

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 2 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550117

研究課題名（和文）イオン性分子結晶の分子配置固定化による新次元構造高分子の合成とその特性解析

研究課題名（英文）Preparation and Characterization of New Dimensional Polymers by Fixation of Molecular Arrangement in Ionic Molecular Crystals

研究代表者

鈴木 将人（SUZUKI MASAHI TO）

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20179253

研究成果の概要（和文）：3あるいは4官能性の平面状や正四面体型アニオン分子とカチオン分子を組み合わせて、イオン性の分子結晶を作成し、そのまま固体状態でイオン結合(ベンジルピリジニウムカルボキシレート)を共有結合(ベンジルエステル)へと加熱変換することによって、規則的に高度に架橋した高分子の合成を検討した。多様なモノマーを合成し検討を行った結果、モルファス架橋体を与えることが多かったが、いくつかのモノマー(例えば、4官能性ポルフィリン誘導)では、結晶性を保ったまま新たな架橋体を合成することができた。

研究成果の概要（英文）：Ionic molecular crystals were prepared by the combinations of tri- or tetra-topic anionic molecules with cationic ones, both of which had planar or tetrahedral structures. Then, in the solid state, the ionic interactions of benzylpyridinium carboxylate were thermally transformed to covalent bonds of benzylester. The product polymers were expected to have the regular network structures. A variety of monomers were prepared and examined. Most of them gave amorphous polymers, but some cross-linked crystalline polymers were obtained, for example, from the combination of tetra-topic porphyrine derivatives.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成

1. 研究開始当初の背景

本応募研究の基本概念は「分子が形成する動的な規則構造を静的な構造へと固定化する」という大きな範疇の中に入れることができる。「分子が形成する動的な構造」は、主に溶液中や表面・界面で分子が自発的に形成

する集合体の化学として、超分子化学の概念とともに大きく発展してきた。多数の分子が集合する場合には、擬似的な高分子と見なすことができる。このような高分子は、その動的な性質が機能発現に不可欠なこともあるが、安定性の欠如は根本的な問題となる。そ

のため、化学反応によって、その集合形態を維持（固定化）しようという研究もなされている。一方、普遍的に規則構造を持っているのが結晶状態の分子である。結晶中の分子は、特定のコンフォメーションや分子相互の規則的な配置を持っているが、溶解や溶媒への溶解という過程を通してそれらの情報を失うことになる。言い換えれば、結晶は分子の動的な構造が凍結された状態であると言える。本応募研究の申請者は、この数年間、固体状態のまま進行する新しい固相重合反応について研究を行ってきた（M. Suzuki et al, *Macromolecules*, **36**, 279 (2003). M. Suzuki et al, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 1746 (2005) など）。この過程において、固相重合の最も大きな有用性は、本応募研究において企画した、凍結状態にある分子配置の固定化の達成であると認識するに至った。

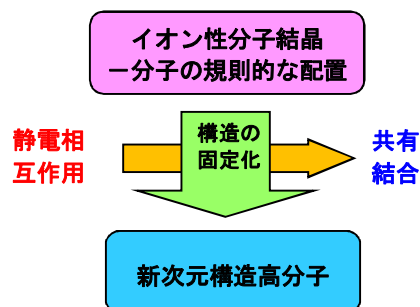
固定化をどんな方法で達成するかが、次の問題となる。ここで注目したのが、静電相互作用の共有結合への変換過程を利用した、環状ポリマーの合成に関する研究である（Y. Tezuka and H. Oike, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1017 (2001)）。アンモニウム基を両端を持ったポリマーと多官能カンボン酸アニオンを、希薄溶液中で加熱反応させエステル結合を生成させることによって多様な構造の環状ポリマーの合成に成功している。このような静電相互作用から共有結合への変換反応をイオン性の分子結晶に用いることができれば、目的とする規則構造の固定化が可能になると考えた。しかも、複数のカチオン性部位を持った分子と複数のアニオン性部位を持った分子を組み合わせることによって、非常に容易に多様なイオン性分子結晶を調整することができる。このような多様性は、最近注目を集めている Metal-Organic Framework (金属イオンや金属クラスターと多官能の有機配位子とで形成される構造体)と同様であり、本応募研究で提案するイオン性分子結晶は、それを有機分子のみで構築するものに相当するが、本研究では、さらに進んで、共有結合化反応によって特異な構造を固定化することを考えた。

