

平成 30 年 5 月 19 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05518

研究課題名(和文) 2回らせん空間群を有するキノイド系結晶の固相重合を利用した光学活性ポリマーの創製

研究課題名(英文) Solid-State Polymerization of Quinoido-Type Crystals with the Space Group of 21 Helix Axis and Its Application to Optical Active Polymer Synthesis

研究代表者

伊藤 敬人 (ITO, Takahito)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：90126954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：キノイド化合物(キノジメタン類、キノンメチド類、キノンメチドイミン類)を新規に合成し、それらの結晶構造解析と通して2回らせんの空間群の結晶を見出した。得られた結晶は反転中心を有するため熱、光固相重合により光学活性ポリマーは得られなかったが、2回らせん重合という新しい重合反応機構、選択的なシクロファン生成、固相重合反応における多様性を見出した。更に、固相重合反応により交互共重合体を得る有用な手法を提案した。

研究成果の概要(英文)：Novel quinoido-type compounds such as quinodimethanes, quinone methides, and quinone methide imines were synthesized and their crystal structures were investigated by the single-crystal structure analysis. The crystals obtained belong to the space group of 21 helix axis involving inversion center. On the photochemical and thermal solid-state polymerizations, optically active polymers were not obtained. However, novel 21 helical polymerization mechanism, exclusive formation of paracyclophane, and the diversity in solid-state polymerizations were found. Moreover, novel method to obtain the alternating copolymer by solid-state polymerization was proposed.

研究分野：高分子合成

キーワード：キノイド化合物 固相重合 結晶構造解析 2回らせん重合 合成 交互共重合体 結晶

1. 研究開始当初の背景

光学活性ポリマーを合成する方法は光学活性モノマーの重合、アキラルなモノマーからのらせん構造に由来する光学活性ポリマーを生成する不斉重合、ラセミのモノマーの一方を選択的に重合する不斉選択重合が広く研究されている。たとえば、ラセミのプロピレンオキシドの不斉選択重合、嵩高いメタクリル酸エステルの不斉アニオン重合による一方向巻らせん光学活性ポリマーの合成がある。これら以外にポリフェニルアセチレン類、ポリイソシアナート類、ポリイソシアニド類、ポリクロラル類、ポリマレイミド類、ポリシラン類、ポリカーボネート類、置換キノメチド類などの重合による光学活性ポリマー合成の報告がある。しかし今までの光学活性ポリマーの合成は、溶液重合を中心とする研究が殆どである。固相重合反応にはトポケミカル重合反応と呼ばれる特殊な重合反応がある。トポケミカル重合では、位置選択性、立体規則性、分子量の制御等が可能である。また、光学活性基を有していない有機分子の結晶であっても P_{21} 、 $P_{21}2_12_1$ 、 C_2 空間群の結晶はキラル結晶であり、2 回らせん分子集合体においても右巻きと左巻きの識別が可能である。キノイド化合物(キノジメタン類、キノメチド類、キノメチドイミン類)誘導体が平面構造を有したプロキラルモノマーであること、キノイド化合物の中で置換キノジメタンはトポケミカル重合可能なモノマーであること、さらに今までに合成したキノジメタン化合物の結晶中に P_{21} 空間群に属する結晶が幾つか存在することからキノイド化合物を中心に更に多くの P_{21} 空間群の結晶を見出し、不斉結晶化を検討することによりキラル結晶を作製し、その結晶をトポケミカル的に重合すれば固相重合法による光学活性ポリマーの創製が提案できる。

2. 研究の目的

光学活性ポリマーの合成は生体高分子との関連や機能材料開発において重要である。従来、光学活性ポリマーの合成は溶液重合が中心で、固相重合による合成は殆ど検討されていない。本研究では種々のキノイド化合物を合成し、結晶構造解析を通して不斉空間群である 2 回らせん (P_{21}) 空間群の結晶を見出し、それら結晶の不斉結晶化を行うことでキラル結晶を作製し、それらのトポケミカル的な固相重合反応を利用してプロキラルモノマーから光学活性ポリマーを創製する新しい固相重合方法と 2 回らせん重合という新しい重合反応機構を提案することを目的とする。更なる展開として結晶共重合の可能性も提案することを目的とする。

