

高分子結晶工学を基盤とする有機材料設計

「変換と制御」領域 松本 章一

要 旨

原子や分子レベルで厳密に制御された有機材料設計を行う際、従来の分子設計法では複雑で多段階に及ぶ合成反応や煩雑な単離精製過程を避けられない。そこで、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、高分子材料設計に役立つ固相有機合成への応用を試みた。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。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多次元構造が制御された高分子材料を作製した。

1. はじめに

分子量や分子量分布、末端構造、分岐構造、立体構造、共重合連鎖などの高分子の一次構造を制御するための新しい反応や触媒が開発され、精密に重合反応を制御しながら、要望に沿う様々な形の高分子を合成することが可能になっている。さらに、会合、自己組織化、結晶化、相分離などの高分子鎖の集合状態を考慮に入れ、機能をあらかじめ重合反応設計に組み込んだ総合的な視野からの高分子合成が新たな目標となっている。われわれは、ジエンモノマーのトポケミカル重合や高分子結晶を用いる有機インターカレーション反応を見出し、結晶工学に基づく高分子構造制御や有機材料設計の研究を行ってきた。これら一連の研究の中で、ソルビン酸エステルが酸素とラジカル交互共重合し、繰り返し単位としてペルオキシド結合を含む分解性ポリマーが容易に合成できることも最近見出した。高分子合成を含めたこれからの社会における物質製造では、最終生成物の有用性だけでなく、製法や後処理まで含めた全過程で効率的かつ環境に配慮したものであることが望ましいことは言うまでもない。ラジカル重合は、学術的にも工業的にも最も重要な高分子合成法のひとつであるが、資

源枯渇や環境負荷の問題を解決し持続可能な社会の実現をめざして、高分子合成やラジカル重合の分野でも従来とは異なる発想の重合法や有機材料合成法の開拓が待ち望まれている。以下、高分子結晶工学を利用した新しい有機材料設計に関する研究成果を報告する。

2. 研究成果

2-1. 高分子結晶工学による反応設計

特定の分子配列設計が可能な反応の場を利用すると、鎖の一次構造制御はもちろんのこと、高分子材料の高次構造や機能発現の制御も可能となる。反応条件の制御や取り扱いの容易さを考慮に入れて、高分子合成を含めた多くの有機合成反応は気相や液相で行われることが多いが、固体中でも反応を行うことは可能であり、特に、結晶状態では固相反応の特徴がよく現れる。モノマー分子自身が結晶となることで重合反応の場を提供し、しかも重合中にモノマー単位の重心の位置や結晶の対称性が変わることなく成長反応が速やかに進行するトポケミカル重合では、反応の経路や速度ならびに生成物の構造は、反応分子固有の性質ではなく集合体としての結晶中の分子配列によって決まる。われわれは、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高分子材料設計を進めてきた。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

