結晶構造の直接観察による固体反応の機構解析

松本 章一*

Mechanistic Analysis of Solid-State Reactions by the Direct Observation of Crystal Structures

Akikazu Matsumoto*

Recent progress in crystal engineering and crystallography has revealed many features of organic reactions performed in the solid state. The direct observation of a continuous change in the crystal structures of reactant molecules during the reactions in the crystalline state can give us valuable information. In this review article, we describe our recent studies on the mechanism of the solid-state organic reactions including *EZ*-photoisomerization, [2 + 2] photodimerization, and topochemical polymerization of muconic esters as the 1,3-diene monomers. The direct observation of molecular motion in the crystals during single crystal-to-single crystal transformation opens a new insight for understanding the mechanism of solid-state reactions and also the design of new functional solid materials.

Key words: solid-state photoreaction, isomerization, cyclodimerization, radical polymerization, diene compounds, topochemical polymerization, crystal structure analysis, crystal-to-crystal reaction

はじめに

低環境負荷型の合成反応として、有機溶媒を用いない固体有機合成反応が注目されている¹⁾。固体状の原料や触媒を混合・粉碎し、すり合わせるだけで、縮合、置換、酸化還元反応など有機合成に用いられる反応の多くが無溶媒で進行する。特に、結晶構造を保持したまま進行する反応では、反応場である結晶構造の影響を強く受け、高い位置選択性や立体選択性が達成できる。このような反応は、トボクチックあるいはトポケミカル反応と呼ばれ、これらの反応を利用すると厳密に構造制御された生成物が得られる²⁾。出発物質の結晶構造から、生成物の化学構造や立体構造を予測することもできる。

反応経路や速度を決定する要因として、トポロジーが重要な役割を果たす「トポケミストリー」の研究は、1960年代中頃に Schmidt らによって提案され、結晶中で光二量化反応が起こるための基本原理 (Schmidt 則) や結晶工学の基本概念がまとめられた³⁾。当時は、出発物質の結晶構造を決定し、実際に起こる反応経路を推定しながら、出発物質の結晶構造と得られた生成物の化学構造や立体構造とが相関づけられた。固相重合の研究も盛んに

行われ、連鎖的に反応が進行するジアセチレンの重合や、逐次反応機構で進行するジオレフィン化合物の [2 + 2] 光重合などが、ほぼ同時期に見出された⁴⁾。

その後、1990 年頃から固体有機化学反応に関する研究は、2つの要因によって著しく発展した。水素結合などの分子間相互作用を考慮して結晶構造を予測し、結晶中の分子配列の合理的な設計をすることが可能になったことと⁵⁾、結晶構造解析の装置と解析手法の著しい進展である⁶⁾。ハード・ソフト両面での解析技術の進展に伴って、X 線構造解析は有機合成化学に欠かせない実験手段の1つとなっている。さらに、放射光などの高輝度 X 線源の利用により、粉末や微結晶試料、あるいは極めて短時間での測定が可能となり、構造解析の対象は以前に比べてずっと広範囲に及んでいる⁷⁾。

我々は、この十数年間、1,3-ジエン化合物の固相重合を中心に、有機固体材料の設計に取り組んできた⁸⁾。固相重合だけでなく、光二量化や *EZ* 異性化反応についても、X 線構造解析によって反応の詳細を明らかにしてきた。本稿では、我々が行ってきたムコン酸ベンジル誘導体の *EZ* 異性化反応、光二量化反応、および重合反応 (スキーム 1) を中心に、固体有機反応の機構解析に関する最近の研究成果をまとめる。

* 大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻
(558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

* Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka City University (3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan)

Scheme 1 Possible products during the solid-state photo-reactions of substituted benzyl (Z,Z)-muconates.

1. ジエン化合物のEZ光異性化反応

1.1 EZ異性化反応のモデル

結晶中では分子や原子の動きが著しく制限され、二重結合の周りで置換基の位置が入れ替わる必要のあるEZ異性化反応は、著しく不利となる。そのため、固体中で起こるEZ異性化反応の例はごく限られており、溶液中でのアゾ化合物やオレフィン化合物のEZ異性化反応と対照的である⁹⁾。ところが、強い束縛条件下にあるにもかかわらず、異性化反応がスムーズに進行する例がある。ポリエンの異性化は、生体系の光化学過程の重要な反応の1つであり、置換基の動きを最小限にする反応機構として、1976年Warchelによって自転車ペダルモデル(BPモデル)が発表された¹⁰⁾。BPモデルは、ジエン部分が協同的に動き、両端の置換基は大きな動きを伴わずに異性化できる反応機構である。ジエンを含むポリエン系化合物の異性化反応に広く適用できる。不飽和化合物だけでなく、二重結合を含む単位の動的構造変化もペダルの動きに例えて説明でき、スチルベンやアゾベンゼンのコンホメーション変化がBPモデルで説明できる¹¹⁾。BPモデルに近いモデルとして、クランクシャフト機構も提唱されている¹²⁾。BPモデルは、ジエンの異性化には有効であるが、オレフィンのEZ異性化反応には適用できない。

視覚タンパクのロドプシンに含まれるレチナール分子が光励起され、11位の二重結合がZ体からE体へと異性化するのに要する時間は700フェムト秒足らずである。高速で起こる異性化反応は、二重結合に直接結合した置換基の交換、すなわち二重結合の回転を伴う異性化反応の機構(ワンボンドフリップモデル, OBFモデル)では説明できない¹³⁾。OBFモデルによる異性化では、嵩高い置換基が動くための大きな空間と時間が必要となる。Liuらは、この現象を説明するため、二重結合の異

性化の際に、隣接する一重結合も一緒に回転する反応機構(フラツイストモデル, HTモデル)を提案した¹³⁾。最初の論文¹⁴⁾のタイトルや本文中にフラツイストの言葉はなく、脚注で控えめに示されたHTモデルであるが、その後、結晶中の反応だけでなく、粘性の高い媒体やガラスマトリックス中での反応、嵩高い置換基をもつオレフィンの異性化の反応機構も含めた多くの反応系が、HTモデルで説明できることがわかった¹³⁾。

ムコン酸誘導体のZZ体からEE体への異性化反応を例に、これら3種類のモデルによる原子の動きの違いを図1に示す。BPモデルやHTモデルでは、反応が起こる際に最小限の原子の動きを伴って異性化できる点が、OBFモデルと大きく異なる特徴となっている。

Fig. 1 Photoisomerization mechanism of (Z,Z)-muconate to (E,E)-muconate via one-bond-flip (OBF), bicycle-pedal (BP), and hula-twist (HT) models.

