ケトン官能基を有する
キノンメチドの不斉アニオン重合

平成 27 年度
三重大学大学院　工学研究科
分子素材工学専攻
高分子設計講座
大平　歩

目次

第一章　緒言　3

第二章　実験　9

2-1 7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) の合成

2-1-1 8-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**3**) の合成　25

2-1-2 4-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylenecyclohexanone (**4**) の合成　26

2-1-3 7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) の合成　27

2-2 7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**11**) の合成

2-2-1 3-Oxobutyronitrile (**8**)の合成　28

2-2-2 8-(1'-Cyano-1'-acetyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**9**)の合成　29

2-2-3 4-(1'-Cyano-1'-acetyl)methylenecyclohexanone (**10**) の合成　30

2-2-4 7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**11**) の合成　31

2-3 7-Cyano-7-propanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**16**) の合成

2-3-1 3-Oxopentanonitrile (**13**) の合成　32

2-3-2 8-(1'-Cyano-1'-propanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**14**)の合成　33

2-3-3 4-(1'-Cyano-1'-acetyl)methylenecyclohexanone (**15**) の合成　34

2-3-4 7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**16**) の合成　35

2-2 7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**) の合成

2-4-1 4-Methyl-3-oxopentanonitrile (**18**) の合成　36

2-4-2 8-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**19**) の合成　37

2-4-3 4-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylenecyclohexanone (**20**) の合成　38

2-4-4 7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**) の合成　39

2-5 重合手順

2-5-1 ラジカル重合の手順　40

2-5-2 アニオン開始剤の調製　41

2-5-3 不斉アニオン重合　41

2-6 使用した薬品、試薬　42

2-7 溶媒の精製　42

2-8 使用した装置　43

第三章　結果と考察　80

3-1 モノマー (7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide) (**5**) の合成及び重合

3-1-1 モノマー (**5**) の合成条件の検討　81

3-1-2 モノマー (**5**) のラジカル重合反応性の調査　82

3-1-3 モノマー (**5**) のアニオン重合反応性の調査と重合条件の検討　83

3-1-4 モノマー (**5**) のオリゴマーの合成と解析　85

3-1-5　モノマー (**5**) の不斉アニオン重合　85
3-1-5-1　不斉配位子 (−) -Sp を用いたモノマー (**5**) の不斉アニオン重合　86
3-1-5-2　不斉配位子 (−) -PhBox を用いたモノマー (**5**) の不斉アニオン重合　87
3-2 7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**11**) の合成条件の検討　88
3-3 7-Cyano-7-propanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**16**) の合成条件の検討　90
3-4 モノマー(7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone Methide) (**21**) の合成及び重合検討
3-4-1　モノマー (**21**) のアニオン重合反応性と重合条件の検討　92
3-4-2　モノマー (**21**) のオリゴマーの合成と解析　93
3-4-3　モノマー (**21**) の不斉アニオン重合　94
3-4-3-1　不斉配位子 (−) -Sp を用いたモノマー (**21**) の不斉アニオン重合　94
3-4-3-2　不斉配位子 (−) -PhBox を用いたモノマー (**21**) の不斉アニオン重合　94
3-6 ポリマーの旋光性　104

第四章　総括　105

参考文献　107

謝辞　108

第 1 章

緒言

一般に高分子の物性や機能には繰り返し単位の化学構造だけでなく、分子量や分子量分布、末端基の構造や立体規則性などの一次構造が大きく影響するため、これらを制御するための技術の開発は、より高性能かつ高機能の高分子材料を創製するうえで極めて重要である。一方、生体内に目を向けると、核酸やタンパク質、多糖などの生体高分子はすべての一次構造の制御だけでなく、コンフォメーションや超分子集合体といった二次、三次の高次構造までが完全に制御された光学活性高分子である。例えば、DNA は右巻きの二重らせん、タンパク質は右巻きのヘリックスという一方向巻きのらせん構造を形成し、光学活性であるという性質が生体内での特異な分子認識や触媒作用、情報伝達、エネルギー変換などの極めて精密な機能の発現に重要な役割を果たしている。

このような背景から近年、生体高分子を模倣した高機能性高分子材料の開発を目指した光学活性高分子の合成に関する研究が活発に行われている。その例として、高速液体クロマトグラフィー用のキラル固定相や不斉合成用の試薬・触媒、不斉認識材料、高分子液晶などへの応用が広く研究されており、非線形光学材料等の新しい機能を有する合成高分子材料の分子設計にも、高分子のキラリティーが重要な役割を果たす可能性がある。

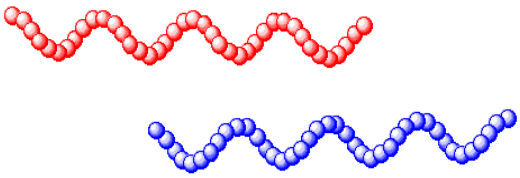
光学活性高分子を得る方法は、大きく分けて二つの方法がある。一つ目は光学活性なモノマーを重合する方法、二つ目は重合によりポリマーに不斉を誘起させる方法、すなわち、光学活性な触媒、溶媒等を用いて光学不活性なモノマーを不斉重合する方法である。さらに不斉重合は、反応過程や生成ポリマーのキラリティーから、

（1）らせん選択重合
（2）不斉選択重合
（3）不斉合成重合

の三つの重合方法に分類することができる。

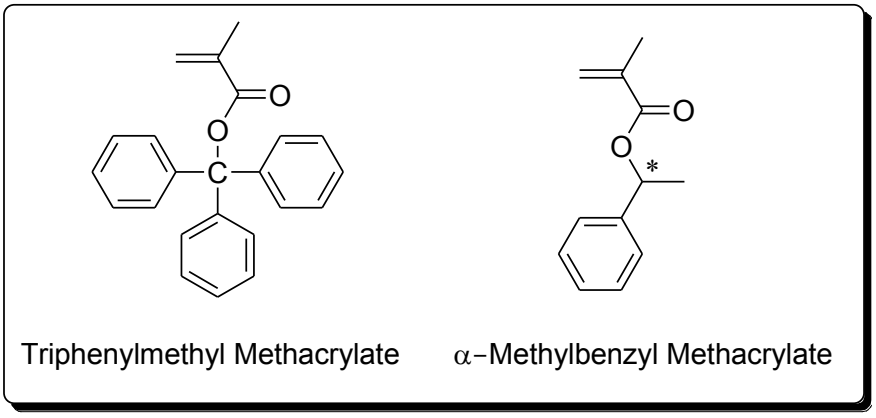
(1) らせん選択重合

ポリマー側鎖の立体反発等により主鎖がらせん構造を形成する場合に、左右のらせん方向の一方が過剰になることで立体配座に基づく光学活性ポリマーが得られる。1974 年、Nolte らは、嵩高いアキラルな置換基を有するポリイソシアニドが左右のらせんに光学分割できることを見出し、溶液中でも安定ならせん構造を有する光学活性高分子が合成可能であることを初めて実験的に示した [1]。一方、1979 年、Okamoto らはメタクリル酸トリフェニルメチル (TrMA) を光学活性な配位子存在下、不斉アニオン重合することにより、完全に一方向巻きに片寄ったらせん高分子を不斉合成することに初めて成功した [2]。このらせん高分子は高い不斉識別能を示すことから、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用のキラル固定相として利用されており、医薬品を含む多くの光学異性体の分離に成功している。



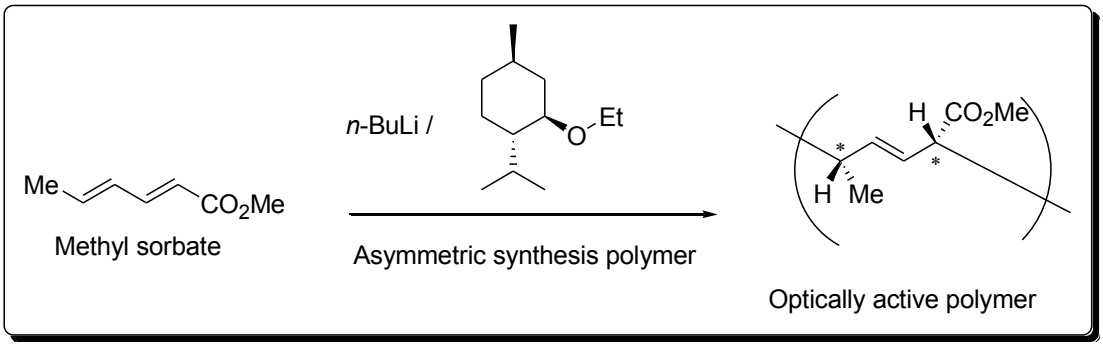
(2) 不斉選択重合

立体的に互いに鏡像の関係にあるラセミ体のモノマーの一方が優先的に反応していく重合反応であり、代表的な例として、Cyclohexylmagnesium Bromide / (–)-Sparteine 開始剤系による α-Methylbenzyl Methacrylate の不斉選択重合が Okamoto 等により報告されている [3]。この重合ではエナンチオマー選択率が 90%以上で進行し、高度にイソタクチックなポリマーが得られている。



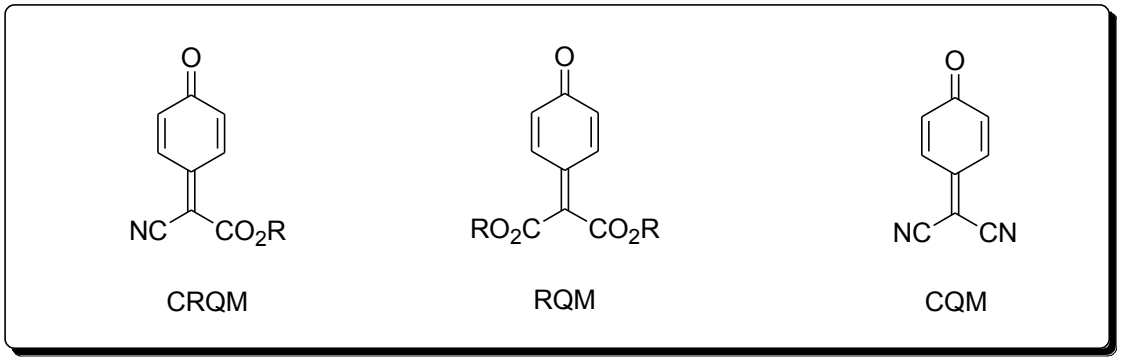
(3) 不斉合成重合

重合触媒にキラリティーをもたせることにより、付加反応により新たに不斉中心が形成されるプロキラルなモノマーから、立体配置を R または S のどちらかに偏らせた光学活性高分子を合成する方法である。一般に、ビニルモノマーの場合、高度にイソタクチックに重合が進行したとしても、反応の進行と共に擬似不斉となり、通常光学活性高分子は得られない。つまり、ポリマー主鎖に真の不斉炭素に基づくキラリティーが付与されなければ、光学活性高分子は得ることができない。そのため、Natta 等による Butyllithium / (−)-Menthyl Ethyl Ether を開始剤に用いた置換ジエン類であるソルビン酸メチルの不斉アニオン重合[4] などの例が報告されているが、不斉合成重合の例は非常に少なく、新規の主鎖骨格を持つ光学活性高分子の合成が望まれている。

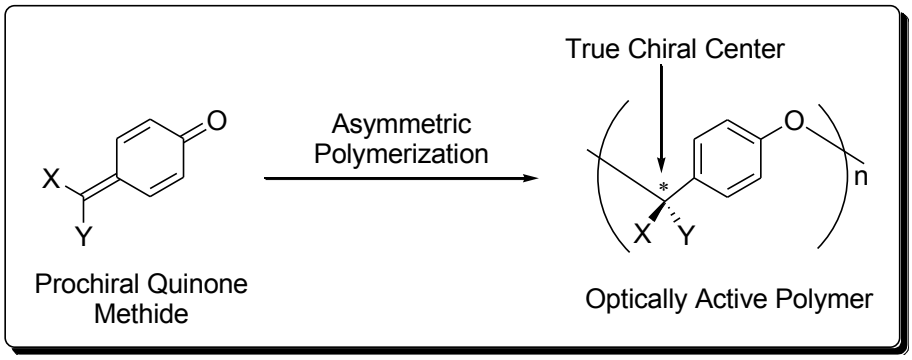


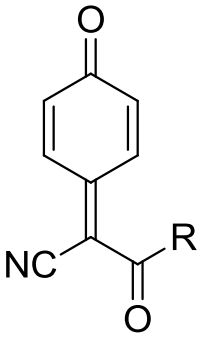
一般に無置換キノンメチドは、その高反応性のため、室温で単離することができず、7 位のエキソ炭素同士が結合した二量体または、head-to-tail 付加したオリゴマーとなる[5]。しかし、キノイド骨格の 7 位のエキソ炭素上に嵩高い置換基または、電子吸引基を導入することで安定し、室温で単離する事が可能となる。

当研究室ではこれまで、様々なキノンメチド類を合成し、その重合挙動について調査してきた。その結果、エキソ炭素上の置換基の違いにより興味深い挙動を示すことを見出している。例えば、エキソ炭素上にシアノ基とアルコキシカルボニル基を有する CRQM [6-8] や二つのアルコキシカルボニル基を有する RQM [9] はラジカルまたはアニオン開始剤によりキノイド骨格の芳香族化を伴った重合が進行し、位置選択的に head-to-tail 結合したポリマーを与え、その重合挙動が典型的な平衡重合挙動を示すことを明らかにしている。一方、エキソ炭素上に二つのシアノ基を有する CQM [10] ではラジカル単独重合性を示さず、スチレンなどの電子供与性モノマーとの共重合を行った場合、交互共重合体を生成する [6]。



これら単離可能なキノンメチドの中でCRQMのようにエキソ炭素上に異なる2種類の置換基を有するモノマーは、プロキラルモノマーであるため、生成ポリマー主鎖には真の不斉炭素が生じ、その絶対配置を *R* または *S* に制御することができれば、新規の主鎖構造を持った光学活性高分子となる。





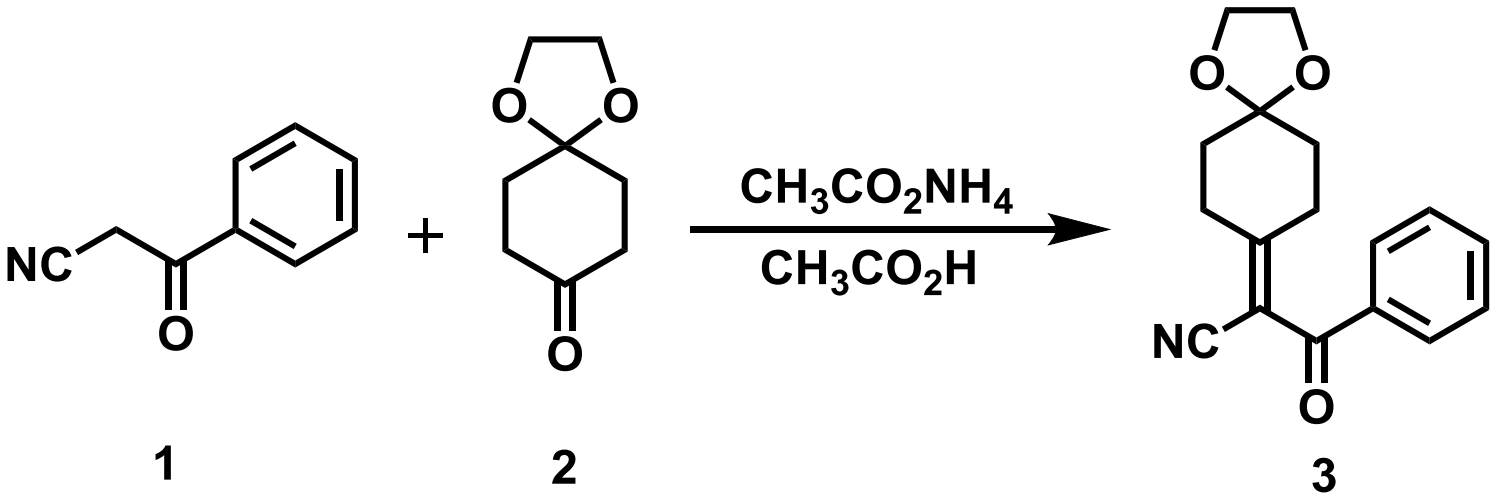
R = Ak, Ar

これまでの研究で、エキソ炭素上にシアノ基とエステル官能基 (ROQM)、及びアミド官能基 (R_2NQM) を有するキノンメチド類の不斉アニオン重合により光学活性ポリマーが得られることを明らかにしている。エステル官能基を有するモノマーの不斉重合では、メチル基、エチル基、イソプロピル基など様々な置換基で重合しており、その中でエチルエステル基を有するキノンメチド類の不斉重合の結果、高い正の旋光度を示した。一方、アミド官能基を有するキノンメチドでも様々な置換基で不斉重合を行っており、その中でイソプロピルアミド基においては負の旋光度を示したことから、生成ポリマーの旋光度の値は、置換基の種類により大きく変化し、旋光度と置換基の相関傾向が異なることも見出している。しかし、オリゴマーの解析から、最も高いエチルエステル基を有するポリマーでも立体配置の程度は *R*:*S* = 2:1 であり、これらの重合における立体制御の程度はあまり高くないことが示唆されている。そこで本研究では、置換基を反応点に近づけることで、より大きな影響を与えることができると考え、新たな官能基としてケトン官能基に着目し、種々の置換基 (R = Ph, Me, Et, ^{i}Pr) を有するケトン型モノマー (RQM) を合成し、その不斉アニオン重合を行い、生成ポリマーの旋光度に対する置換基の効果について詳細に検討することを通じて、高度に立体制御された光学活性ポリマーの合成を試みた。