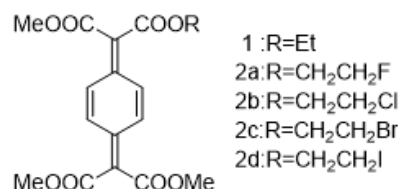
3. 研究の方法

P_{21} 空間群の結晶であること分かっているキノジメタン化合物を中心に不斉結晶化によるキラル結晶の作成条件を確立し、それ

らの固相重合反応を通し光学活性ポリマーの合成を行う。また、置換様式や種々の置換基を有する置換キノジメタン化合物の合成を行いそれらについても検討する。置換キノメチド化合物と置換キノメチドイミン化合物に範囲を拡大し、置換キノジメタン化合物で行ったと同様の検討を行い、固相重合反応により光学活性ポリマーの創製を行う。更に今までに報告の無い固相共重合についても検討する。

4. 研究成果

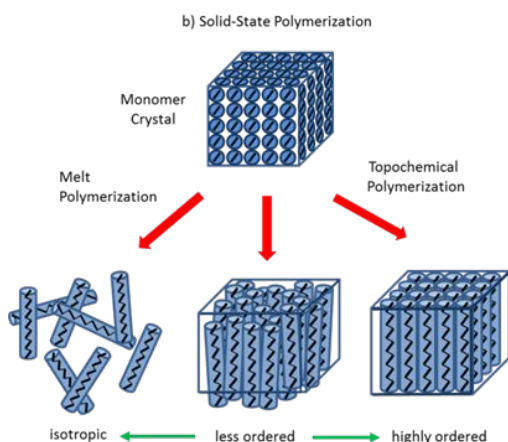
(1) キラルな P_{21} 空間群の置換キノジメタン ($1:R=Et$) を混合溶媒の比率を変えて再結晶を行うことでキラルな結晶を得ることができた。特に混合溶媒に少量のキラル溶媒を添加することでより効果的にキラル結晶が得られることを明らかにした。キラル結晶の作りわけにはキラル溶媒の添加が有効であることを明らかにできた。また、Me 基と Et 基とわずかな大きさの違いでも単結晶構造解析を行う事で生成した結晶の右結晶と左結晶の区別ができることを示した。これら結晶の光固相重合を検討してポリマーの CD 測定から光学活性ポリマーの生成を明らかにすることを検討したが明確な CD スペクトルを得ることができず光学活性ポリマーの生成を結論できなかった。そこで 1a の $R=Et$ 基に代えハロエチル (CH_2CH_2X) 基 ($X=F$ (2a), Cl (2b), Br (2c), I (2d)) を導入した置換キノジメタン化合物 (2a-d) を新規に合成し、結晶構造解析を行った。



2d の結晶構造は未決定であるが、2a, 2b, 2c はそれぞれ $P-1$, $P-1$, P_{21}/c の空間群でありキラルな空間群は得られなかった。しかし、2a-d の光固相反応を検討したところ 2a は未反応であったが、2b, 2c, 2d からは [2.2] パラシクロファンが生成した。特に、2c からは短時間でほぼ定量的にシクロファンが生成する特異的な反応が起きた。結晶構造から、2c では 2 分子が対をなして並んでおり [6+6] 環状付加反応により [2.2] パラシクロファンが生成することが分かった。一方、2a と 2b は固相重合反応が起きるカラム状分子配列をしているが、2a では F-F 相互作用が強すぎて重合反応が起きないこと、2b では分子間反応で 2 量体ジラジカルを生成しそれ溶媒中でラジカル同士の分子内反応で [2.2] パラシクロファンを生成することが明らかになった。生成したいずれの [2.2] パラシクロファンも酸素分子とゆっくりと反応して片側に過酸化基を有するパーオキシ [2.2] パラシ

クロファンを生成した。非対称置換キノジメタン化合物が光学活性ポリマーを生成しなくても、今までに報告のない特異な固相重合反応をすることが明らかとなり結晶分野へのインパクトは大変大きい。今後、種々の置換様式の非対称置換キノジメタン類を合成し、それらの固相反応を検討することで今までにない新しい成果が得られると期待される。また、パーオキシ[2.2]パラシクロファンは重合開始剤としての利用も期待できる。

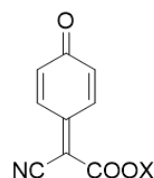
(2) CH-相互作用、相互作用、ドナー-アクセプター相互作用を利用して $P2_1$ 空間群の結晶構造を得る目的でベンジル基やパーフルオロベンジル基を有する 7,7,8,8-テトラキス(アリールオキシカルボニル)キノジメタン (3a(CH_2Ph), 2b($\text{CH}_2\text{F}_5\text{Ph}$), 2c($\text{CH}_2\text{Ph}/\text{CH}_2\text{F}_5\text{Ph}$)) を合成した。結晶構造解析より空間群はそれぞれ $P2_1/c$, $C2/c$, $P2_1$ であった。これらの熱固相重合を検討したが、結晶の形は保持されるがトポケミカル的には重合は進行せずに非晶質となり光学活性ポリマーは得られなかった。重合中に結晶の形が保持されていることから固相重合反応の中にも規則性は低いネマチック液晶のような状態 (less ordered) が存在しうるとを明らかにした。