2. 研究の目的

本応募研究の目的は、静電的な分子間相互作用を共有結合へと変換する過程をキーステップとして、結晶状態(イオン性分子結晶)で形成されている分子の規則的な配置を固定化し、通常の重合反応では成し得ない特異な構造を有する高分子を合成し、併せてそれらの特性を解明することにある。

多官能性アニオン分子とカチオン分子を組み合わせることによって、容易に多様なイ

オン結晶を作成することが可能であり、固相で共有結合へと変換することによって、高度に規則的に架橋した高分子を合成することができると期待される。



3. 研究の方法

以下の共通の研究手順で研究を行う。

- (1) 所望のポリマーを得るために設計した構成単位となる多官能イオン性分子の合成を行う。
- (2) 対となるカチオン分子とアニオン分子をイオン交換によって、組み合わせた塩とし、結晶化させる。
- (3) 熱重量示差熱分析を用いて、反応によって脱離するピリジンの蒸発に伴う重量減少と反応熱を検知し、反応に必要な温度の目安をつける。熱反応の良否はこの段階で判断できる。
- (4) 合成スケールで加熱（または紫外線照射）を行い、反応の進行状況（エステルの生成）を赤外分光法で追跡する。
- (5) 生成したポリマーの構造を固体 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルで解析する。ポリマーが溶媒に可溶な場合には、溶液での核磁気共鳴スペクトルやマススペクトルによる構造解析、および分子量測定を行う。
- (6) 反応の前後で粉末X線回折の変化を評価する。
※この吟味は本研究にとって重要な意味を持っている。反応によって、基本的な結晶構造が崩れていなければ、反応の前後で結晶格子の間隔は変化するが空間群に変化はないので、規則構造の完全固定化に成功したことになる。
- (7) イオン性分子結晶の単結晶X線回折により結晶構造を決め、(5)の結果と合わせて、生成ポリマーの構造の同定を行う。理想的に反応が進行すれば、ポリマーの単結晶も得られ、その結晶構造解析も可能となることも考えられる。
- (8) どの段階でも得られた結果を基に、次の分子設計に活かし、(1)に戻って検討を重ねる。
- (9) 得られたポリマーの特性解析を行う。

4. 研究成果

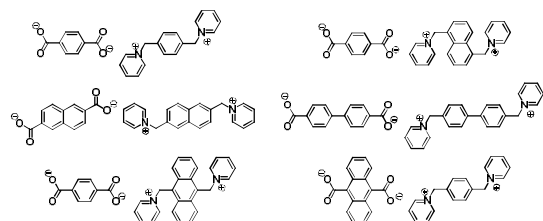
(1)イオン結合の共有結合化は、以下のような、ベンジルピリジニウムカルボキシレートの加熱による脱ピリジンエステル化を主に検討した。



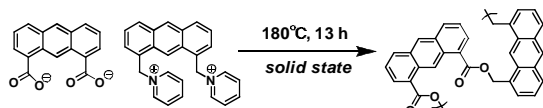
しかし、研究の進展とともに、副反応が起こる場合もあることが、明らかとなったため、各種モノマーの研究と並行して、共有結合化の基本反応の検討を行った。具体的には、ピリジン環上に置換基を導入したり、アクリジンやイミダゾールをピリジンの代わりに用いたりして、イオン対の共有結合化反応を検討したが、芳しい結果は得られなかった。また、ピリジニウムカルボキシレートの光反応を行ったが、未反応であった。そのため、基本反応は変更せず、各種検討を行った。

(2) 2官能性モノマーの組み合わせによる線状ポリマーの合成

基礎的なデータを収集するために、2官能性のモノマー間での反応を検討した。下記の各種ジカチオンとジアニオンからイオン性モノマー結晶が得られ、150°C~250°Cの加熱によって重合し対応するポリエステルが得られた。しかし、反応温度が200°C以上必要な場合には、分解などの副反応が一部起きていることが判った。良好な反応を行った場合についてX線回折による分析を行ったところ、多くの場合、生成物は非晶質であった。

