固相重合による一次構造制御

長谷川 正木

Masaki Hasegawa, 桐蔭学園横浜大学工学部

1. はじめに

固相反応の中でも、特に厳密な結晶格子支配下に進行する反応は、トポケミカル反応とよばれている。“結晶中の反応は、原子あるいは分子の最小の動きを伴って進行する”というトポケミカル反応の概念¹⁾によれば、出発物質の結晶構造が分ると、生成物の立体構造も正確に予想することができる。もちろん、若干の例外も知られている。したがって、生成するポリマーの一次構造を制御するためには、まず、出発物質の結晶構造の制御が必要である。

有機化合物の結晶構造は、わずかな化学構造の相違によって大きく変わるばかりでなく、同一化合物でも、再結晶溶媒の種類や、結晶化条件によって大きく影響される。トポケミカル反応では、反応中間体を、一度、単離して再結晶すると、それから先の反応経路が全く変わってしまうことも珍しいことではない。また、結晶格子内での分子の熱運動が、トポケミカル反応の経路の決定に、決定的役割を演ずることもある。

光反応を示すジオレフィン化合物の結晶（反応するオレフィン同志は、たがいに平行でその距離は4Å前後にある）中での分子配列には、分子が長軸方向に半分づつずれて配列している α -型結晶、および、分子が互いにずれることなく長軸に沿って積み重なるように配列している β -型結晶とがある。非対称型ジオレフィン化合物も考慮に入れて、かつ、これらの結晶構造にトポケミカル則を機械的に適用するとスキームIに示すようなポリマーあるいはシクロファン²⁾の生成が予想される。しかし、これまでに β -型結晶からジグザグ主鎖構造をもつポリマーが得られた例はなく、代

わりに、ジグザグ-直鎖の交互主鎖構造からなるポリマーの生成だけが確認されている。

2. 光反応性ジオレフィン結晶における一次構造の制御

多くの α -型ジオレフィン結晶のトポケミカル[2+2]光重合では、反応を通じて、結晶の空間群は変化しない。このことは、分子の立体構造に関して、不規則構造のないポリマー結晶が得られることを意味している²⁾。その上、 α -型の結晶には、原理的には重合停止サイトがないので、もし、構造の欠陥の全くない単結晶が得られれば、その単結晶の端から端までの長さをもつポリマー分子鎖が生成することが考えられる。しかし、剛直なポリマー主鎖中のシクロブタン環の熱安定性は、分子鎖の生長と共に低下するので、実際の分子量は、あるレベルで収れんするはずである³⁾。生成するポリマーの分子量をコントロールするには、照射時間、照射光の波長、および照射温度を制御する方法がある。すなわち、トポケミカル[2+2]光重合は、光重合の中では数少ない逐次反応機構により進行するので、平均重合度は、照射時間により容易にコントロールできる。さらに、ジオレフィンモノマー分子中のオレフィン基のほとんどは、たがいに共役しているのでモノマーだけを単独に光励起することができる。この場合には、モノマーが完全に消失した時点で

長谷川正木 桐蔭学園横浜大学工学部(225 横浜市緑区鉄町1614)教授, 工博
1955年東工大大学院修士課程修了。1957年繊維工業試験所(現, 織高研)入所, 1979年東大工学部教授, 1992年定年退官, 同年4月より桐蔭学園横浜大工学部教授。専門は有機合成, 構造化学, 高分子科学。

The Control of Primary Structure by the Crystalline State Polymerization

も、生成物は、せいぜい5量体程度のオリゴマーに止まっている。この時の平均重合度は、下に示す2式の相対反応速度により決まるので、照射光の波長ばかりでなく、照射温度やトポケミカル的な因子（結晶内での分子の相対的配置）も重要である。

（ここで、M と M^* は、それぞれ基底状態と励起状態のモノマーを示し、 M_n は基底状態にある n 量体である）

モノマーのみを選択励起した場合の最終生成物の重合度は、例えば DSP では3.5~4.6（光源：Ar レーザー；457.9 nm，照射温度； $-26 \sim 37^\circ\text{C}$ ）となり、式（1）と（2）の反応確率比 k_2/k_1 を計算すると、3.5（ 37°C ）と9.0（ -12°C ）という値が得られる⁴⁾。

トポケミカル熱解重合は、ポリ-DSP などについて以前に報告されているが、最近、トポケミカル光解重合（結晶状態でのポリマー主鎖中のシクロブタン環の光開裂）も確認された⁵⁾。このことから、最終到達分子量を大きくするためには、ポリマーの繰返し構造が吸収する波長の光をカットすべきであることがわか

る。

一般に、低温で照射するほど見かけの反応速度は低下するが、最終到達分子量は大きくなることが確認されている。この結果は、 α -型結晶内では、モノマー分子が、重合のために理想に近い状態に配列されていることを示唆している。すなわち、重合過程を通じて、低温であるほど分子の熱運動が抑えられ、ポリマー鎖の成長に都合のよい結晶構造が保たれると解釈できる。これに反して、 β -型結晶では、分子鎖成長のためには、ある程度以上の温度（通常、室温付近）が必要とされる場合も少なくない。