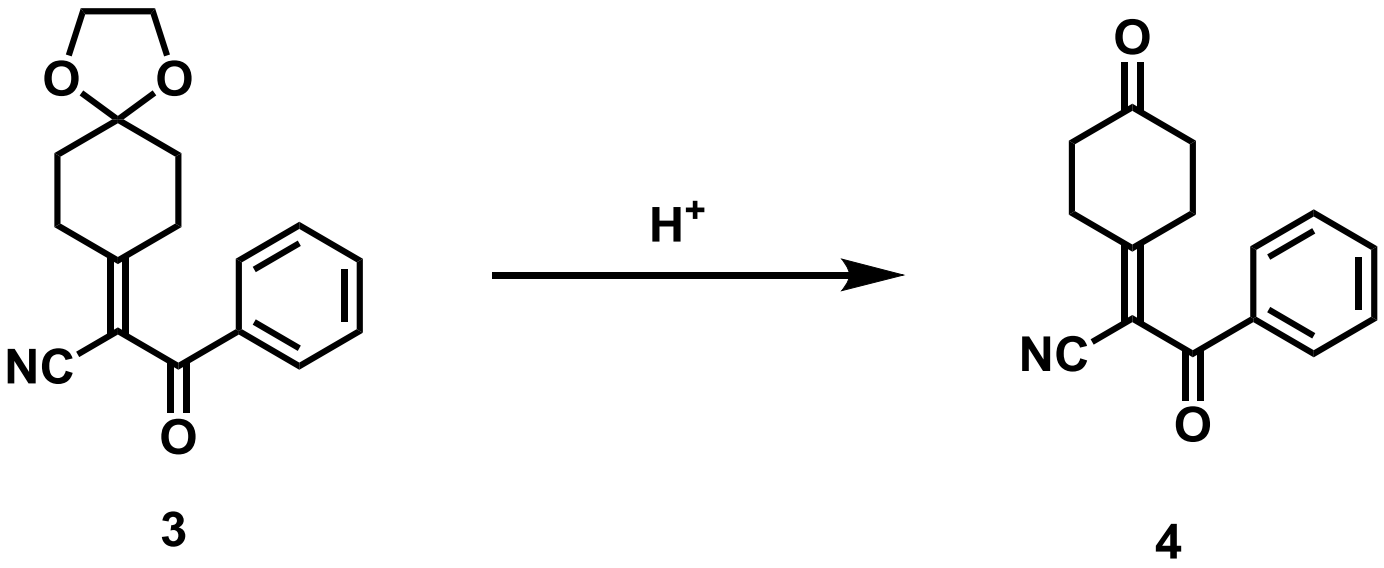
第２章

実験

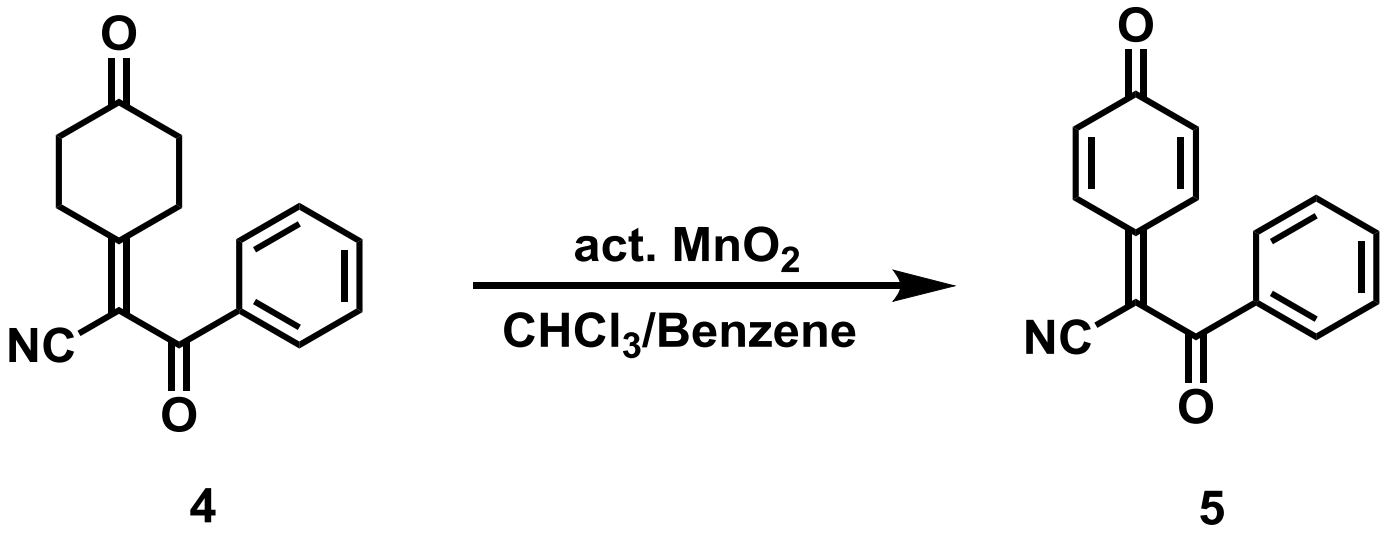
三重大学大学院　工学研究科



Scheme 1



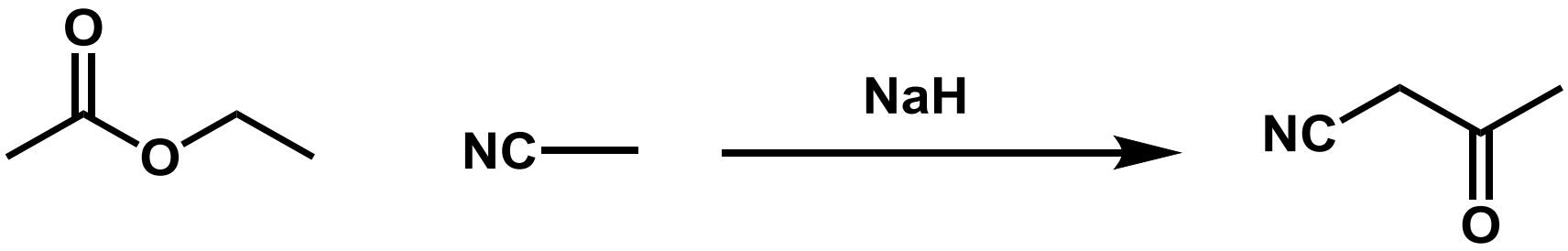
Scheme 2



4 5

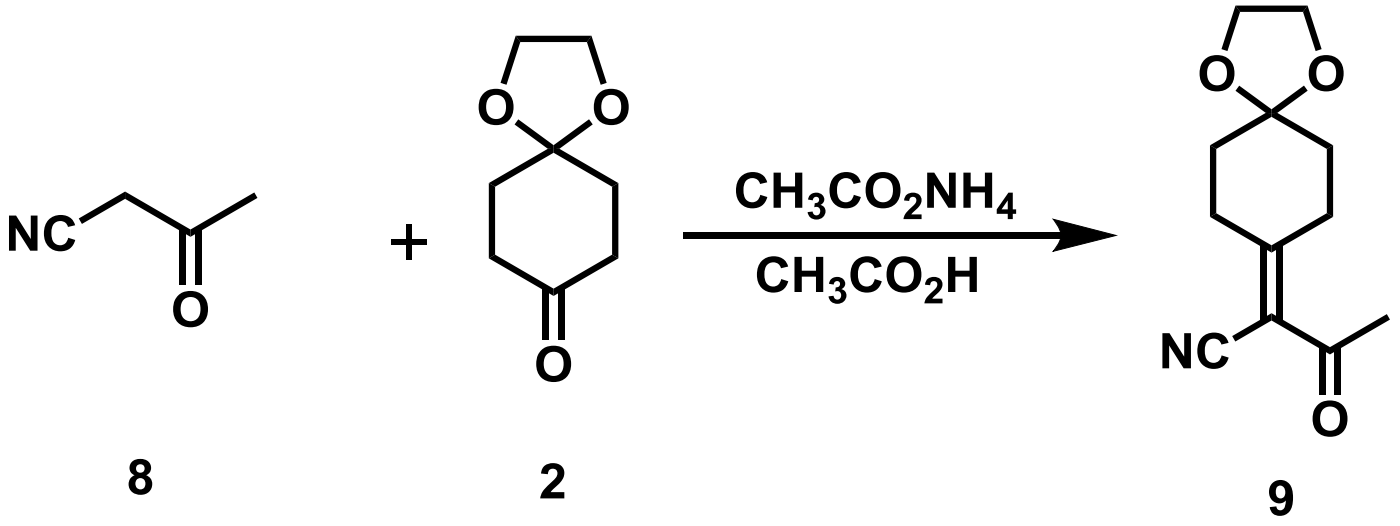
Scheme 3

三重大学大学院　工学研究科



6 7 8

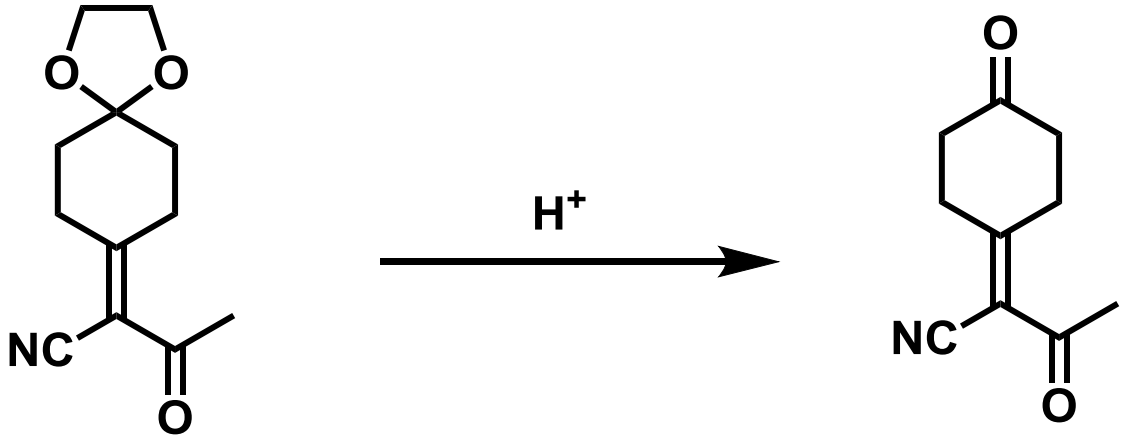
Scheme 4



8　　2　　9

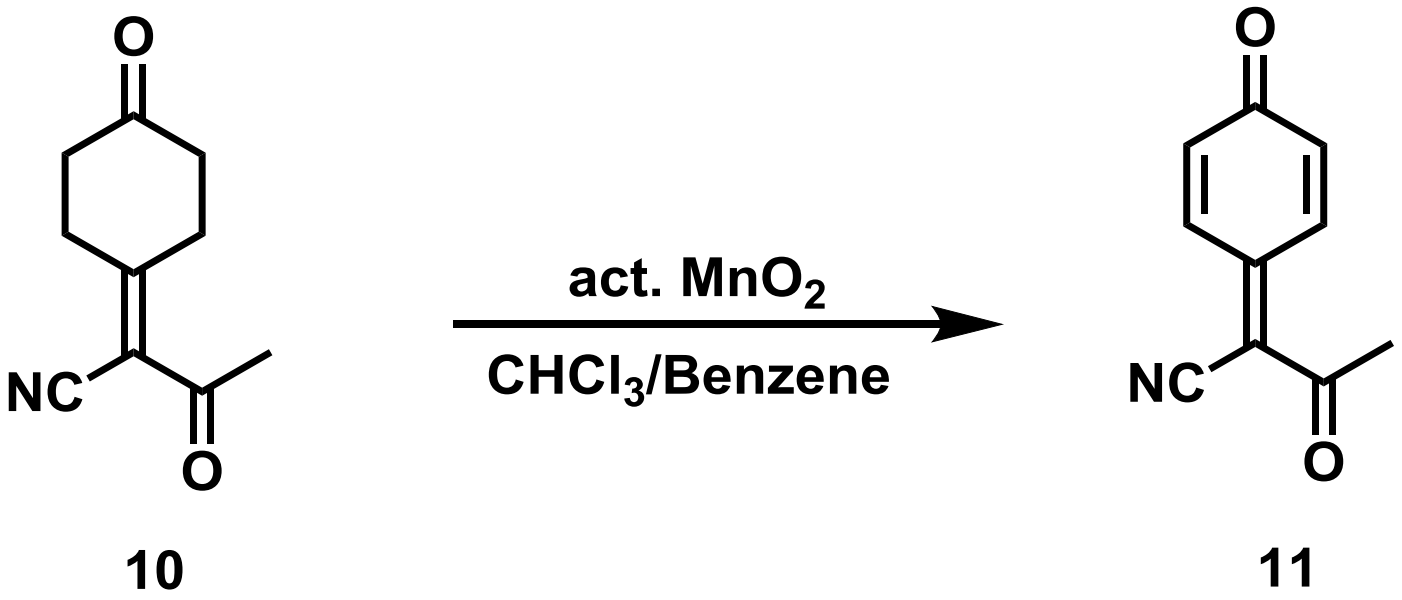
Scheme 5

三重大学大学院　工学研究科



9　　10

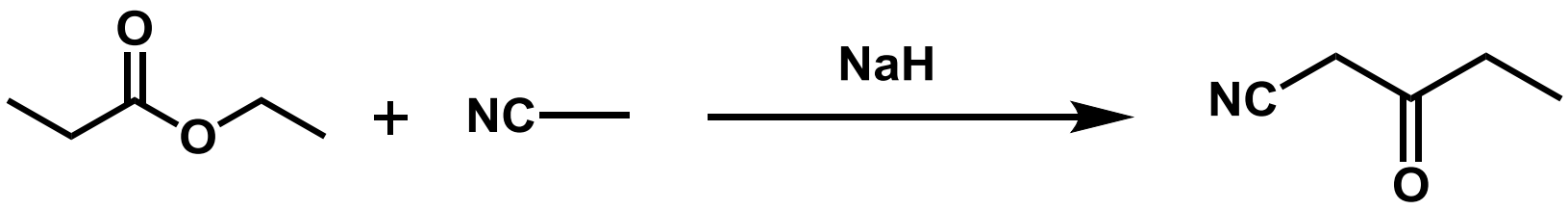
Scheme 6



10 11

Scheme 7

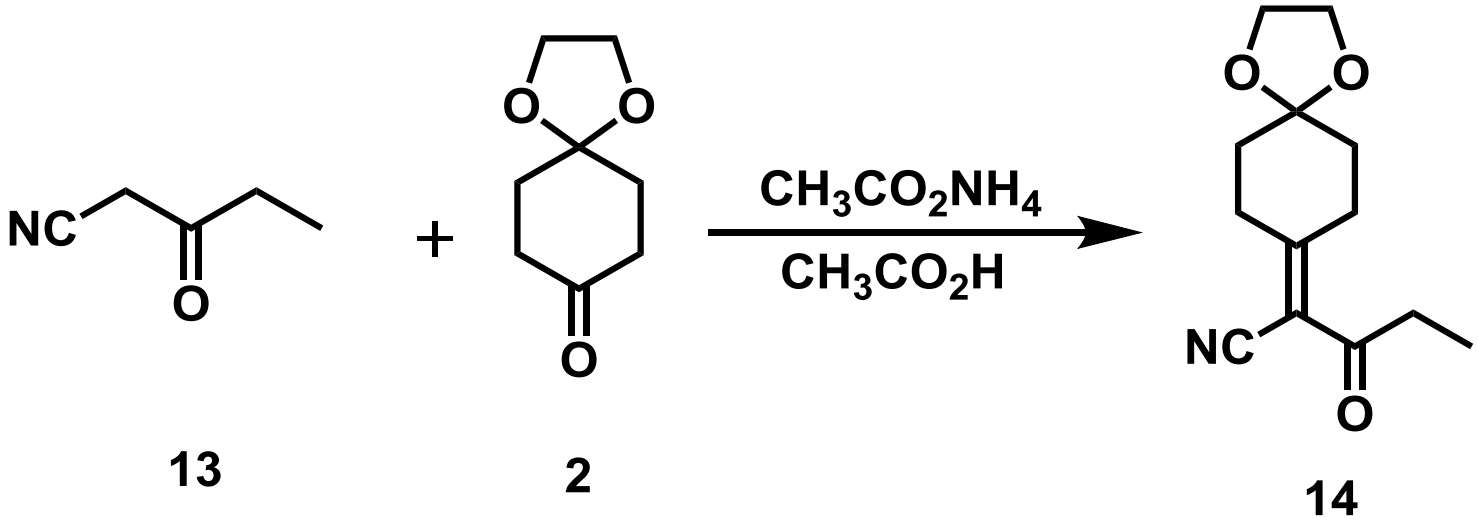
三重大学大学院　工学研究科



12 7 13

Scheme 8

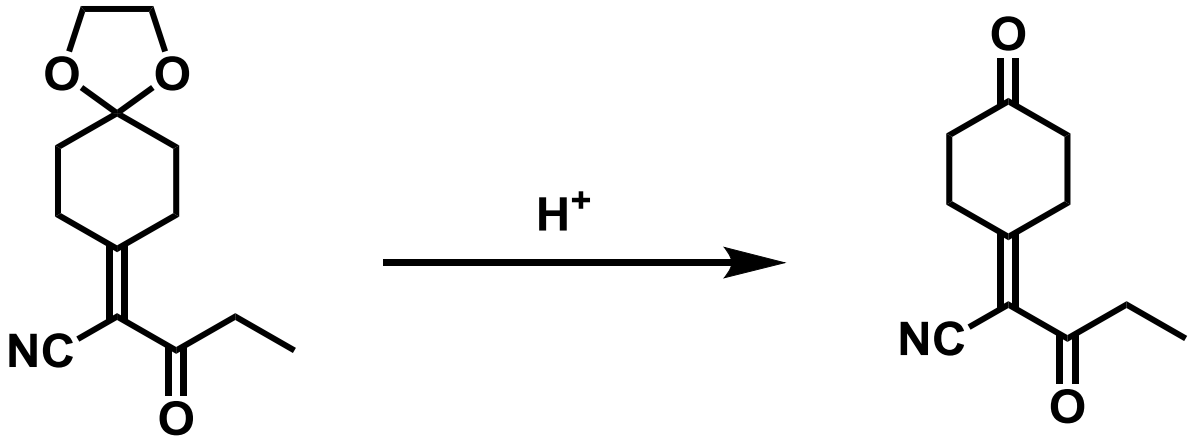
三重大学大学院　工学研究科



Scheme 9

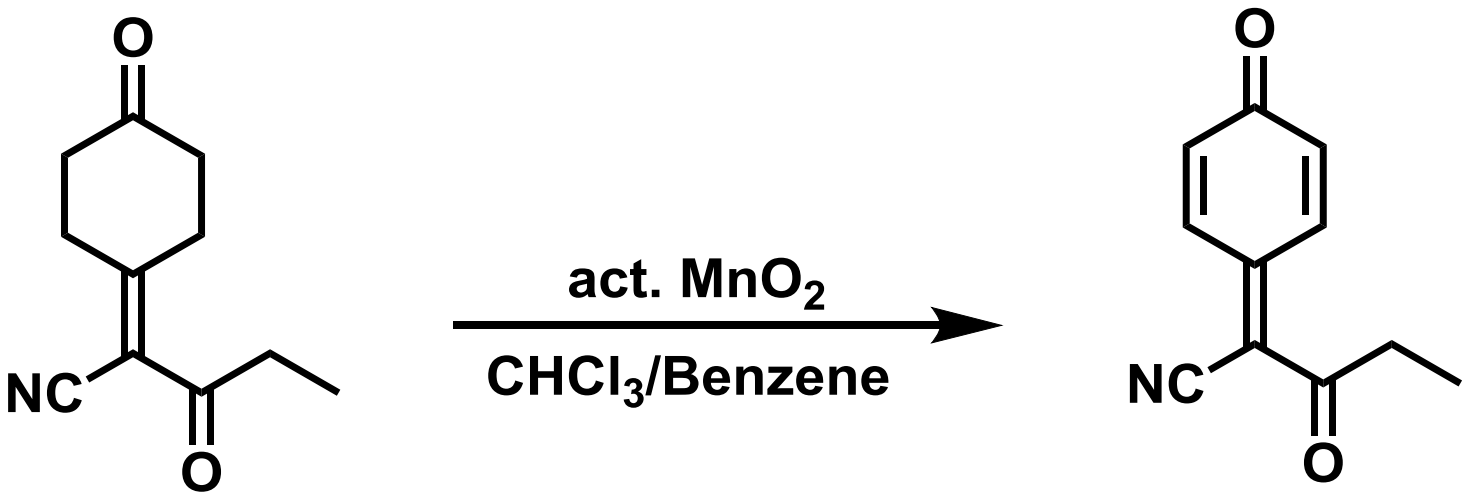
三重大学大学院　工学研究科

三重大学大学院　工学研究科



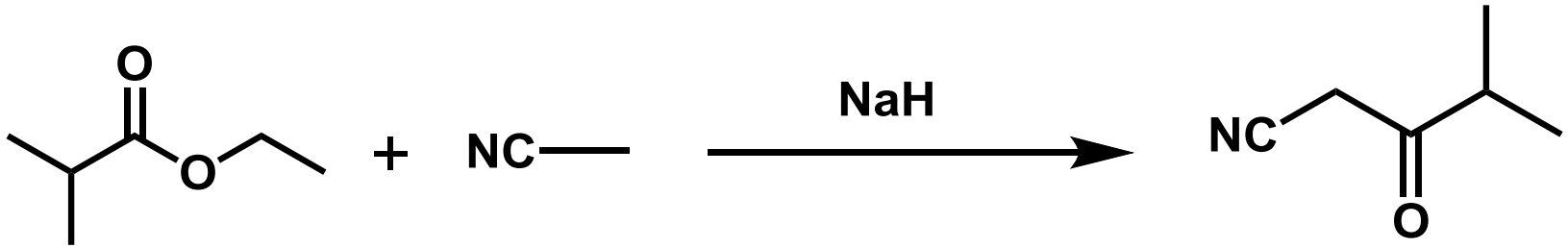
14　　15

Scheme 10



15　　16

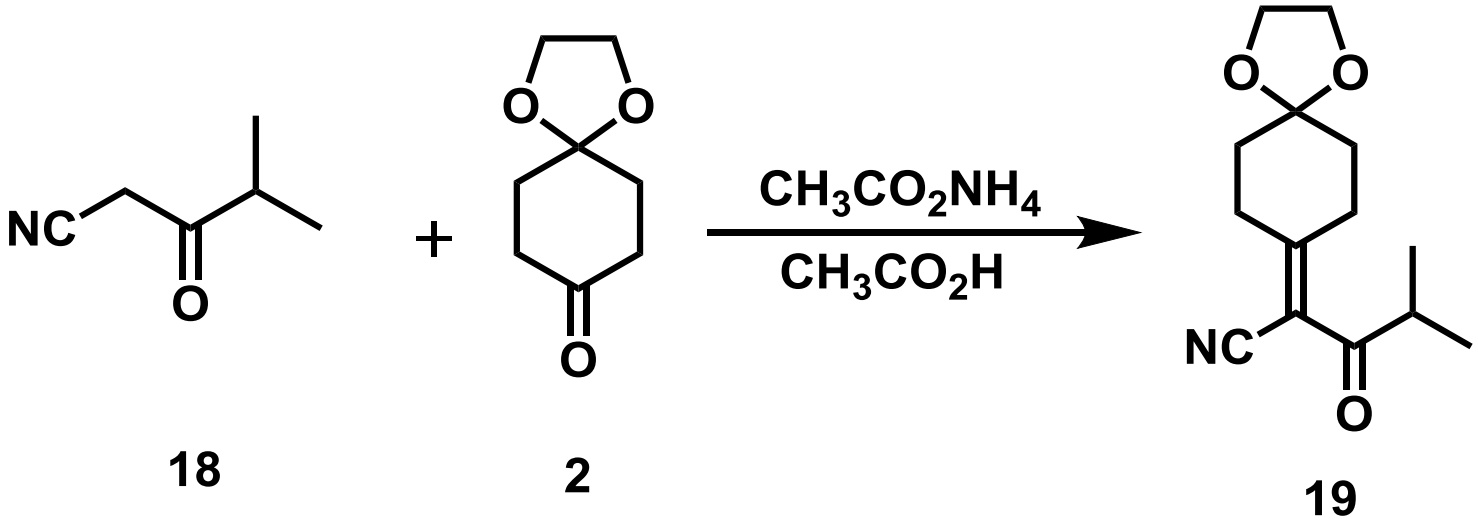
Scheme 11



17 7 18

Scheme 12

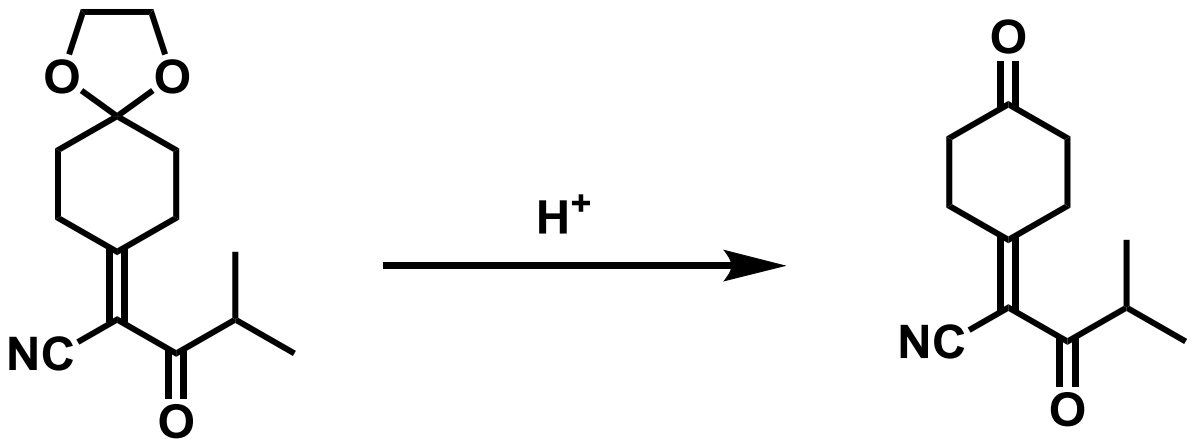
三重大学大学院　工学研究科



18 2 19

Scheme 13

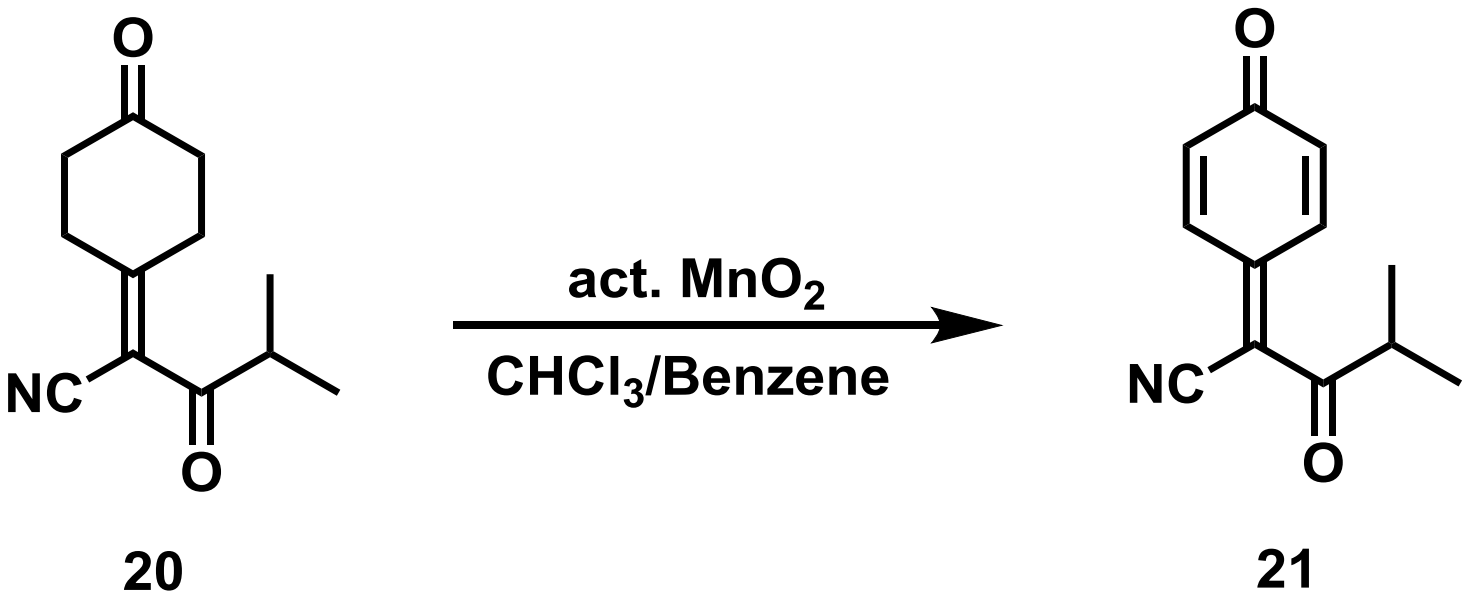
三重大学大学院　工学研究科



19　　20

Scheme 14

三重大学大学院　工学研究科



20　　21

Scheme 14

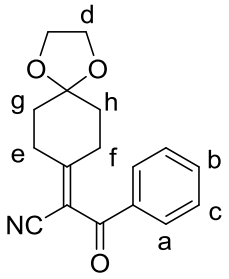
＜2-1＞7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**)　の合成

＜2-1-1＞8-(1’-Cyano-1’-benzoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**3**) の合成

ジムロート冷却管、水抜き管を付けたナスフラスコに、Benzoylacetonitrile (**1**) 5.0 g (34.4 mmol)と1,4-Cyclohexanedione mono(ethylene ketal) (**2**) 5.4 g (34.4 mmol)、触媒として酢酸アンモニウムと酢酸を、溶媒としてトルエンを加え、所定時間加熱還流した。反応後、反応溶液を室温で放冷した後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥ろ別後、溶媒を減圧留去し、再結晶 ($CHCl_3$ / Hexane) にて精製し、褐色固体として8-(1’-Cyano-1’-benzoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**3**) を得た。

Yield　　8.12 g (83%)

mp : 68.5 - 69.5 °C

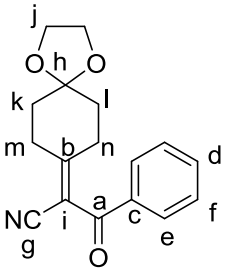


・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 1)

a) 7.95 (m, 2H)
b) 7.64 (m, 1H)
c) 7.52 (m, 2H)
d) 3.99 (s, 4H)
e) 2.90 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
f) 2.57 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
g) 1.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
h) 1.76 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)

・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 2)

a) 188.9　b) 169,6
c) 135.7　d) 134.4
e) 129.5　f) 128.9
g) 115.7　h) 109.3
i) 107.0　j) 64.6
k) 35.2　l) 35.0
m) 32.3　n) 29.1



・IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 3)

ν_{C-H} 3050,　$\nu_{C\equiv N}$ 2214,　$\nu_{C=O}$ 1665,
$\nu_{C=C}$ 1585,　ν_{C-O} 1099, 1030

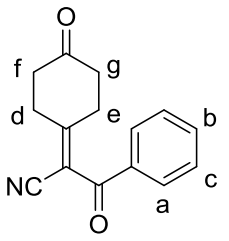
＜2-1-2＞　4-(1’-Cyano-1’-benzoyl)methylenecyclohexanone (**4**) の合成

ジムロート冷却管を付けたナスフラスコに 8-(1’-Cyano-1’-benzoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**3**) 1.0 g、2%硫酸 15 ml を加え、30 min 加熱還流した。反応後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ別後、溶媒を減圧留去し、橙色液体として 4-(1’-Cyano-1’-benzoyl)metylenecyclohexanone (**4**) を得た。精製を行わず次の反応に用いた。

Yeild　0.97 g (97%)

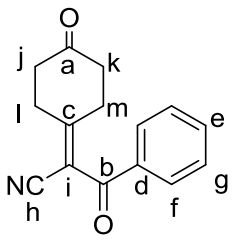
・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 4)

a) 7.95 (m, 2H)
b) 7.64 (m, 1H)
c) 7.52 (m, 2H)
d) 3.16 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
e) 2.95 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
f) 2.65 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
g) 2.52 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 5)

a) 207.8　b) 188.1
c) 168.3　d) 135.4
e) 134.4　f) 129.1
g) 128.9　h) 115.5
i) 111.1　j) 37.9
k) 36.6　l) 31.5
m) 28.7



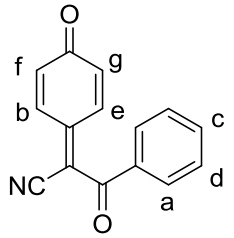
＜2-1-3＞7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**)　の合成

ナスフラスコに 4-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylenecyclohexanone (**4**) 1.0 g (4.18 mmol)、$CHCl_3$ 400 ml を入れ、加熱還流させた。MnO_2 を 3.6 g (41.8 mmol) 加え反応を開始させ、10 分後セライトろ過により MnO_2 を除去し、溶媒を減圧留去後、再結晶 ($CHCl_3$ / Hexane) により精製し、橙色板状結晶として、7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) を得た。

Yield　0.21 g (21%)

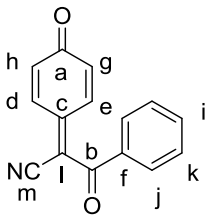
mp : 110.5 - 111.5 °C

・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 6)



a)　7.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H)
b)　7.77 (dd, *J* = 2.5, 10.0 Hz, 1H)
c)　7.74 (m, 1H)
d)　7.58 (m, 2H)
e)　7.40 (dd, *J* = 3.0, 10.0 Hz, 1H)
f)　6.67 (dd, *J* = 2.0, 10.5 Hz, 1H)
g)　6.46 (dd, *J* = 2.0, 10.5 Hz, 1H)

・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 7)



a)　187.0　　b)　185.5
c)　145.5　　d)　135.6
e)　135.4　　f)　134.6
g)　133.3　　h)　133.1
i)　132.1　　j)　130.0
k)　129.3　　l)　119.3
m)　114.8

・IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 8)

$\nu_{C\text{-}H}$ 3063,　$\nu_{C\equiv N}$ 2199,　$\nu_{C=O}$ 1665, 1637　$\nu_{C=C}$ 1595

＜2-2＞7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**11**) の合成

＜2-2-1> 3-Oxobutyronitrile (**8**) の合成

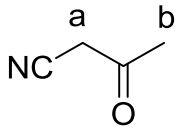
窒素下で三つ口フラスコに NaH を 3.0 g (75 mmol)、精製 THF 30 ml を加え、加熱後に Acetonitrile (**7**) 3.94 ml (75 mmol)、Ethyl acetate (**6**) 5.02 ml (50 mmol) を滴下、撹拌した。16 時間後、蒸留水を加え分液した。その後、水層を 1N 塩酸により pH = 1 にし、クロロホルムを加え抽出、得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥ろ別し、溶媒を減圧留去し、橙色液体として 3-Oxobutyronitrile **(8)** を得た。精製を行わず次の反応に用いた。

Yield　2.20 g (53%)

・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 9)

a) 3.49 (s, 2H)

b) 2.35 (s, 3H)



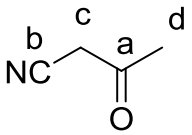
・^{13}C NMR ($CDCl_3$, ppm) (Fig. 10)

a) 195.0

b) 113.7

c) 32.7

d) 29.2



＜2-2-2＞8-(1’-Cyano-1’-acetyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**9**) の合成

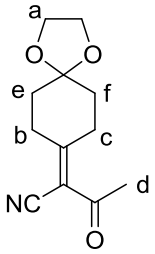
ジムロート冷却管、水抜き管を付けたナスフラスコに、3-Oxobutyronitrile (**8**) 1.6 g (19 mmol) と 1,4-Cyclohexanedione mono(ethylene ketal) (**2**) 3.0 g (19 mmol)、触媒として酢酸アンモニウム 0.14 g と酢酸 0.12 ml を、溶媒としてトルエン 15 ml を加え、1 時間加熱還流した。反応後、反応溶液を室温で放冷した後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥ろ別後、溶媒を減圧留去し、再結晶 ($CHCl_3$ / Hexane) にて精製し、黄色固体として 8-(1’-Cyano-1’-acetyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**9**) を得た。

Yield　　2.30 g (54%)

・mp　= 75.0-77.0 °C

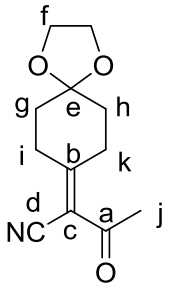
・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig.11)

a) 3.99 (s, 4H)
b) 3.07 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
c) 2.82 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
d) 2.49 (s,3H)
e) 1.90 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
e) 1.80 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 12)

a) 193.2　b) 175.3
c) 117.1　d) 110.3
e) 106.9　f) 64.6
g) 35.1　h) 34.7
i) 33.6　j) 30.5
k) 27.8



・IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 13)

ν_{C-H} 2958,　$\nu_{C\equiv N}$ 2215,　$\nu_{C=O}$ 1698　$\nu_{C=C}$ 1580,　ν_{C-O} 1289 ,1070

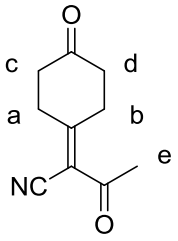
＜2-2-3＞　4-(1’-Cyano-1’-acetyl)methylenecyclohexanone (**10**) の合成