溶液重合で観察される多様な重合状態が、固相重合においても同様に観察されることを示した点で重合分野に大きなインパクトを与えた。今後、キノイド化合物に種々の相互作用をする基を導入してその結晶での重合反応を検討することで今までに見出されていない固相重合の多様性を見出すことができると期待される。

(3) シアノ基とハロエトキシカルボニル ($\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{X}$) 基を有する置換キノジメタン (4a($\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$), 4b($\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4c($\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 4d($\text{X}=\text{CH}_2\text{F}_5\text{Ph}$)) を合成し、それらの結晶構造解析を行った。4a, 4b, 4c, 4d の空間群はそれぞれ $P2_1/c$, $P2_1/a$, $P-1$, $P2_1/n$ で、4c を除きいずれも 2 回らせん軸を有し、らせん状の分子配列を有していた。4a-d の熱固相重合反応性を検討し、いずれも頭尾で重合が起き規則的な構造を有するポリマー

を生成した。

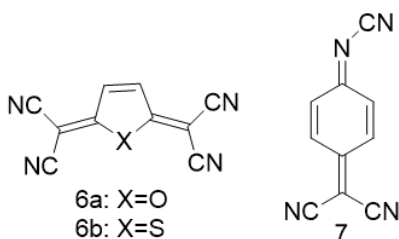


- 4a : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$
- 4b : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- 4c : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
- 4d : $\text{CH}_2\text{F}_5\text{Ph}$

特に 4b と 4d は最短の酸素とエキソ位炭素を通りトポケミカル的に 2₁ らせん重合が進行することが分かった。4b と 4d の両モノマーとも結晶構造には反転中心が存在するため生成ポリマーはラセミ体となり光学活性ポリマーを得られなかったが、固相重合反応において初めて 2₁ らせん重合が起きる例を見出した。今後、種々の置換様式と置換基を有する置換キノジメタンの系で $P2_1$ 以外の不斉空間群を見出すことで固相重合により光学活性ポリマーを得られると期待される。

(4) 7,7,8,8-テトラキス(フェノキシエトキシカルボニル)キノジメタンを合成し、再結晶による精製を試みたところ偶然ではあるがベンゼン/ヘキサン混合溶媒、アルコール系溶媒 (EtOH, iPrOH) を用いた場合にゲル化が起きることを見出した。この置換キノジメタンはゲル化挙動をする初めての例であった。このゲル化挙動は SEM 写真から超分子生成に起因することが明らかとなった。ゲル化が起きず結晶のみが得られる溶媒を用いて得た結晶の結晶構造解析を行い分子のどの部分で相互作用しているかを見出すとともに、ゲル化が起きる条件下での $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い相互作用部分が結晶構造の相互作用部分に対応することを明らかにした。その結果、主に相互作用によりゲル化が起きると推測した。更に、フェニル基上のオルト、メタ、パラ位に Me あるいは Cl 置換基を導入した新規置換キノジメタンを合成し、それらのゲル化挙動に与える置換基の影響を検討した。Cl 置換基を導入した置換キノジメタン化合物は置換位置にかかわらず結晶のみを、さらに、オルト位とパラ位に Me 基を有する置換キノジメタンも結晶のみを与え、ゲル化挙動は観察されなかった。メタ位に Me 基を有する化合物でゲル化挙動が観察された。置換基が結晶化とゲル化に大きく影響しうるとを明らかにした。今後、置換基や相互作用以外にどのような置換基や相互作用でゲル化挙動が観察されるかを明らかにする必要がある。

(5) 7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン (5a(Me), 5b(Et)) とヘテロキノイドアクセプター (6a, 6b) との間で電荷移動錯体共結晶が生成することを明らかにし、それらの結晶構造解析を基に固相重合反応性を議論した。