スキーム II に、Methyl 4- [2-(4-pyridyl) ethenyl] cinnamate (1) の光重合条件と、生成ポリマーの分子量 (η_{inh}) の関係についての結果を示す。

すなわち、この化合物は室温で光照射した場合には非晶性ポリマー (η_{inh} 0.8) が得られるが、低温 (-10°C) では、より分子量の大きな高結晶性ポリマー (η_{inh} 2.0) が得られる。このポリマーは、254 nm の光でトポケミカル光解重合する。しかし、解重合後のポリマー (η_{inh} 1.0) に、末端オレフィンのみを励起する光 (≥ 280 nm) を照射すると、再びトポケミカル

β -type crystal

重合が進行する。

さきに述べたように、 β -型結晶から得られる生成物は、ジグザグ-線状の交互主鎖構造をもつポリマー、あるいはシクロファンとその前駆2量体である（スキーム III）。例えば、Methyl α -cyano-4-[2-(2-pyridyl) ethenyl] cinnamate (2) から生成する中間2量体（“Not-isolable intermediate”）は、大きな結合角の歪みを内蔵しているの、室温付近でも、コンホメーションの変化により、分子内のオレフィン残基同志は反応距離圏外に遠ざかってしまう。このため、(2) から [2.2] パラシクロファンを得るためには、低温で光照射を行う必要がある。

この高歪みシクロファン化合物の生成は、他の2, 3のジオレフィン化合物についても確認されており^{7),8)}、[2.2] パラシクロファンの一般的合成法といえる。また、予想される通り、生成する [2.2] パラシクロファン内の2個のフェニレン環は著しく彎曲し

ている。この β -型結晶のトポケミカル光反応における温度依存挙動の利用は、照射温度による Product Control といえる。

さらに、ジグザグ-線状の交互主鎖構造のポリマーが生成するときには、アキラル分子のアキラル結晶の反応であるにもかかわらず、“Topochemical Induction” が働き、シンジオタクチック構造が発現する⁹⁾。また、キラル結晶を介しての“絶対”不斉合成の反応経路も見い出されている⁵⁾。これらの生因の詳細については、紙面の都合によりここでは省略する。

3. 混晶の調製によるコポリマーの合成

これまでに、ジアセチレン系とジオレフィン系化合物のトポケミカル重合によるコポリマーの合成が報告されている。しかし、ジアセチレン系については、生成物が不融不溶のため、モノマーの粉末 X 線と重合速度についての変化の確認だけを根拠として、コポリ

マーの生成を結論している⁹⁾。

一方、2種のジオレフィン化合物、Ethyl 4-[2-(2-pyrazyl) ethenyl] cinnamate (4) と同チオエステル (3) からなる混晶 (Mixed Crystal) の光重合では、モノマーの選択励起 ($>410\text{ nm}$) で得られるオリゴマーから、ホモダイマーと共に混合ダイマーも単離同定され、トポケミカル共重合の進行が直接実証されている¹⁰⁾。この両化合物のそれぞれの純粋な結晶構造は、互いに isomorphous であり¹¹⁾、任意のモル比から混晶が得られる。このため、混晶中での2種の分子はランダムに配列していると考えられる (スキーム IV)。

さらに、化合物4は、DSPと2:1のモノマー比の複合体結晶 (Complex) をつくる。この複合体は光重合性を示す ($\eta_{\text{inh}} > 1.0$) が、結晶中では、4とDSPが別々の α -型配列のコラムを形成しているので、生成ポリマーはコポリマーではなく、2種のホモポリマーの2:1混合体である¹²⁾ (スキームIV)。結晶構造の極めて類似した2種の結晶から得られた混晶の結晶構造が、単独の結晶構造とは全く違ってしまいう例⁸⁾も珍しくない。上記のことから考えれば、光に安定な結晶同志からでも反応性混晶や複合体が生成する可能性も十分に考えられる。混晶化は、両化合物の混合溶液か

らの再結晶によらなくても、両化合物を乳鉢の中で物理的に混ぜ合わせるだけで、進行することがしばしば確認されている。このように、結晶同志を単純に混ぜ合わせただけで、反応性を示す結晶を与える例は、ジオレフィン系化合物に限らず、ジアセチレン系化合物のある種の組み合わせについても確認されている¹³⁾。

4. Propyl α -cyano-4-[2-(4-pyridyl) ethenyl] cinnamate 結晶のトポケミカル挙動

最後に、トポケミカル反応挙動の多様性 (“Kaleidoscopic”) を示す例として Propyl α -Cyano-4-[2-(4-pyridyl) ethenyl] cinnamate (5) 結晶について、結晶化過程も含めたトポケミカル挙動の結果を、スキーム V にまとめて紹介しておく¹⁴⁾。

化合物 (5) を PrOH から再結晶すると、 α -型結晶構造 (5- α) が生成する。しかし、5を EtOH/H₂O の混合溶媒から再結晶すると、 β -型結晶構造 (5- β) が得られる。