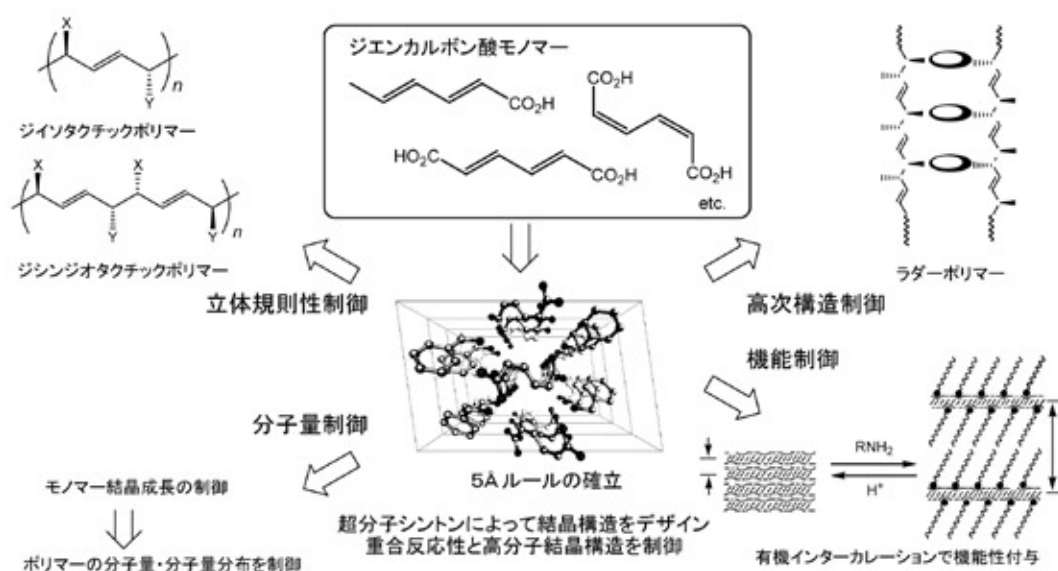


図 1

できる新しい重合について研究し、図1にまとめる成果を得た。結晶反応を利用した有機合成は、立体選択性や特異性が顕著である、溶液反応と異なる生成物が得られるといった反応制御の利点だけでなく、有機溶媒を用いない環境低負荷型反応としても注目されている。

2-2. トポケミカル重合の特徴

図2に示すジエンカルボン酸モノマーの結晶に紫外光、X線、 γ 線照射するとラジカル連鎖機構で重合が進行し、超高分子量の立体規則性ジエンポリマーが生成する。重合反応は結晶内部全体で進行するため、結晶の周りの雰囲気には関係なく反応が起こる。ポリマー生成の様子を模式的に表したものが図3である。結晶状態さえ保つことができれば、光照射なしで加熱のみによっても重合は進行する。CCDカメラやイメージングプレートシステムなどの二次元検出器を搭載したX線装置を用いてモノマーおよびポリマー単結晶の構造解析を行うと、結晶構造変化や反応機構の詳細を知ることができる。平面構造のモノマー分子がスタッキングしたカラム構造をとること、カラム内で隣り合うモノマー間で共有結合が形成されポリマー鎖がカラムと同一方向に生成すること、格子定数に大きな変化はなく反応前後の空間対称性は同一であること、繰り返し構造の重心がほとんど動かずに分子のコンフォメーション変化によって反応は進行することなどを確認した。

様々なジエンモノマーのスタッキング様式と重合反応性の関係から、トポケミカル重合の反応設計を合理的に進めるために欠かせない重合原理を確立することができた。ジエンモノマーのトポケミカル重合が起こるかどうかは共役 π 平面どうしの角度や距離によって決まり、およそ5 Åの距離でモノマーがスタッキングした時にトポケミカル重合はうまく進行することがわかった(5 Åルール)。ジエンポリマー結晶の繰り返し周期、すなわち繊維周期が4.8-4.9 Å付近であり、モノマー結晶内で分子があらかじめ生成ポリマー中の繰り返し周期に一致して配列していることが重合の可否を決定する重要な因子となっているためである。

ここで、どのような分子構造を設計すれば、最適のスタッキング距離でモノマーを並べることができるかが問題であり、これまでに幾つかの超分子シントロン(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)を利用した結晶構造の設計が行ってきた。ムコン酸やソルビン酸アンモニウム誘導体は、結晶内に水素結合ネットワークを形成し、このネットワークはアンモニウムのアルキル置換基の構造に応じて幾つかのパターンに分類される。一次元ラダー型の水素結合では、モノマー分子間の距離は重合条件を満たさず、いずれも非反応性結晶となる。二次元水素結合ネットワークのうち、ある方向の繰り返し周期が5 Åとなるものだけが重合可能となる。結晶化に際してどの水素結合様式が形成されるのかを