ジムロート冷却管を付けたナスフラスコに 8-(1’-Cyano-1’-acetyl) methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**9**) 2.0 g (11.3 mmol)、2%硫酸 100 ml を加え、30 min 加熱還流した。反応後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ別後、溶媒を減圧留去し、橙色液体として 4-(1’-Cyano-1’-acetyl) metylenecyclohexanone (**10**) を得た。精製を行わず次の反応に用いた。

Yeild　1.9 g (97%)

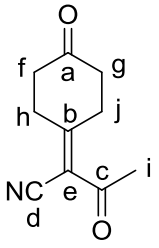
・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig.14)

a) 3.35 (t, *J*= 7.0 Hz, 2H)
b) 3.11 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
c) 2.57 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
d) 2.55 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
e) 2.53 (s, 3H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig.15)

a) 208.4　b) 192.5
c) 173.6　d) 116.6
e) 111.2　f) 36.8
g) 36.6　h) 31.8
i) 30.4　　j) 28.4



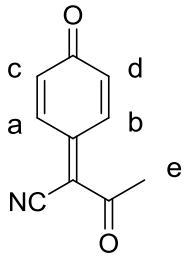
＜2-2-4＞7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**11**)　の合成

ナスフラスコに 4-(1'-Cyano-1'-aceyl)methylenecyclohexanone (**10**) 1.0 g (4.18 mmol)、$CHCl_3$ 400 ml を入れ、加熱還流させた。MnO_2 を 3.6 g (41.8 mmol) 加え反応を開始させ、10 分後セライトろ過により MnO_2 を除去し、溶媒を減圧留去後、褐色液体として、7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**11**) をクルードにて得た。

Yield　0.21 g (21%)

・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 16)

a) 8.28 (dd, *J* = 2.5, 10.0 Hz, 1H)
b) 7.63 (dd, *J* = 2.5, 10.0 Hz, 1H)
c) 6.63 (dd, *J* = 2.5, 10.5 Hz, 1H)
d) 6.52 (dd, *J* = 2.5, 10.5 Hz, 1H)
e) 2.65 (s, 3H)



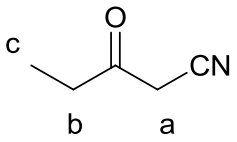
＜2-3＞7-Cyano-7- propanoyl -1,4-benzoquinone Methide (**16**)　の合成

＜2-3-1> 3-Oxopentanonitrile (**13**) の合成

窒素下で三つ口フラスコに NaH を 2.0 g (50 mmol) 、精製 THF20 ml を加え、加熱後に Acetonitrile (**7**) 2.7 ml (50 mmol), Ethyl propionate (**12**) 3.97 ml (33.3 mmol) を滴下、撹拌した。16 時間後、蒸留水を加え分液した。その後、水層を 1N 塩酸により pH = 1 にし、クロロホルムを加え抽出、得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥ろ別し、溶媒を減圧留去し、橙色液体として 3-Oxopentanonitrile (**13**) を得た。精製を行わず次の反応に用いた。

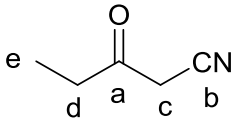
Yield　3.04 g (93%)

・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 17)



a) 3.52 (s, 2H)
b) 2.66 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H)
c) 1.26 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H)

・^{13}C NMR ($CDCl_3$, ppm)　(Fig. 18)



a) 198.2
b) 113.9
c) 35.5
d) 31.6
e) 7.3

・IR (NaCl, cm^{-1}) (Fig. 19)

$\nu_{C\text{-}H}$ 2983,　$\nu_{C\equiv N}$ 2260,　$\nu_{C=O}$ 1729

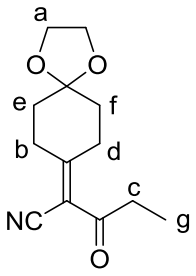
＜2-3-2＞ 8-(1’-Cyano-1’-propanoyl)metylene-1,4-dioxaspiro[4,5]decane (**14**) の合成

ジムロート冷却管、水抜き管を付けたナスフラスコに、3-Oxopentanonitrile (**13**) 3.04 g (30.9 mmol) と 1,4-Cyclohexanedione mono(ethylene ketal) (**2**) 4.80 g (30.9 mmol)、触媒として酢酸アンモニウム 0.24 g (3.09 mmol)と酢酸 0.69 ml (12.36 mmol) を、溶媒としてトルエン 20 ml を加え、1 時間加熱還流した。反応後、反応溶液を室温で放冷した後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥ろ別後、溶媒を減圧留去し、再結晶 ($CHCl_3$ / Hexane)にて精製し、淡黄色板状結晶として 8-(1’-Cyano-1’propanoyl)metylene-1,4-dioxaspiro[4,5]decane (**14**) を得た。

Yield　6.35 g (87.0%)

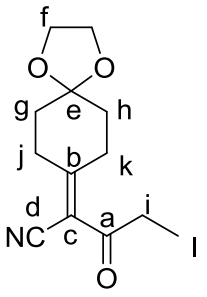
・mp : 48.0 - 49.0 °C

・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 20)



a) 4.00 (s, 4H)
b) 3.07 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
c) 2.85 (q, *J* = 6.5 Hz, 2H)
d) 2.82 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
e) 1.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
f) 1.80 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
g) 1.13 (t, *J* =6.5 Hz, 3H)

・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 21)



a) 196.3　　b) 174.9
c) 117.0　　d) 110.1
e) 107.0　　f) 64.6
g) 36.1　　h) 35.2
i) 34.8　　j) 33.6
k) 27.8　　l) 7.7

・IR (KBr, cm^{-1}) (Fig.22)

$\nu_{C\text{-}H}$ 2976,　$\nu_{C\equiv N}$ 2215,　$\nu_{C=O}$ 1577　$\nu_{C=C}$ 1578,　$\nu_{C\text{-}O}$ 1285 ,1078

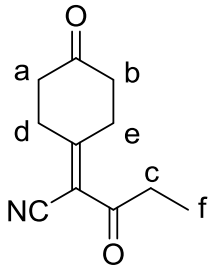
＜2-3-3＞　4-(1’Cyano-1’-propanoyl)metylenecyclohexanone (**15**) の合成

ジムロート冷却管を付けたナスフラスコに 8-(1’-Cyano-1’-propanoyl) methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**13**) 10.5 g　(44.6 mmol)、2%硫酸 500 ml を加え、30 min 加熱還流した。反応後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ別後、溶媒を減圧留去し、黄色液体として 4-(1’Cyano-1’-propanoyl)metylenecyclohexanone (**15**) を得た。

Yeild　2.37 g (24%)

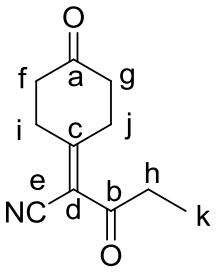
・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 23)

a) 3.35 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
b) 3.04 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
c) 2.88 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H)
d) 2.57 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
e) 2.53 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
f) 1.48 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 24)

a) 208.4　　b) 195.6
c) 173.1　　d) 116.5
e) 111.1　　f) 37.0
g) 36.9　　h) 36.1
i) 31.9　　j) 28.5
k) 7.6



・IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 25)

$\nu_{C\text{-}H}$ 2979,　$\nu_{C\equiv N}$ 2215,　$\nu_{C=O}$ 1718,1696　$\nu_{C=C}$ 1576

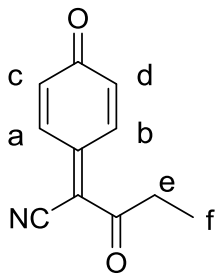
＜2-3-4＞7-Cyano-7-propanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**16**)　の合成

ナスフラスコに 4-(1'-Cyano-1'-propanoyl)methylenecyclohexanone (**15**) 1.0 g (4.18 mmol)、$CHCl_3$ 400 ml を入れ、加熱還流させた。MnO_2 を 3.6 g (41.8 mmol) 加え反応を開始させ、10 分後セライトろ過により MnO_2 を除去し、溶媒を減圧留去後、再結晶 ($CHCl_3$ / Hexane)　により精製し、橙色液体として、7-Cyano-7-propanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**16**) を得た。

Yield　0.21 g (20%)

・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 26)

a) 8.26 (dd, *J* = 2.5, 10.0 Hz, 1H)
b) 7.63 (dd, *J* = 2.5, 10.0 Hz, 1H)
c) 6.63 (dd, *J* = 2.5, 10.5 Hz, 1H)
d) 6.52 (dd, *J* = 2.5, 10.5 Hz, 1H)
e) 2.70 (s,3H)



＜2-4＞ 7-Cyano-7-(isobutanoyl)-1,4-benzoquinone Methide (**21**) の合成

＜2-4-1> 4-Methyl-3-oxopentanonitrile (**18**) の合成

窒素下で三つ口フラスコに NaH を 3.0 g (75 mmol)、精製 THF を加え、加熱後に Acetonitrile (**6**) 3.00 ml (75 mmol)、ethyl isobutyrate (**17**) 6.63 ml (50 mmol) を滴下、撹拌した。16 時間後、蒸留水を加え分液した。その後、水層を 1N 塩酸により pH = 1 にし、クロロホルムを加え抽出、得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥ろ別後、溶媒を減圧留去し、橙色液体として 4-methyl-3-oxopentanonitrile (**18**) を得た。

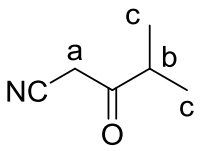
Yield 5.20 g (92%)

・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 27)

a) 3.55 (s, 2H)

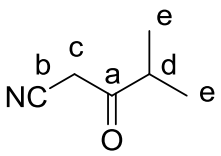
b) 2.81 (sept, J = 7.0 Hz, 1H)

c) 1.18 (d, J = 7.0 Hz, 6H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 28)

a) 201.4　b) 114.0　c) 40.4　d) 30.0　e) 17.7



・IR (NaCl, cm^{-1}) (Fig. 29)

$\nu_{C\text{-}H}$ 2977,　$\nu_{C\equiv N}$ 2262,　$\nu_{C=O}$ 1724

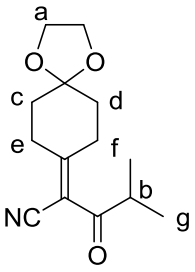
＜2-4-2＞ 8-(1’-Cyano-1’-isobutanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**19**) の合成

ジムロート冷却管、水抜き管を付けたナスフラスコに、4-Methyl-3-oxopentanonitrile (**18**) 10.5 g (94 mmol) と 1,4-Cyclohexanedione mono(ethylene ketal) (**2**) 14.75 g (94 mmol)、触媒として酢酸アンモニウム 0.75 g (9.4 mmol) と酢酸 2.20 ml (38 mmol)を、溶媒としてトルエン 80ml を加え、2 時間加熱還流した。反応後、反応溶液を室温で放冷した後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥ろ別後、溶媒を減圧留去し淡黄色液体として 8-(1’-Cyano-1’-isobutanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**19**) を得た。

Yield 7.2 g (83%)

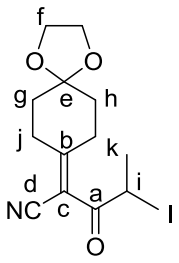
・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 30)

a) 3.99 (s, 4H)
b) 3.25 (sept, *J* = 6.5 Hz, 1H)
c) 2.96 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
d) 2.82 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
e) 1.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
f) 1.79 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H)
g) 1.17 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig.31)

a) 200.0 b) 174.8 c) 116.8 d) 109.9
e) 107.0 f) 64.6 g) 39.4 h) 35.2
i) 35.0 j) 33.4 k) 28.1 l) 18.1



・IR (NaCl, cm^{-1}) (Fig.32)

$\nu_{C\text{-}H}$ 2971, 2935, 2882 $\nu_{C\equiv N}$ 2214, $\nu_{C=O}$ 1700

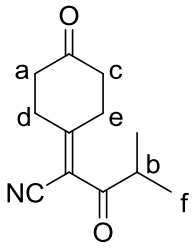
＜2-4-3＞　4-(1’-Cyano-1’isobutanoyl)methylenecycrohexanone (**20**) の合成

ジムロート冷却管を付けたナスフラスコに 8-(1’-Cyano-1’-2-isobutanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**19**) 10.0 g　(40 mmol)、2%硫酸 500 ml を加え、30 min 加熱還流した。反応後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ別後、溶媒を減圧留去し、黄色液体として 4-(1’-Cyano-1’isobutanoyl)methylenecycrohexanone (**20**) を得た。

Yield 6.8 g (77%)

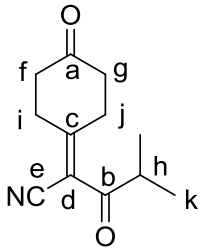
・^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 33)

a) 3.30 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
b) 3.30 (sept, *J* = 7.0 Hz, 1H)
c) 3.12 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
d) 2.57 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
e) 2.53 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H)
f) 1.19 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H)



・^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 34)

a) 208.4　　b) 199.2
c) 173.6　　d) 116.5
e) 110.9　　f) 39.5
g) 37.1　　h) 37.0
i) 32.0　　j) 28.6
k) 18.7



・IR (NaCl, cm^{-1}) (Fig. 35)

$\nu_{C\text{-}H}$ 2972, 2917　　$\nu_{C\equiv N}$ 2215,　　$\nu_{C=O}$ 1721,1696

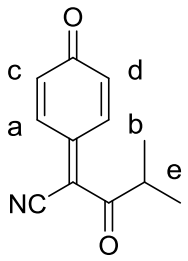
＜2-4-4＞7-Cyano-7-isobutanoyle-1,4-benzoquinone Methide (**21**)　の合成

ナスフラスコに 7-Cyano-7-(2-methylethylketone)cycrohexanone (**20**) 0.5 g (2.48 mmol)、$CHCl_3$ 400 ml を入れ、加熱還流させた。MnO_2 を 4.3 g (49.6 mmol) 加え反応を開始させ、3 分後セライトろ過により MnO_2 を除去し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラム ($CHCl_3$) にて精製し、橙色液体として、7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**) を得た。

Yield 0.250 g　(50%)

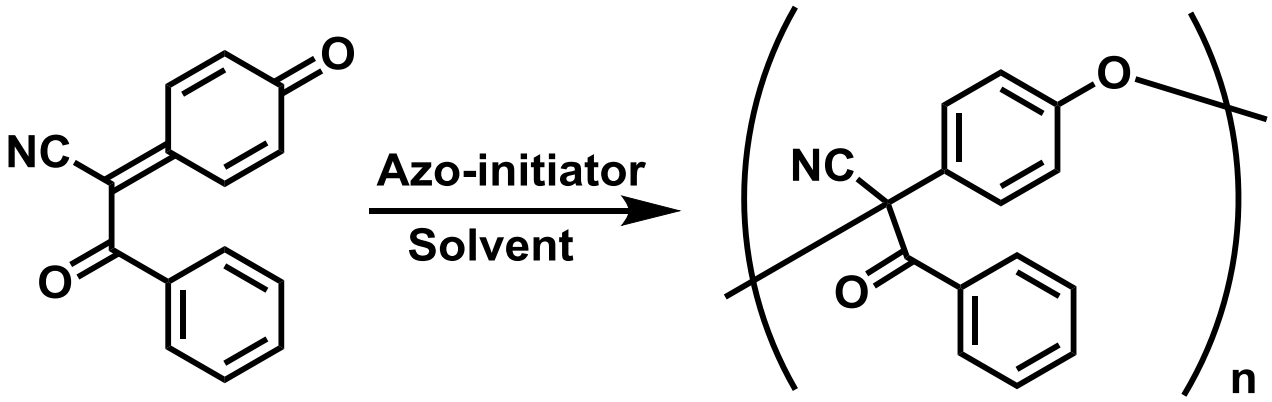
· ^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ, ppm) (Fig. 36)

a) 8.26 (dd, *J* = 2.5, 10.0 Hz, 1H)
b) 7.63 (dd, *J* = 2.5, 10.0 Hz, 1H)
c) 6.63 (dd, *J* = 2.5, 10.5 Hz, 1H)
d) 6.52 (dd, *J* = 2.5, 10.5 Hz, 1H)
e) 2.70 (s,3H)



＜2-5＞重合手順

＜2-5-1＞ラジカル重合の手順



モノマーのラジカル重合性の調査のため、得られたモノマーを用い、ラジカル重合を行なった。

モノマーとアゾ系開始剤の入ったアンプル管を減圧乾燥後に窒素置換し、溶媒として Benzene に溶解させ、freez-thaw 法を行い脱気した後、シリコンオイルバスで所定の温度に保ち重合を開始させた。所定時間後、液体窒素で冷却することで重合を停止した。重合混合物をメタノールに再沈殿しポリマーの分離を試みた。

＜2-5-2＞アニオン開始剤の調製

・Lithium 4-isopropylphenoxide / tetramethylethylenediamine complex (*i*-PrPhOLi / TMEDA)

4-イソプロピルフェノールを減圧乾燥、窒素置換後にトルエンに溶解し、1.0 当量の *n*-BuLi ヘキサン溶液を加え、数分撹拌後に 1.1 当量の TMEDA を加え、更に数分間撹拌して調製した。

・Lithium 4-isopropylphenoxide / (－)-sparteine complex (*i*-PrPhOLi / (－)-Sp)

4-イソプロピルフェノールを減圧乾燥、窒素置換後にトルエンに溶解し、1.0 当量の *n*-BuLi ヘキサン溶液を加え、数分撹拌した。その後、1.1 当量の (－)-Sp トルエン溶液を加え、均一溶液として調製した。

・Lithium 4-isopropylphenoxide / (S,S)-2,2'-isopropylidenebis(4-phenyl-2-oxazoline) (*i*-PrPhOLi / (－)-PhBox)

4-イソプロピルフェノールを減圧乾燥、窒素置換後にトルエンに溶解し、1.0 当量の *n*-BuLi ヘキサン溶液を加え、数分撹拌した。その後、1.1 当量の (－)-PhBox トルエン溶液を加え、均一溶液として調製した.

＜2-5-3＞ アニオン重合

アニオン重合は、以下の方法で行った。

ガラスアンプル管にモノマーを加え、脱気乾燥後に窒素雰囲気下とした。その後、シリンジを用い溶媒を加え、反応温度に冷却後、所定の開始剤を加える事で重合を開始した。所定時間後、過剰量の無水酢酸を加え室温で 1 時間撹拌することで重合を停止した。重合混合物を多量のメタノールに注ぎ込みポリマーを沈殿させ、遠心分離により上澄み液を分離した。沈殿物に少量のクロロホルムに再溶解、メタノールへの再沈殿を繰り返すことでポリマーを白色粉末として得た。得られたポリマーはデシケーターにて減圧乾燥を行った。

＜2-6＞ 使用した薬品

・*n*-Buthyllithium (*n*-BuLi)

市販のヘキサン溶液をそのまま使用した。

・4-Isopropylphenol

市販の 4-Isopropylphenol をヘキサンで再結晶したものを使用した。

・(－)-Sparteine ((－) – Sp)

市販の (－)-Sparteine を水素化カルシウムから蒸留し、トルエン溶液 (1M) に調製したものを使用した。

・(S,S)-2,2'-isopropylidenebis(4-phenyl-2-oxazoline) ((－)-PhBox)

市販の (－) – PhBox をトルエン溶液 (1M) に調製したものを使用した。

・酢酸、酢酸アンモニウム

市販のものを使用した。

＜2-7＞ 溶媒の精製

・ 各種溶媒

市販品をそのまま使用した。

・ 精製トルエン

市販のトルエンを濃硫酸、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、金属ナトリウムを用いて終夜還流した後、蒸留したものを使用した。(bp 110 °C)

<2-8> 使用した装置

・^{1}H NMR、^{13}C NMR スペクトル測定

JEOL JNM-A500 型　高分解能核磁気共鳴装置

・IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100

・融点測定

柳本　MP-S3 型融点測定装置

・GPC 測定

Eluent : THF

Standard : ポリスチレン

高分子用

Pump : JASCO　PU-2080

Dtector : JASCO UV-2075, JASCO　RI-930

Column : TOSOH　TSKgel　MultiporeH$_{xl}$-M × 2

低分子用

Pump : JASCO　PU-2080

Dtector : TOSOH　UV-8020, JASCO　RI-2031

Column : TOSOH　TSKgel G2500H$_8$,G3000H$_8$

・旋光度測定

JASCO　P-1030 型　旋光計

三重大学大学院　工学研究科

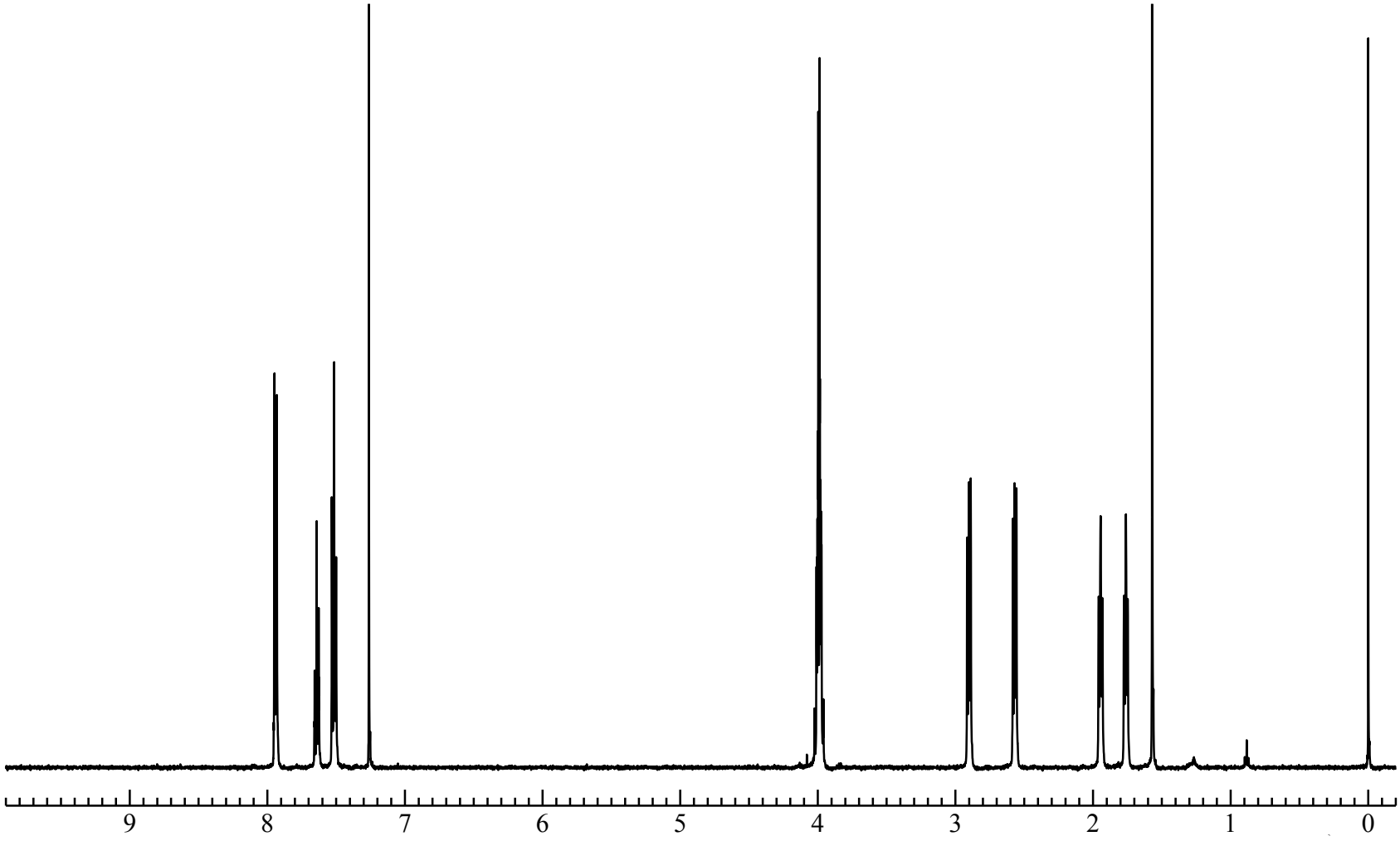


Fig. 1 ^{1}H NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**3**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

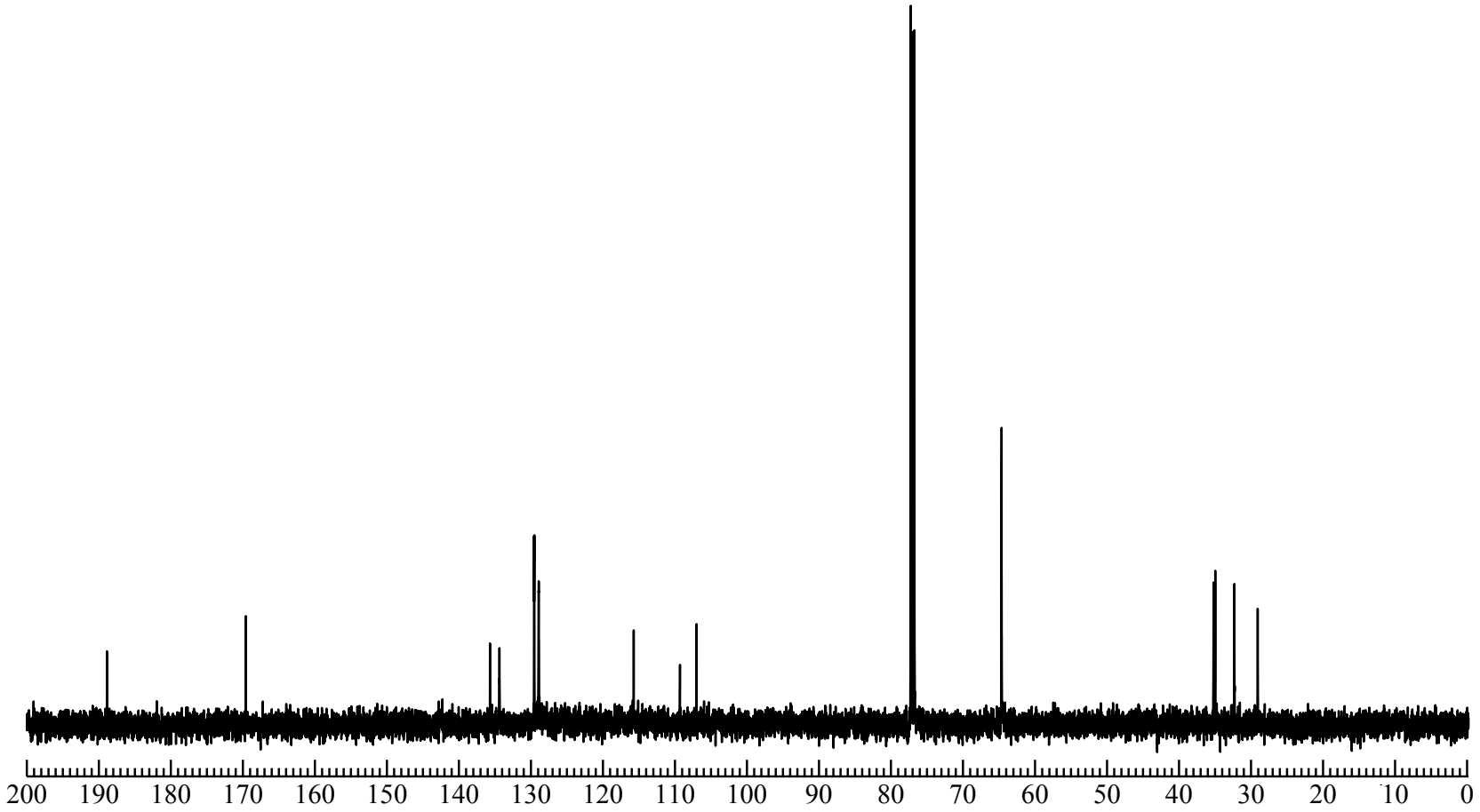


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**3**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