1.2 ムコン酸誘導体のEZ異性化反応

(Z,Z)-ムコン酸 *n*-ブチルアンモニウム結晶に光照射すると、高い反応率で(E,E)-ムコン酸 *n*-ブチルアンモニウムに異性化し、逆反応であるEE体からZZ体への異性化は全く起こらないこと(片道異性化反応)を以前に見出し、報告した¹⁵⁾。反応途中でEZ体は検出されず、1段階でEE体からZZ体への異性化が起こる。溶液中でのジエンの光異性化反応が可逆反応であり、平衡混合物を与えることと全く違った挙動がみられる。しかしながら、反応機構について結論は得られていなかった。そこで、ムコン酸ベンジルの異性化反応(スキーム2)について、X線単結晶構造解析と粉末X線回折測定を併用して、反応初期過程の結晶構造解析を行い、反応機構を明らかにした¹⁶⁾。

(Z,Z)-ムコン酸ベンジル(ZZ-Bn)の結晶には、ヘキサンから再結晶したときに、最も頻繁に現れるα型以

Scheme 2 One-way photoisomerization of benzyl muconate from the (Z,Z)- to (E,E)-isomer in the crystalline state.

外に、溶媒を比較的早く蒸発させたときに得られる β 型や γ 型の結晶が存在する¹⁷⁾。いずれの結晶も互いに似たカラム状の分子パッキング構造をとるが、カラム間の分子配列方向、分子間距離や角度などが異なる(図2)。これら3種類の結晶に光照射すると異性化反応が進行し、異性化速度は α 型 $>$ β 型 $>$ γ 型の順となった。例えば、異性化速度が最も大きい α 型結晶に、5時間紫外線を照射すると異性化率は71%まで達するのに対し、 γ 型では同条件下での異性化率はわずか10%以下であった。反応性の違いは、単純に分子間隙の大きさで説明することができず、反応に直接関わる微視的な空間の形と大きさが重要な因子であると考えられる。

Fig. 2 Single crystal structures of (a) ZZ-Bz- α , (b) ZZ-Bz- β , and (c) ZZ-Bz- γ recrystallized from *n*-hexane, and (d) EE-Bz recrystallized from ethanol. The hydrogen atoms are omitted for clarity.

ジエンの *EZ* 異性化反応では BP モデルが有効であると考えられるが、それを直接証明した例はなかった。そ

こで、我々は、ZZ-Bn 単結晶の光反応で生じる構造の変化を、単結晶構造解析によって追跡した¹⁶⁾。単結晶を用いて光反応を行う場合、吸光係数の大きい波長領域で光照射すると、結晶表面付近での強い吸収のため、結晶内部まで光が透過しないことがある。結晶内部で不均一に反応が進行すると、単結晶性を保持できず、結晶が壊れ、ついには白色粉末状の多結晶となる。単結晶性を保ったまま反応を行うには、吸収帯の長波長側の裾の部分に相当する波長領域の光照射が有効である¹⁸⁾。反応速度は低下するが、連続的に単結晶構造の変化を追跡することができ、特に、反応初期の構造変化を調べるのに適する。

図3に示す ORTEP 図から明らかなように、反応途中で明らかにディスオーダーした構造が得られる。これを ZZ-Bn と EE-Bn に分離して解析すると、両者の原子の位置がわかる。異性化反応によって二重結合部分のみが EE 構造へと変化し、分子全体の形は保持されていることがわかる。その結果、ZZ-Bn 結晶中に生じた EE-Bn 分子は歪んだ分子構造をとる。このように、反応系の単結晶構造解析により、ジエン化合物の *EZ* 異性化反応が、BP モデルに従って起こっていることを初めて可視化して示すことができた。

Fig. 3 ORTEP drawings of (a) ZZ-Bz crystals as the initial molecular structure, (b) disordered structure after a 27 h photoirradiation, and (c) structure separated into ZZ-Bz and EE-Bz with a site occupancy factor of 28.7% for EE-Bz.

さらに、高反応率に到達するまで光照射を続けると、結晶の一部に亀裂が生じ、単結晶構造解析では反応を追えなくなった。このような場合には、粉末 X 線回折での反応追跡が有効な手段となる。ZZ-Bn の結晶に長時間照射した後の回折パターンは、再結晶によって得られる EE-Bn のパターンと同一であった。EE-Bn 結晶中の分子は非対称な構造を取り、片側のベンジルエステル置換基のフェニル環が、ジエンやエステル平面に対して折れ曲がったコンホメーションをとる(図2d)。一方、ZZ-Bn 結晶の光反応の初期過程で生成した EE-Bn 分

子は、出発物質の *ZZ*-Bn と同様の対称型のコンホメーションをとっている (図 3c)。ジエン部分が BP モデルに従って反応し、側鎖エステル部分は自由に動けず、初期構造に近いコンホメーションを取らざるを得ないためである。反応が進むにつれ、結晶中には歪みがどんどん蓄積していく。反応初期には出発物質の結晶格子中でわずかに存在する生成物が歪みを受けやすいが、同時に反応生成物は周りの結晶格子にも影響を与える。反応率が高くなると相転移を起こし、生成物に有利なコンホメーションをとろうとする。結晶中にどのような歪みを生じているかは、分子のパッキング (格子長や体積の変化) やコンホメーション (原子間の結合長や結合角など) から見積もることができる。

1.3 ジフェニルブタジエンの光異性化反応

ジエン化合物の *ZZ* 体から *EE* 体への異性化反応では BP モデルが有効であるが、*EZ* 体から *EE* 体への異性化反応では HT モデルが適用できる。Liu らは、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン (DPB) のガラス凍結下での光異性化反応を追跡し、HT モデルに従って *EZ*-DPB が *EE*-DPB に異性化する際の吸収スペクトルの変化と、その温度依存性から二重結合が回転するときに一緒に動くのは、H2 ではなく、H1 であり、*EE*-DPB-I 型のコンフォマーが生成していることを報告した¹⁹⁾ (スキーム 3)。

Scheme 3 Photoisomerization of (*E,Z*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene (*EZ*-DPB) in a glassy state at 77 K via a hula-twist mechanism.