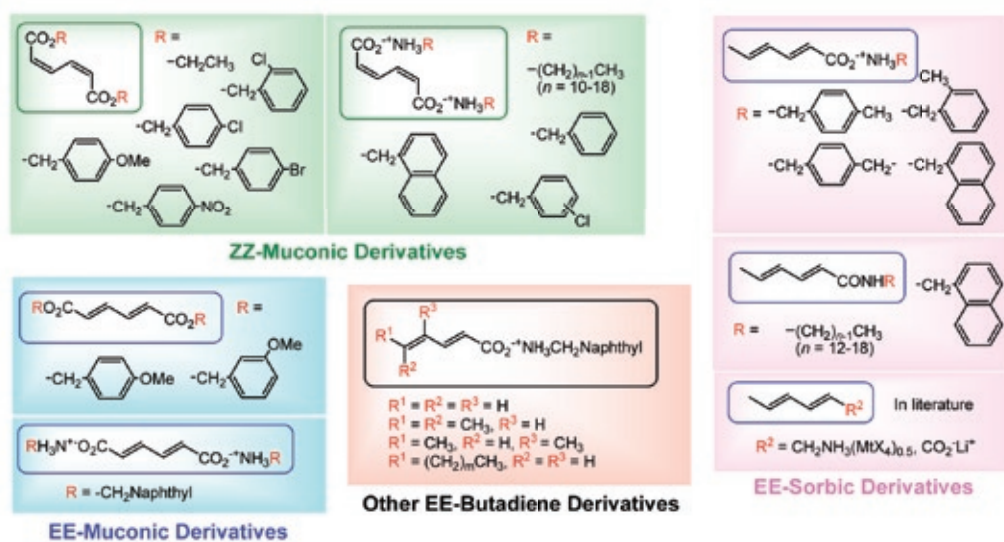


図 2

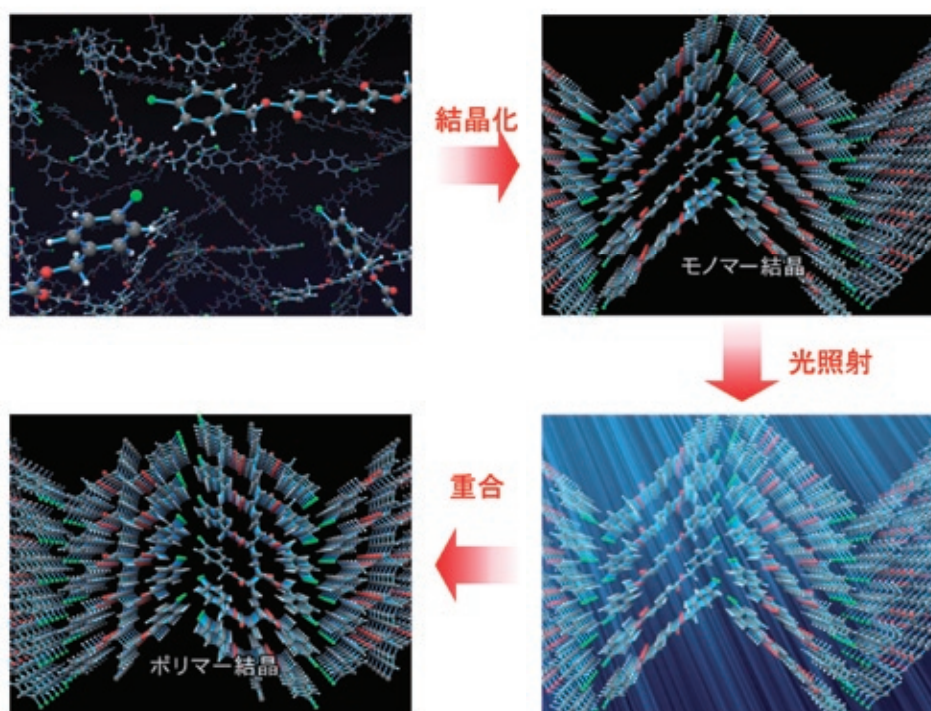


図 3

決めるのは芳香環のスタッキングであり、そこではCH/π相互作用が重要な役割を果たしている。長鎖アルキルアンモニウム誘導体でもアルキル基のパッキングにより、同様の二次元水素結合ネットワークが形成される。重合活性を有するカルボン酸アンモニウム結晶を設計するには、協同的に分子間相互作用を働かせて二次元水素結合ネットワークを構築することが重要である。イオン結合や強い水素結合部位を持たないエステルモノマーのトポケミカ

ル重合には、CH/ π 相互作用だけでなく、ハロゲン-ハロゲン相互作用やCH/O結合などの弱い分子間相互作用が有効に利用される。

2-3. 高分子構造制御

トポケミカル重合では、結晶格子支配下で成長反応が進行し、繰り返し構造の立体中心がすべて制御された立体規則性ポリマーが得られる。われわれは、結晶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、それぞれモデルに従った立体規則性ポリマーの合成に成功した(図4)。研究初期に得られたポリマーの多くはメゾ-ジイソタクチックトランス-2,5-構造を持つ立体

