

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 高分子結晶工学を基盤とする有機材料設計

### 2. 研究者氏名 松本 章一

ポスドク研究員 小谷 徹 (研究期間 2001 年 2 月 ~ 2003 年 3 月)

ポスドク研究員 田中 敏弘 (研究期間 2001 年 4 月 ~ 2003 年 1 月)

### 3. 研究の狙い:

結晶構造をデザインして有機固体の構造、物性、反応、機能を設計する結晶工学の手法を用いた新しい高分子材料設計を行った。反応結晶中の分子の並べ方によって反応や機能を制御しながら、反応溶媒を用いずに固相で高分子合成できる新しい重合法を提案した。反応経路や速度が結晶格子によって支配される固相反応であるトポケミカル反応を用いると、高い反応選択性や反応収率が期待できるばかりでなく無溶媒、無触媒系での反応が可能となる。また、溶液中などの等方性媒体中での反応から得られるものとは異なる特異な構造をもつ生成物が合成できる。本研究では、結晶工学とトポケミカル反応を利用して、既存の有機材料では見られない特性を発現できるように構造が制御された高分子材料を作製した。

### 4. 研究結果:

#### (1) 高分子結晶工学による反応設計と高分子構造の制御

ムコン酸やソルビン酸などの 1,3-ジエンカルボン酸モノマーを用いて、結晶中の分子の並べ方によって反応を制御しながら、溶媒を用いずに固相で高分子合成する新しい重合法を開発した。様々なジエンカルボン酸誘導体の結晶中におけるモノマー分子配列と重合反応性の関係からトポケミカル重合反応の法則である 5 ルールを確立し、合理的に反応設計を進める方法論を提示することに成功した。どのような分子構造を設計すれば最適のスタッキング構造でモノマーを固体中に並べることができるかという課題にも取り組み、分子配列を効率よく行うための相互作用ユニットの基本パターンである超分子シントンを利用した結晶構造の設計を行った。

結晶中で進行するトポケミカル重合のモデルから置換ブタジエン型モノマーが同じ方向を向いてカラム状にスタッキングするとジイソタクチックポリマーが、交互に向きを変えてスタッキングするとジシンジオタクチックポリマーが生成することを指摘し、モデルに従ったポリマーの立体規則性の自在制御に成功した。さらに、二官能性モノマーから架橋反応を伴わずにラダーやシート状ポリマーが効率よく合成できることも見出した。

#### (2) 有機インターカレーションによる機能化

ムコン酸やソルビン酸を出発物質として得られる層状ポリマー結晶をホスト化合物として用いる有機インターカレーションでは、トポケミカル重合の際に重要な役割を果たす水素結合ネットワークがインターカレーション反応の間もしっかり記憶され、アミンを選択的かつ協同的に取り込む結果、効率よく反応が進行することを見出した。アルキルアミンだけでなく官能基を含むアミンも同様に有機インターカレーションのゲスト化合物として利用でき、不飽和基やアゾ基を含むアミン類、アミノ基を含む安定ラジカルやオリゴオキシエチレン、光学活性アミノアルコールなどを高変換率

で高分子結晶中に導入することができた。従来から多く行われている無機系インターカレーションホスト系とは異なる観点からの有機ホストポリマー独自がもつ柔軟性や高密度電荷分布の特徴を生かした設計を行い、ジアセチレン、アゾ、銀微粒子などを導入した光機能性高分子結晶の合成し、特性評価を行った。ジエンとジアセチレンのハイブリッド型高分子結晶の合成も行った。

#### (3) 溶媒を用いない高分子結晶材料の合成法の確立

モノマー合成からインターカレーションまでの全反応過程で有機溶媒を一切用いずに反応できるように条件の最適化を行った。固相光重合の過程はもちろんのこと、インターカレーションを含めた高分子反応の段階でも、粉碎した固体を混ぜ擦り合わせるだけで反応が進行することを新たに見出し、機能性層状高分子結晶の合成に対して、全ての反応過程で有機溶媒を用いることなく最終生成物にまで到達できることを示した。

#### (4) 結晶の固相反応の解析

数マイクロメートル以下から数ミリメートル以上の大きさのものまで、様々な条件下でモノマー単結晶を作成し、トポケミカル重合によってナノ結晶や巨大結晶を作成した。ミリメートル以下では、結晶歪の少ない高分子単結晶が作成でき構造解析に成功した。高分子量の伸びきり鎖が配列した高分子単結晶を得る手段は、現在のところトポケミカル重合において他に手段がなく、分子構造が明確な巨大高分子単結晶を与えることのできるジエンモノマーのトポケミカル重合は、物性研究に展開するための試料を提供できることを示した。また、加熱により高分子結晶構造が二段階で可逆的变化するという新奇な相転移現象を見出した。