さらに、同じコンフォマーが OBP モデルに従った反応によっても、生成する可能性があるため、フェニル基のオルト位をメチル置換した誘導体を用いて同様の実験を行い、提案した反応機構が妥当であることを示している²⁰⁾ (スキーム 4)。異性化反応に関わる二重結合上の水素を、メチル基で置換した場合の反応速度や機構の変化についても明らかにしている²⁰⁾。

一方、Saltiel らは蛍光スペクトルや DFT 計算の結果に基づき、DPB の光異性化反応に対して上記とは異なる結論に至っており、BP モデルあるいは OBF モデルで反応を解釈すべきであるとの一貫した主張を続けてい

Scheme 4 Photoisomerization of (*E,Z*)-1,4-di(2-methyl-phenyl)-1,3-butadiene (*EZ*-dimethyl-DPB) in a glassy state at 77 K via a hula-twist mechanism.

る²¹⁾。我々の実験結果を含めて総合的に判断すると、ジエン化合物の *ZZ* 体から *EE* 体への異性化反応は BP モデルで、*EZ* 体から *EE* 体への異性化反応は HT モデルで説明することが理にかなっている。このように、ジエン化合物の異性化反応ではほぼ結論が得られている状況にあるが、オレフィンの異性化反応に対しては全く同じ系で解釈が相反する例もあり^{22,23)}、今後、単結晶構造解析などの別のアプローチによる検証が望まれる。結晶相での反応は、構造変化を直接追跡できるため、信頼度の高い情報を得ることができるので、ガラスマトリックス系や高粘度媒体中での反応の機構解明にも、有益な情報をもたらすことが期待される。

2. [2+2]光二量化反応

最初に述べた Schmidt らの研究以来³⁾、ジエン化合物の [2+2] 光二量化反応についての研究が多くなされている²⁴⁾。水素結合、ハロゲン/ハロゲン、ドナー/アクセプター、CH₅/CF₅ 相互作用などを利用した分子設計が報告されている。MacGillivray らはテンプレートを用いて、[2+2] 光二量化反応を制御し、ラダー型分子の合成に成功した²⁵⁾。レゾルシノールをテンプレートとして用い、結晶中でブタジエンやヘキサトリエン誘導体分子を反応に適した位置に配置、光照射によってシクロブタン環を連続して形成し、ラダー型分子を大量合成している (スキーム 5)。

トポケミストリーの祖である Schmidt ら自身も、ムコン酸、モノおよびジメチルエステル、ムコン酸ニトリルの [2+2] 光二量化反応を報告している²⁶⁾。また、非対称型ジエンの光二量化反応による不斉合成の先駆的な研究がある²⁷⁾。しかしながら、その後、ムコン酸誘導体

Scheme 5 Synthesis of [5]ladderane.

の光二量化反応の研究は全く行われていなかった。そこで、我々はムコン酸誘導体の光二量化反応について、比較的弱い分子間相互作用のみで結晶を形成する、フッ素置換したムコン酸ベンジル誘導体(スキーム 6)を用いて系統的な検討を開始した²⁸⁾。この系は、水素結合を含まないため、分子構造や分子間相互作用の微小な変化に応

Scheme 6 [2+2] Photodimerization of fluorine-substituted benzyl (*Z,Z*)- and (*E,E*)-muconates in the crystalline state.

じた多様な結晶構造の形成が期待できる。

フッ素置換した(*Z,Z*)-ムコン酸ベンジル誘導体の結晶に光照射すると、相当するダイマーあるいは*EE*体が生成する。同様に、一部の(*E,E*)-ムコン酸ベンジル誘導体からもダイマーが生成する。*EZ*誘導体は生成せず、すでに述べたように、ムコン酸誘導体の固体異性化反応は片道方向のみで進行するためである²⁹⁾。フッ素置換(*Z,Z*)-ムコン酸ベンジル誘導体では、トポケミカル重合が起こる例は極めて少ない²⁶⁾。一方、塩素や臭素置換したモノマーはカラム状にスタッキングしやすく、重合に適した結晶構造をとる。フッ素置換した誘導体の結晶構造を比較したところ、特徴的なCH-OおよびCH-F間の弱い相互作用が認められた。分子構造中に接近したF-F距離が見られる場合でも、フッ素原子間に特別な相互作用はなく、分子最密充填の結果として距離が近づいたものであり、塩素や臭素原子間の相互作用による近接距離とは区別する必要がある³⁰⁾。

ムコン酸誘導体の光二量化生成物には、分子内に鏡面対称をもつ*syn*型ダイマーと反転中心をもつ*anti*型ダイマーの2種類が存在する(図4)。どちらの生成物が優勢となるかは、結晶中の分子パッキング構造に依存して決まる。反応が起こるためには、Schmidt則を満たすこと、すなわち二重結合が互いに平行に位置し、4.2 Å以下の距離で近接している必要がある²⁴⁾。表1に、ムコン酸誘導体の反応生成物の構造と近接二重結合間の距離(d_{CC-dim})の関係をまとめる。ダイマーが形成される場合には、*anti*型あるいは*syn*型ダイマーに対する d_{CC-dim} の、少なくとも一方が4.2 Å以下の値をとっていることがわかる。さらに、両者ともが反応許容の範囲にある場合でも、より近接した側のみで選択的に反応が起こり、一方のみの生成物が得られる点が興味深い。結晶中で起こる反応経路は構造パラメーターに敏感に依存し、構造のごくわずかな違いから反応の高選択性を実現できることを示す。例外的に、Schmidt則に反する反応系が知

Fig. 4 Structure of *syn*- and *anti*-type [2+2] cyclodimers of *ZZ*-26F₂.

Table 1 Structure of obtained dimers and stacking parameters for [2 + 2] photodimerization of fluorine-substituted muconates in the crystalline state.