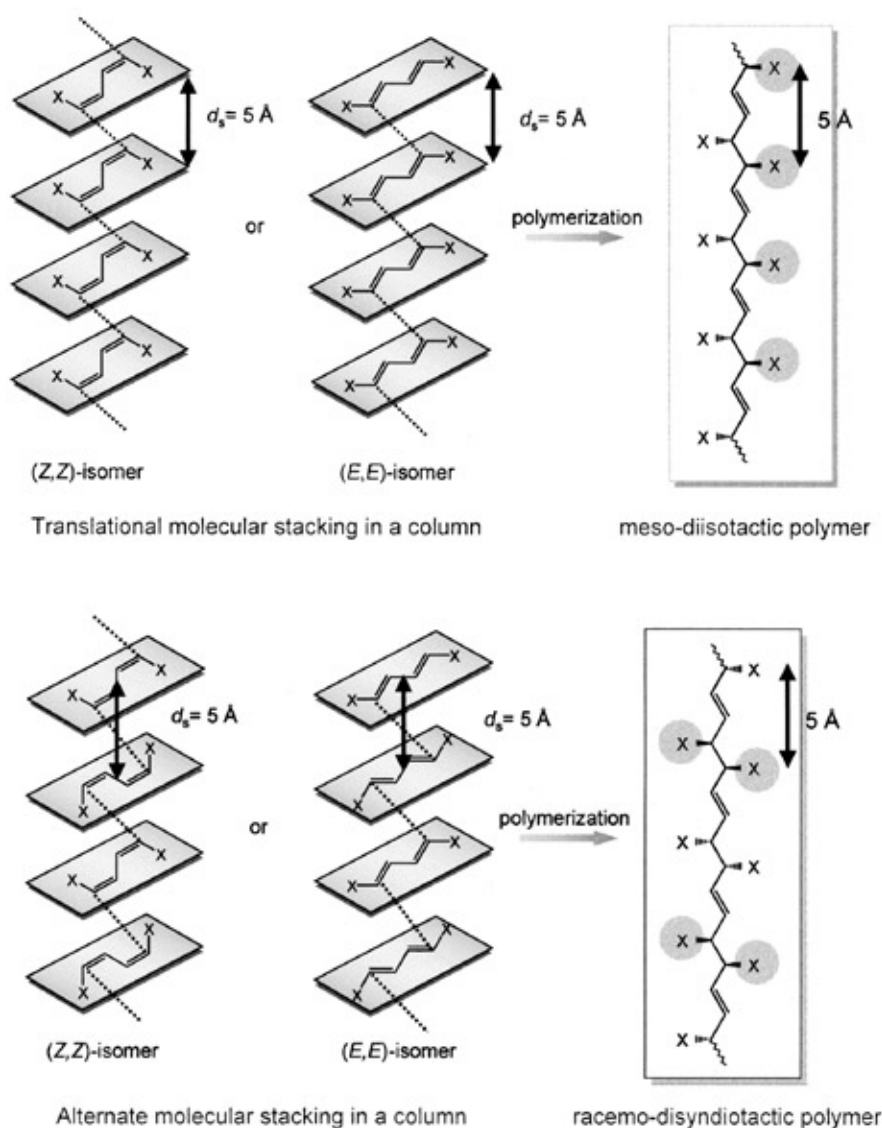


図4

規則性ポリマーであったが、ムコン酸ベンジルエステルの4-位の置換基をハロゲンからメトキシ基に変えるとハロゲン相互作用に代わってカラム内のCH/O間の水素結合が作用し、ジシンジオタクチックポリマーの合成も可能となった。