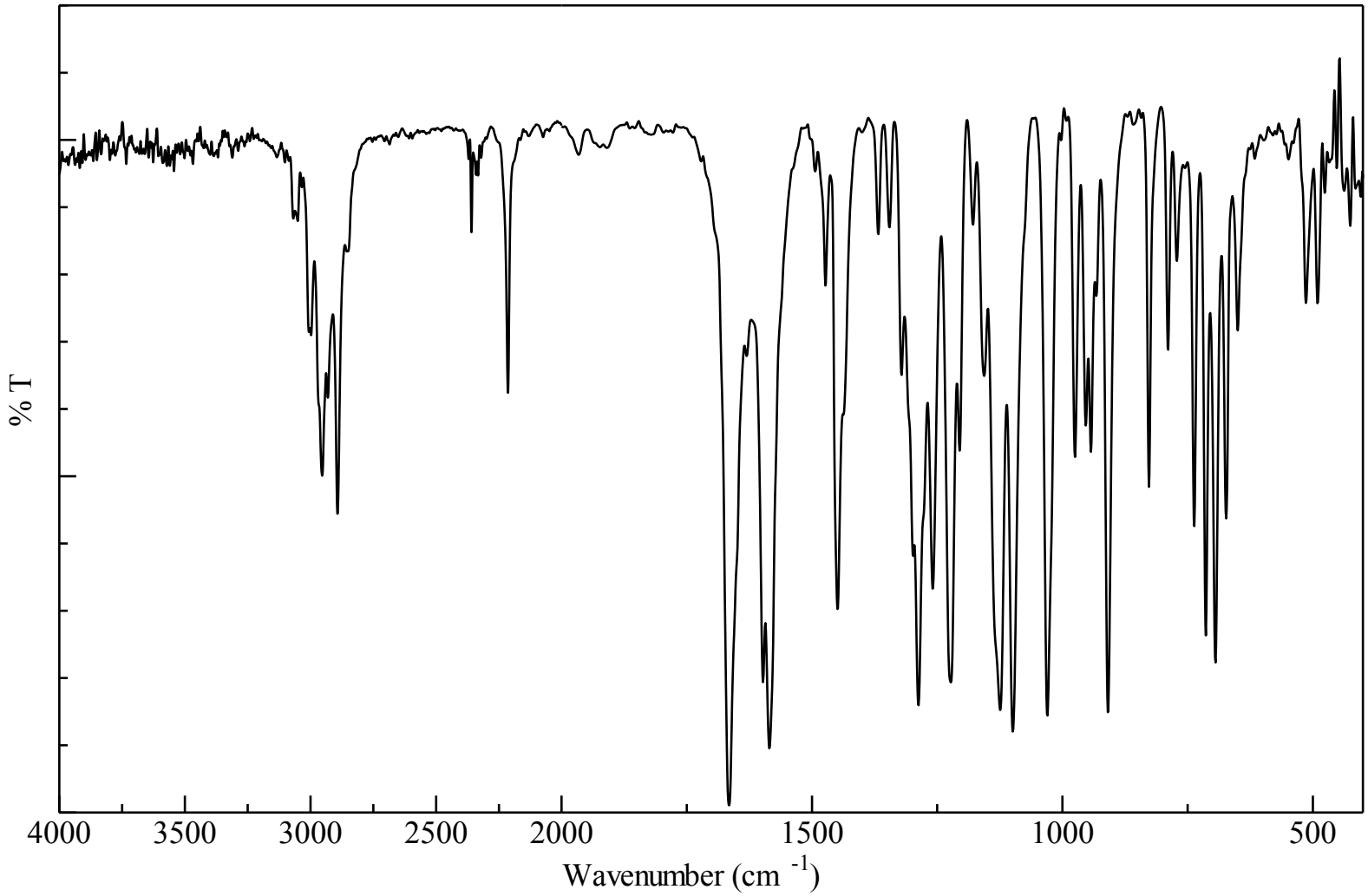


Fig. 3 IR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**3**) (KBr)

三重大学大学院　工学研究科

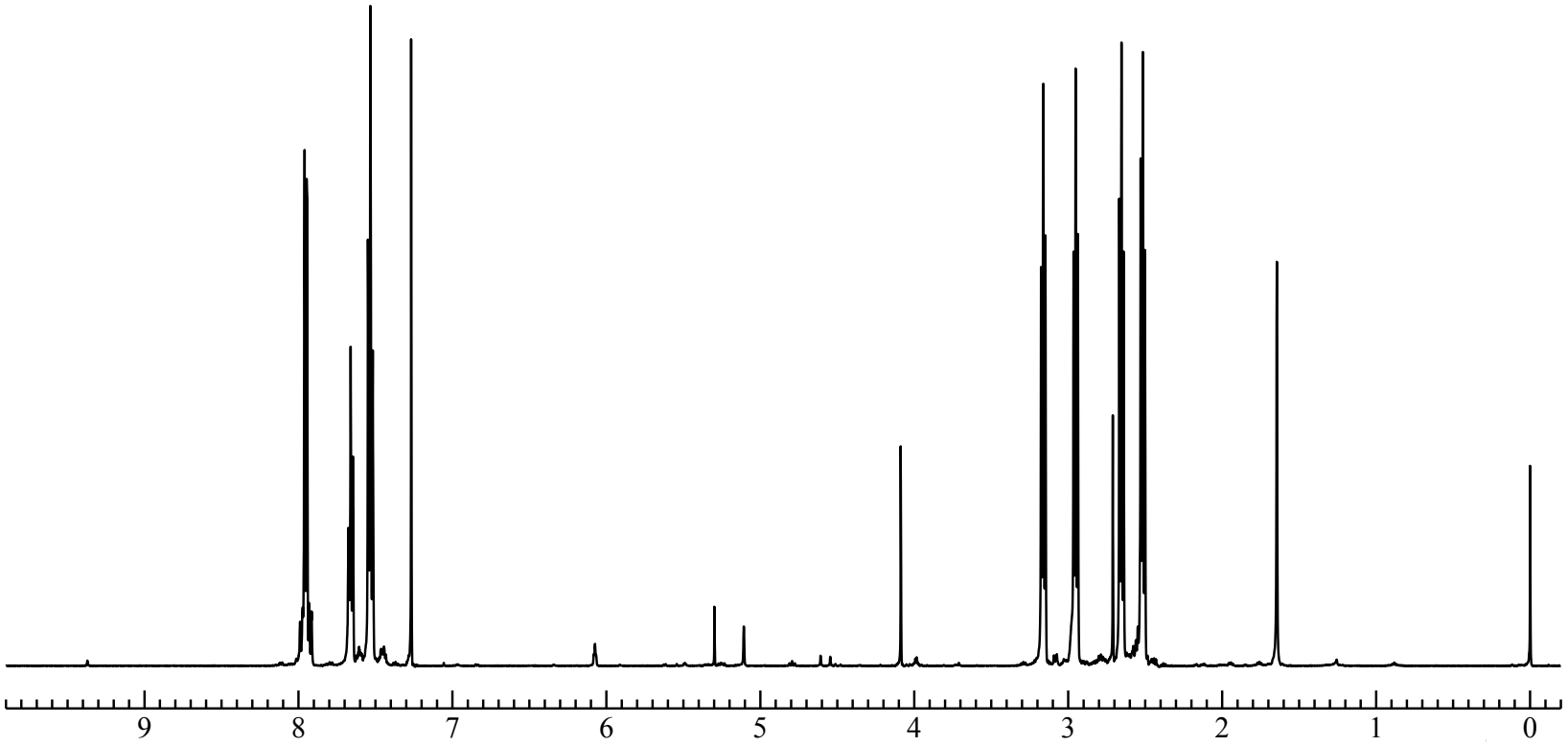


Fig. 4 ^{1}H NMR spectrum of 4-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylenecyclohexanone (**4**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

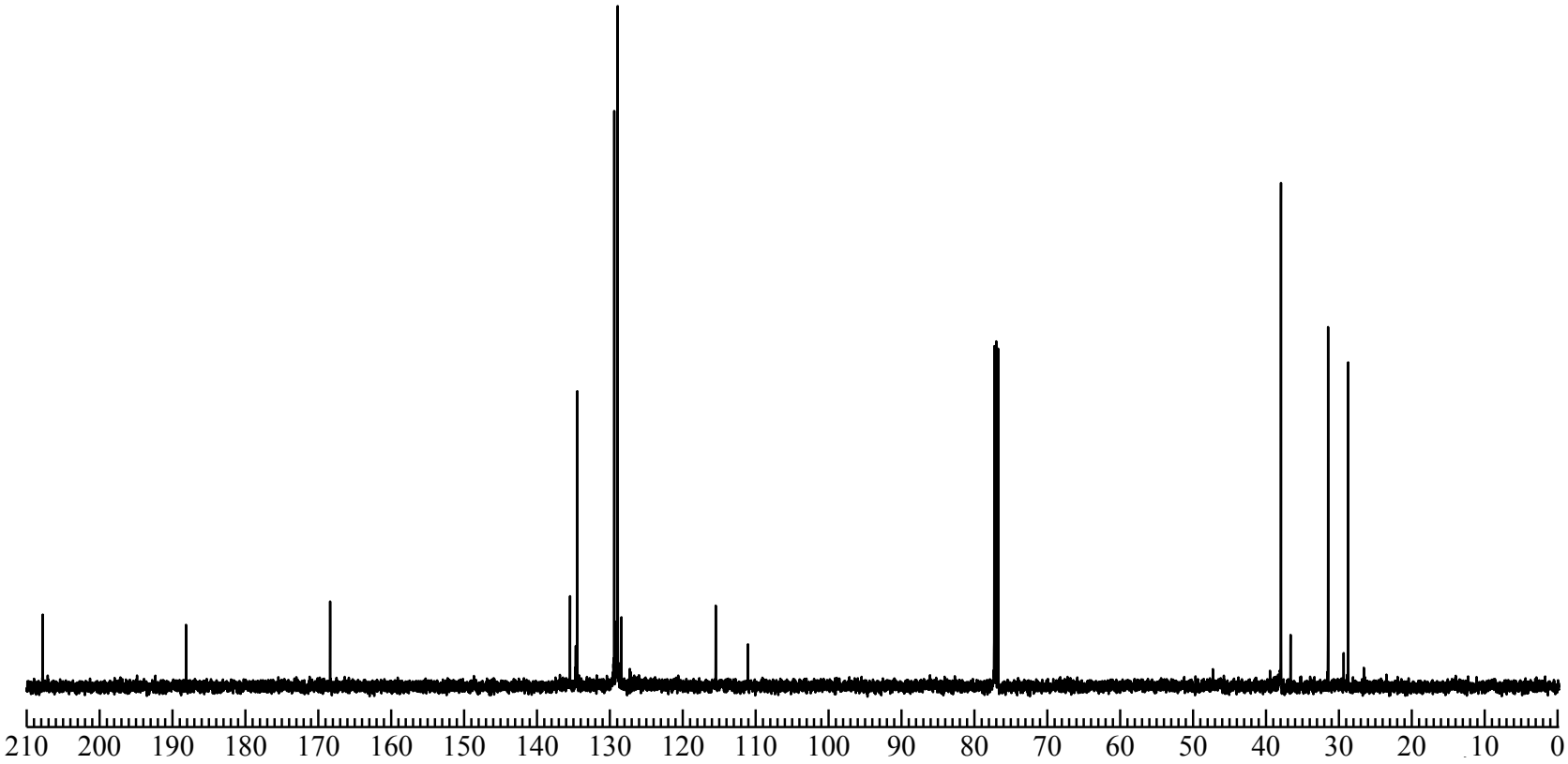


Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of 4-(1'-Cyano-1'-benzoyl)methylenecyclohexanone (**4**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

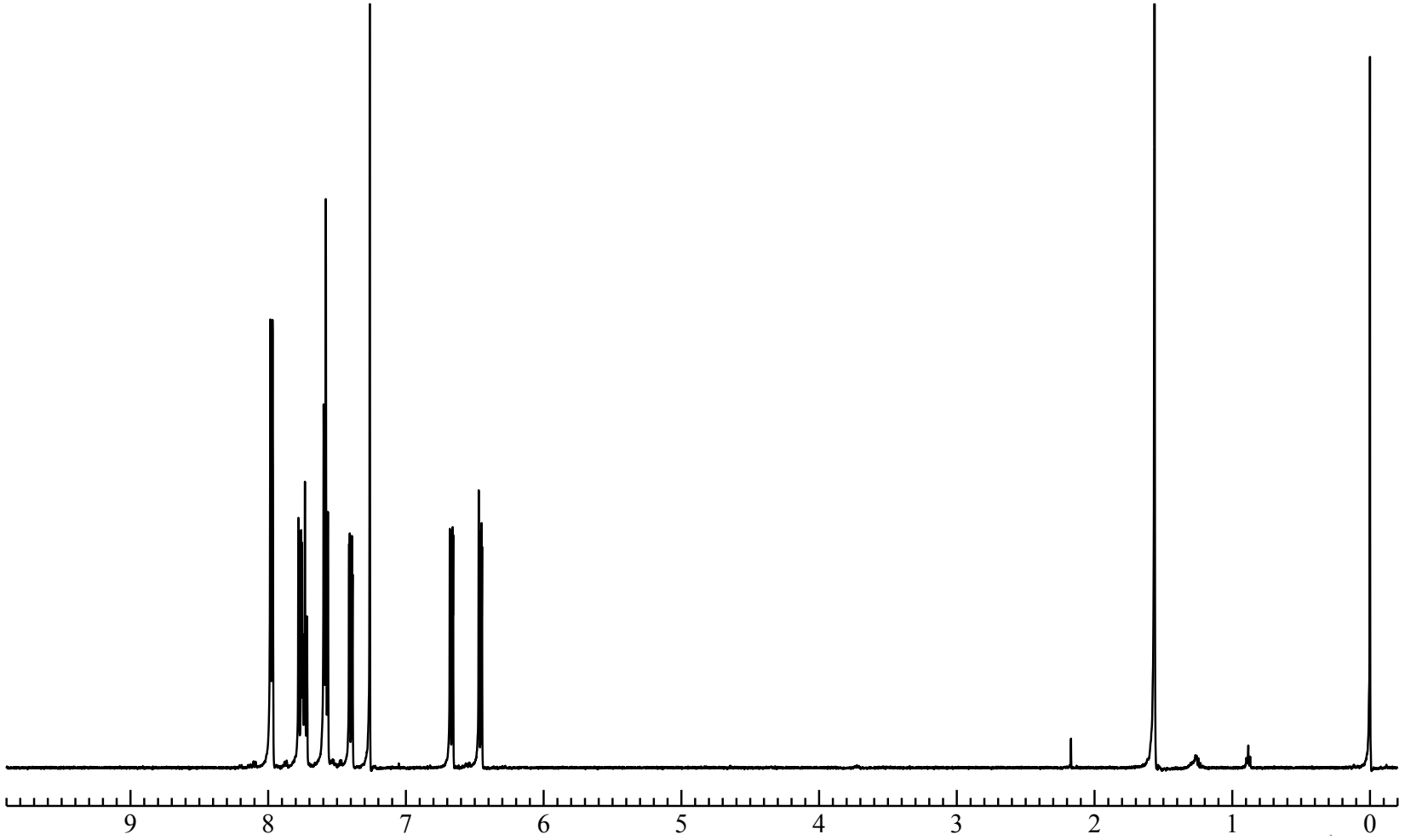


Fig. 6 ^{1}H NMR spectrum of 7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

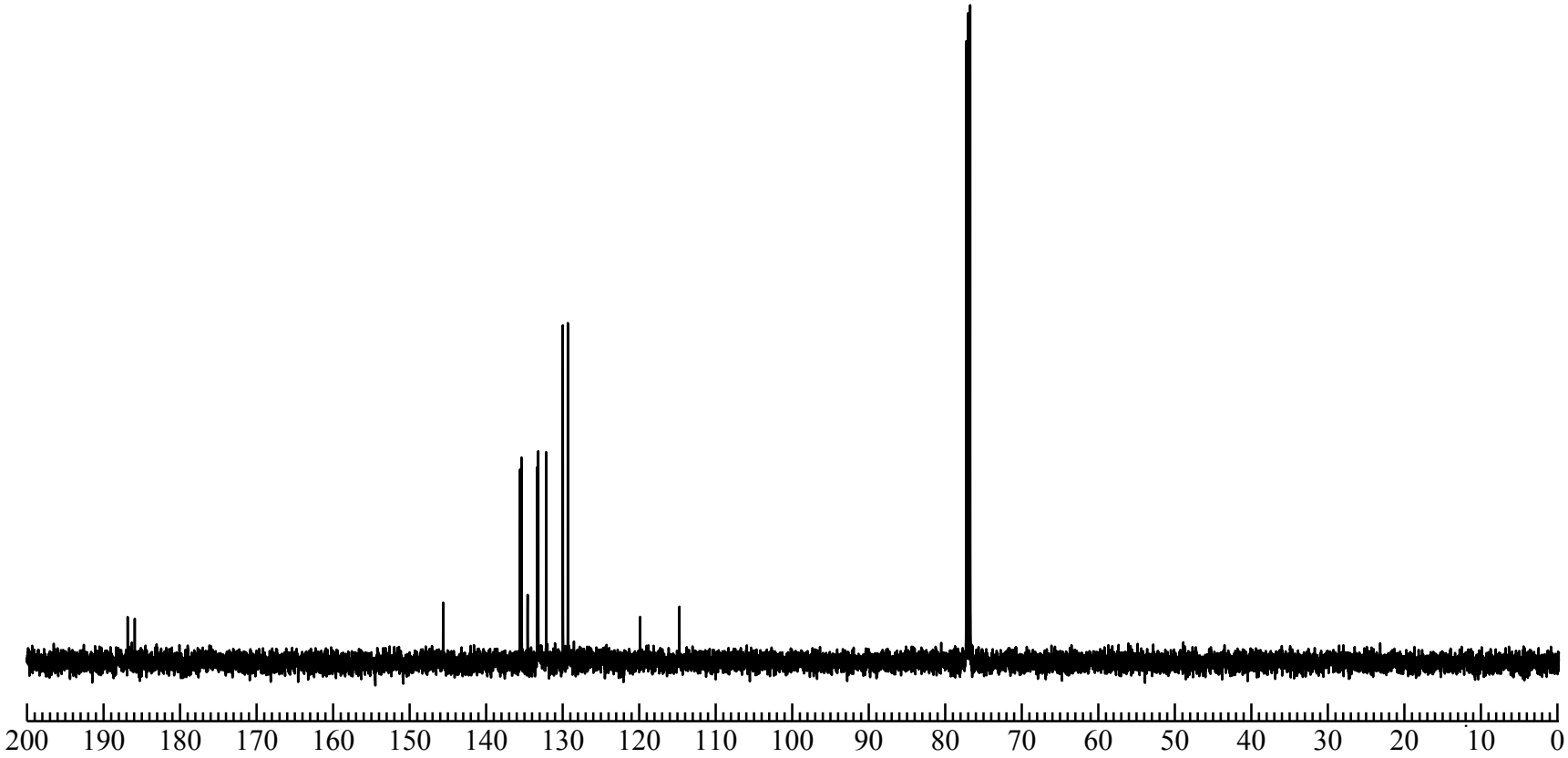


Fig. 7 ^{13}C NMR spectrum of 7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

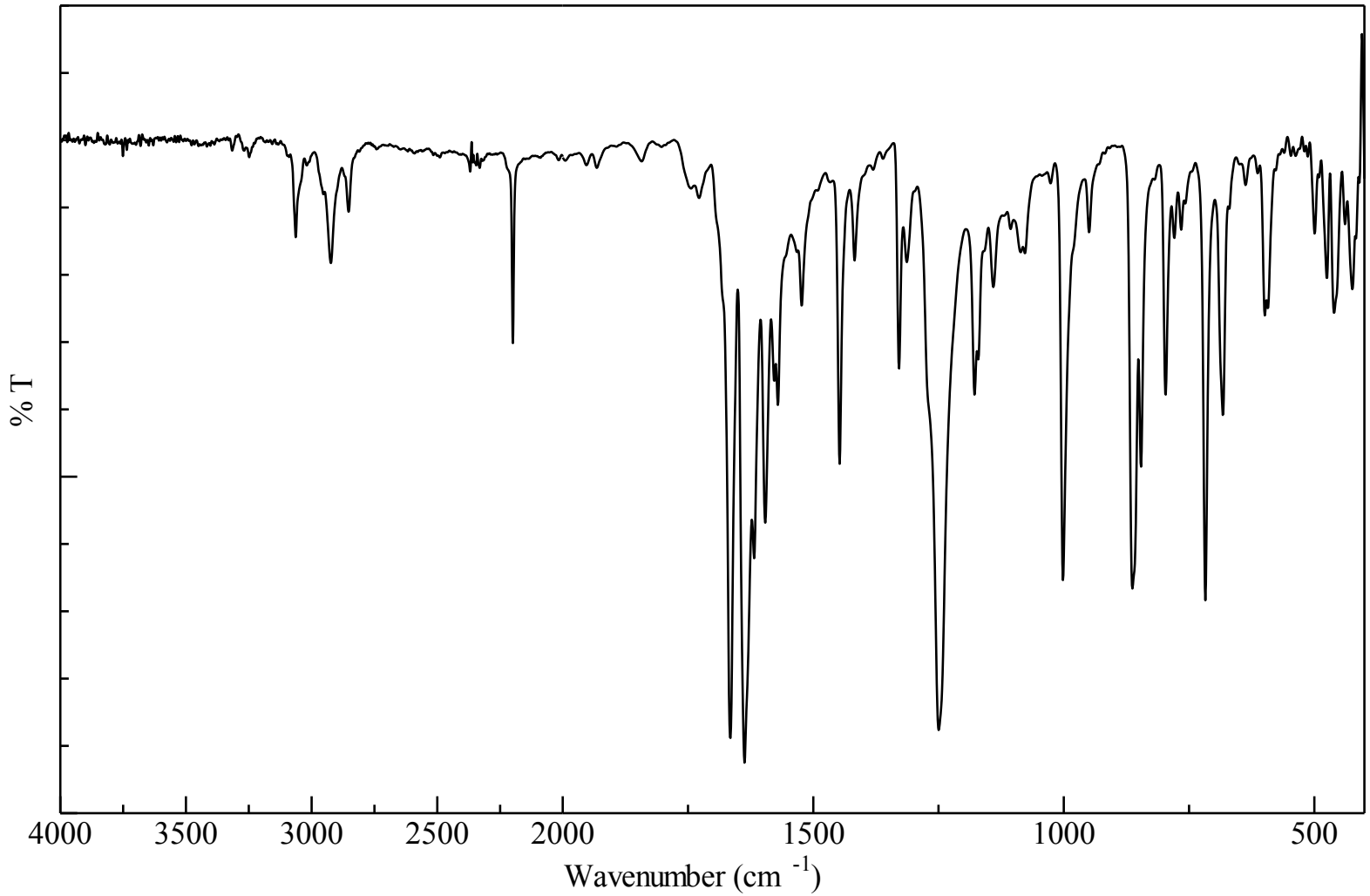


Fig. 8 IR spectrum of 7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) (KBr)

三重大学大学院　工学研究科

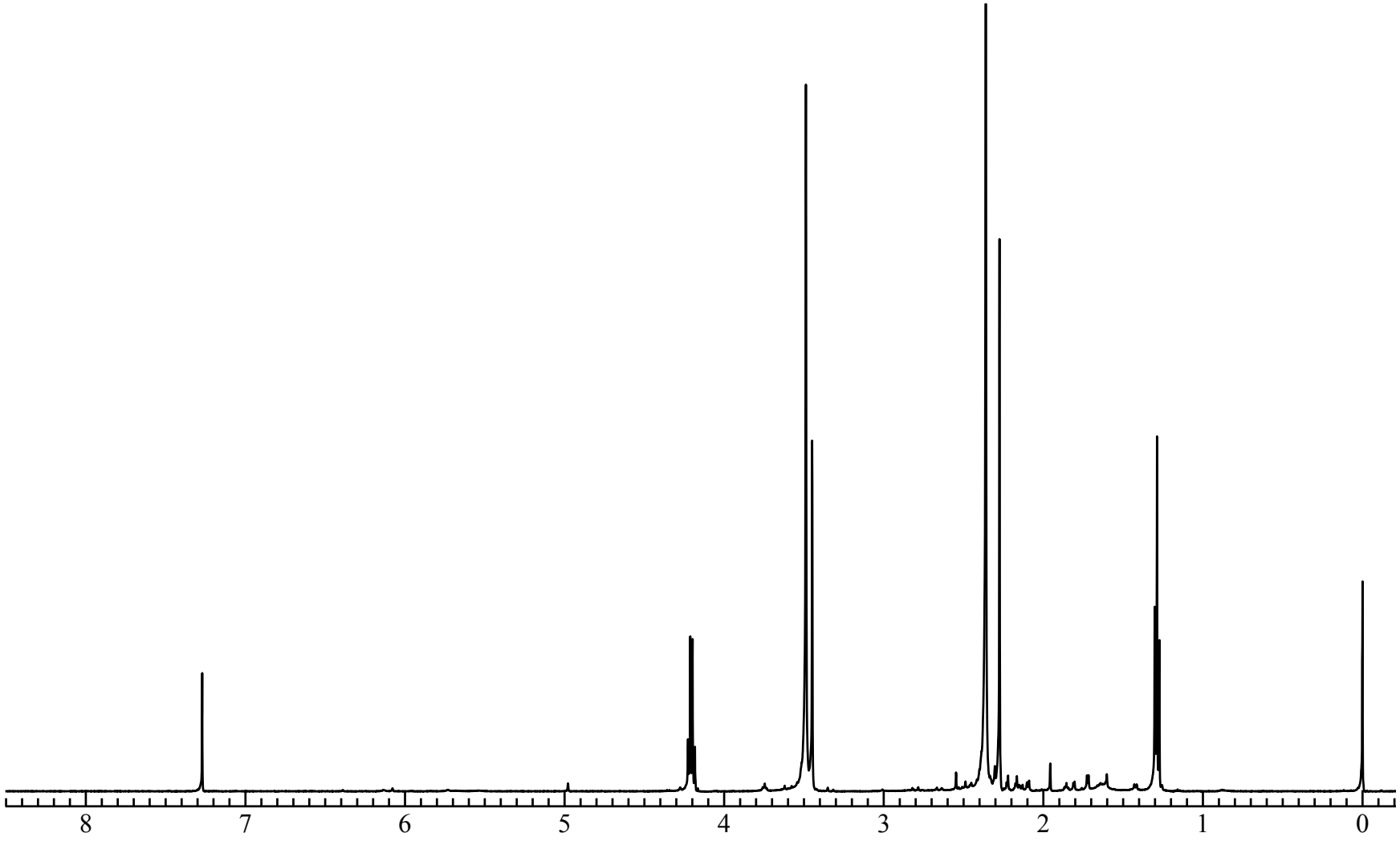


Fig. 9 ^{1}H NMR spectrum of 3-Oxobutyronitrile (**8**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