Monomer	Dimer Structure	$d_{C-C-dim}$ (Å)	
		<i>syn</i>	<i>anti</i>
ZZ-4F	<i>syn</i>	4.00	4.58
ZZ-26F ₂	<i>anti</i>	4.08	3.83
ZZ-35F ₂	<i>syn</i>	3.83	3.91
ZZ-345F ₃	<i>anti</i>	3.93	3.90
ZZ-2345F ₄	no dimer	7.01	5.27
ZZ-2346F ₄	no dimer	5.20	5.74
EE-4F	<i>syn</i>	3.88	4.31
EE-26F ₂	no dimer	5.43	4.76
EE-35F ₂	<i>syn</i>	3.97	4.34
EE-345F ₃	<i>syn</i>	3.90	4.54
EE-2356F ₄	no dimer	5.13	4.20
EE-23456F ₅	no dimer	5.20	4.28

られているが、反応が起こる際の結晶中での分子の動きを詳細に調べることが重要である³¹⁾。

さらに、我々は反応途中の結晶構造を解析し、反応機構について考察した。モノマーはカラム状にスタッキングしており、ダイマーはカラム内でどのように生成するかを調べるため、生成物をクロマトグラフィーで単離し、NMR 測定と質量分析により生成物を同定、定量した³²⁾。反応初期にモノマー濃度が低下し、同時にダイマーが生成、少し遅れてトリマーが生成することがわかり、高分子量のオリゴマーの生成もわずかながら認められた。光照射後の単結晶構造解析の結果³²⁾、シクロブタン環はランダムに生成することがわかった。生成したダイマー分子中の二重結合と、隣接するモノマー間で環化反応が進行し、トリマーが生成すると考えられる(図5)。

Fig. 5 Schematic model of the formation of dimer and trimer during the photoirradiation of ZZ-26F₂.

3. ジエン化合物のトポケミカル重合

3.1 ムコン酸誘導体のトポケミカル重合

まず、ムコン酸誘導体を含む 1,3-ジエン化合物の固相重合に関するこれまでの研究の概要を述べる⁸⁾。1994 年、我々は(Z,Z)-ムコン酸エチル(EMU)の結晶に光照射すると容易に固相重合が起こり、立体規則性が完全に制御され、立体構造の乱れを含まないトリタクチックポリマー(メゾジイソタクチック *trans*-1,4-ポリマー)が得られることを偶然見出した³³⁾(スキーム 7)。この重合反

応は、モノマーの結晶構造の空間対称性を保持したまま進行する典型的なトポケミカル反応である。

Scheme 7 Radical polymerization of diethyl (Z,Z)-muconate (EMU) in the crystalline state and in a solution.

ムコン酸エステルは、立体障害の大きな 1,4-ジ置換型のジエンモノマーの 1 つであるため、通常のラジカル重合では、高分子量ポリマーを得ることは難しく、生成するポリマーの立体構造はアタクチックである³⁴⁾。対照的に、トポケミカル重合では高分子量の立体規則性ポリマーが容易に生成する。ジエンモノマーの固相重合は、一般のラジカル重合と同様、フリーラジカルを成長活性種とする連鎖反応機構で進行していることが、電子スピン共鳴や分子量測定から確認されている³⁵⁾。同じ重合活性種が反応を媒介する場合でも、溶液中と結晶中の反応制御の違いがよくわかる。

EMU のトポケミカル重合の発見以降、我々は重合可能なモノマーの範囲を拡大すると同時に、重合に必要な条件を明らかにしてきた。その結果、ジアセチレンモノマーの重合と同様、モノマー分子が結晶中でカラム状に配列し、反応する分子間のスタッキング距離が 5 Å である時に重合が起こることがわかった³⁶⁾。さらに、モノマーを最適の距離で配列するための分子設計を進めてきた。

カルボ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、その構造はいくつかのパターンに分類できる。1 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、いずれも非反応性モノマー結晶を与えるが、繰り返す周期が 5 Å となる 2 次元水素結合ネットワークを形成する結晶が得られるようにすると重合が可能となる³⁷⁾(図 6)。多くのモノマーに共通して観察されるヘリンボーン型の芳香環スタッキングでは、比較的弱い相互作用の 1 つである CH/π 相互作用が多点的に協同的に作用し、5 Å 周期の水素結合ネットワーク構造の形成を助けている。長鎖アルキル鎖のパッキングも 5 Å スタッキングに対して同様の効果がある。

Fig. 6 (a) Pattern of hydrogen bond networks for ammonium carboxylates and (b) CH/ π interactions between the aromatic groups in the ammonium cation layers.

特に、カルボン酸 1-ナフチルメチルアンモニウムは、分子を強力に配列できる能力を有し、興味ある分子認識能が報告されている。佐田らは、アルキル鎖長の異なる種々のカルボン酸とナフチルメチルアミンとを混合して得られる、アンモニウム塩の結晶の構造を系統的に調べ、ある特定の長さのカルボン酸分子だけが選択的に組み合わせられたアンモニウム塩結晶が生成することを見出した³⁸⁾。これらの系は、多種のカルボン酸を含む複雑な組み合わせに対しても有効に作用し、分子鎖長を厳密に認識しながら相補的な組合せだけからなるアンモニウム塩結晶が生成する(図 7)。ナフチルメチルアンモニウムを用いた反応設計はジエンやジアセチレンの重合に応用されている^{37,39)}。

Fig. 7 Formation of the layer structure of four-component homogeneous mixed salt crystals with a random arrangement.

重合に適したモノマーのスタッキング構造をもつムコン酸エステル^{30,40)}、アンモニウム³⁷⁾、アミド誘導体⁴¹⁾の結晶に、紫外光、X線、 γ 線、電子線照射、あるいは加熱^{42,43)}するとトポケミカル重合が進行する。ムコン酸誘導体だけでなく、非対称型のソルビン酸やその他のジエン誘導体も用いられる。重合が確認されているジエンモ

ノマーの基本構造を図 8 に示す。二重結合の *EZ* (シストランス) 構造に限定はなく、*ZZ* 体、*EE* 体、*EZ* 体いずれの異性体でも重合が可能であり、同様の 1,4-トランス繰り返し構造をもつポリマーが得られる。モノマーの

Fig. 8 Structure of topochemically polymerizable 1,3-diene monomers.

Fig. 9 (a) Stereoregular polymer sequences for *trans*-1,4-polymers obtained from 1,4-disubstituted 1,3-diene monomers and (b) formation of stereoregular polymers by combination of monomer geometry and stacking structures.