また、重合中は結晶格子内でポリマー鎖の拡散が起こりえないので、成長ラジカルは二分子停止できずに長寿命種として存在し、生成ポリマーの分子量は結晶の大きさに依存する。結晶の作成方法や調整条件によって、結晶サイズは数 μm から数 mm の大きさまで変えられ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィの排除限界を超える超高分子量ポリマーから数万程度のポリマーまで分子量が調整できる。固相重合はもともと分子量や分子量分布の制御の可能性を秘めているが、これまで十分な研究は行なわれておらず、例えば結晶一粒を用いて分子量解析するなどの取り組みによって新しい局面が開けると予想される。

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。二官能性モノマーのトポケミカル重合では、モノマー分子内に存在する官能基が独立に反応するのではなく、結晶中での重合反応に伴ってモノマー分子のコンフォメーションが同時に変化し、二つの反応基が同調しながら連鎖的なラジカル成長を起こし、高分子量ラダーポリマーが効率よく生成する。このように、結晶工学を利用すれば、他の重合法では難しいポリマーの二次元構造も制御して合成することができ、三次元で厳密に制御された架橋構造をもつ有機ダイヤモンドの合成への応用が期待される。

2-4. 有機インターカレーションによる機能化

インターカレーションは、層状ホスト化合物がゲスト種を可逆的に出し入れし、ゲスト種に応じて異なる層構造をとる反応である。ホスト材料として粘土、グラファイト、金属酸化物がよく知られているが、ホスト、ゲストとも有機化合物で構成されたインターカレーションの例はほとんどない。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。最初のポリカルボン酸アルキルアンモニウム塩結晶の水素結合パターンに合致するアミンが選択的にインターカレーションされる。様々なアルキルアミンのインターカレーション挙動や反応後のアンモニウムポリマー結晶の構造について詳しく検討したところ、導入する直鎖状アルキルアミンの炭素数が増えるごとに層間距離が規則正しく一定間隔で増大することがわかった。この関係と層間距離の絶対値から、ポリマーシートの二次元空間内でアルキルアミンはある傾きを

もって配向していることが明らかになった。

アルキルアミンだけでなくその他の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や、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が高変換率で導入できる(図5)。特に、不飽和基としてジエンやジインを含む長鎖アミンは容易にインターカレーションされ、紫外光あるいは γ 線照射によってポリマーシート間でさらに重合が進行し、共役系と非共役系の異なる特性をもつ二種類のポリマーが分子レベルで交互に積層したナノ構造をもつ新規なポリマー結晶を与え、構造や吸収特性の詳細に興味を持たれている。

層状のポリカルボン酸結晶にジアセチレンを有するアミンをインターカレーションし、側鎖のジアセチレン部位の光重合を行うことにより、共役系/非共役系ポリマーシートが交互に積層した高分子結晶が得られる。固相で重合が進行するための必要条件がジエンとジアセチレンで共通し、さらにこの距離がポリマーの繰り返し周期に合致していることが、インターカレーションのゲストとしてポリマー結晶の層間に挿入されたジアセチレン誘導体が速やかに光重合するために重要な要素となっている。ジエンカルボン酸とジアセチレンのアミン誘導体の組み合わせからなるムコン酸アンモニウム塩の重合も行い、ジエンとジアセチレン両官能基がともに反応して、インターカレーションを経由したものと同様の積層型高分子結晶が得られた。生成するポリジアセチレンの可視吸収特性とポリマー構造は密接に関係