6a/5a(Me), 6a/5b(Et), 6b/5a(Me), 6b/5b(Et)はアセトニトリルからの再結晶によりいずれも電荷移動錯体共結晶が生成した。それら共結晶の熱固相重合を検討したがいずれの系も非晶質の交互共重合体が生成した。結晶の運動性が大きいことに起因していると推測した。6a/5a(Me), 6b/5a(Me)系共結晶の光重合ではいずれも重合速度が遅く重合が進行しなかった。一方、6a/5b(Et), 6b/5b(Et)系では結晶性の共重合体が生成した。結晶構造解析より 6b/5b(Et)系共結晶のみがシス特異的トポケミカル重合で進行し、結晶性ポリマーを生成することが明らかとなった。

更にヘテロキノイドアクセプターとして置換キノンメチドイミン(7)と 5a(Me), 5b(Et)との電荷移動錯体共結晶の生成についても検討した。いずれも電荷移動錯体共結晶を得ることができた。これら共結晶の熱重合では結晶形は維持されているが非晶質の交互共重合体が生成した。結晶構造解析より重心に沿って分子が交互配列しておらずそのため非晶質の共重合体が生成することが分かった。いずれのヘテロキノイドアクセプターを用いても電荷移動錯体共結晶が得られ交互共重合が進行することを明らかにすることができ固相重合の有用性を示すことができた。今後、種々の電荷移動錯体結晶で交互共重合が可能かどうかを検討し固相共重合反応による共重合反応法の有用性を広めることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Takahito Itoh, Fumiaki Kondo, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Exclusive Formation of Bridge-Substituted

[2.2]Paracyclophane by Topochemical Photocycloaddition Reaction of Unsymmetrical Substituted p-Quinodimethane, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol.17, No.7, 2017, 3606-3610

DOI:10.1021/acs.cgd.7b00580

Takahito Itoh, Erica Morita, Ryohei Takakura, Hiroto Nakajima, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Formation of Bundle Assemblies of Stereoregular Polymers

in Thermal Solid-State Polymerization of 7,7,8,8-Tetrakis(aryloxy-carbonyl)-p-quinodimethanes, *Macromolecules*, 査読有, Vol.49, 2015, 4802-4816
DOI:10.1021/acs.macromol.6b00349

Takahito Itoh, Shinji Nomura, Hirofumi Nakasho, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Halogen Bond Effect for Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation: Topochemical

Polymerization of Substituted Quinodimethane, *Macromolecules*, 査読有, Vol.48, 2015, 5450-5455
DOI:10.1021/acs.macromol.5b01078

Takahito Itoh, Kyoko Tachino, Naoki Tachino, Masataka Kubo, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, Twofold Helical Polymerization: Thermal Solid-State Polymerization of 7-Cyano-7-(2'-haloethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methides, *Macromolecules*, 査読有, Vol.48, 2015, 2935-2947
DOI:10.1021/ma502606s

〔学会発表〕(計24件)

山本詩織、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第67回高分子年次大会、2018年5月24日、名古屋国際会議場(愛知県、名古屋市)、テトラキス(クロロフェノキシエトキシカルボニル)キノジメタン類の結晶構造と固相重合反応性

内山隼、普山田結花、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、第67回高分子年次大会、2018年5月24日、名古屋国際会議場(愛知県、名古屋市)、シアノ基とホスホナート基を有するキノンメチドの不斉アニオン重合

鷲尾裕太、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第67回高分子年次大会、2018年5月24日、名古屋国際会議場(愛知県、名古屋市)、トリシアノキノンメチドイミンと種々のテトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類との共結晶の固相重合反応性
鈴木拓、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第67回高分子年次大会、2018年5月24日、名古屋国際会議場(愛知県、名古屋市)、7-ハロエトキシカルボニル-7,8,8-トリス(メトキシカルボニル)キノジメタン類の固相重合

Shiori Yamamoto, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 7th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, Gelation behavior and Polymerization Reactivity of Tetrakis(phenoxy-

carbonyl)quinodimethanes with Substituted-Phenoxyethyl Group, 2017年9月27日、Mie University (三重県・津市)

Xing Di, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 7th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, Solid-State Polymerization Mechanism of 7-Cyano-7,8,8-Tris(haloethoxycarbonyl)quinodimethanes, 2017年9月27日、Mie University (三重県・津市)

山本詩織、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第48回中部化学関連学協会支部連合秋季大会、2017年11月11日、岐阜大学(岐阜県、岐阜市)、テトラキス(2-アリアルオキシエトキシカルボニル)キノジメタン類のゲル化と固相重合