#### (5) 新規分解性ポリマーの合成

ジエンモノマーのトポケミカル重合に関する研究の中で、ソルビン酸誘導体が酸素とラジカル交互共重合することを見出した。共重合は固相あるいは溶液中のいずれにおいても容易に起こり、主鎖中にペルオキシ結合を含む生成ポリマーは、加熱、光照射、酵素の添加など様々な条件下、しかも温和な条件下で簡単に分解できることがわかった。二官能モノマーの存在下でジエンモノマーと酸素を交互共重合すると、交互共重合体ゲルが合成でき、三次元架橋しても線状ポリマーと同様に分解が認められ、これまでにない新しいタイプの分解性高分子としての応用が期待される。

### 5. 自己評価：

結晶工学を用いた高分子合成法の確立、重合反応のための結晶構造の制御と分子設計、およびそれらによる高分子の構造制御について当初の目標を超える成果が得られた。1,3-ジエンモノマーのトポケミカル重合に関する反応設計と結晶構造の設計について、まず重合反応の設計の基本となる考え方を提案し、様々な分子間相互作用を利用した結晶構造のデザインと固相反応の設計の例を示すことができた。高分子構造の制御についても、高分子鎖の一次構造だけでなく、ラダーおよびシート状高分子の合成や積層構造の制御など高次元での高分子の集合状態も考慮した高分子構造の設計例を示した。特に、高分子の立体規則制御については、研究期間後半から終了間際にかけて大きな進展と重要な成果が得られた。最近、われわれの研究に触発され、他

の付加重合、開環重合、重縮合などを含めた様々なタイプの新しい固相重合例が国内外で報告され始め、本研究の波及効果は大きいと考えている。もっと広範囲の種類の汎用モノマーにまでトポケミカル重合を適用し、固相重合の一般化を図ることは易しくはないが、将来に渡って持続的に取り組むことが重要である。本研究によって、環境に配慮した化学原料から、環境に負荷をかけない高効率な手法によって、付加価値の高いポリマーを合成するための基礎となる一定の領域を確立できたと考えている。

インターカレーションを用いた機能材料の設計については、応用研究や実用にまで直ちに繋げることができなかったが、これは新規反応開拓や反応機構解明を中心とする基礎研究に研究の主点をおいて進めてきたためであり、応用研究にまで展開するには、材料提供側からのものとは180度異なる視点での取り組みや、ターゲットや到達目標値を明確に絞り込んだ実践的な研究手法への切り替えが必要であることを強く感じた。また、本研究における有機材料の合成・反応設計の面では十分納得のいく成果が得られたが、同時に物理化学的側面から興味深い反応や現象も同時に研究の過程で見出されている。しかしながら、上記の応用研究も含めて、それら全ての可能性に対して網羅的に取り組むことは難しく、合成面での研究に主たる力点を置かざるを得なかった。合成・材料設計の点では、新規な分解性高分子という当初の研究計画にはなかった思いがけない成果も得られた。

さきがけ研究でははじめての試みとして始まったポスドク研究員を含むグループを作って進める研究体制について、当初は試行錯誤しながらも、ほぼ順調かつ効率的に体制維持ができ、研究の推進にうまくつながったと考えている。初年度からポスドク研究員をグループメンバーとして加えることができ、2年次および3年次を通して2名のポスドク研究員を含めた強力な研究チームでほぼフル回転で活動することができた。強力で、しかもコンパクトな研究チームをつくることで、計画に沿った効率のよい研究を推進することができ、研究の展開、国内外での学会発表、論文発表等、いずれの面でも順調に研究を進めることができた。ただし、中盤以降見つけた予想外の発見や想定外の方角への研究の展開については、3年間の研究期間内に一定水準を越える成果にまでまとめることは難しく、一部未公表結果を残している状況にある。研究期間が9月で終了するため、最終年度まで引き続いてのポスドクの継続雇用が難しい状況（最終年度春に別のポジションに移動する可能性がかなり高いこと）があり、代りに博士課程大学院生1名をリサーチスタッフとして加えたが多少のペースダウンは免れなかった。最後の半年間は研究完成に向かったの追い込み時期でもあったが、結果的にそれまでの研究成果をまとめる方向に重点を置く形となった。

## 6. 研究総括の見解：

本課題は固相における結晶工学とトポケミカル反応を追求して高分子材料を創出しようとするもので、意欲的テーマとして採択された。

本法は無溶媒、無触媒反応など多くの特色が期待されるが、同時に結晶性の固相であるための制約も大きい。本研究ではいくつかの効率の良い反応を実現しており、また新しい3次元架橋ポリマーで分解性を持つものを見出すなど材料としての新しい可能性も見出しており、新しい分野として良い成果を得ている。なお、研究者はこの分野の成果により高分子科学賞などを受けた。今後ターゲットを絞り、更に発展させることを期待する。