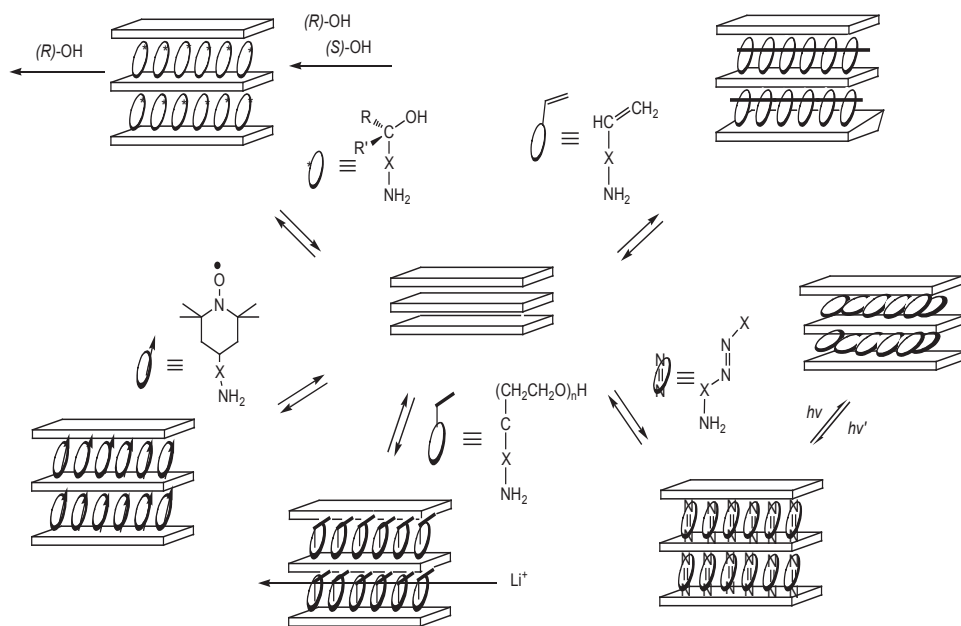


図5

し、長鎖アルキル基を含むものでは重合の進行に伴い吸収波長のシフトが認められ、反応で生成するポリアセチレンのコンフォメーションに変化が生じるためと考えられる。また、スペーサーの大きさや積層の組み合わせによって、条件を選ぶと吸収波長領域が短波長側にシフトする傾向が認められ、積層構造がポリジアセチレンの有効共役長に影響することがわかった。さらに、アゾ基を含むアミンのインターカレーションについても検討を行い、アニリン誘導体はインターカレーションされないが、ベンジルアミン誘導体やアミノ基とベンゼン環の間にスペーサーを介した誘導体は効率よくインターカレーションできること、照射によりアゾ基はシストランス異性化するが層間では反応が抑制されることを確認した。束縛された層間でのアゾ分子の光応答性について、従来から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が期待できる。

2-5. 溶媒を用いない高分子結晶材料の合成法の確立

トポケミカル重合やインターカレーション反応は固相で進むが、通常の操作では結晶の調整や後処理に有機溶媒を使用する。ここで、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ところ、層状ポリマー結晶の合成の全段階固相反応化は意外にも簡単に達成することができた。まず、ムコン酸とアミンを乳鉢ですりつぶすだけで、再結晶で得た試料と同等の結晶を調製でき、固相光重合により得たポリマー結晶を固相熱分解によってアミンを脱離させると定量的にポリムコン酸に変換できた。さらに、無溶媒条件下でのインターカレーションもモノマー合成と同様に行うことができ、有機溶媒を用いずにインターカレーション反応ができるだけでなく、分散媒を用いた時にはポリマー結晶が溶解する反応でも、無溶媒インターカレーションでは高収率で合成できることがわかった。

原料面に目を向けると、本研究で用いるムコン酸は芳香族化合物の生体内での代謝物として古くから知られる化合物である。ムコン酸の化学合成法としてアジピン酸からブromo化の後、脱臭化水素により二重結合を導入しムコン酸を得る方法と、フェノールやカテコールを過酢酸で酸化する方法が知られている。前者の反応からE E体が、後者から生体代謝物と同じZ Z体が生成するが、これら反応のムコン酸生成収率は低く、効率のよい合成法とはいえない。以前に、安価な安息香酸やカテコールを原料とし、組換え大腸菌を用いて(Z, Z)-ムコン酸を製造する研究開発が行われ、不飽和カルボン酸モノマーとしてポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン合成や開環閉環型の交互共重合に用いられたが、高分子合成用モノ

マーとして広く利用されるまでには至らなかった。その後、グルコースからカテコールを経由してムコン酸を生化学的に合成するプロセスも開発されており、持続可能資源からのムコン酸合成の道が開かれている。生物由来の資源や生物の力を直接利用した化学合成や変換のプロセスは、工業的にも今後重要な位置を占めていくと考えられる。