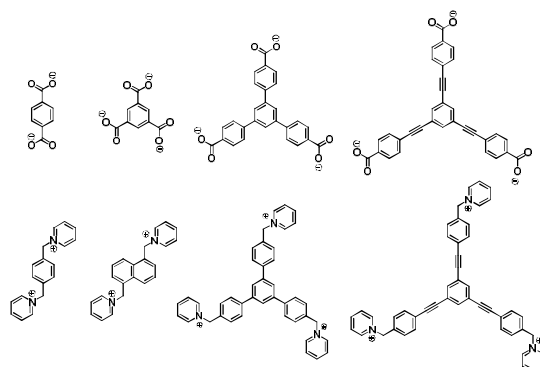


そこで、反応性部位を向き合うように配列させ、ジッパーを閉じるように連鎖的に重合が進行していくことによって、重合後も結晶におけるモノマー配置を維持することを考え、モノマーの構造設計を行ったところ、1,8-置換アントラセン骨格をもったモノマーでは、重合結晶中のモノマー配置の規則構造を反映したと考えられる結晶性ポリエステルが得られることが判明した。



(3) 平面3官能性モノマーの組み合わせによる2次元架橋ポリエステルの合成

以下のいくつかのイオン性モノマー組み合わせについて検討を行った。

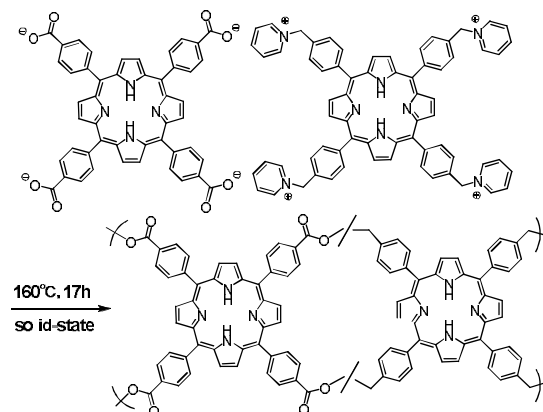


多くの例において、再結晶によって結晶化せず、油状物質が得られた。そこで、ゲスト分子によって結晶の空隙を埋めて安定化を図るため、いくつかのアニオン-カチオンの組み合わせにナフタレンなどをゲスト分子として加えて再結晶を行った。一部の組み合わせでは、共結晶が得られたが、加熱すると反応が起こる前に融解してしまい、固相重合とはならなかった。

しかし、これらの油状物質の MeOH 溶液をキャストし風乾するとフィルムを形成するという興味深い性質を発見した。そのフィルムは、異方性のもと等方性のものがあったが、湿度の高い状態に置くと異方性を発現するものもあった。水分子がカルボキシレートアニオンと水素結合しネットワークを形成していることが示唆された。異方性フィルムを加熱重合すると、IRより反応の進行は確認できたが、XRD、偏光顕微鏡観察により、モノマーの規則構造は重合によって、完全に崩壊したことが判明した。

(4) 平面4官能性モノマーの組み合わせによる2次元架橋ポリエステルの合成

平面状4官能性モノマーとしてポルフィリン環を持ったモノマーを詳しく検討した。これらと2官能性モノマーとの組み合わせで得られた結晶は、重合によって規則構造が壊れてしまった。一方、ポルフィリン環をもった4官能性カチオン-アニオン同士の組み合わせから得られたイオン結晶では、副反応なく重合が進行し、規則構造を保っている