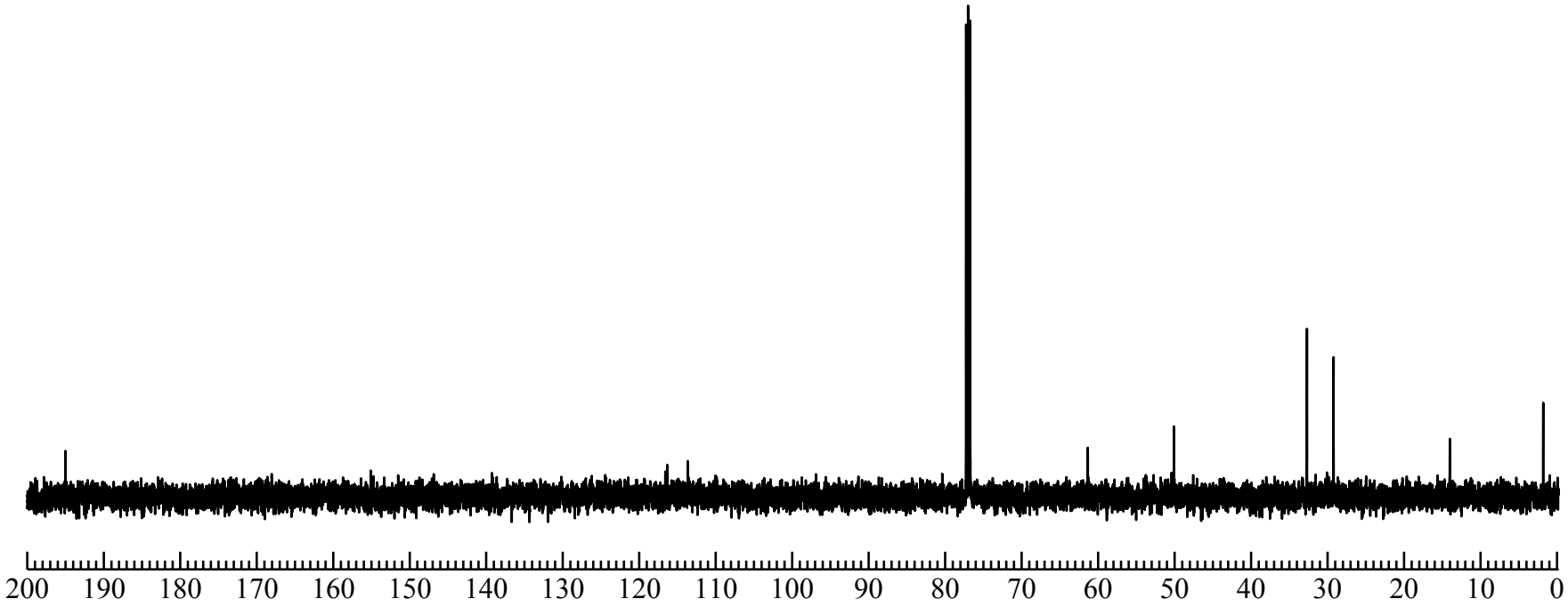


Fig. 10 ^{13}C NMR spectrum of 3-Oxobutyronitrile (**8**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

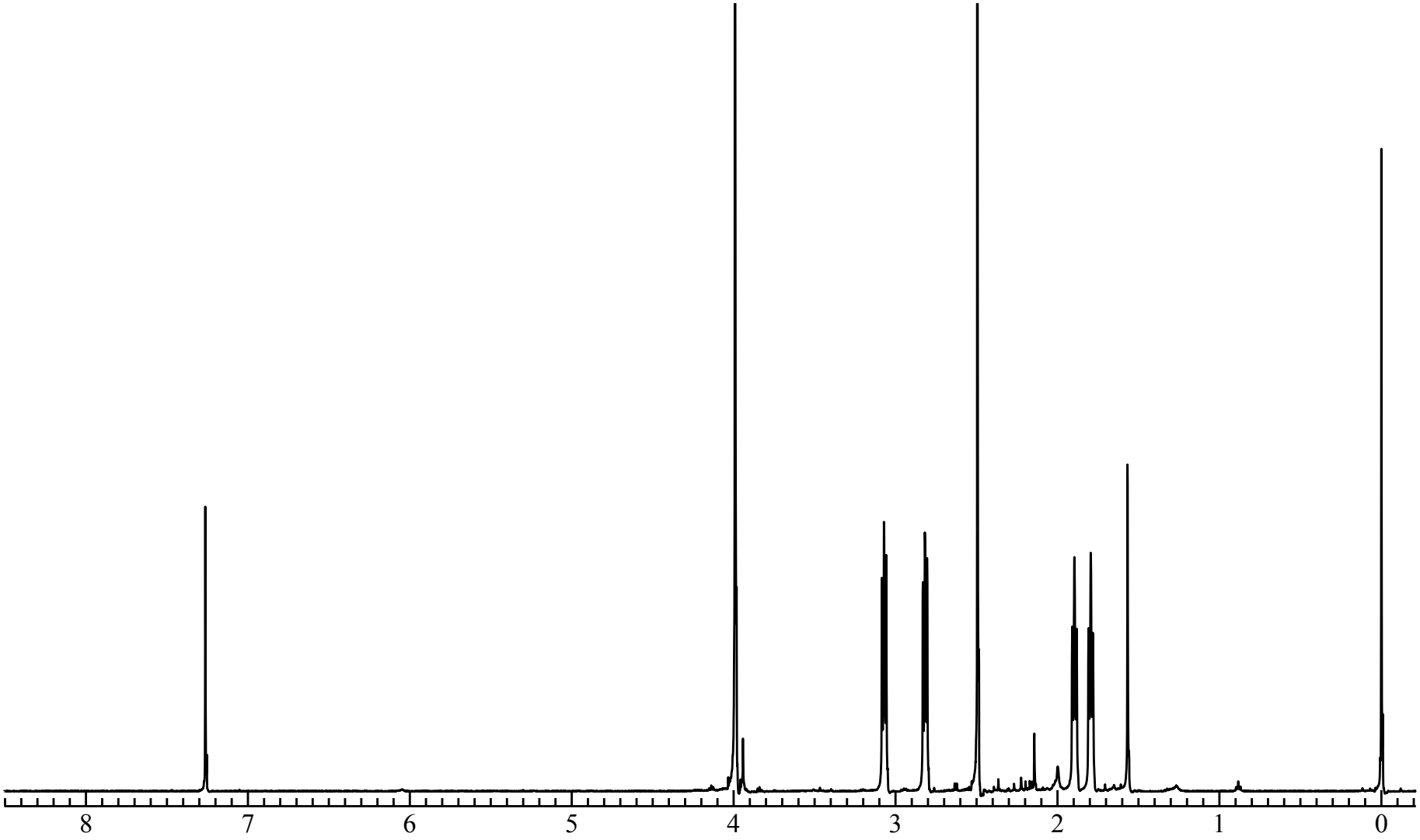


Fig.11 ^{1}H NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-acetyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**9**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

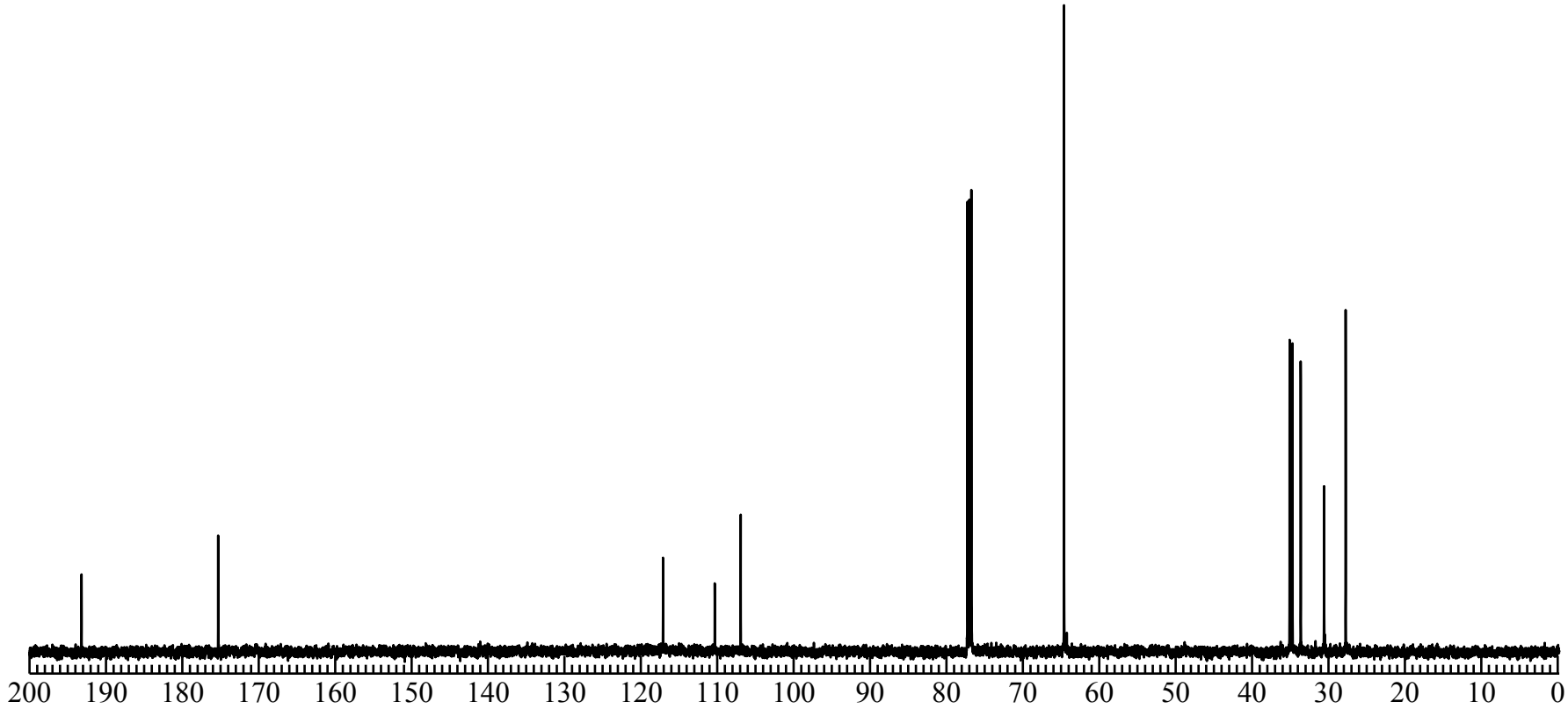


Fig. 12 ^{13}C NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-acetyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**9**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

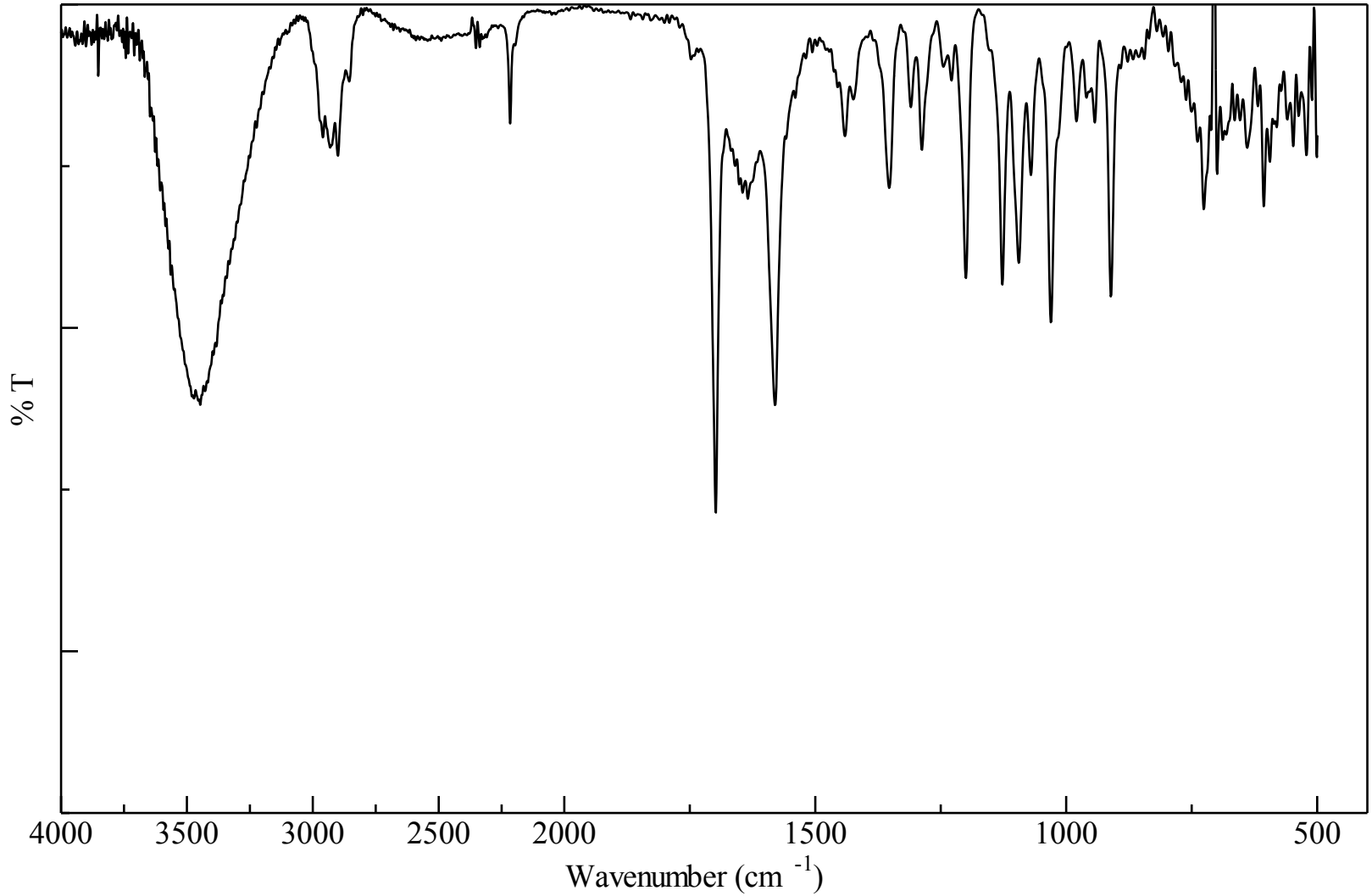


Fig. 13 IR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-acetyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**9**) (KBr)

三重大学大学院　工学研究科

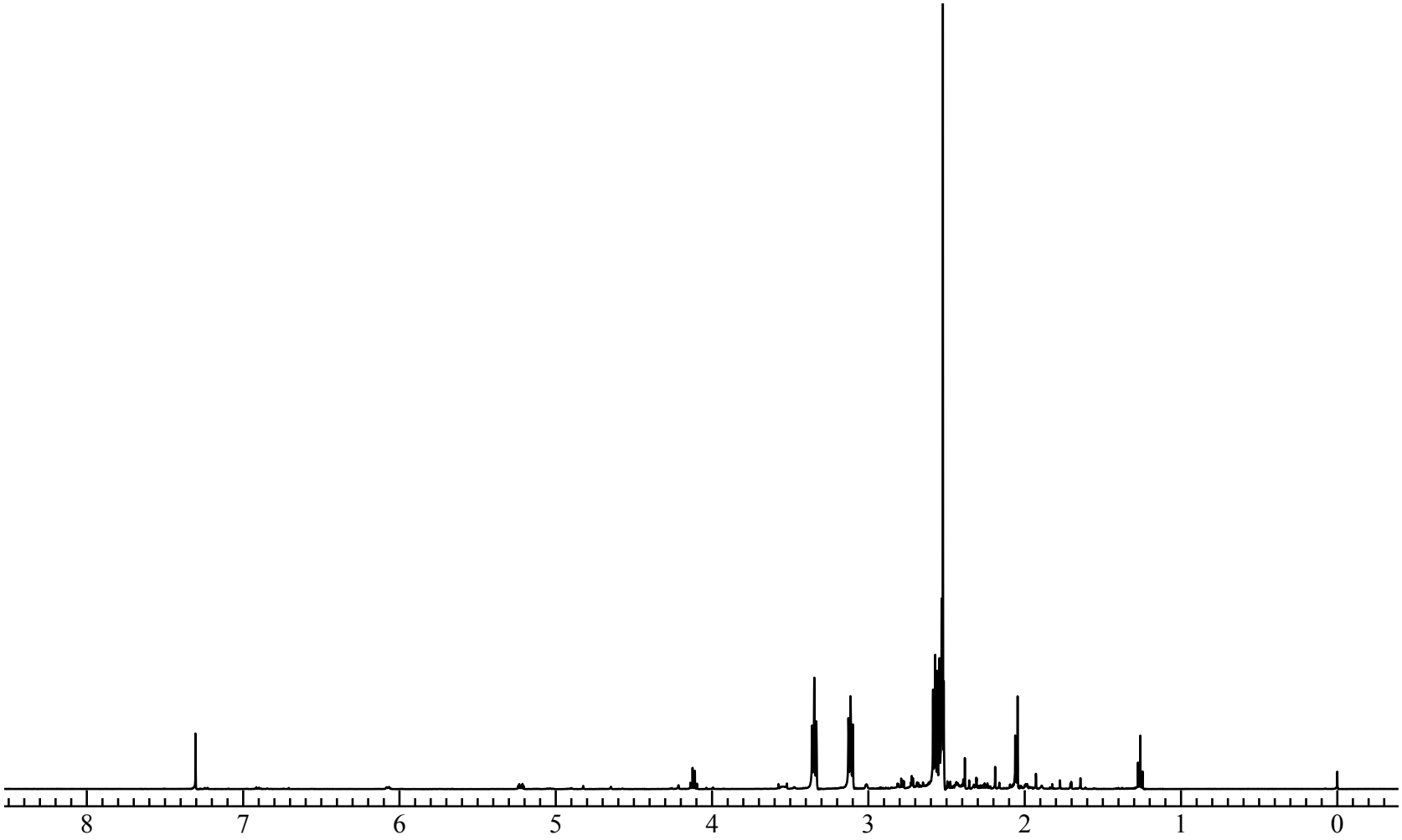


Fig. 14 ^{1}H NMR spectrum of 4-(1’-Cyano-1’-acetyl) methylenecyclohexanone (**10**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

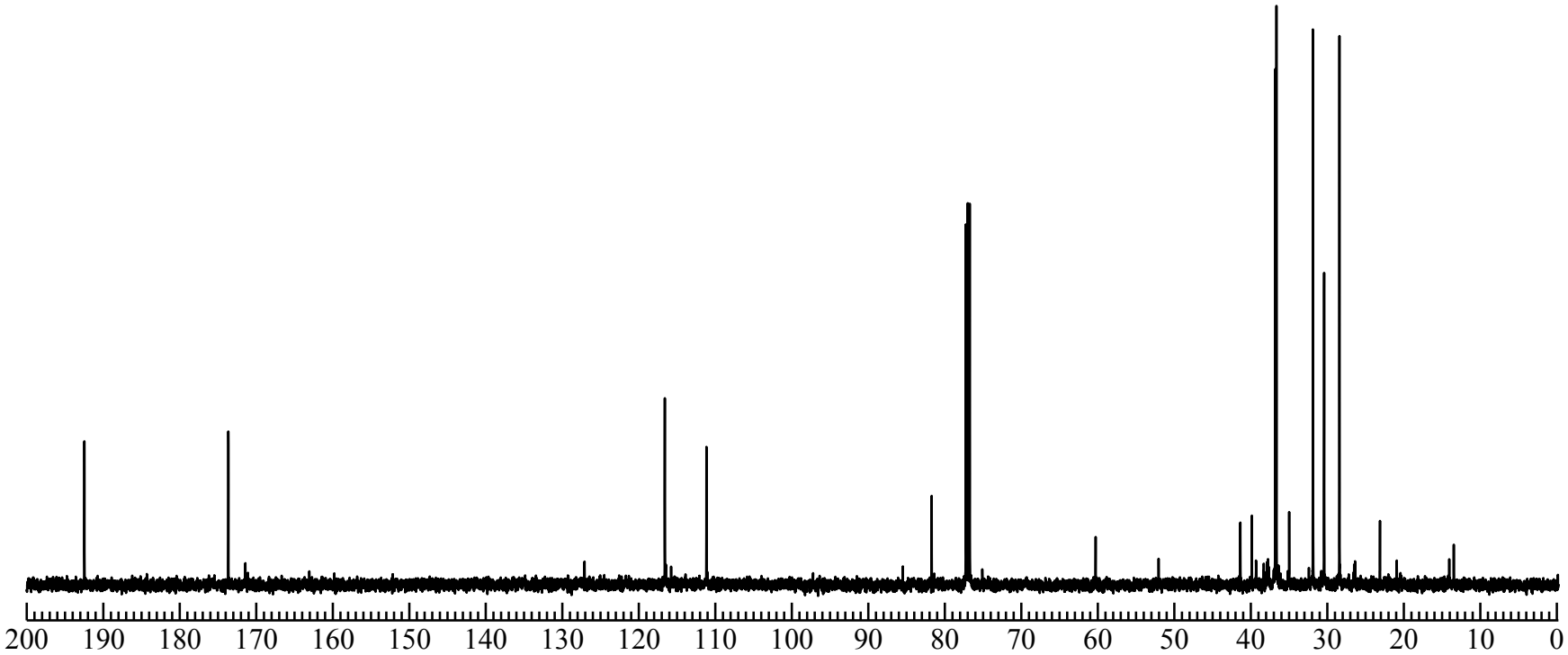


Fig. 15 ^{13}C NMR spectrum of 4-(1'-Cyano-1'-acetyl) methylenecyclohexanone (**10**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

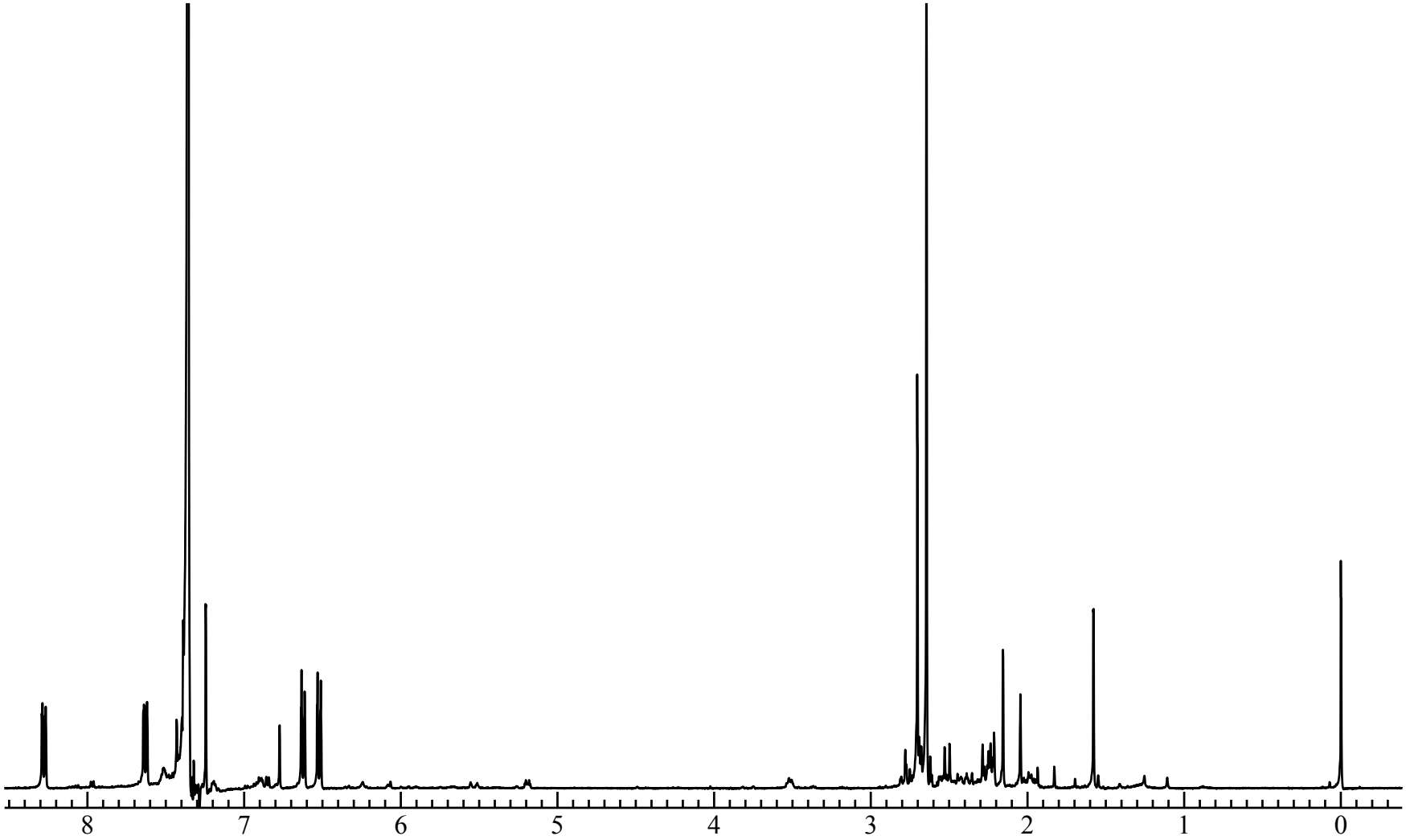


Fig. 16 ^{1}H NMR spectrum of 7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide **(11)** ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

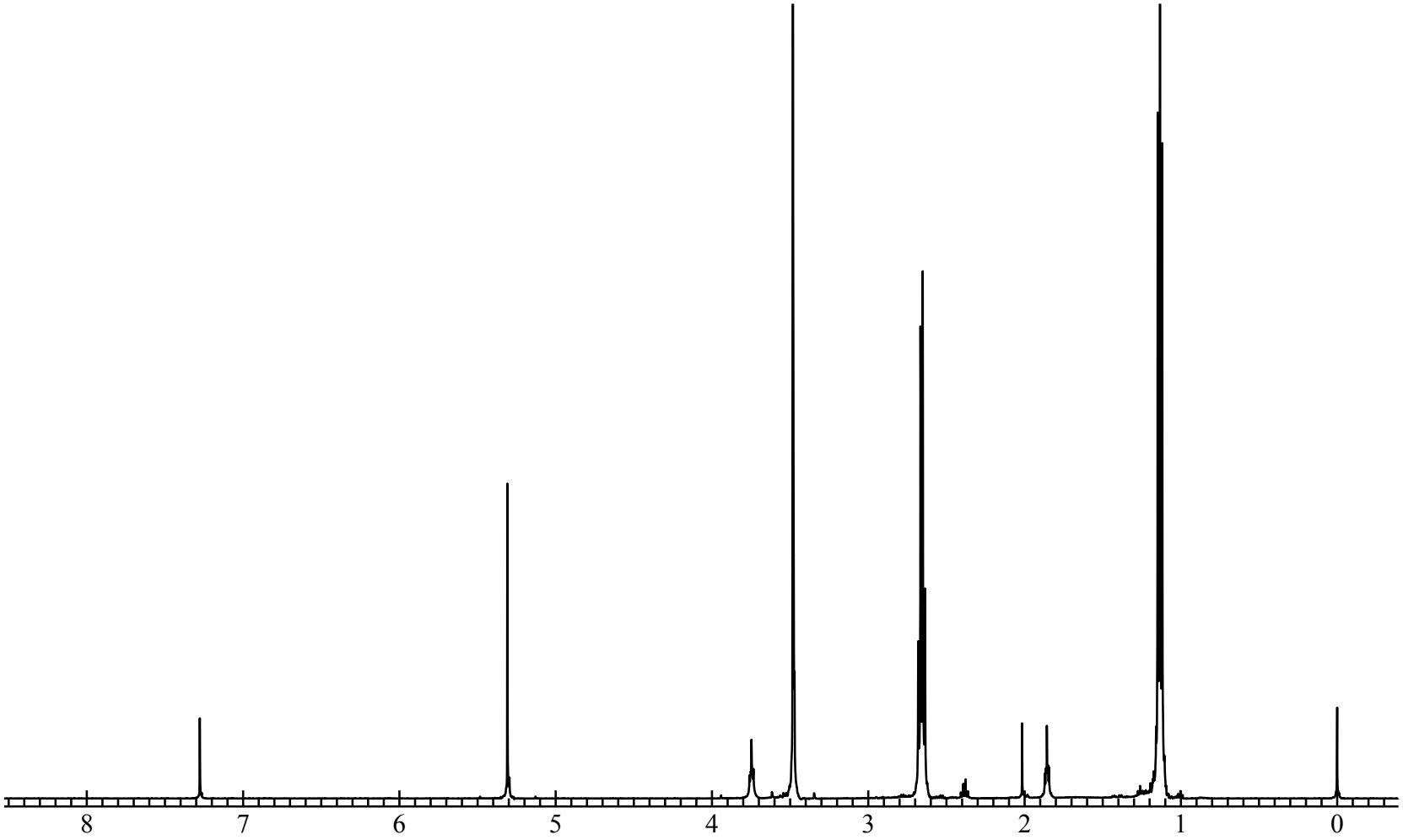


Fig.17 ^{1}H NMR spectrum of 3-Oxopentanonitrile (**13**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