2-6. 単一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、結晶歪の少ないポリマー単結晶が作成でき構造解析にも成功した。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、物性研究にとっても重大な意味を持つ。さらに、4-位にハロゲンを含むポリムコン酸ベンジルエステルの結晶が加熱によって結晶構造が二段階で可逆的に変化することを見出した。これらポリマー結晶は、250℃の高温域まで化学的および物理的に安定に保持され、しかも温度に応じて可逆的に結晶構造変化する数少ない有機結晶の例である。高い結晶性をもち、非晶部を含まないポリマー結晶であることが構造保持に重要な役割を果たしていると考えられる。

2-7. 新規分解性ポリマーの合成

通常のビニルモノマーのラジカル重合では炭素-炭素結合の繰り返しからなる置換ポリエチレンが常に生成し、主鎖中にヘテロ原子や官能基を導入するのは容易ではない。しかし、一連の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、ソルビン酸エステルが酸素とラジカル交互共重合することを見出した。この反応は、固相・溶液中いずれにおいても熱や光重合など様々な反応条件下で容易に起こり、例えば、大気中で太陽光照射するだけでポリマーが生成する。低温用重合開始剤を用いて酸素を吹き込みながら重合を行うと、ポリマーの分解を伴うことなく高収率で交互共重合体を合成できる。ここで生成するポリマーは主鎖中にペルオキシ結合を含み、加熱や光照射により簡単に分解する。交互共重合体の分解は発熱的に進行し100℃付近から速やかに重量減少を始め、主鎖中のペルオキシド結合の開裂に引き続いて、解重合的に β -開裂反応が進行し、分解主生成物として低分子量の揮発性成分が生じる。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重量減少が認められる。

酸素との交互共重合体は従来から知られている分解性ポリマーとは異なる繰り返し構造を持ち、独自の性質を生かした新たな用途が期待できる。このように、汎用でかつ安価な化学原料であるソルビン酸を出発物質として簡便に合成できる新しいタイプの分解性ポリマーやゲルの研究は、固相重合反応とは別の観点からの環境調和型ポリマーへの取り組みとして重要である。

3. 研究のまとめと展望

ラジカル反応や重合の反応活性種であるフリーラジカルは高反応性であり、関与する反応のひとつひとつを精密に制御することが難しいと考えられてきた。そのため、連鎖反応特有の効率の良さや工業的利用価値の重要性にもかかわらず、リビングラジカル重合に関する基礎および応用研究やルイス酸を用いる立体特異性ラジカル重合の研究を除いて、ラジカル重合が精密構造制御に積極的に用いられることはほとんどなかった。1,3-ジエンモノマーのトポケミカル重合はセレンディピティ的に見つかったが、最近では他の付加重合、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ている。環境対応型の新しい高分子合成が求められている今の時代こそ、固相重合はもっと積極的に用いるべき高分子合成法である。汎用モノマーでの新しいトポケミカル重合の実現は易しくはないと思われるが、持続的な取り組みが大切である。本研究課題で取り組んだ高分子合成は、再生可能あるいは無尽蔵の資源であるジエン化合物や酸素を出発原料とし、エネルギーを有効に利用しようとするものである。また、反応場を制御しながらラジカル反応や重合を行い、簡単な設備や操作によって、よく制御された構造をもつ機能性高分子材料を合成するものである。これらジエンモノマーの重合反応をさらに進化させ、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できる実例が次々と現れ出てくることを願ってやまない。

4. 研究業績リスト

4-1. 特許出願

特願2001-257028, 「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
公開特許公報 特開2003-64126, 「シート状高分子およびその製造方法」, 松本章一

特願2002-134761, 「結晶性高分子の製造方法」, 松本章一

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

特願2002-134763, 「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

特願2002-199129, 「誘電体材料」, 松本章一

公開特許公報 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

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

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 (国際出願番号 PCT/JP02/08559)

特願2003-095858, 「分解性高分子およびその製造方法」, 松本章一

4-2. 論文発表 (原著論文)

"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

"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)

"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)

"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)

"Crystal Engineering for Topochemical Polymerization of Muconic Esters Using Halogen-Halogen and CH/ π 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)

"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)

"A Novel Organic Intercalation System with Layered Polymer Crystals as the Host Compounds Derived from 1,3-Diene Carboxylic Acids"

A. Matsumoto, S. Oshita, and D. Fujioka

J. Am. Chem. Soc., **124**(46), 13749–13756 (2002)

"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)

"Thermally Induced Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers"

S. Nagahama and A. Matsumoto

Chem. Lett., **2002**(10), 1026–1027

"Solvent-Free Synthesis of Layered Polymer Crystals"

T. Odani and A. Matsumoto

Polym. J., **34**(11), 846–851 (2002)

"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)

"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)

"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)

"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)

"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)

"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

4-3. 論文発表 (総説など)

"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)

"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)

"結晶構造と反応性"

松本章一

日本結晶学会誌, **44**(1), 65-69 (2002)

"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)

"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)

"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.