選択することによって、ポリマーの立体規則性(メゾーラセモ構造やジイソタクチック-ジシンジオタクチック構造)が制御できる⁴⁴⁾。多くはジイソタクチック構造を持つ立体規則性ポリマーであるが、カラム内 CH/ π 相互作用により交互型スタッキングが有利となり、ジシンジオタクチックポリマーが得られる⁴⁵⁾。モノマーの置換基の対称性と結晶中でのモノマーのスタッキング様式の両方を組み合わせると、4 種類の立体構造すべてを作りわけできる⁴⁶⁾(図 9)。

3.2 その他のモノマーのトポケミカル重合

ジエンモノマーでのトポケミカル重合の展開を契機に、固相重合の研究が活発に行われ、トリアセチレン、トリエン、キノジメタン誘導体で同様の重合が見出されている(スキーム 8)。共役系が伸びたトリアセチレンの 1,6-重合を実現するため、Lauher らはカルボン酸とピリジン環の分子間相互作用を利用して、ホスト結晶中でゲストのジアセチレン分子を配列することを提案した⁴⁷⁾。ジカルボン酸トリアセチレン分子とピリジン環をもつ、ホスト化合物とを組み合わせ共晶を作製し、 γ 線照射によってポリトリアセチレンを得た。同様に、トリエンの 1,6-重合も試みられた⁴⁸⁾。両端にピリジン環をもつトリエンモノマーを合成し、ジカルボン酸ホストと組み合わせ共晶を得たが、重合は起こらなかった。ここで、トリエン分子そのものの結晶構造をよく調べると、重合に都合のよいスタッキング構造をとっていることがわかり、トリエン分子の結晶を 110 °C に加熱すると

Scheme 8 Topochemical polymerizations of triacetylene, triene, and quinodimethane monomers.

重合が進行し、1,6-構造のポリマーが得られた。伊藤らは、キノジメタンモノマー結晶を光照射するか加熱すると、トポケミカル重合が進行して、主鎖中にベンゼン環を含む構造のポリマーが得られることや、結晶の作製条件を変えると結晶多形が得られ、それぞれ重合反応性が異なることを報告している⁴⁹⁾。

ジアセチレン系化合物の固相重合は、共役系ポリマーの合成法として利用価値が高いため、従来から様々な応用に用いられ、現在もなお、分子設計や材料設計の新たな展開が繰り広げられている⁵⁰⁾。ジエンとジアセチレンの重合には互いに共通する点が多く、それぞれの系で得られた知見を有効にフィードバックすることが、新しい重合系開発への重要な鍵となる。

3.3 トポケミカル重合の反応機構解析

トポケミカル重合で生成するポリマーは高分子結晶として単離される。高分子結晶中では、ポリマー鎖は折りたたまれることなく、伸びきり鎖構造として整然と配列している。汎用のポリマーを結晶化して得られる部分結晶性ポリマーは、その名が示すとおり、ポリマーが部分的に結晶化したものであり、必ず非晶部を含む。また、屈曲性に富むポリマーは結晶化する際に、折りたたまれた構造を取り、ラメラを形成する。これに対し、高分子結晶は、非晶部を全く含まず、100%の結晶化度をもつ。反応条件さえ整えば、ポリマー単結晶を得ることができる。我々は、スキーム 9 に示すムコン酸ベンジル誘導体を用いて、モノマー単結晶構造とポリマー単結晶構造を

Scheme 9 Topochemical polymerization of (Z,Z)- and (E,E)-muconates in the solid state.

Table 2 Change in the crystal structure and polymerization rate for the solid-state polymerization of muconates.

Monomer	Lattice Length (Å)		Rate Constant $k \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
	Monomer (d_s)	Polymer (FP)	
EMU	4.931	4.839 (-1.9%)	5.16
ZZ-4Cl	5.122	4.863 (-5.1%)	1.15
EE-MDO	4.432	4.702 (+6.1%)	0.75
ZZ-4Br	5.21	4.856 (-6.8%)	0.25
ZZ-4NO ₂	5.239	4.855 (-7.3%)	0.10
ZZ-26F ₂	4.177	4.716 (+12.9%)	~0

直接比較することにより、重合反応性に関わる重要な因子を明らかにした⁵¹⁾。

固相重合では、モノマー分子が互いに近づいて分子間で共有結合を形成するため、ポリマー鎖に沿った結晶格子は反応前のモノマー結晶の格子と較べると短くなることが多い。ここで、反応に伴う構造の変化が大きいと、単結晶性を保つことができず、結晶が崩壊し多結晶となりやすい。結晶中でのモノマーのスタッキング距離は重合進行の可否だけでなく、重合速度にも影響すると予想され、モノマーとポリマーの両方の単結晶構造を比較したところ、重合反応に伴う結晶格子の変化量が小さいほど重合速度が大きくなることを見出した⁵¹⁾(表2)。固相重合では、図10に示すように、モノマーが繊維周期(FP)よりも長い距離でスタッキングした場合には結晶はカラム方向に収縮するが、逆に、密にスタッキングしたモノマーが膨張しながら反応する例も見出されている。

結晶構造解析によって、重合の反応過程を連続的に追跡し、モノマー結晶からポリマー結晶へと変化するときの結晶格子の変化を追跡した結果、最終的に収縮が起こる場合でも、重合のごく初期段階では、構造的な歪みを解消するため、結晶格子は膨張し、体積も増大することがわかった。収縮型の重合では、ポリマーの生成に伴って全体の結晶格子に歪みが生じ、膨張型の重合では、主に生成するポリマーのコンホメーションに歪みが蓄積される。これら歪みの蓄積と重合反応速度の関係は、温度可変顕微赤外吸収スペクトル測定から明らかにされている⁴³⁾。収縮を伴って進むモノマーの熱重合では、反応の誘導期が観察され、重合は加速的に進行することがわかった。誘導期の長さは重合温度や用いる結晶の大きさに依存し、高温になるほど、また微結晶になるほど、誘導期は短くなる。これは、結晶が小さく、また温度が高いほど、歪みを開放しやすく、さらに、モノマー相からポリマー相への転移が起こりやすいと考えられる。対照的に、膨張型モノマーでは誘導期が見られず、ある程度重合が進行してから結晶構造が大きく変化した。

ここで、重合反応系は均一系と不均一系の2種類に分類される⁵²⁾。均一反応機構では、モノマーとポリマーが共存した固溶体を形成し、各重合率における単結晶構造

Fig. 10 Schematic model for the shrinking and expanding of crystals during topochemical polymerization in the solid state.