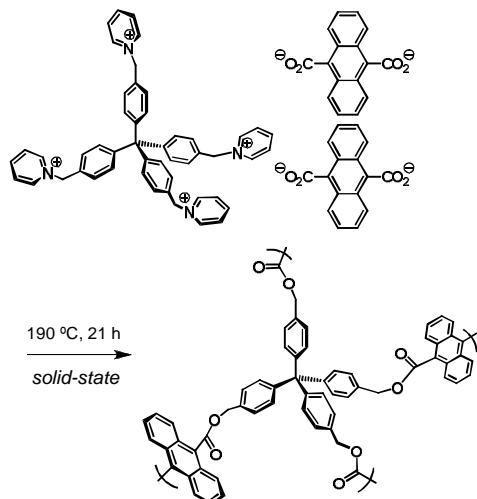
ことが粉末X線構造解析から示唆された。

この組み合わせでは、X線による単結晶構造解析を行うことができたアニオン分子とカチオン分子の列が交互に並びそれが層状の構造を持っていた。カチオン部位とアニオン部位は近接して存在し、その間で反応が起こることが予想された。

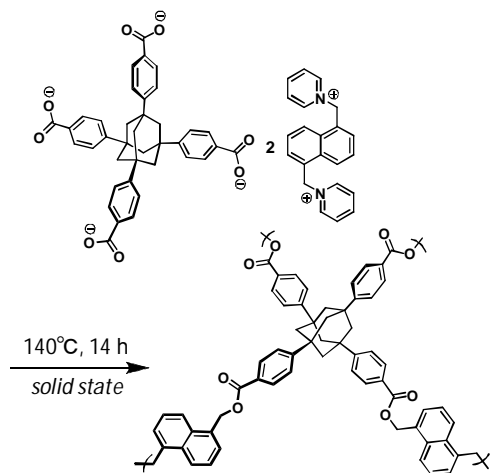
さらに、このモノマーからはLB膜を作成することができ、加熱によって超薄膜のポリエステルが得られた

(5) 正四面体型4官能性モノマーの組み合わせによる3次元架橋ポリエステルの合成

テトラキス[4-(ピリジニウムメチル)フェニル]メタンをテトラカチオンに用い、いくつかの芳香族ジカルボン酸と組み合わせ、ダイヤモンド型網目状ポリマーの合成を試みた。9,10-ジカルボキシアントラセンアニオンとのイオン結晶を190°Cに加熱することによってエステル形成が確認されたが、非結晶性のポリマーになっていることが判った。



この結果を基に行った、アダマンタン骨格を導入した4官能性正四面体型モノマーの結晶の重合では、得られたポリマーは、完全



な非晶固体であった。モノマー自身の結晶性が悪く、空気下でゆっくり潮解した。

(6) カリックスアレーン誘導体を用いる C60 カプセルの合成

当初計画に従ってポリカプセルの合成を検討した。様々な条件検討を行ったが、チアカリックス[4]アレーンのテトラキス(ピリジニウムメチル)誘導体は、C60と包接錯体を形成しないことが判った。また、ホモオキサカリックス[3]アレーンのトリカルボン酸アニオンと p-キシリレンジピリジニウムカチオンの組み合わせでは、加熱によって架橋が起こることが判った。今後、他のカリックスアレーン誘導体を検討する必要がある。

(7) まとめと今後の展望

当初の計画に沿って多くの分子を合成し、その重合を検討することができた。静電的な相互作用を固体状態で共有結合へと変換することには成功したが、結晶中の分子配置を固定するという目的は多くの場合困難であった。ポルフィリン骨格を利用した平面4官能分子からの2次元架橋ポリマーの合成については、もう少し詰めの研究が必要であるが、ほぼ目的が達成できていると思われる。また、平面3官能分子を使った時には、フィルム形成能を有する特異な結晶(液晶?)が得られた。今後、X線回折の解析とシミュレーション等を通じて詳細を明らかにする。

当初の見込みによりも得られたポリマーは少なかったが、以上の研究を通じて新しい概念の提示をすることができた。

基本的に脱離成分がある重縮合型の固相重合であるために、結晶構造の維持には不利に働くことは、当初から予想できたが、むしろ大きな空孔をゲスト分子によって埋め、安定な結晶を得ることが困難であった。有効なゲスト分子の探索を続ける必要がある。また、根本的に脱離成分のない重付加型の反応と光による重合(熱は結晶構造を乱す)の探索を今後も継続する。アニオン分子とカチオン分子を組み合わせるだけで多様な高分子を構築できることは大きな利便性があるので、その利点を生かしつつモノマーの設計を行う。静電相互作用を重合官能基とは直接関係のない部位で用いることも、一つの方法と考えられる。今回得られた研究結果を基に、改良を加えながら、新次元のネットワーク高分子を合成する努力を継続する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