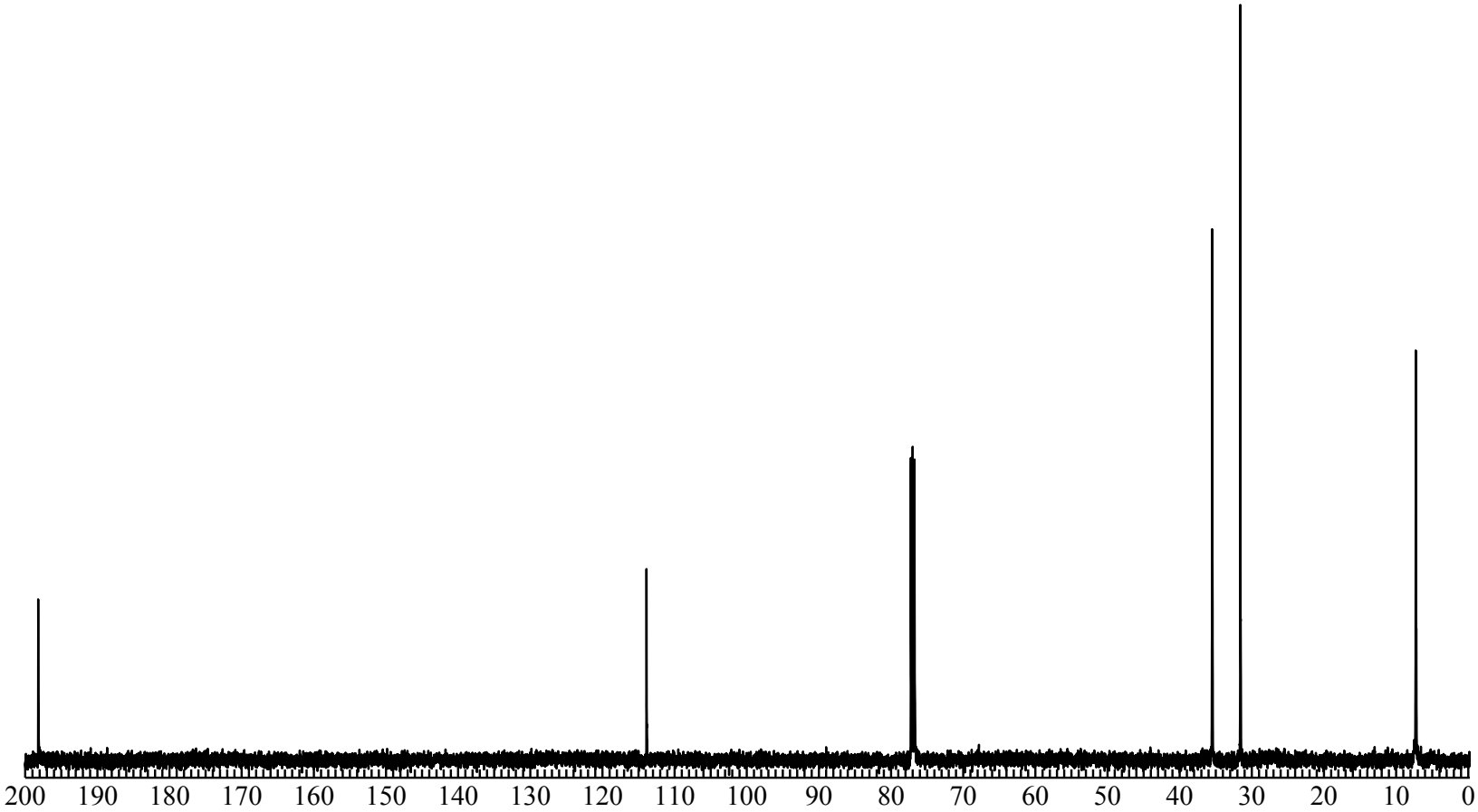


Fig.18 ^{13}C NMR spectrum of 3-Oxopentanonitrile (**13**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

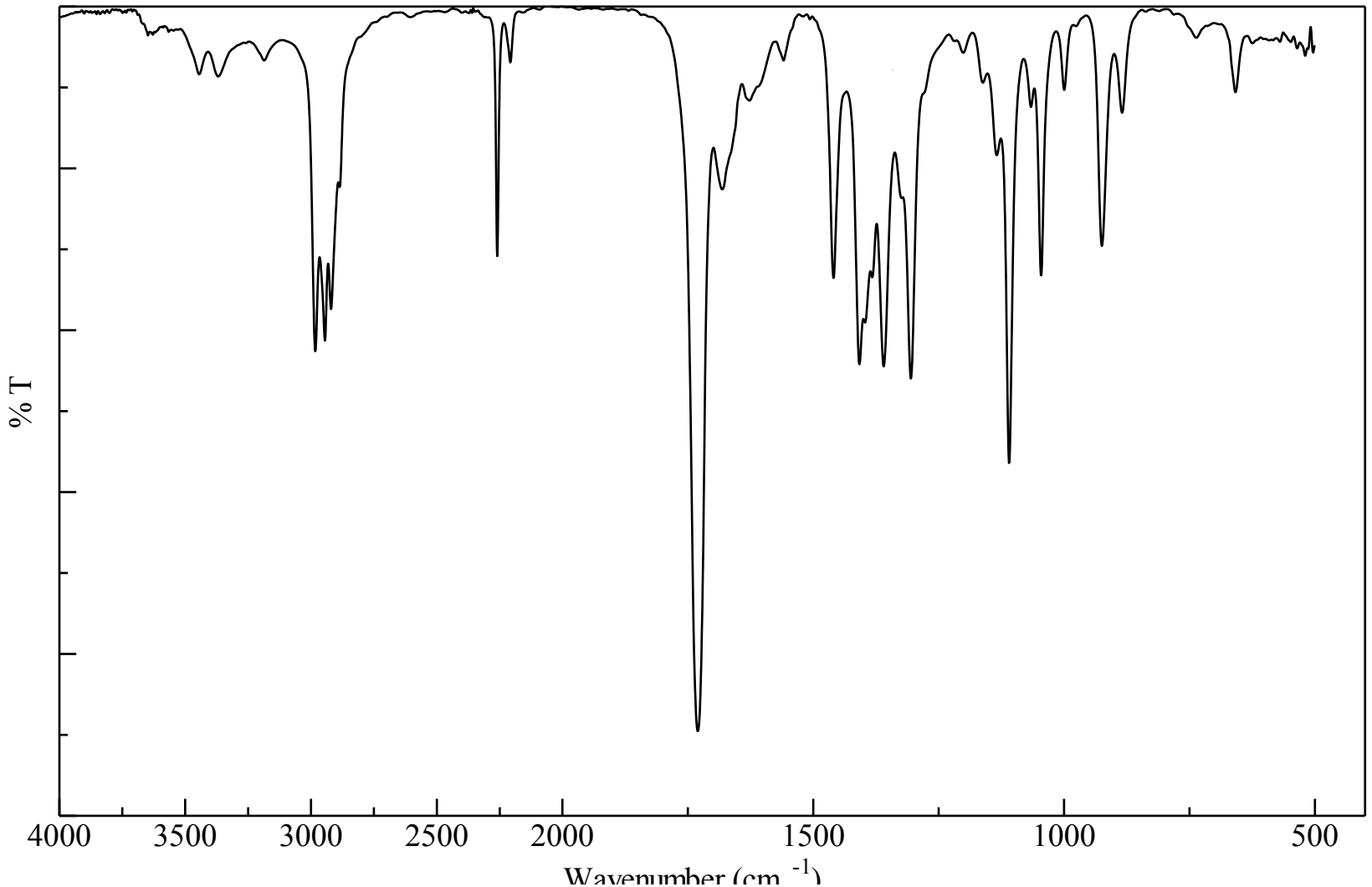


Fig. 19 IR spectrum of 3-Oxopentanonitrile (**13**) (NaCl)

三重大学大学院　工学研究科

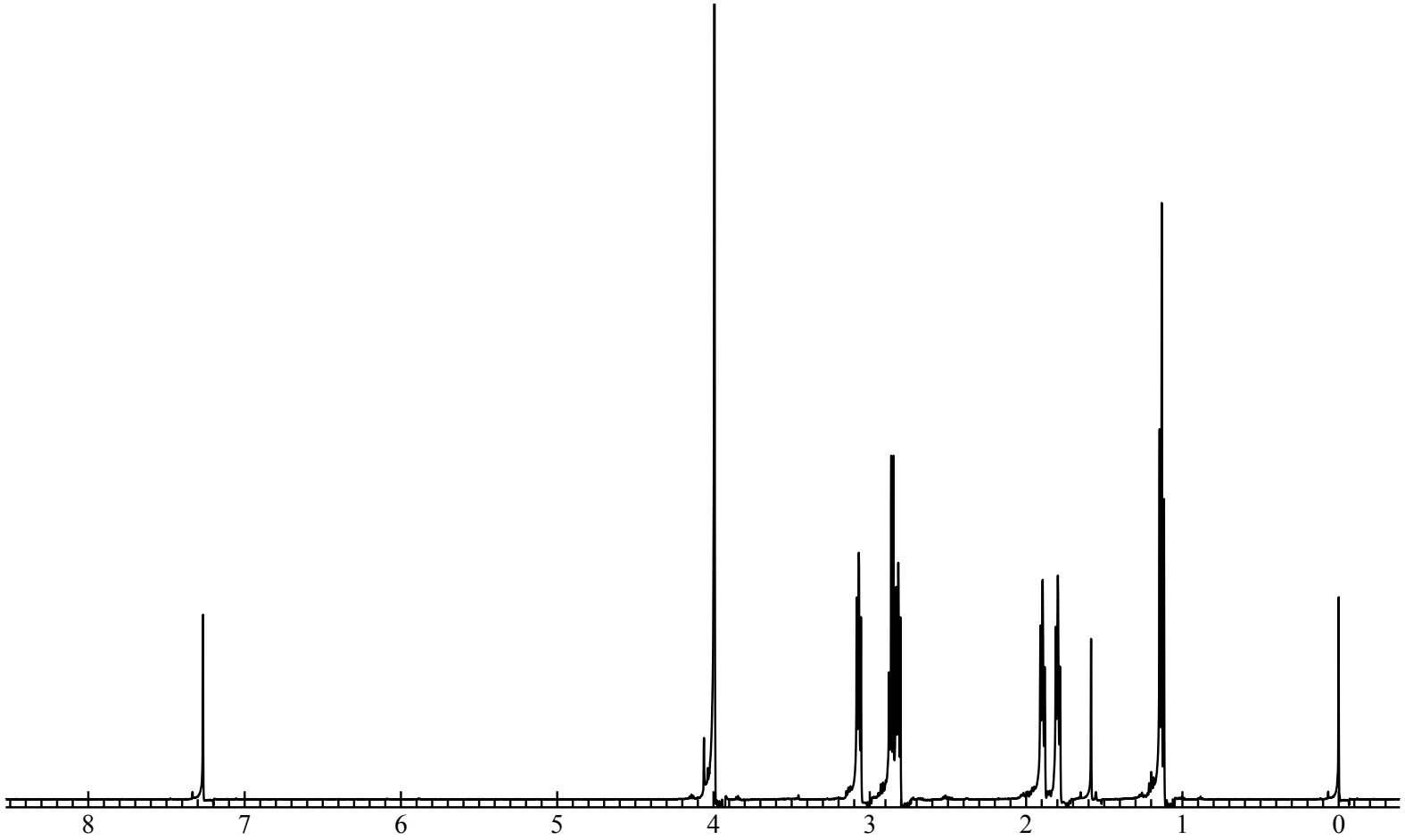


Fig. 20 ^{1}H NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'propanoyl)metylene-1,4-dioxaspiro[4,5]decane (**14)** ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

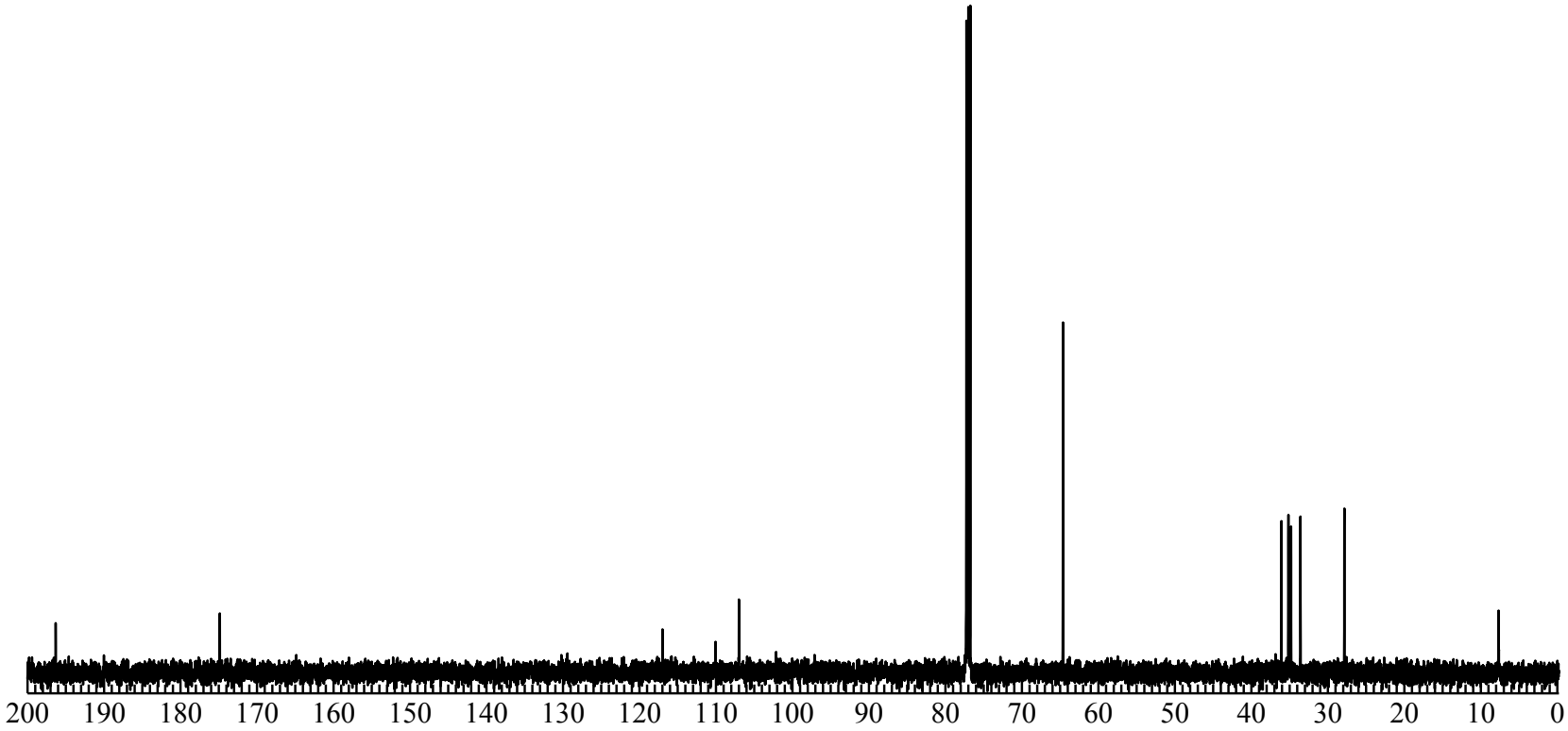


Fig. 21 ^{13}C NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'propanoyl)metylene-1,4-dioxaspiro[4,5]decane (**14**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

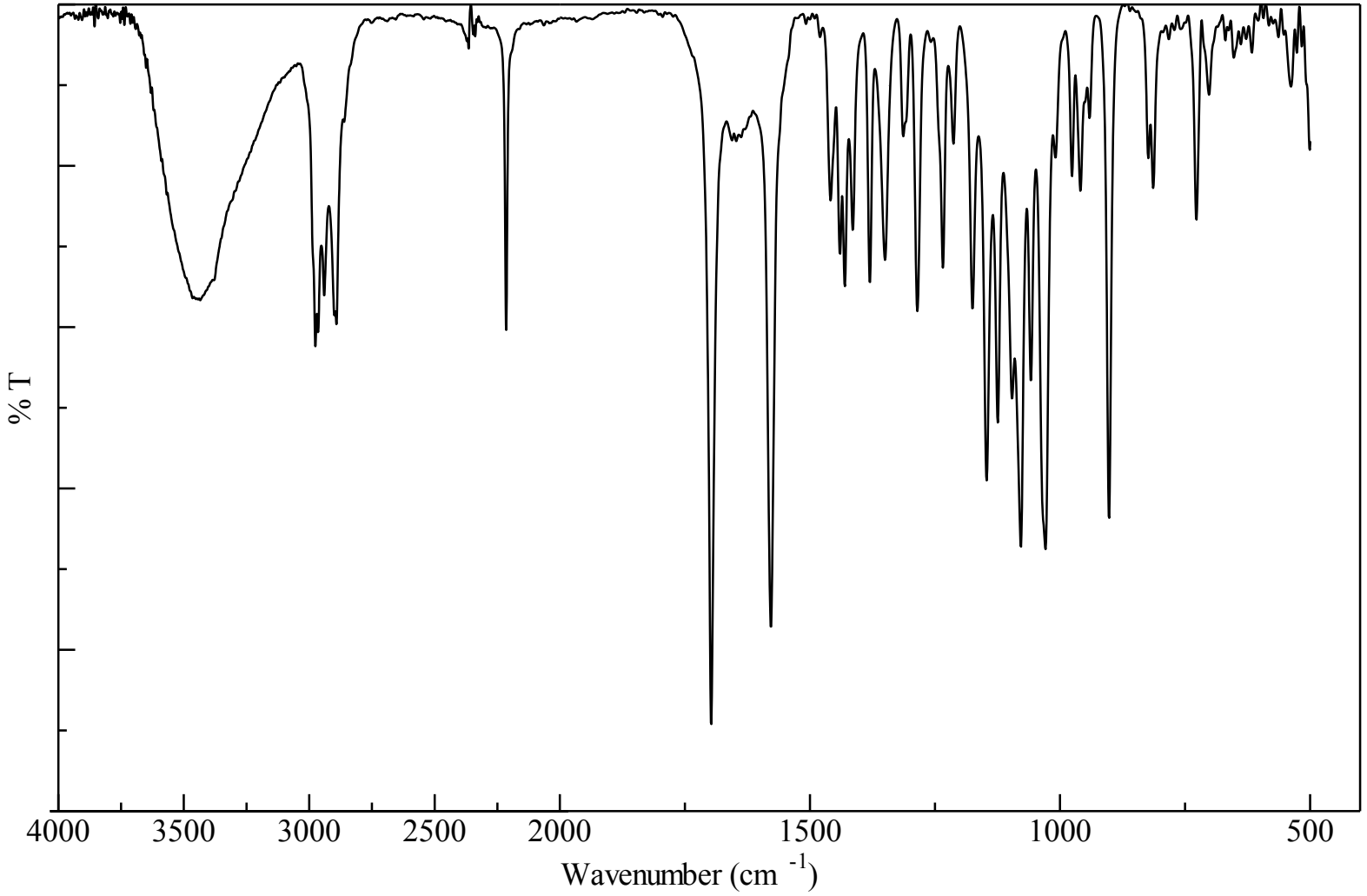


Fig. 22 IR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'propanoyl)metylene-1,4-dioxaspiro[4,5]decane (**14**) (KBr)

三重大学大学院　工学研究科

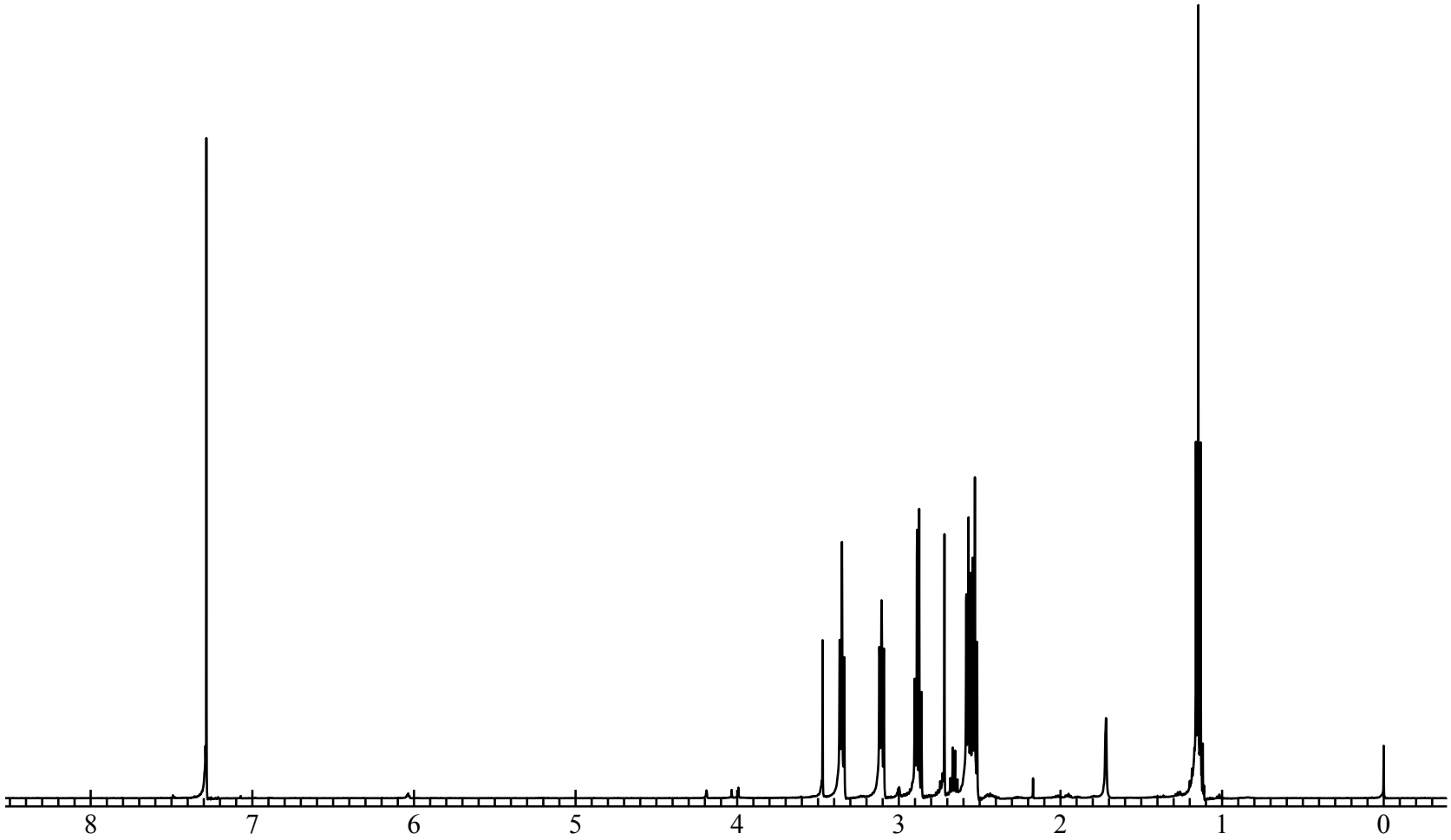


Fig. 23 ^{1}H NMR spectrum of 4-[1'Cyano-1'-propanoyl]methylenecyclohexanone (**15**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

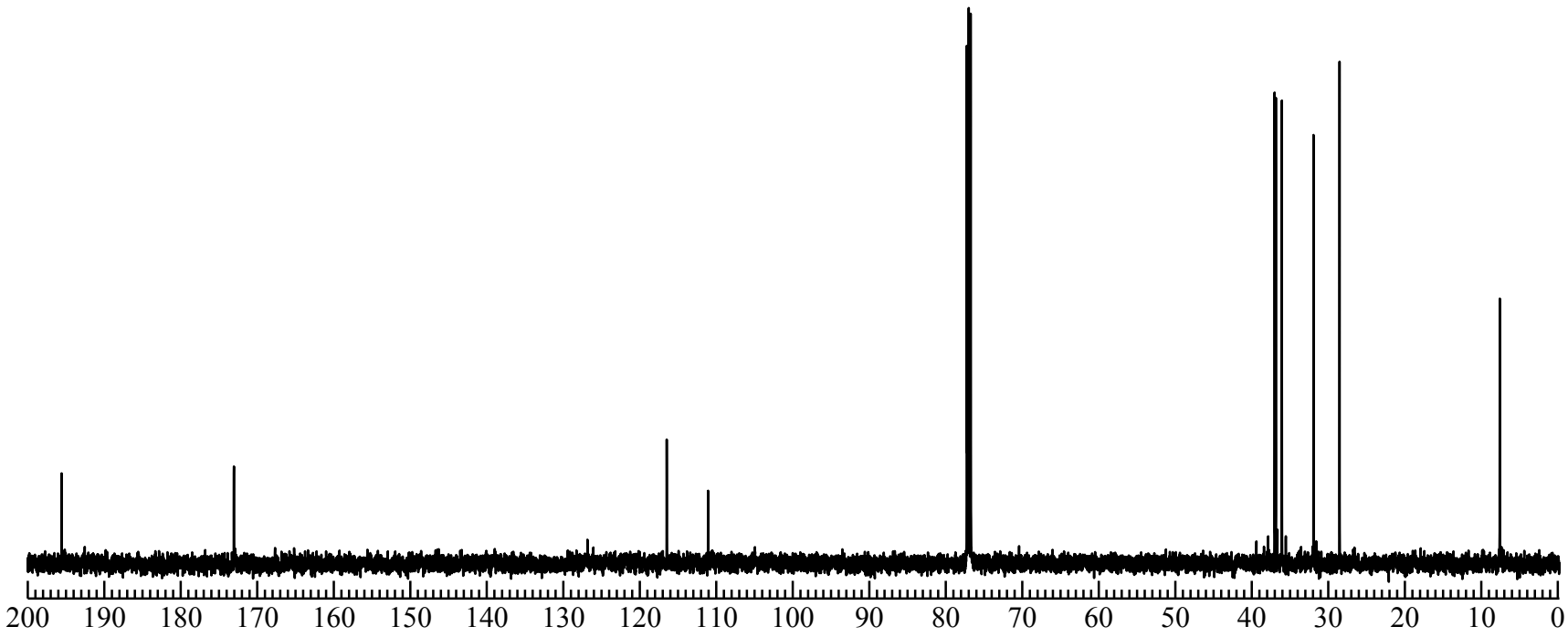


Fig. 24 ^{13}C NMR spectrum of 4-[1'Cyano-1'-propanoyl]methylenecyclohexanone (**15**) ($CDCl_3$)