## 7.主な論文等：

### 特許

1. 特開 2003-64126 「シート状高分子およびその製造方法」松本章一
2. 特開 2003-327604 「結晶性高分子の製造方法」松本章一
3. 特願 2002-134762 「立体規則性高分子及びその単量体、並びにこれらの製造方法」松本章一、田中敏弘
4. 特開 2003-327558 「積層型ジアセチレン重合体及びその単量体、並びにこれらの製造方法」松本章一、小谷 徹
5. 特願 2002-199129 「誘電体材料」松本章一
6. 特開 2003-146944 「光応答性高分子およびカルボン酸アンモニウムの結晶の製造方法」松本章一、小谷 徹
7. 特願 2002-267341 「金属微粒子分散高分子およびその製造方法、並びにその製造に用いる金属イオン含有高分子およびその製造方法」松本章一、小谷 徹
8. 国際公開番号 WO 03/01888525 A1 「光応答性高分子、積層型ジアセチレン重合体およびカルボン酸アンモニウムの結晶、並びにこれらの製造方法」松本章一、小谷 徹
9. 特願 2003-095858 「分解性高分子およびその製造方法」松本章一

### 論文

1. "One-way EZ-Isomerization of Bis(n-butylammonium) (Z,Z)-Muconate under Photoirradiation in the Crystalline State", T. Odani, A. Matsumoto, K. Sada, and M. Miyata, Chem. Commun., 2001(19), 2004?2005
2. "Synchronized Propagation Mechanism for Crystalline-State Polymerization of p-Xylylenediammonium Disorbate", S. Nagahama and A. Matsumoto, J. Am. Chem. Soc., 123(49), 12176?12181 (2001)
3. "Polymer Crystal Engineering for Controlling Photoreactivity and Polymer Chain Structures in the Crystalline State", A. Matsumoto and S. Nagahama, Proc. Japan Acad., Series B, 77(6), 110?114 (2001)
4. "Reaction Principles and Crystal Structure Design for Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers", A. Matsumoto, K. Sada, K. Tashiro, M. Miyata, T. Tsubouchi, T. Tanaka, T. Odani, S. Nagahama, T. Tanaka, K. Inoue, S. Saragai, and S. Nakamoto, Angew. Chem. Int. Ed., 41(14), 2502?2505 (2002)
5. "Crystal Engineering for Topochemical Polymerization of Muconic Esters Using Halogen? Halogen and CH/ Interactions as Weak Intermolecular Interactions", A. Matsumoto, T. Tanaka, T. Tsubouchi, K. Tashiro, S. Saragai, and S. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc., 124(30), 8891?8902 (2002)
6. "First Disyndiotactic Polymer From a 1,4-Disubstituted Butadiene by Alternate Molecular Stacking in the Crystalline State", T., Tanaka and A. Matsumoto, J. Am. Chem. Soc., 124(33), 9676?9677 (2002)
7. "A Novel Organic Intercalation System with Layered Polymer Crystals as the Host Compounds Derived from 1,3-Diene Carboxylic Acids", Matsumoto, S. Oshita, and D. Fujioka,

Am. Chem. Soc., 124(46), 13749-13756 (2002)

8. "Photodimerization of 2-Pyridone in Cocrystals with Carboxylic Acids Using the Stacking Effect of Naphthalene Rings", T. Odani and A. Matsumoto, Cryst. Eng. Commun., 4(77), 467-471 (2002)
9. "Thermally Induced Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers", S. Nagahama and A. Matsumoto, Chem. Lett., 2002(10), 1026-1027
10. "Solvent-Free Synthesis of Layered Polymer Crystals", T. Odani and A. Matsumoto, Polym. J., 34(11), 846-851 (2002)
11. "A Role of Weak Interaction between Naphthylmethyl Groups on Crystal Structure and Photopolymerization Reactivity of 1-Naphthylmethylammonium Salts of Unsaturated Carboxylic Acids in the Crystalline State", A. Matsumoto, T. Kunisue, S. Nagahama, K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, and M. Miyata, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 390, 11-18 (2002)
12. "Topochemical Polymerization of N-Substituted Sorbamides To Provide Thermally Stable and Crystalline Polymers", A. Matsumoto, T. Chiba, and K. Oka, Macromolecules, 36(8), 2573-2575 (2003)
13. "Two-Dimensional Hydrogen Bond Networks Supported by CH/π Interaction Leading to a Molecular Packing Appropriate for Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers", S. Nagahama, K. Inoue, K. Sada, M. Miyata, and A. Matsumoto, Cryst. Growth Design, 3(2), 247-256 (2003)
14. "Intercalation and Photochemical Behavior of Azobenzene Derivatives with Layered Polymer Crystals as the Organic Host", S. Oshita and A. Matsumoto, Chem. Lett., 32(8), 712-713 (2003)
15. "Organic Intercalation of Unsaturated Amines into Layered Polymer Crystals and Solid-State Photoreactivity of the Guest Molecules in Constrained Interlayers", A. Matsumoto, D. Fujioka, and T. Kunisue, Polym. J., 35(8), 652-661 (2003)
16. "Fabrication of Polymer Crystals/Ag Nanocomposite by Intercalation", A. Matsumoto and T. Odani, Chem. Lett., 33(1), 42-43 (2004)
17. "Polymer Crystal Engineering for Control of Stereochemical Structure of Polymers: Stereospecific Monomer Synthesis and Stereospecific Solid-State Polymerization", A. Matsumoto and T. Tanaka, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press
18. "Organic Intercalation with Layered Polymer Crystals Consisting of Diisotactic and Disyndiotactic Polymer Chains", S. Oshita, T. Tanaka, and A. Matsumoto, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., in press

