

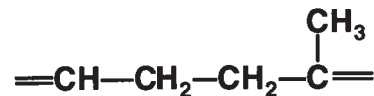
天然ゴム分子の構造決定

天然ゴムの主要な構造がシス形のポリイソプレンであることは現代ではあまねく知られているが、現代的な意味での高分子として理解されるようになったのは、他の高分子化合物と同様に1930年のフランクフルトでのコロイド学会以降である。このゴムの化学構造に関する理解の歴史を振り返ってみよう。

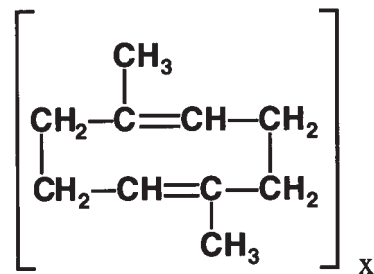
1826年にFaradayがゴムに対し実験式 C_5H_8 を与え、1860年にはWilliamsがこの実験式にあたるイソプレンをゴムの分解蒸留により得ている。したがって、ゴムはテルペン類と何らかの関係がある物質であると考えられ $(C_5H_8)_x$ 、または $(C_{10}H_{16})_x$ のような式が用いられたが、その化学構造に関してははっきりわからなかった。

このような状況を打破したのは、1904年に始まるHarriesの一連の研究である。彼はゴムをオゾン処理し加水分解することにより、ゴム分子中には(1)の構造が存在することを明らかにした。この構造が C_5H_8 という実験式に合致するための解釈の一つは環状構造の採用であり、彼はゴムに対して(2)のように(1)の単位2個(後に5個又は7個の構造も提唱)が環状に結合し、更にそれが会合した構造を与えた。現在の知識から見れば、(1)の構造が非常に長く線状に結合することにより実験式を満たすと考えることもできるが、不幸にして19世紀末から20世紀にかけての高分子化合物の構造に対する理解は、低分子量の化合物が「副原子価」によって会合しコロイド的な性質を示しているというものであり、実際Harriesも二重結合が副原子価によって会合している(2)のような構造を主張した。

これに対し1910年にPicklesは、この二重結合に臭素を



(1)



(2)

付加させて飽和結合に変えてもコロイド性は失われないことからHarriesの考えているよりも大きな環状分子の会合体であるとしたが、直鎖状の巨大分子を主張するには至らなかった。この他にも、今考えてみれば巨大分子の存在を示す種々の実験結果が得られてはいたが、低分子の会合によるコロイド生成という概念が普遍的であった当時にこれらは正当に解釈されず、現代的な高分子の概念の確立はStaudingerの孤軍奮闘を待つ他なかった。

参考文献：P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York (1953), p.8-10.

(名古屋工業大学 奥 淳一)