Fig. 11 Schematic model for homogeneous and heterogeneous polymerization mechanism.

解析が可能で、全重合過程で結晶構造変化の精密な観測が可能である。一方、不均一反応機構では反応途中で相分離構造を生じる⁵³⁾(図11)。これらの重合機構のうち、どちらに従うかは結晶中の構造変化で決まり、モノマー結晶からポリマー結晶への構造変化の割合が小さいと前者、大きいと後者となる。(Z,Z)-および(E,E)-ムコン酸4-メトキシベンジルは、いずれもトポケミカル重合が可能であり、しかも化学構造だけでなく、立体規則性も全く同一のポリマー(ラセモジシンジオタクチックポリマー)を生成する(スキーム10)。これらモノマーの重合は、それぞれ均一系と不均一系重合モデルの典型的な特徴を示す。

EE-4MeOの重合に伴う結晶格子の変化は0.2–3.0%であり、構造変化の割合が小さいのに対し、ZZ-4MeOの重合では2.7–6.8%と結晶構造が大きく変化する⁵³⁾。反応途中の結晶構造の変化にそれぞれ特徴がみられ、前者では結晶相分離を起こすことなく、結晶全体が徐々にモノマー結晶からポリマー結晶へと構造変化する。単結晶構造解析も可能で、重合反応過程での原子の動きを知

Scheme 10 Formation of syndiotactic polymers during the solid-state polymerization of alkoxybenzyl (Z,Z)- and (E,E)-muconates.

Fig. 12 ORTEP drawings of the *EE*-4MeO crystal as the intermediate structure with a site occupancy factor of 53% for poly(*EE*-4MeO).

ることができる(図12)。一方、*ZZ*-4MeOの重合では、モノマー結晶とポリマー結晶が相分離し、両者の構造は大きく変わることなく、その比率が重合に伴って変化していく。興味深いことに、反応途中で相分離を起こした*ZZ*-4MeOの結晶は、反応終期でモノマーがほぼすべて消費されてポリマー結晶となると、再び単結晶構造解析が可能なほどの高品質な単結晶となる。反応の進行に伴って、結晶中で分子の再配列が生じている可能性がある。

おわりに

ムコン酸ベンジルエステル誘導体の固体有機化学反応では、芳香環上の置換基が異なるだけで、*EZ*異性化反応、[2+2]光二量化反応、トポケミカル重合反応と異なる反応経路をとり、それぞれ特徴ある反応挙動を示すことを述べた。さらに、提案したモデルの妥当性をX線構造解析によって実証できることを、最近の研究成果を例にあげて示した。有機固体は分子個体の集まりであり、似た分子であっても配列の仕方によって有機固体は全く違った特徴をみせる。本稿では触れなかったが、有機インターカレーションのように有機固体として特色ある反応や材料設計の例も知られている⁵⁴⁾。また、固体有

機反応の特徴は、バルク結晶中で起こる反応だけでなく、単分子膜や固体吸着膜、ラングミュアプロジェクト膜などの薄膜や、ベシクル、液晶化合物中에서도、関連する反応挙動が見られる。様々な固体反応の機構がさらに明らかになることで、有機結晶を含めた有機固体化学の設計がより一層発展するものと期待される。

筆者は、高分子合成化学、特にラジカル重合分野で研究中に、偶然ジエンモノマーのトポケミカル重合という有機結晶反応と出会った。それまで結晶構造解析とは縁がなく、学内外の共同研究者の助けを借りて研究を開始した。ここまで研究を一緒に進めて頂いた共同研究者に深く感謝いたします。また、日本化学会有機結晶部会では、有機結晶のイロハから奥の深さまで多くのことを勉強させて頂きました。特に、戸田美三夫教授(平成20年2月7日逝去)、大橋裕二教授からは、筆者が有機結晶に関する研究に関わりだした初期の頃から絶えず励ましの言葉を頂きました。心より感謝申し上げます。この分野の先駆者であった戸田先生のご冥福をお祈り申し上げます。

(2008年8月12日受理)

文 献

- (a) F. Toda, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 480 (1995); (b) K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.*, **100**, 1025 (2000); (c) G. Kaupp, *Cryst. Eng. Commun.*, **8**, 794 (2006)
- (a) J. M. Thomas, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **277**, 251 (1974); (b) Y. Ohashi, ed., *Reactivity in Molecular Crystals*, Kodansha-VCH: Tokyo, 1993; (c) Y. Ohashi, *Acta Crystallogr., Sec. A*, **54**, 842 (1998); (d) F. Toda, ed., *Organic Solid-State Reactions*, Kluwer: London, 2002; (e) D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2005**, 3635; (f) F. Toda, ed., *Organic Solid State Reactions, Top. Curr. Chem.*, Vol. 254, 2005; (g) D. Braga, F. Grepioni, eds., *Making Crystals by Design: Methods, Techniques and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2007; (h) M. A. Garcia-Garibay, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8945 (2007)
- (a) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1996; (b) G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 647 (1971); (c) 化学総説 No. 40, 分子集合体: その組織化と機能, 日本化学会編 (1983)
- (a) G. Wegner, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 443 (1977); (b) M. Hasegawa, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **30**, 117 (1995); (c) 松本章一, 高分子, **51**, 263 (2003)
- (a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier: Amsterdam, 1989; (b) D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop, eds., *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol 6, Solid State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*, Pergamon: Oxford, 1996; (c) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons: Chichester, 2000, p 389; (d) G. R. Desiraju, *Nature*, **412**, 397 (2001); (e) L. R. MacGillivray, *Cryst. Eng. Commun.*, **6**, 77 (2004); (f) R. T. Tiekink, J. J. Vittal, eds., *Frontiers in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons: Chichester, 2006
- (a) 結晶解析ハンドブック, 日本結晶学会編集, 共立出版 (1999); (b) P. Müller, ed., *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press: Oxford, 2006

