塩処理試料のみは他の試料と異なりこの温度から始まる発熱に 2 つのピークがあり、これらのピークが Cu イオンによる PP の接触酸化分解に関係があるように思われる。

グラフト PP 繊維の PP 部分の結晶融解熱はアクリル酸のグラフト率の増大とともに低下するが、グラフト率との間にほぼ直線関係が成立した。

アクリル酸グラフトナイロン 6 繊維の熱酸化安定性

〈化学研究所〉 池田徹雄、辻和一郎、池田洋子
繊維学会誌, 29, 6, T-238~
242 (1973)

アクリル酸グラフト PP 繊維の場合と同様にして、アクリル酸グラフトナイロン 6 繊維およびその金属塩あるいは APO 処理物について熱酸化安定性を検討したが、PP の場合と若干異なる結果が得られた。すなわち、ナイロン 6 では単にアクリル酸のグラフトのみによつても熱酸化安定性が向上し、PP の場合に有効であったアクリル酸グラフト側鎖の Ca あるいは Ni 塩による中和処理はそれほど著しい効果を示さない。Cu 塩処理は PP の場合と同じく悪影響を与えるが、Cr 塩処理は必ずしもそうではない。APO は、直接ナイロン 6 繊維を処理した場合に比較的良好な結果を与えるが、アクリル酸グラフト試料では PP の場合ほどその付着量が大きくなかったこととも関連して効果を確認することができなかった。

アクリル酸グラフトポリプロピレン繊維の熱分析 (II) 熱重量測定

〈化学研究所〉 池田徹雄、辻和一郎、池田洋子
繊維学会誌, 29, 7, T-267~
273 (1973)

アクリル酸グラフト PP 繊維の空気中における TG 曲線の比較から、グラフト率の増大にともない初期分解温度 (IDT) は低下し、また重量損失は大きい。この結果は熱劣化後の繊維の強力低下を判定基準とした別の実験結果と一致している。この場合、IDT をグラフト率に対してプロットするとほぼ直線関係が得られ、これから各種グラフト率のアクリル酸グラフト PP 繊維の熱酸化安定性を推定できるようである。

しかし、アクリル酸グラフト PP 繊維を金属塩水溶液あるいは APO で処理すると若干事情が異なり、熱劣化後の強力保持率の高い試料でも IDT は低下しており、TG 曲線からその熱劣化性を一義的に判断することができなかった。

アクリル酸グラフトポリプロピレンの動的粘弹性

〈化学研究所〉 池田徹雄, 濱中箕喜子, 池田洋子
纖維学会誌, 29, 8, T-330~337
(1973)

アクリル酸のグラフトによって PP の動的弾性率 E' は室温から 140°C の温度では若干高くなるが、それ以上の高温では急激に低下する。動的損失 E'' の $\alpha\omega$ 吸収は、アクリル酸のグラフトによって吸収強度が低下しピーク温度は多少高温側へ移動する傾向がある。これはグラフトにともなう非晶領域の増大よりも、グラフトされたポリアクリル酸分岐が会合したダイマーとして PP 主鎖の運動を制限する一種の架橋効果を与えるためと思われる。また 110°C 付近の $\alpha\omega$ 吸収はポリアクリル酸のガラス転移温度と重なるため低グラフト率試料では吸収がブロードになるが、高グラフト率試料では高温の 140°C 付近に明瞭なピークがあらわれ、この温度はポリアクリル酸の熱分解によるポリアクリル酸無水物のガラス転移温度と一致している。

この試料を金属塩水溶液で後処理した場合（イオン結合による架橋）および APO で後処理した場合（共有結合による架橋）についても測定し、それらの相違について若干の考察を行なった。

Simultaneous Estimation of Particle Size, Relative Refractive Index and Concentration of Latices by Turbidity Measurements

細野正夫, 杉井新治, 楠戸 修, 辻和一郎
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 51, 104
(1973)

Mie の光散乱の理論に基づいて、3 つの異った波長に関する濁度測定より、懸濁粒子の大きさ、相対的屈折率、濃度を同時に推定する方法が誘導された。ポリスチレンラテックスに対しこの方法を応用して得られた結果は、他の方法で得られた結果とよい一致を示した。また、この方法の適用限界について検討している。

The Properties of Transparent Film Made from Linear Polyethylene by Irradiation Cross-Linking

北丸竜三, 朱炫暭, 玄丞然
Macromolecules, 6, 337 (1973)

放射線による架橋効果を利用して線状ポリエチレンよりきわめて透明な皮膜を作成し、結晶構造および熱力学諸性質を検討した。この透明皮膜は結晶化度はむしろ小さいが、異常に高い融点をもつばかりでなく、その結晶相はきわめて安定で規則正しい分子配列を有することが明らかにされた。結晶相中の分子は特異な空間的配向をもつことが X 線研究で示された。結晶の C 軸が試料の膜面に平行に配列するばかりでなく、(110) および (200) 面が膜面に平行に配列する 2 重構造をもつことがわかった。また試料の透明性の起源に関してこの特殊構造と関連して論じている。

The Orientation of Crystal Planes in Polyethylene Crystallized under Compression

玄丞然, 谷内秀夫, 北丸竜三
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 51, 91
(1973)

軽度架橋ポリエチレン融体を圧延して、冷却結晶化させた場合に生じる結晶面 (200) および (110) の平行配列を X 線回折により研究した。試料皮膜の融体を 1 軸圧縮した場合、膜面への (200) 面の平行配列が低圧縮率において先ず生じ、さらに圧縮率を大きくするとこの (200) 面配列に加えてさらに (110) 面の平行配列が生じることが明らかになった。これらの面配列はローリングその他、分子配向を伴なう条件下での過程に際して一般的に現われることが認められた。