"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)

"Polymer Structure Control Based on Crystal Engineering for Materials Design"

A. Matsumoto

Polym. J., **35**(2), 93-121 (2003)

"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)

4-4. 学会発表

招待講演

Polymer Structure Control Based on Polymer Crystal Engineering

24th Australian Polymer Symposium, Beechworth, Australia, February 4-8, 2001, Preprint C3/1.

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.

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.

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.

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.

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).

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.

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.

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

Organic Intercalation of Alkylamines into Poly(muconic acid) and Poly(sorbic acid) Crystals

A. Matsumoto, D. Fujioka, S. Oshita, and T. Odani

Asia Polymer Symposium (APOSYM/2001), Toyohashi, July 8-12, 2001, Preprints, pp. 82-83.

5 Å Rule for the Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers

T. Odani, S. Nagahama, and A. Matsumoto

ACS Symposium on Controlled Radical Polymerization, ACS, Boston August 18-22, 2002, *Polym. Prep.*, **43**(2), 150-151 (2002).

Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers Using Hydrogen Bond and CH/ π Interaction

S. Nagahama, and A. Matsumoto

ACS Symposium on Controlled Radical Polymerization, ACS, Boston, August 18-22, 2002, *Polym. Prep.*, **43**(2), 152-153 (2002).

Stereocontrol in Topochemical Polymerization of Benzyl Muconates Based on Crystal Engineering Using Weak Intermolecular Interactions

T. Tanaka and A. Matsumoto

IUPAC Polymer Conference (IUPAC-PC2002), Kyoto, December 2-5, 2002, Preprints, p. 208.

Design and Control for the Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Compounds

T. Odani, S. Nagahama, and A. Matsumoto

IUPAC Polymer Conference (IUPAC-PC2002), Kyoto, December 2-5, 2002, Preprints, p. 209.

Organic Intercalation Using Layered Polymer Crystals

S. Oshita and A. Matsumoto

IUPAC Polymer Conference (IUPAC-PC2002), Kyoto, December 2-5, 2002, Preprints, p.210.

One-way Photoisomerization of Muconates in the Crystalline State

A. Matsumoto and T. Odani

21st International Conference on Photochemistry (ICP21), Nara, July 26-31, 2003, Preprint, p. 65.

Intercalation of Azobenzene Derivatives with Layered Polymer Crystals and Photochemical Behavior

S. Oshita and A. Matsumoto

21st International Conference on Photochemistry (ICP21), Nara, July 26-31, 2003, Preprint, p. 464.

Control of Stereochemical Structure of Polymers by Topochemical Polymerization of 1,3-Diene Monomers

A. Matsumoto and T. Tanaka

IUMRS-ICAM 2003, Yokohama, October 8-13, 2003, Preprints, in press.

Organic Intercalation System Using Layered Polymer Crystals and its Application to Design of Functional Materials

S. Oshita and A. Matsumoto

IUMRS-ICAM 2003, Yokohama, October 8-13, 2003, Preprints, in press.

Photoreactive and Photo-Responsible Layered Polymer Crystals Fabricated by Topochemical Polymerization and Organic Intercalation

A. Matsumoto, T. Kunisue, S. Oshita, and T. Odani

The 9th International Conference on Radiation Curing (RadTech Asia' 03), Yokohama, December 9-12, 2003, Preprints, in press.

国内学会発表 55件

4-5. 受賞

高分子学会2002年Wiley高分子科学賞

松本章一 「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 平成14年度 Polymer Journal 論文賞

小谷 徹 (グループメンバー) 「Solvent-Free Synthesis of Layered Polymer Crystals」