- 7) (a) H. Tsue, M. Horiguchi, R. Tamura, K. Fujii, H. Uekusa, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **65**, 1203 (2007); (b) M. Kawano, K. Hirai, H. Tomioka, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2383 (2007); (c) K. D. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1626 (2001); (d) E. Y. Cheung, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, Y. Imai, N. Tajima, R. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14658 (2003)
- 8) 総説: (a) A. Matsumoto, T. Odani, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1195 (2001); (b) A. Matsumoto, *Prog. React. Kinet. Mech.*, **26**, 59 (2001); (c) *idem*, *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, T. P. Davis, eds., Wiley: New York, 2002, Chap. 13, p 691; (d) 松本章一, 日本結晶学会誌, **44**, 65 (2002); (e) A. Matsumoto, *Polym. J.*, **35**, 93 (2003); (f) 松本章一, 光化学, **35**, No.1, p 24 (2004); (g) 松本章一, 日本接着学会誌, **41**, 289 (2005); (h) A. Matsumoto, *Top. Curr. Chem.*, **254**, 263 (2005); (i) 松本章一, 高分子, **55**, 270 (2006)
- 9) (a) C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.*, **103**, 2475 (2003); (b) S. M. Alfimov, V. F. Razumov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 95 (1978); (c) K. Kinbara, A. Kai, Y. Maekawa, Y. Hashimoto, S. Naruse, M. Hasegawa, K. Saigo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 247; (d) Y. Sonoda, Y. Kawanishi, S. Tsuzuki, M. Goto, *J. Org. Chem.*, **70**, 9755 (2005); (e) J. N. Moorthy, P. Venkatakrishnan, G. Savitha, R. G. Weiss, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 903 (2006)
- 10) A. Warshel, *Nature*, **260**, 679 (1976)
- 11) (a) J. Harada, K. Ogawa, *Top. Stereochem.*, **25**, 31 (2006); (b) J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4476 (1995); (c) J. Harada, K. Ogawa, *ibid.*, **123**, 10884 (2001); (d) *idem*, *ibid.*, **126**, 3539 (2004)
- 12) (a) T. A. V. Khuong, G. Zepeda, C. N. Sanrame, H. Dang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14778 (2004); (b) T. A. V. Khuong, J. E. Nunez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 413 (2006)
- 13) (a) R. S. H. Liu, D. T. Browne, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 42 (1986); (b) R. S. H. Liu, *ibid.*, **34**, 555 (2001); (c) *idem*, *Photochem. Photobiol.*, **76**, 580 (2002); (d) R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 396 (2005); (e) R. S. H. Liu, L.-Y. Yang, J. Liu, *Photochem. Photobiol.*, **83**, 2 (2007)
- 14) R. S. H. Liu, A. F. Asato, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **82**, 259 (1985)
- 15) T. Odani, A. Matsumoto, K. Sada, M. Miyata, *Chem. Commun.*, **2001**, 2004
- 16) D. Furukawa, S. Kobatake, A. Matsumoto, *Chem. Commun.*, **2008**, 55
- 17) N. Nishizawa, D. Furukawa, S. Kobatake, A. Matsumoto, in preparation
- 18) V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10390 (1993)
- 19) L.-Y. Yang, R. S. H. Liu, K. J. Boorman, N. L. Wendt, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2404 (2005)
- 20) L.-Y. Yang, R. S. H. Liu, N. L. Wendt, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9378 (2005)
- 21) (a) J. Saltiel, T. S. R. Krishna, R. J. Clark, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1694 (2006); (b) J. Saltiel, T. S. R. Krishna, A. M. Turek, R. J. Clark, *Chem. Commun.*, **2006**, 1506; (c) J. Saltiel, M. A. Bremer, S. Laohhasurayotin, T. S. R. Krishna, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1237 (2008); (d) J. Saltiel, T. S. R. Krishna, S. Laohhasurayotin, K. Fort, R. J. Clark, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 199 (2008)
- 22) J. Saltiel, T. S. R. Krishna, A. M. Turek, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6938 (2006)
- 23) (a) L.-Y. Yang, M. Harigai, Y. Imamoto, M. Kataoka, T. I. Ho, E. Andrioukhina, O. Federova, S. Shevyakov, R. S. H. Liu, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 874 (2006); (b) L.-Y. Yang, R. S. H. Liu, *Photochem. Photobiol.*, **83**, 1436 (2007)
- 24) (a) V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.*, **87**, 433 (1987); (b) V. Ramamurthy, ed., *Photochemistry in Organized & Constrained Media*, VCH: New York, 1991; (c) K. S. Feldman, R. F. Campbell, *J. Org. Chem.*, **60**, 1924 (1995); (d) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 248 (1997); (e) K. Honda, F. Nakanishi, N. Feeder, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8246 (1999); (f) K. Tanaka, F. Toda, E. Mochizuki, N. Yasui, Y. Kai, I. Miyahara, K. Hirotsu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3523 (1999); (g) L. R. MacGillivray, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7817 (2000); (h) S. Ohba, H. Hosomi, Y. Ito, *ibid.*, **123**, 6349 (2001); (i) L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstahiou, T. Frišić, D. B. Varshney, T. D. Hamilton, *Top. Curr. Chem.*, **248**, 201 (2004)
- 25) (a) X. Goa, T. Friscic, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 232 (2003); (b) L. R. MacGillivray, *Cryst. Eng. Comm.*, **4**, 37 (2002)
- 26) (a) M. Lahav, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc. B*, **1967**, 312; (b) B. S. Green, M. Lahav, G. M. J. Schmidt, *ibid.*, **1971**, 1552
- 27) A. Elgavi, B. S. Green, G. M. J. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2058 (1973)
- 28) Y. Mori, A. Matsumoto, *Cryst. Growth Des.*, **7**, 377 (2007)
- 29) (a) T. Arai, K. Tokumaru, *Chem. Rev.*, **93**, 23 (1993); (b) T. Arai, *Organic Molecular Photochemistry*, V. Ramamurthy, K. S. Schanze, eds., Marcel Dekker: New York, 1999, p 131
- 30) A. Matsumoto, T. Tanaka, T. Tsubouchi, K. Tashiro, S. Saragai, S. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8891 (2002)
- 31) (a) A. M. P. Peedikakkai, J. J. Vittal, *Chem. Eur. J.*, **14**, 5329 (2008); (b) M. Nagarathinam, A. M. P. Peedikakkai, J. J. Vittal, *Chem. Commun.*, **2008**, in press (DOI: 10.1039/b809136f)
- 32) Y. Mori, A. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **36**, 510 (2007)
- 33) A. Matsumoto, T. Matsumura, S. Aoki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1389
- 34) A. Matsumoto, T. Matsumura, S. Aoki, *Macromolecules*, **29**, 423 (1996)
- 35) A. Matsumoto, K. Yokoi, S. Aoki, K. Tashiro, T. Kamae, M. Kobayashi, *Macromolecules*, **31**, 2129 (1998)
- 36) A. Matsumoto, K. Sada, K. Tashiro, M. Miyata, T. Tsubouchi, T. Tanaka, T. Odani, S. Nagahama, T. Tanaka, K. Inoue, S. Saragai, S. Nakamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2502 (2002)
- 37) (a) A. Matsumoto, T. Odani, M. Chikada, K. Sada, M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11122 (1999); (b) A. Matsumoto, S. Nagahama, T. Odani, *ibid.*, **122**, 9109 (2000); (c) S. Nagahama, A. Matsumoto, *ibid.*, **123**, 12176 (2001); (d) S. Nagahama, K. Inoue, K. Sada, M. Miyata, A. Matsumoto, *Cryst. Growth Des.*, **3**, 247 (2003); (e) A. Tanaka, K. Inoue, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, A. Matsumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4142 (2006)
- 38) (a) K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, A. Tanaka, A. Epergyes, S. Nagahama, A. Matsumoto, M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1764 (2004); (b) K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, A. Epergyes, A. Tanaka, N. Tohnai, A. Matsumoto, M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7059 (2005)
- 39) (a) A. Matsumoto, A. Matsumoto, T. Kunisue, A. Tanaka, N. Tohnai, K. Sada, M. Miyata, *Chem. Lett.*, **33**, 96 (2004); (b) T. Odani, S. Okada, C. Kabuto, T. Kimura, H. Matsuda, A. Matsumoto, H. Nakanishi, *ibid.*, **33**, 1312 (2004); (c) S. Dei, T. Shimogaki, A. Matsumoto, *Macromolecules*, **41**, 6055 (2008)
- 40) (a) K. Tashiro, T. Kamae, M. Kobayashi, A. Matsumoto, K. Yokoi, S. Aoki, *Macromolecules*, **32**, 2449 (1999); (b) A. Matsumoto, K. Katayama, T. Odani, K. Oka, K. Tashiro, S. Saragai, S. Nakamoto, *ibid.*, **33**, 7786 (2000); (c) A. Matsumoto, H. Nakazawa, *ibid.*, **37**, 8538 (2004)
- 41) (a) A. Matsumoto, T. Chiba, K. Oka, *Macromolecules*, **36**, 2573 (2003); (b) Y. Mori, T. Chiba, T. Odani, A. Matsumoto, *Cryst. Growth Des.*, **7**, 1356 (2007)
- 42) S. Nagahama, A. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **31**, 1026 (2002)