アクリレインによるポリビニアルコールの橋かけ

多賀 透, 近土 隆, 中村光秀, 深瀬 進
山形大学纖維製造研究施設研究報告 8, 13 (1973)
エチルアミンの少量を含むポリビニルアルコール水溶液と、ポリアクリレインのエチルアミン附加物の水

溶液とをたとえば-12°Cで混合すると数分間でゲル化を起すが、注意深く手早く処理すれば、反応過程中に製膜することができる。得られた皮膜は、単なるポリマーブレンドでなく、異種分子鎖間で相互に架橋した新しい型の三次元構造をもつことが、赤外吸収、膨潤性、溶解性および力学的性質の測定から裏づけられた。

Creep Failure in Highly Oriented Nylon 6 Fibers

成沢郁夫、近土 隆

Journal of Polymer Science, Polymer Physics
Ed. II, 1235(1973)

高度に配向したナイロン6モノフィラメントの破壊張力の80%以上の張力下でのクリープ破断について研究した。破断に至るまでの時間分布は、纖維構造の非晶領域において、緊張鎖のボンドラブチャーによると考えられる破壊核の発生過程として統計的に取扱い得ることを示した。

財団法人 日本化学纖維研究所寄付行為

昭和11年 8月13日認可
昭和14年 8月22日改正
昭和15年 8月2日改正
昭和19年 3月20日改正
昭和28年 9月4日改正

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学纖維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田本町京都大学内に置く。

第2章 目的および事業

第3条 この法人は、化学纖維工業に関し、学界と業界との関係を密にし、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は、前条の目的を達成するために次の事業を行う。

1. 化学纖維に関する研究者および団体に対する研究資金の交付
2. 化学纖維に関する研究および調査
3. 研究結果の発表会の開催および研究成果の刊行
4. 化学纖維に有用な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産および会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品および補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産および将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

ただし、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の決議によって確実な有価証券を購入するか、または確実な信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は、消費し、または担保に供してはならない。ただし、この法人の事業遂行上やむをえない事由があるときは、理事会の議決を経、かつ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、および事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画およびこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

収支予算を変更した場合も同じである。

第11条 この法人の決算は、会計年度終了後2カ月以内に理事長が作成し、財産目録および事業報告書ならびに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受け文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その1部もしくは全部を基本財産に編入し、または翌年度に繰越すものとする。

第12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、または権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、かつ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時借入金以外の借入金についても同じである。

第13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日
に始まり、翌年3月31日に終る。

第4章 役員および職員

第14条 この法人には、次の役員を置く。

理事 11名以上17名以内（内理事長1名 常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

第15条 理事および監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3名を置く。

理事長には、京都大学学長の職にある者を充てる。

常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。

常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基づき日常の事務に従事し、および評議員会の決議した事項を処理する。

第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第18条 監事は、民法第59条の職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は3年とする。

ただし、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任期者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が、就任するまでは、なお、その職務を行う。

第20条 役員は、有給とすることができます。

第21条 この法人の事務を処理するため、書記
その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人ならびに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」

と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

ただし、理事長が必要と認めた場合、または理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第25条 理事会は、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。ただし、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるもの外、次の事項を審議する。

1. 予算および決算についての事項
2. 不動産の買入れまたは基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第24条および前条を準用する。この場合において、第24条及び前条中「理事会」および「理事」とあるは「評議員会」および「評議員」と読み替えるものとする。ただし、会議の議長は、そのつど出席評議員の互選により定めるものとする。

第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長および出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛助会員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特

- に功労のあった者で理事会の決議を経て推薦されたる者
2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦されたる者
維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第7章 寄付行為の変更ならびに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数および評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、かつ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第30条 この法人の解散は、理事現在数および評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、かつ、文部大臣の許可を受けなければならない。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、かつ、文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行う。

財団法人 日本化学繊維研究所役員名簿

理 事 長	岡 本 道 雄	京都大学総長
常 務 理 事	桜 田 一 郎	京都大学名誉教授
〃	堀 尾 正 雄	京都大学名誉教授
〃	藪 田 為 三	東洋紡績株式会社 元監査役
理 事	大 西 一 正	京都大学事務局長
〃	岡 村 誠 三	京都大学教授
〃	小 野 木 重 治	京都大学教授
〃	辻 和 一 郎	京都大学名誉教授
〃	古 川 淳 二	京都大学教授
〃	福 井 謙 一	京都大学教授
〃	力 石 進 平	三菱レイヨン株式会社 常務取締役
〃	田 川 知 昭	株式会社 興人 取締役副社長
〃	上 田 敬 造	鐘紡株式会社 取締役
〃	井 川 正 雄	東レ株式会社 取締役
〃	米 田 豊 豊	帝人株式会社 顧問
〃	渡 部 順 順	ユニチカ株式会社 常務取締役
〃	田 辺 健 一	株式会社 クラレ 理事
監 事	平 間 巍 武	京都大学事務局経理部長
〃	團 野 武 宽	旭化成工業株式会社 常務取締役
〃	伊 藤 寛	伊藤万株式会社 取締役社長



Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol. 31
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 31, 1974)
Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学繊維研究所 第31回 講演集

昭和49年10月25日 印刷

昭和49年10月30日 発行

財団法人日本化学繊維研究所

編集兼発行者 岡 本 道 雄

発行所 財団 法人 日本化学繊維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu

Vol. 31

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 31)

October 1974