投稿準備中

[招待講演] (計 1 件)

鈴木将人、固相重合によるナノ架橋構造の形成、精密ネットワーク研究会 第 6 回若手シンポジウム、2013 年 3 月 8 日、関西大学(吹田市)

[学会発表] (計 14 件)

①横田皓平、土田寛恵、矢本和久、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、イオン結合の共有結合化を利用した固相重合による高分子構造の制御と解析、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、名古屋工業大学(名古屋市)

②横田皓平、鈴木将人、固相重合によるイオン結晶構造を反映したポリマーの合成と解析、第 141 回東海高分子研究会講演会、白雲荘(津市)

③矢本和久、土田寛恵、相羽誉礼、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、平面状分子が形成するベンジルピリジニウムカルボキシレートネットワークとその固相重縮合によるナノ架橋構造ポリエステルの合成、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜(横浜市)

④矢本和久、相羽誉礼、土田寛恵、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、平面状分子によって形成されるベンジルピリジニウムカルボキシレートネットワークの特異な結晶挙動、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、慶応大学(横浜市)

⑤矢本和久、永田昌之、相羽誉礼、土田寛恵、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、規則的な架橋構造を有するポリエステルの新規合成法の開拓 - 多官能性ベンジルピリジニウムカルボキシレートが形成するイオン性分子結晶の固相重縮合、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 30 日、岡山大学(岡山市)

⑥土田寛恵、矢本和久、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、イオン結合の共有結合化をキーステップとした固相重縮合によるポルフィリンネットワークポリエステルの合成、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 30 日、岡山大学(岡山市)

⑦M. Suzuki, K. Yamato, H. Tsuchida, M. Aiba, M. Nagata, S. Matsuoka, K. Takagi, Dimension-controlled syntheses of regular nanonetwork polyesters - Solid-state polycondensation via ionic-to-covalent bond transformation of multitopic benzylpyridinium carboxylate monomers -, 3rd International Symposium on Network

Polymers、2011 年 9 月 12 日、ホテル日航豊橋(豊橋市)

⑧矢本和久、永田昌之、相羽誉礼、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、各種ベンジルピリジニウムカルボキシレートが形成するイオン性分子結晶の固相重縮合反応を基盤とする新規構造ポリエステルの合成、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 27 日、大阪国際会議場(大阪市)

⑨矢本和久、永田昌之、相羽誉礼、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、イオン性分子結晶の固相重縮合反応による直鎖状及び網目状ポリエステルの合成、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、北海道大学(札幌市)

⑩永田昌之、矢本和久、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、二官能性ベンジルピリジニウムカルボキシレート類の固相重縮合反応による線状ポリエステルの合成、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜(横浜市)

⑪矢本和久、永田昌之、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、多官能性ベンジルピリジニウムカルボキシレート類の固相重縮合反応による網目状ポリエステル、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜(横浜市)

⑫Masayuki Nagata, Shin-ichi Matsuoka, Koji Takagi and Masato Suzuki, Solid-State Polycondensation of Ionic Molecular Crystals, The 1st FAPS Polymer Congress、2009 年 10 月 22 日、名古屋国際会議場(名古屋市)

⑬永田昌之、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、イオン性分子結晶を形成するモノマーの固相重縮合反応 - 線状および平面網目状ポリマーの合成 -、第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 18 日、熊本大学(熊本市)

⑭永田昌之、松岡真一、高木幸治、鈴木将人、イオン性分子結晶を形成するモノマーの固相重縮合反応、第 58 回高分子学会年次大会(新型インフルエンザのため開催中止)、2009 年 5 月 12 日(予稿集発行)、予稿集 Vol. 58, No. 1, p. 533

[その他]

ホームページ等

<http://polysyn.web.nitech.ac.jp/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 将人 (SUZUKI MASAHITO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20179253

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

松岡 真一 (MATSUOKA SHIN-ICHI)

名古屋工業大学・工学部・助教

研究者番号：10432288