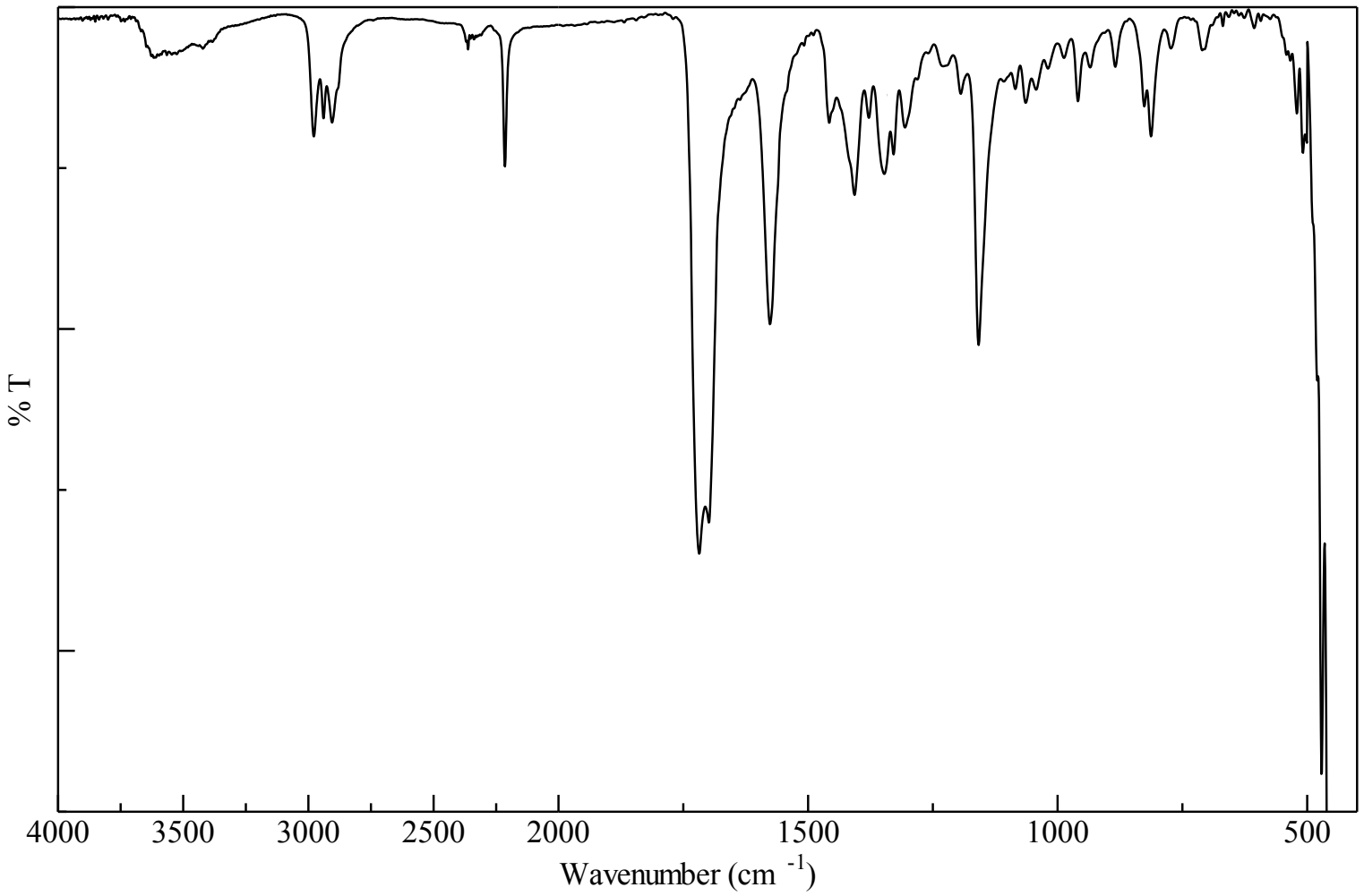


Fig. 25 IR spectrum of 4-[1'Cyano-1'-propanoyl]methylenecyclohexanone (**15**) (NaCl)

三重大学大学院　工学研究科

三重大学大学院　工学研究科

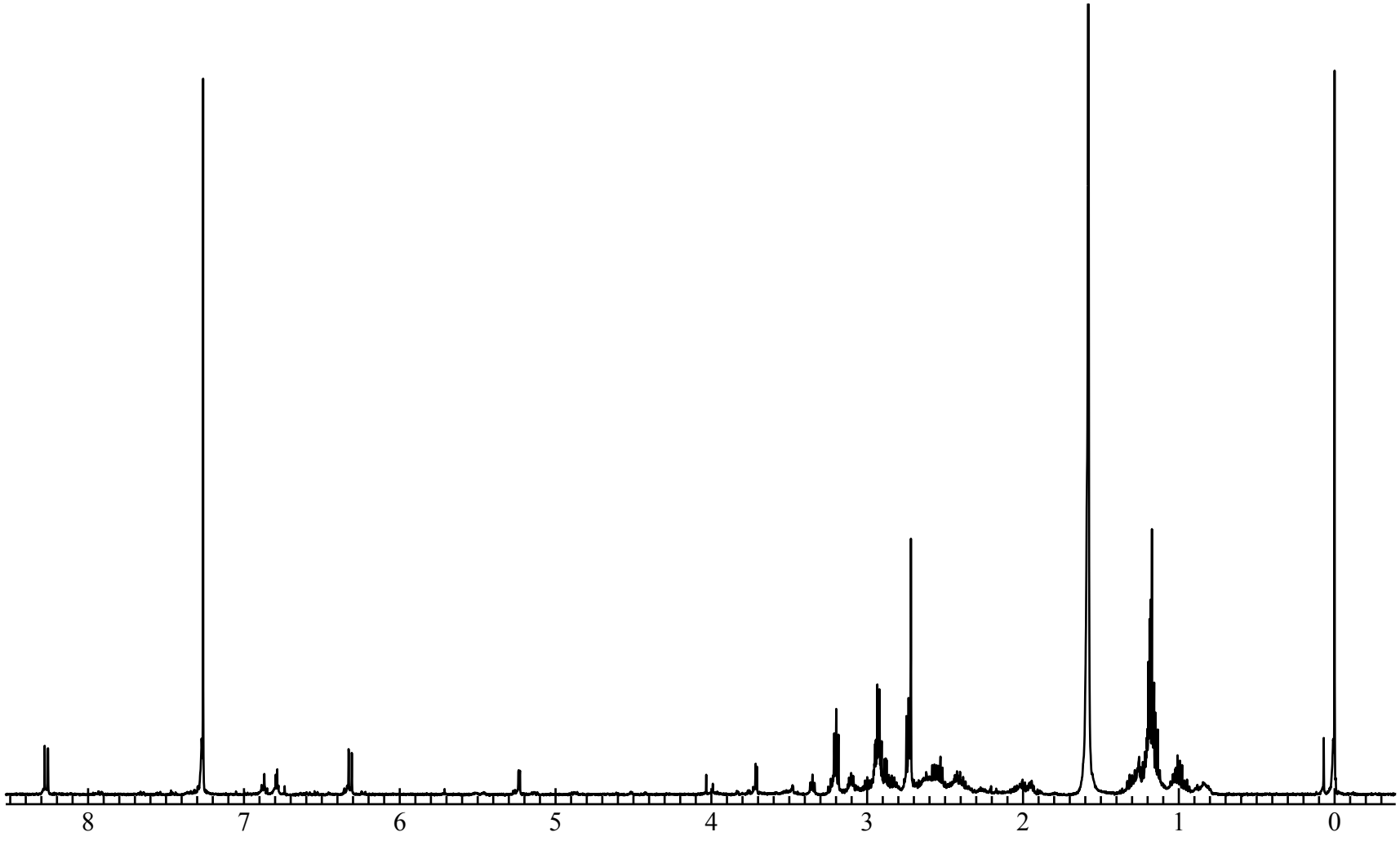


Fig. 26 ^{1}H NMR spectrum of 7-Cyano-7-propanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**16**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

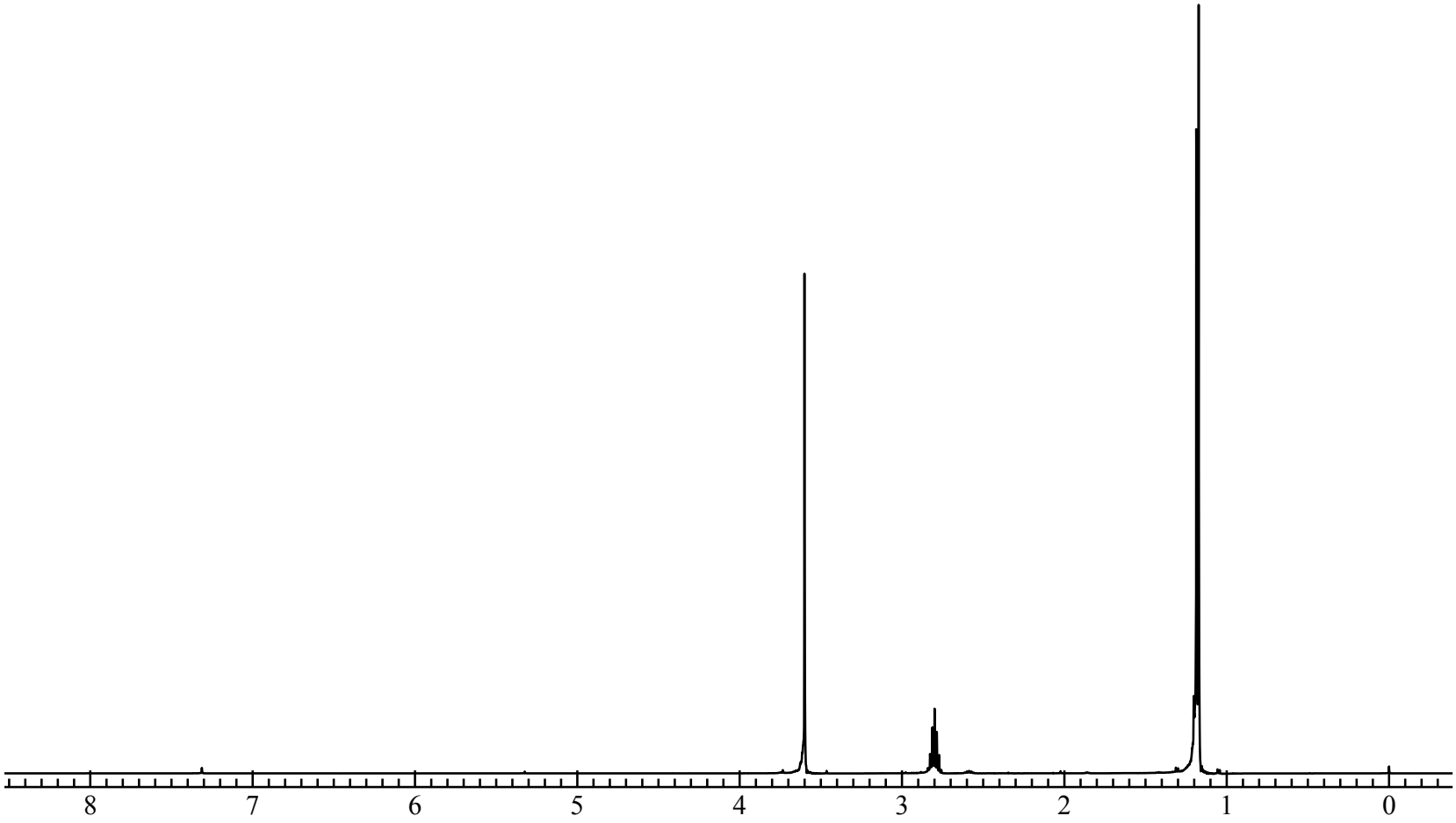


Fig. 27 ^{1}H NMR spectrum of 4-Methyl-3-oxopentanonitrile (**18**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

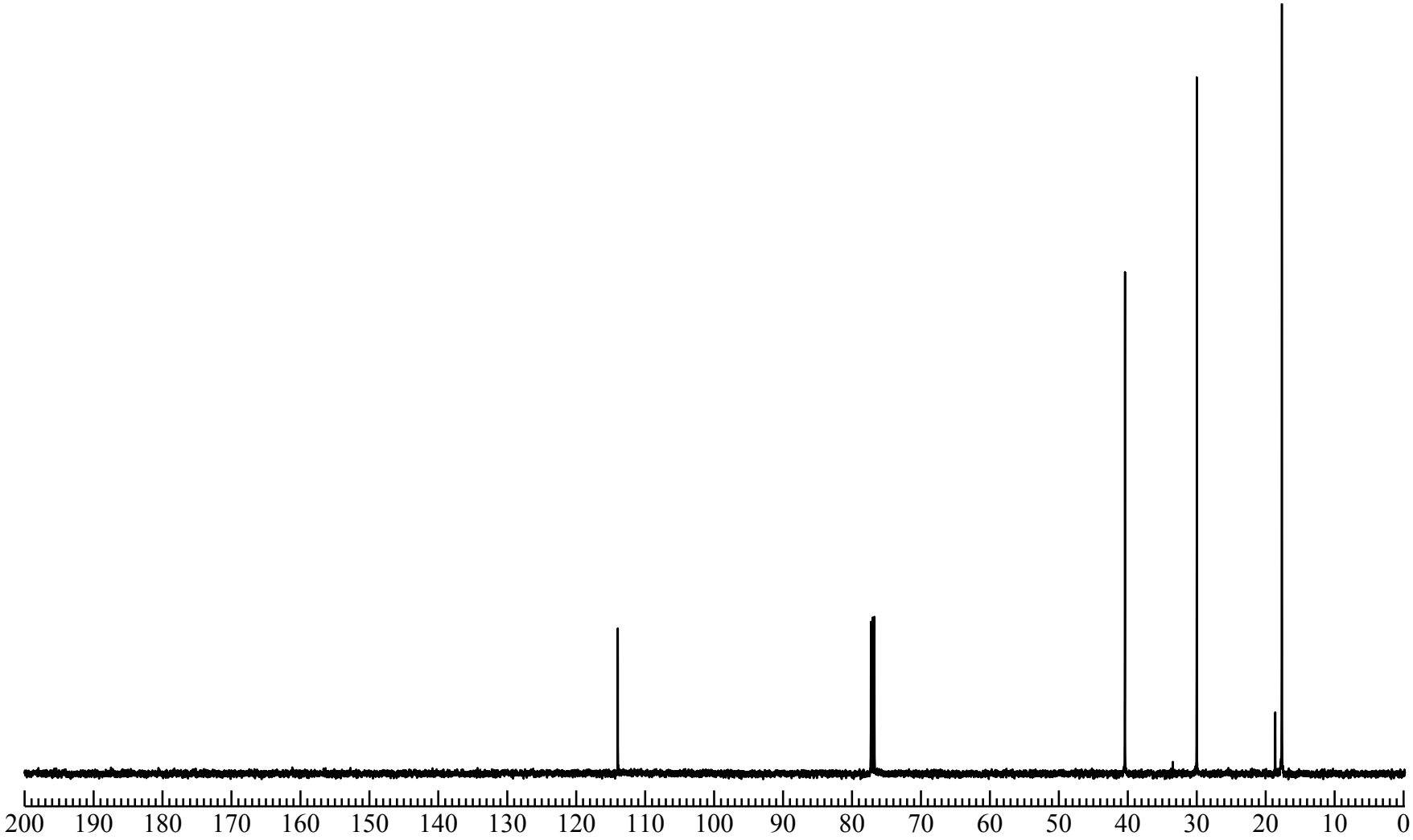


Fig. 28 ^{13}C NMR spectrum of 4-Methyl-3-oxopentanonitrile (**18**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

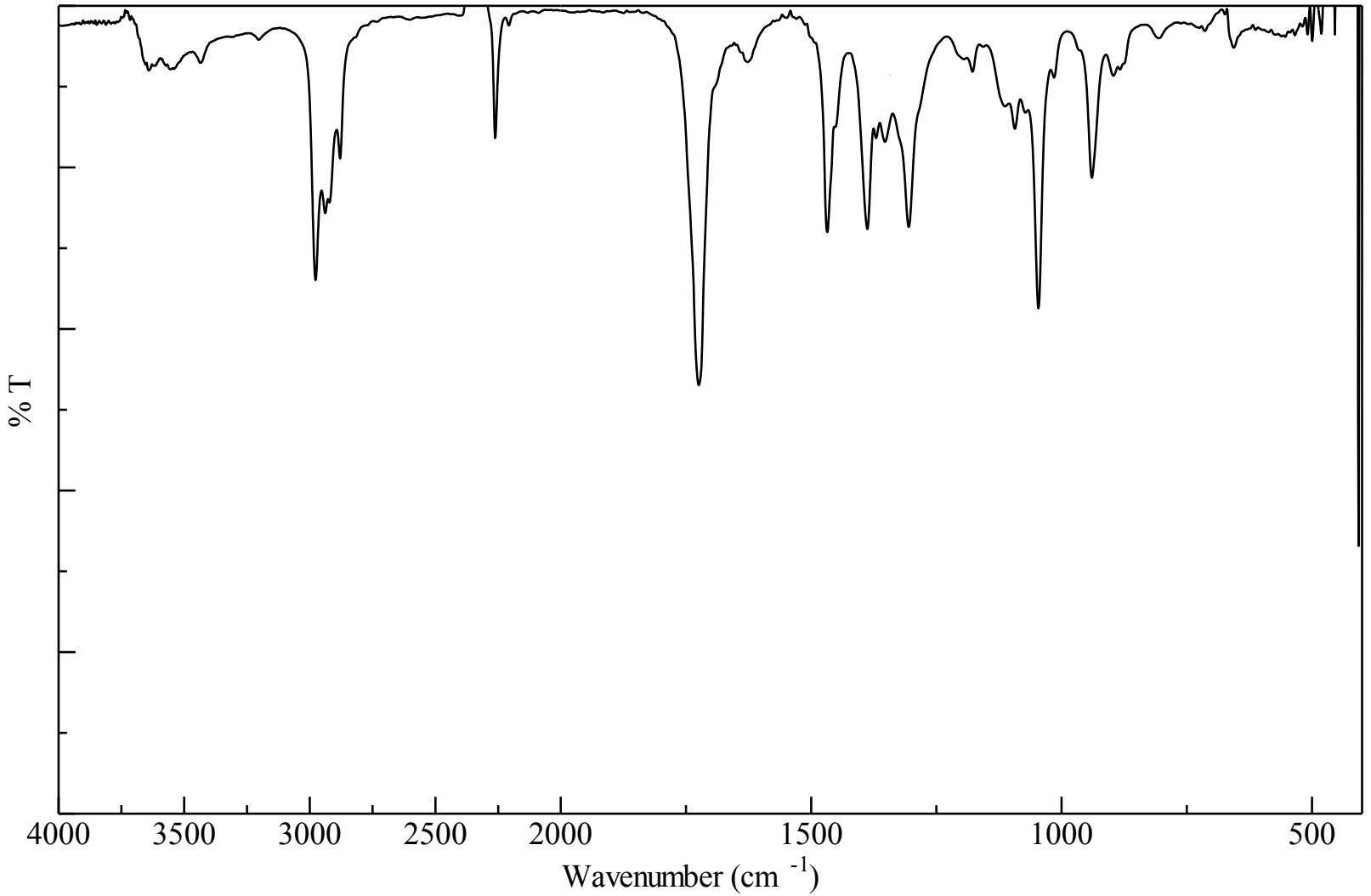


Fig. 29 IR spectrum of 4-Methyl-3-oxopentanonitrile (**18**) (NaCl)

三重大学大学院　工学研究科

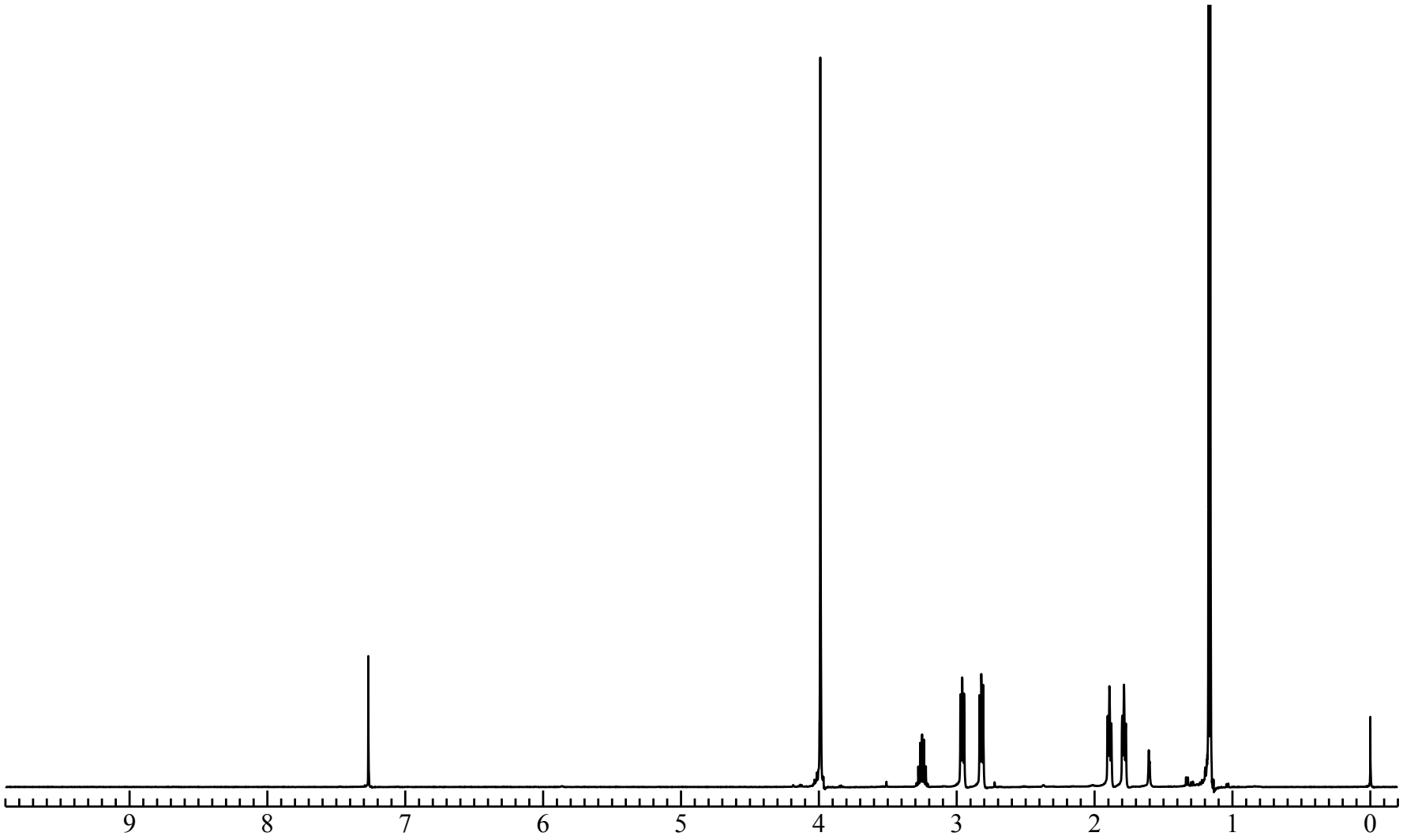


Fig. 30 ^{1}H NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**19**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

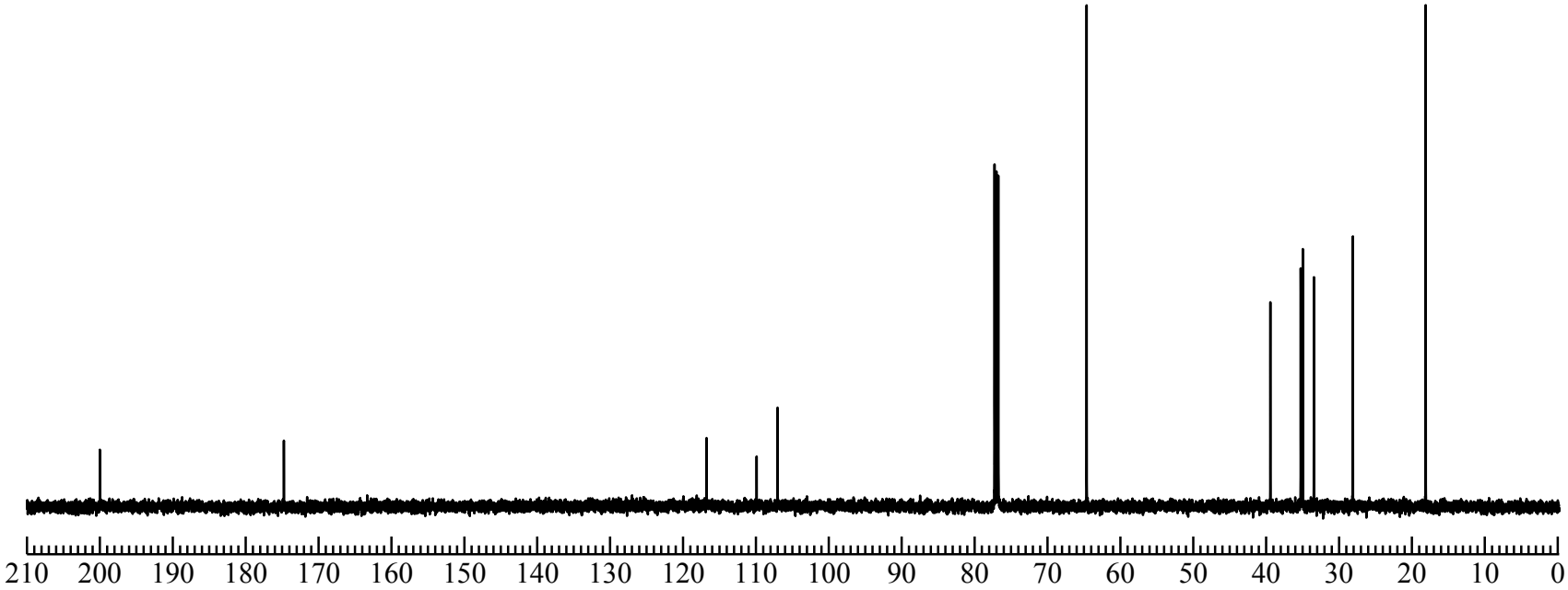


Fig. 31 ^{13}C NMR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**19**) ($CDCl_3$)