Takahito Itoh, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 5th International Symposium Frontiers in Polymer Science, Twofold Helical Polymerization: Thermal Solid-State Polymerization of 7-Cyano-7-Alkoxy carbonyl-*p*-Benzoquinone Methides, 2017年5月16日、Sevilla (Spain)

山本詩織、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第66回高分子討論会、2017年9月20日、愛媛大学(愛媛県、松山市)、置換フェノキシエチル基を有するテトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類のゲル化挙動と重合反応性

鷲尾裕太、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第66回高分子討論会、2017年9月20日、愛媛大学(愛媛県、松山市)、テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類とトリシアノキノンメチドイミンとの電荷移動錯体結晶と固相重合反応性

Xing Di, 宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第66回高分子学会年次大会、2017年5月30日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)、7-シアノ-7,8,8-トリリス(ハロエトキシカルボニル)キノジメタン類の固相重合機構
中嶋啓人、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第66回高分子学会年次大会、2017年5月30日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)、テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類とヘテロキノイドアクセプターとの電荷移動錯体共結晶の固相重合

鈴木拓、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第66回高分子学会年次大会、2017年5月30日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)、テトラキス

(ペンチルオキシカルボニル)キノジメタンと TCNQ との共結晶の固相重合反応性

Takahito Itoh, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 12th International Conference on Advanced Polymer via Macromolecular Engineering, Twofold Helical Polymerization: Thermal Solid-State Polymerization of 7-Cyano-7-Alkoxy carbonyl-*p*-Benzoquinone Methides, 2017年5月23日、Ghent(Belgium)

Fumiaki Kondo, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 4th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, Control of Crystal Structure and Solid-State Polymerization of 7-Alkoxy carbonyl-7,8,8-Tris(methoxycarbonyl)quinodimethanes, 2016年9月28日、Mie University (三重県・津市)

Hiroto Nakajima, Erika Morita, Ryouhei Takakura, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 4th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, Thermal Solid-State Polymerization of 7,7,8,8-Tetrakis(alkoxy carbonyl)quinodimethanes, 2016年9月28日、Mie University (三重県・津市)

宇野貴浩、明楽直樹、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第65回高分子年次大会、2016年5月25日、神戸国際会議場(兵庫県、神戸市)、7-アルコキシカルボニル-7-シアノ-1,4-ベンゾキノンメチドの固相重合における2₁らせん重合

近藤史晃、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第65回高分子年次大会、2016年5月25日、神戸国際会議場(兵庫県、神戸市)、7-アルコキシカルボニル-7-トリリス(メトキシカルボニル)キノジメタン類の結晶構造と固相重合

近藤史晃、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第65回高分子討論会、2016年9月15日、神奈川大学(神奈川県、横浜市)、非対称置換テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類の結晶制御と固相重合

中嶋啓人、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第65回高分子討論会、2016年9月15日、神奈川大学(神奈川県、横浜市)、テトラキス(アリアルオキシカルボニル)キノジメタン類の熱固相重合

- ⑳ Fumiaki Kondo, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 3rd International Conference on Chemical Innovation (ICCI2016), Control of Crystal Structure and Solid-State Polymerization of 7-Alkoxy carbonyl-7,8,8-Tris(methoxy carbonyl)quinodimethanes, 2016年8月6日、Tati University Collage (Malaysia)
- ㉑ Hiroto Nakajima, Erika Morita, Ryouhei Takakura, Takahiro Uno, Masataka Kubo, Takahito Itoh, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, 3rd International Conference on Chemical Innovation (ICCI2016), Thermal Solid-State Polymerization of 7,7,8,8-Tetrakis(alkoxy carbonyl)quinodimethanes, 2016年8月6日、Tati University Collage (Malaysia)
- ㉒ 近藤史晃、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第47回中部化学関連学協会支部連合秋季大会、2016年11月5日、豊橋技術科学大学（愛知県、豊橋市）7-メトキシカルボニル-7,8,8-トリス（アルコキシカルボニル）キノジメタン類の固相重合
- ㉓ 中嶋啓人、宇野貴浩、久保雅敬、伊藤敬人、藤内謙光、宮田幹二、第47回中部化学関連学協会支部連合秋季大会、2016年11月5日、豊橋技術科学大学（愛知県、豊橋市）芳香族を有する7,7,8,8-テトラキス（アリールオキシカルボニル）キノジメタン類の固相重合

〔その他〕

三重大学学術機関リポジトリ研究教育成果
MIUSE (<https://mie-u.repo.nii.ac.jp>)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 敬人 (ITOH Takahito)
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90126954