- 43) T. Ueno, D. Furukawa, A. Matsumoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 357 (2008)
- 44) (a) A. Matsumoto, T. Tanaka, K. Oka, *Synthesis*, 2005, 1479; (b) A. Matsumoto, D. Furukawa, H. Nakazawa, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **44**, 4952 (2006)
- 45) T. Tanaka, A. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9676 (2002)
- 46) S. Nagahama, T. Tanaka, A. Matsumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3811 (2004)
- 47) J. Xiao, M. Yang, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2132 (2000)
- 48) T. Hong, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10656 (2002)
- 49) (a) T. Itoh, S. Nomura, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4306 (2002); (b) S. Nomura, T. Itoh, H. Nakasho, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2035 (2004); (c) T. Itoh, S. Nomura, N. Saitoh, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, M. Miyata, *Macromolecules*, **37**, 7938 (2004); (d) T. Itoh, *Polymer*, **46**, 6998 (2005)
- 50) (a) A. W. Sun, J. W. Lauher, N. S. Goroff, *Science*, **312**, 1030 (2006); (b) H. S. Peng, J. Tang, L. Yang, J. B. Pang, H. S. Ashbaugh, C. J. Brinker, Z. Z. Yang, Y. F. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5304 (2006); (c) O. J. Dautel, M. Robitzer, J.-P. Le're-Porte, F. Serein-Spirau, J. J. E. Moreau, *ibid.*, **128**, 16213 (2006); (d) K. Sada, M. Takeuchi, N. Fujita, M. Numata, S. Shinkai, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 415 (2007); (e) D. J. Ahn, J.-M. Kim, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 805 (2008); (f) S. Dei, A. Matsumoto, A. Matsumoto, *Macromolecules*, **41**, 2467 (2008); (g) J. Weiss, E. Jahnke, N. Severin, J. P. Rabe, H. Frauenrath, *Nano Lett.*, **8**, 1660 (2008); (h) R. Xu, W. B. Schweizer, H. Frauenrath, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11437 (2008)
- 51) A. Matsumoto, D. Furukawa, Y. Mori, T. Tanaka, K. Oka, *Cryst. Growth Des.*, **7**, 1078 (2007)
- 52) V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.*, **63**, 91 (1984)
- 53) D. Furukawa, A. Matsumoto, *Macromolecules*, **40**, 6048 (2007)
- 54) (a) A. Matsumoto, T. Odani, K. Sada, M. Miyata, K. Tashiro, *Nature*, **405**, 328 (2000); (b) A. Matsumoto, S. Oshita, D. Fujioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13749 (2002); (c) T. Odani, A. Matsumoto, *Polym. J.*, **34**, 846 (2002); (d) S. Oshita, A. Matsumoto, *Langmuir*, **22**, 1943 (2006); (e) *idem*, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2139 (2006); (f) A. Matsumoto, T. Ishikawa, T. Odani, H. Oikawa, S. Okada, H. Nakanishi, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 361 (2006)

PROFILE

松本章一 大阪市立大学大学院工学研究科・教授 博士(工学)

〔略歴〕1985年大阪市立大学大学院工学研究科後期博士課程中退、1985年大阪市立大学工学部助手、講師、助教授を経て、2004年より現職。2000-03年科学技術振興機構さきがけ研究研究員。〔専門〕高分子合成化学、ラジカル重合、有機結晶化学。〔連絡先〕e-mail: matsumoto@chem.eng.osaka-cu.ac.jp