5- α および 5- β に光を照射すると、トポケミカル則に従って反応して、それぞれの対応する2量体 (6 および 8) がほぼ定量的に得られる。6の結晶内には、互いに反応可能な距離にあるオレフィン対は存在しないので (最近接オレフィン距離 $5.047\text{ \AA}$)、光に

6・ⁿPrOHの結晶構造

スキーム VI

安定である。しかし、これをいったん PrOH から再結晶すると、光反応性を示す包接錯体結晶 (6・ⁿPrOH) が得られ、これに光を照射すると分子量 3,000 程度のオリゴマー (7) が生成する。EtOH から再結した場合には、さらに高分子量のポリマー (7, $M_n=12,000$) を与える結晶 (6・2 EtOH) が得られる。

6 がアルコールと包接錯体を生成する要因は、ピリジン環の塩基性窒素とアルコールの水酸基との間での水素結合である。6・ⁿPrOH は PrOH を包接した結果、分子間での 4-pyridyl 側のオレフィン同志の距離は 6 における 5.047 Å から、反応可能な距離範囲内である 3.835 Å と 4.208 Å に近づいている。

局所的な反応点についてだけでなく、この結晶内でトポケミカル重合が起こったときの分子の重心の移動に着目してみる。

ポリマー分子鎖中の繰り返し構造の距離は、CPK 分子モデルから考察すると、モノマー 4 分子ぶんで (スキーム VI 中で 4 L に相当)、6 では 23.727 Å, 6・ⁿPrOH では 26.945 Å である。すなわち、6・ⁿPrOH の方が重合にとりまう分子の重心の移動が少なくてすむので、分子鎖の成長のためにも、都合が良いことがわかる。6 は、AcOBu から再結晶しても、光重合性を示す錯体 6・AcOBu を与える。

一方、5-β から得られたままの結晶である 8 の末端オレフィンを光励起すると、室温でも、高歪み環状 2 量体, [2.2] パラシクロファン (9) 結晶が定量的に得られる。この理由は、2 と異なり、8 の結晶内では、隣接する分子対が立体障害となり、8・Recryst に相当する結晶構造への熱転移ができないためである。しかし、8 をいったん再結晶すると、その過程に、シクロブタン環の生成に起因する結合角の歪みが解消され、分子内のオレフィン同志が遠ざかった分子構造をもつ 8・Recryst が生成する。8・Recryst に光を照射すると、もはや 9 は生成せずに、オリゴマーが得られるのみである。

スキーム V に示したトポケミカル挙動は、すべて結

晶構造の解析結果から理解できる。しかしながら、結晶内で、なぜこのような分子配列となるのか? という問いについては、必ずしも十分に納得できる説明はない。

スキーム V をみれば、有機化合物の結晶の生成がいかに微妙なものであるか、また、その制御がいかに難しいものであるかが、ご理解いただけたと思う。

5. 結 語

クリスタルエンジニアリングという語も用いられているが、まだ“制御”にはほど遠く、現状では“結果を見てからの説明”であることが多い。

有機結晶を対象とする研究には、トポケミカル反応ばかりでなく、結晶の物理現象の解明と、それを利用した新素材開発 (非線形光学素子や EL 素子, 超電導材料など) の分野がある。これらの研究分野において共通して存在する“壁”は、まさにこの結晶構造の制御にある。

有機化合物の結晶構造はそれほど微妙な因子により左右されている。まだまだ試行錯誤による実験データの蓄積が必要であろう。

文 献

- 1) G.M.J. Schmidt: *Pure Appl. Chem.*, **27**, 647 (1971)
- 2) M. Hasegawa: *Chem. Rev.*, **83**, 507 (1983)
- 3) E. Hanamura: *Solid State Commun.*, **63**, 1097 (1987)
- 4) 原隆一郎: 東京大学工学部合成化学科卒業論文 (1989 年 3 月)
- 5) C.-M. Chung, M. Hasegawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7311 (1991)
- 6) C.-M. Chung, A. Kurita, K. Hayashi, F. Nakamura, K. Saigo, M. Hasegawa: *ibid.*, **113**, 7316 (1991)
- 7) C.-M. Chung, F. Nakamura, Y. Hashimoto, M. Hasegawa: *Chem. Lett.*, 779 (1991)
- 8) Y. Maekawa, S. Kato, M. Hasegawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3867 (1991)
- 9) V. Enkelmann: *Adv. Polym. Sci.* **63**, ed. by H.-J. Cantow, p.91 (Springer-Verlag, Berlin, 1984)
- 10) Y. Maekawa, P.-J. Lim, K. Saigo, M. Hasegawa: *Macromolecules*, **24**, 5752 (1991)
- 11) Y. Maekawa, S. Kato, K. Saigo, M. Hasegawa, Y. Ohashi: *ibid.*, **24**, 2314 (1991)
- 12) 金原ら, 未発表
- 13) M. Hasegawa, T. Ikeda, H. Noguchi: *Chem. Lett.*, 771 (1991)
- 14) 長谷川正木: 日本学士院紀要 **68**, Ber. B, No.2 p.9~13 (1992)