## 総説

1. "Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers and Features of Polymer Crystals as Organic Intercalation Materials", A. Matsumoto and T. Odani, Macromol. Rapid Commun., 22(15), 1195-1215 (2001)
2. "ムコン酸エステル誘導体の単結晶構造解析と固相重合反応の設計", 田中敏弘、松本章一、高分子加工、50(11), 502-508 (2001)

3. "結晶構造と反応性"、松本章一、日本結晶学会誌、44(1), 65?69 (2002)
4. "全無溶媒プロセスによる有機層間化合物の合成"、小谷 徹、松本章一、マテリアルステージ、1(11), 48?52 (2002)
5. "結晶反応を利用した高分子合成"、松本章一、化学装置、44(3), 74?81 (2002)
6. "Control of Stereochemistry of Polymers in Radical Polymerization", A. Matsumoto, In Handbook of Radical Polymerization, edited by K. Matyjaszewski and T. P. Davis, Wiley: New York, 2002, Chapter 13, pp. 691?773
7. "インターカレーション"、松本章一、日経ナノテク年鑑 2003 年度版、日本経済新聞社、pp. 47?48 (2002)
8. "Polymer Structure Control Based on Crystal Engineering for Materials Design", A. Matsumoto, Polym. J., 35(2), 93?121 (2003)
9. "ジエンモノマーを用いる次世代環境調和型ラジカル重合"、松本章一、高分子、51(4), 263?267 (2003)
10. "トポケミカル重合によるジエンポリマーの立体規則性制御"、松本章一、田中敏弘、永浜定、高分子論文集、投稿中

#### 招待講演など

1. "Polymer Structure Control Based on Polymer Crystal Engineering", 24th Australian Polymer Symposium, Beechworth, Australia, February 4?8, 2001, Preprint C3/1
2. "ジエンカルボン酸モノマーを原料とする環境調和型高分子合成"、第2回高分子研究会「インテリジェント高分子 - 基礎と応用」、高分子学会中国四国支部、東広島、2002 年 3 月 16 日
3. "環境調和型固相光反応によるナノ構造制御と機能設計"、日本化学会第 81 春季年会、東京、2002 年 3 月 26?29 日、講演予稿集、p. 1005
4. "ジエンカルボン酸モノマーを原料とする環境調和型高分子合成"、大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会第 172 回講演会「環境調和型有機合成の新展開」、堺、2002 年 5 月 15 日、講演予稿集
5. "Topochemical Polymerization Principles for Diene Monomers and Application to Polymer Structure Control", 15th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS XV), Mainz, July 29?August 3, 2001, Preprints
6. "結晶工学を基盤とする高分子構造制御および材料設計に関する研究"、高分子学会第 51 回高分子討論会受賞講演、小倉、2002 年 10 月 2?4 日、高分子予稿集、51, 1131?1132 (2002)
7. "高分子結晶工学による構造制御と有機材料の機能設計"、高分子若手研究会、高分子学会中国四国支部、松山、2002 年 11 月 7?8 日、講演要旨集、pp. 15?22
8. "Convenient Synthesis of Degradable Polymers by Radical Alternating Copolymerization of Alkyl Sorbates with Oxygen", IUPAC Polymer Conference (IUPAC-PC2002), Kyoto, December 2?5, 2002, Preprints, p. 162
9. "Polymer Crystal Engineering for Control of Stereochemical Structure of Polymers", The 16th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS XVI), Sydney, July 13-18, 2003, Preprint, IL -3

国際会議発表 11 件

国内学会発表 55 件

#### 受賞

1. 松本 章一、高分子学会 2002 年 Wiley 高分子科学賞「結晶工学を基盤とする高分子構造制御および材料設計に関する研究」
2. 小谷 徹、高分子学会 平成 14 年度 Polymer Journal 論文賞「Solvent-Free Synthesis of Layered Polymer Crystals」