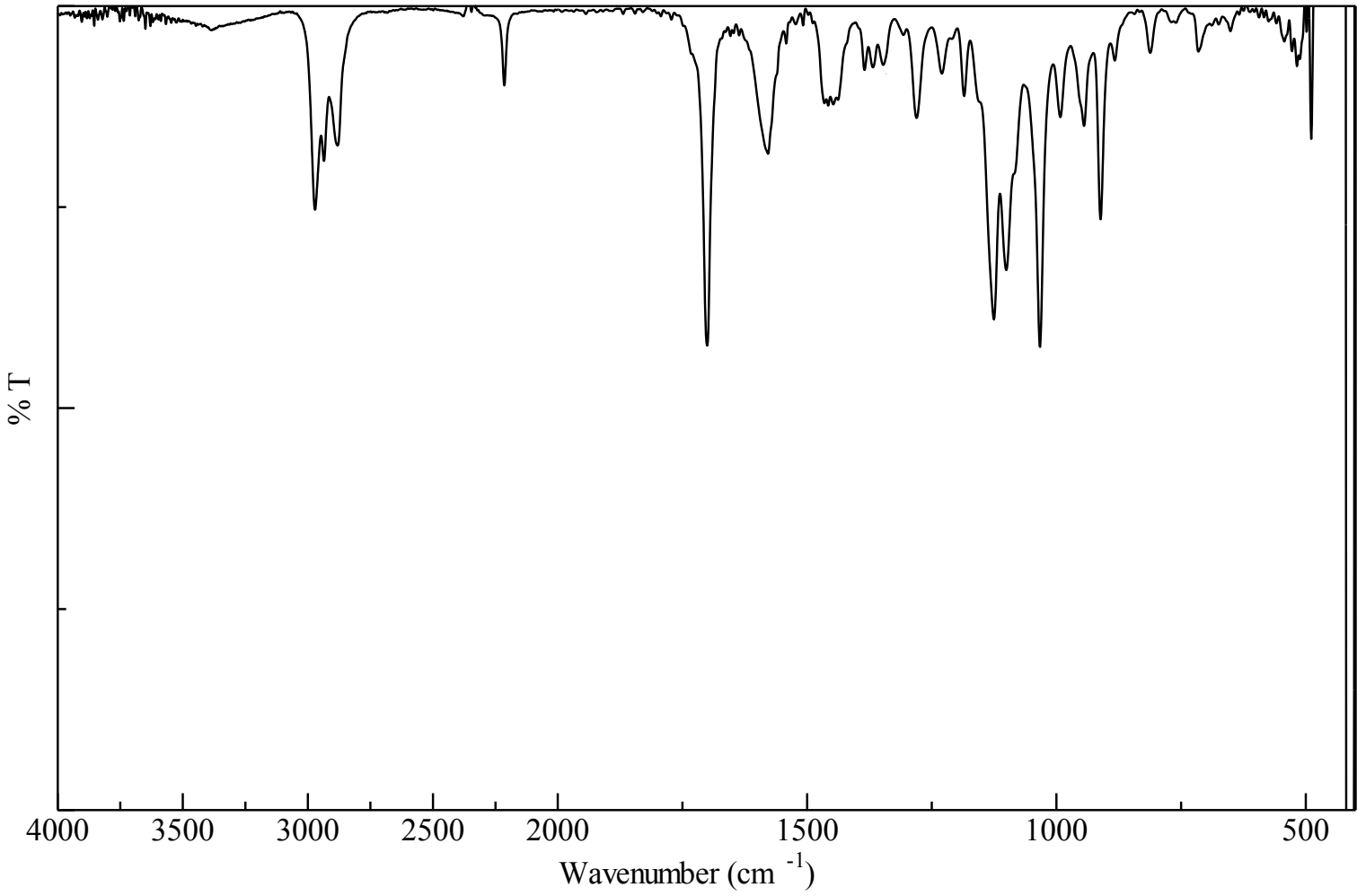


Fig. 32 IR spectrum of 8-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**19**) (NaCl)

三重大学大学院 工学研究科

三重大学大学院　工学研究科

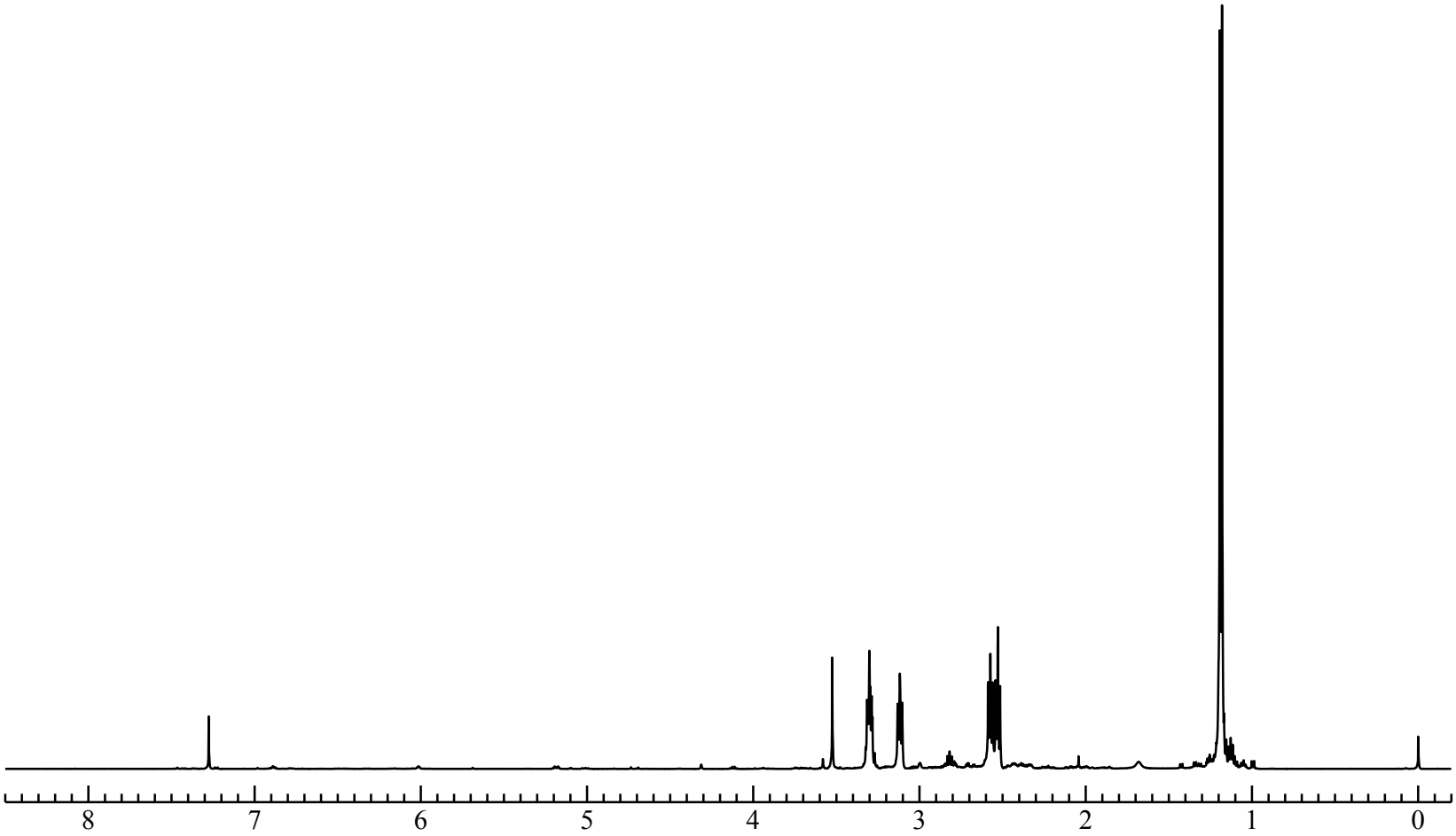


Fig. 33 ^{1}H NMR spectrum of 4-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylenecycrohexanone (**20**) ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

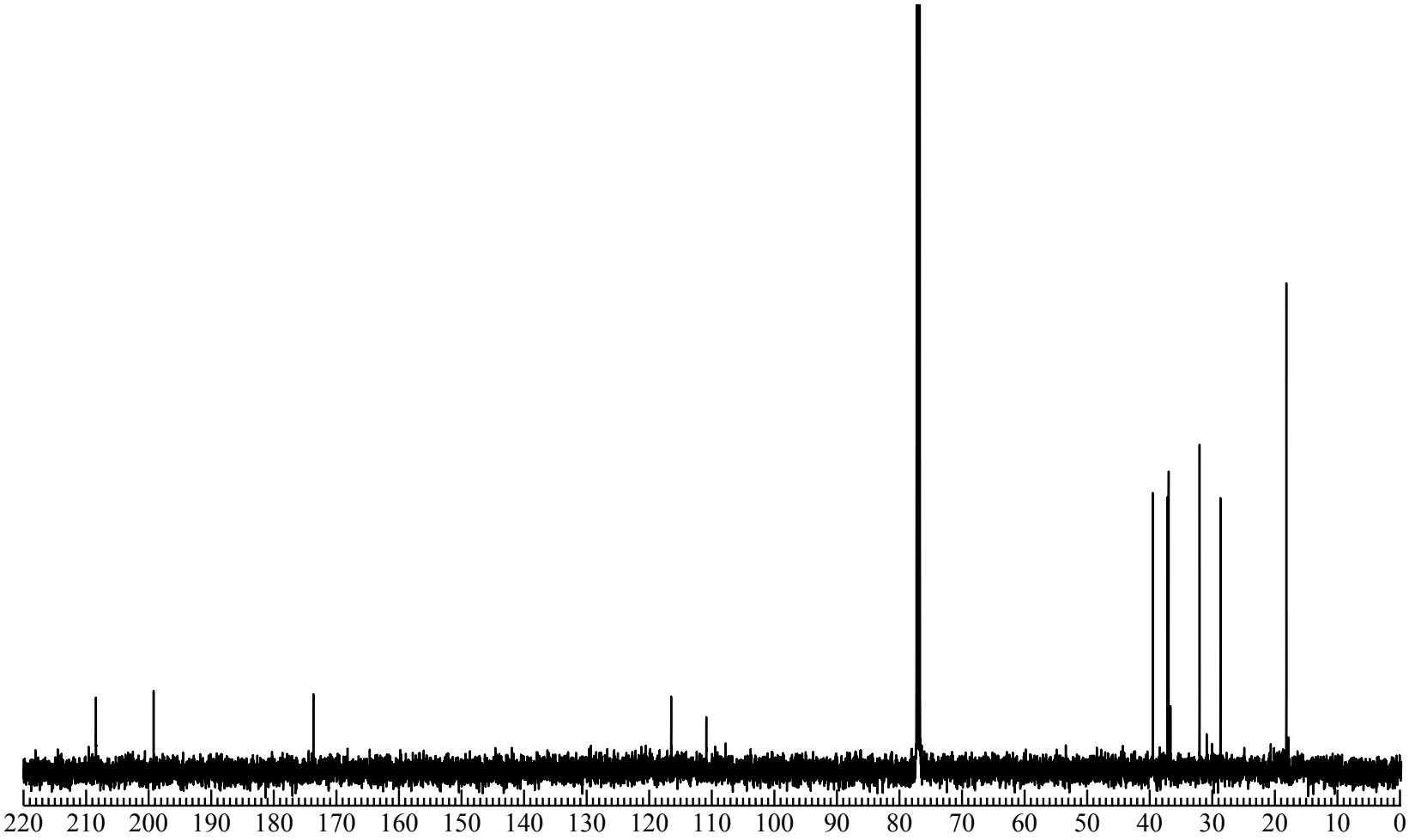


Fig. 34 ^{13}C NMR spectrum of 4-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylenecycrohexanone (**20**) ($CDCl_3$)

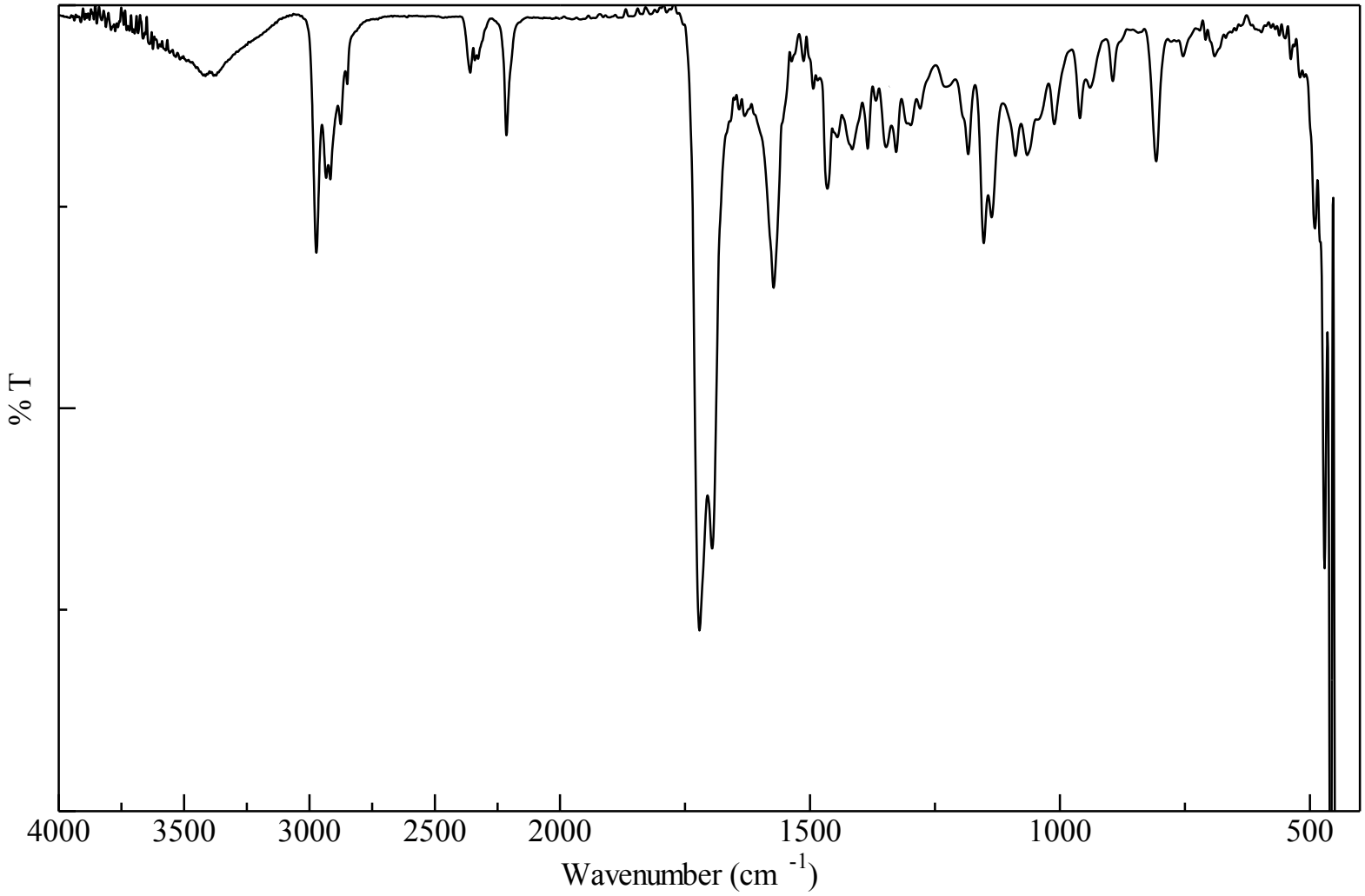


Fig. 35 IR spectrum of 4-(1'-Cyano-1'-isobutanoyl)methylenecycrohexanone (**20** (NaCl)

三重大学大学院　工学研究科

三重大学大学院　工学研究科

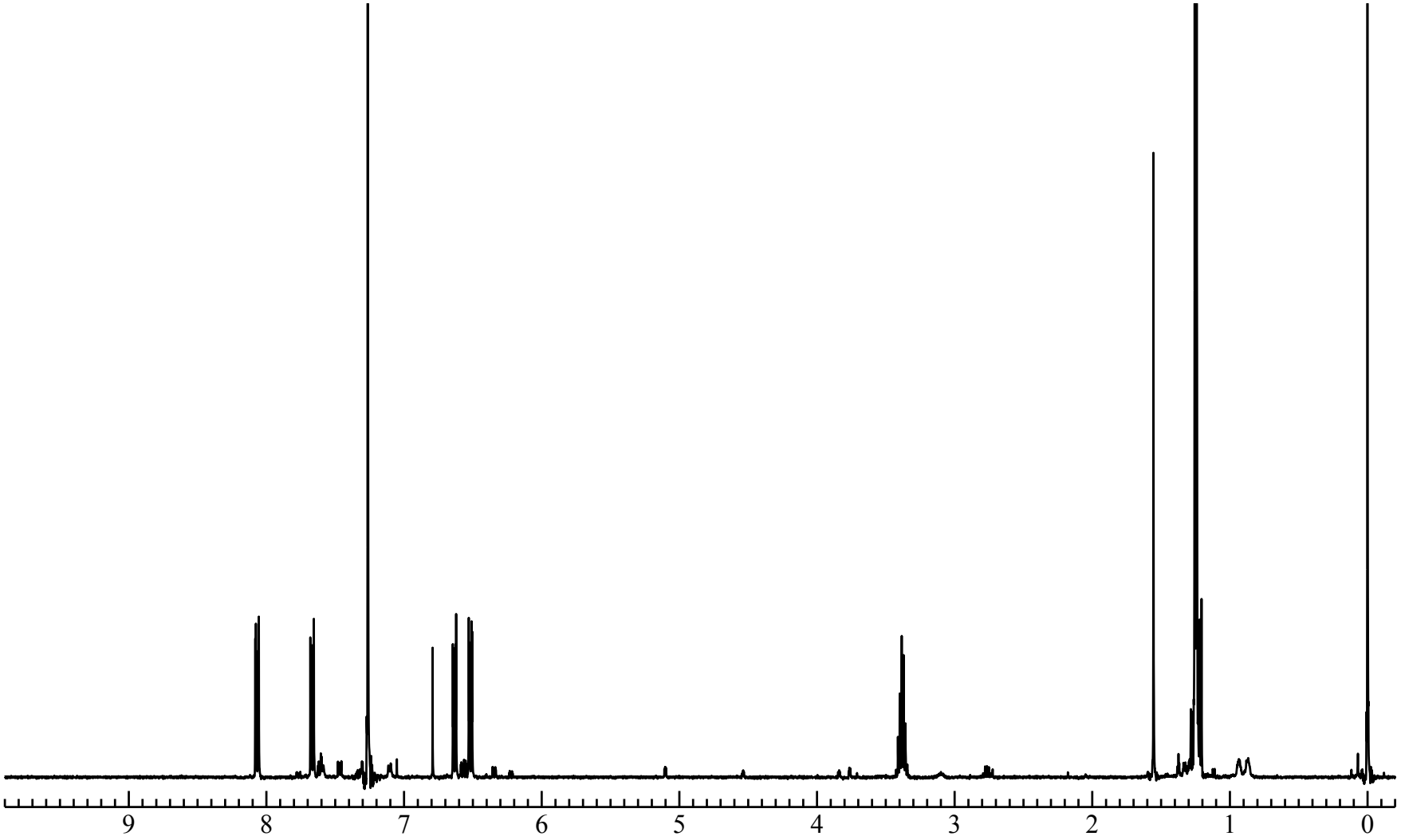


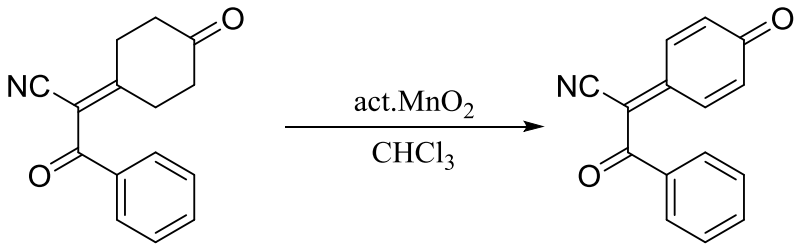
Fig. 36 ^{1}H NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-metylethylketone)-1,4-benzoquinone Methide (**21**) ($CDCl_3$)

第３章

結果と考察

< 3-1 > モノマー (7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide) (**5**) の合成及び重合

< 3-1-1> 7-Cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) の合成条件の検討



4 **5**

run	**4** mg (mmol)	MnO_2 g (mmol)	MnO_2/ **4**	$CHCl_3$ ml	time min	Conversion %
1	100 (0.42)	0.365 (4.20)	10	40	5	95
2					10	>99
3					20	
4					30	
5					60	

・酸化条件を検討するために、様々な時間でモノマーの酸化を行なった。反応終了後、セライトろ過し、溶媒を減圧留去し、^{1}H NMR により測定した。

反応時間 5 分では未反応の原料が残存したが、10 分以上では原料のピークが完全に消失した為、反応時間 10 分で酸化反応を行ない、モノマー (**5**) を合成した。

＜3-1-2＞モノマー **(5)** のラジカル重合反応性の調査

モノマー **(5)** のラジカル重合反応性を調査するため、ラジカル重合を行った。

Run	**5** mg (mmol)	initiator mg (μmol)	Solvent ml	temp. ℃	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w/M_n
1	50 (0.213)	AIBN 2.0 (6.5)	0.2	90	2	0 (0)	-	-
2	50 (0.213)	AIBN 2.0 (6.5)	0.2	60	2	0 (0)	-	-
3	50 (0.213)	AMVN 2.0 (6.5)	0.2	30	2	0 (0)	-	-

モノマー50 mg (0.213 mmol) と開始剤の入ったアンプル管を減圧乾燥後に窒素置換し、Benzene 0.2 ml に溶解させ、freez-thaw 法を行い脱気した後、シリコンオイルバスで所定温度に保ち重合を開始させた。所定時間後、液体窒素で冷却することで重合を停止した。

Run 1-2 : 重合混合物をメタノールに注ぎ込みポリマーの沈殿を試みたが、ポリマーは得られなかった。

Run 3 : 重合混合物をヘキサンに注ぎ込みポリマーの沈殿を試みた。わずかに不溶部が得られたが、GPC 測定により分子量を測定した結果、分子量はほぼモノマーと同じであった。

以上よりモノマー **(5)** のラジカル重合反応性は低いことが分かった。

<3-1-3> モノマー **(5)** のアニオン重合反応性と重合条件の検討

開始剤に ^{i}PrPhOLi/TMEDA 錯体を用いて、モノマー **(5)** の適切なアニオン重合条件を検討した。

重合溶媒に Toluene を用いたアニオン重合の結果を以下に示す。

Run	**5** mg (mmol)	Solvent ml	temp. °C	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w/M_n
1	53 (0.225)	0.84	− 78	1	19 (35)	7700 (29)	1.10
2	53 (0.225)	0.84	− 40 → 0	1	18 (32)	3900 (15)	1.12
3	53 (0.225)	0.84	0	1	36 (67)	3900 (15)	1.12

Conditions : $[M_0]$ = 0.23 mol/ml , [M]/[I] = 10 , Initiator : ^{i}PrPhOLi/TMEDA

Run 1 : − 78 °C での重合は、不均一系で進行した。重合混合物を少量の $CHCl_3$ で溶解させ、MeOH で再沈殿しポリマーを得た。GPC より分子量を測定したところ、予想される理論値より大きいポリマーが得られた。

Run 2 : 重合開始時に− 40 °C で行ったが、不溶部が見られた為、反応重合初期に重合温度を 0 °C に昇温し、重合を行った。

Run 3 : Run 2 で収率が低かったため、開始時から 0 °C で同様に重合を行なった。重合は均一系で進み、同様の処理でポリマーを得た。得られたポリマーを GPC で測定したところ、理論値と同程度の分子量のポリマーが得られた。

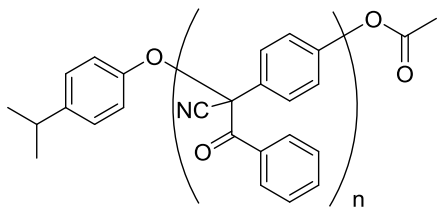
重合溶媒に Toluene : CH_2Cl_2= 7 : 3 を用いたアニオン重合の結果を以下に示す。

Run	**5** mg (mmol)	Solvent ml	temp. °C	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w / M_n
1	53 (0.225)	0.84	− 40	4	22 (41)	1200 (5.1)	2.0
2	53 (0.225)	1.68	− 40	1	44 (83)	1600 (6.8)	1.17

Conditions : $[M_0]$ = 0.23,0.115 mol / ml , [M]/[I] = 10 , Initiator : ^{i}PrPhOLi / TMEDA

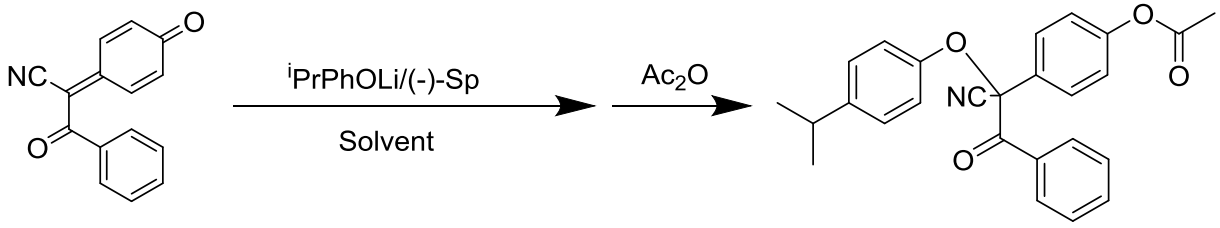
Run 1 : 重合中にポリマーが析出し、幅広い分子量分布となった。

Run 2 : モノマー濃度を薄くすることで、重合は均一系で進行した。重合混合物を少量の $CHCl_3$ に溶解させ、Hexane で再沈殿することにより高収率でポリマーが得られた。GPC により分子量を測定したところ、理論値よりも小さい分子量であったが、分布の狭いポリマーが得られていることが分かった。得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトルを測定した結果 (Fig. 37) 、モノマーのキノイド骨格に特徴的なプロトンは消失し、芳香環へと変化し、開始剤に由来するイソプロピル基のプロトン、及び停止剤に由来するアセチル基のプロトンが観測されたことから、通常の構造のポリキノンメチドが生成していることが確認された。しかし、6 ppm 付近に帰属不明なピークも観測された。



<3-1-4> モノマー **(5)** のオリゴマーの合成と解析

モノマー **(5)** のアニオン重合により得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトルで観測された帰属不明なピークについて検討するため、アニオン重合と同様の方法で多量の開始剤を用いたオリゴマー化を行い、得られたオリゴマーの構造を調査した。

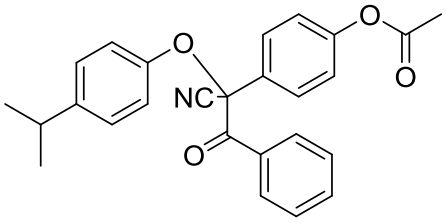


Run	**5** mg (mmol)	T/C ml	[M]/[I]	temp. °C	Time Days	Yield mg (%)
1	432 (1.80)	11.66	2	−40	1	635 (>99)

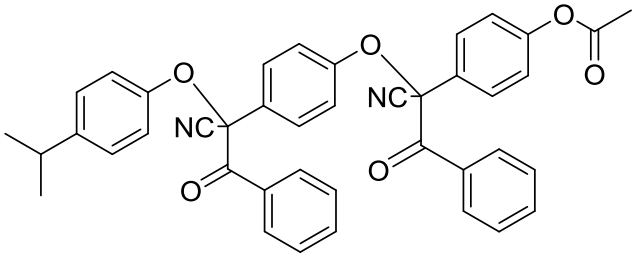
Condition :$[M]_0$ = 0.115 M、Ligand : (-)-Sp、T/C：toluene / CH_2Cl_2 (7 / 3) 混合溶媒

・反応混合物に $CHCl_3$ を加え、1N HCl 水溶液、飽和 $NaHCO_3$ 水溶液蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ により乾燥、ろ別後、溶媒を留去しオリゴマー混合物を得た。GPC (低分子) を測定した結果、0 量体から 4 量体程度の混合物であったため、シリカゲルカラム ($CHCl_3$) により精製を行い、第 1 成分として 1 量体と 2 量体の混合物を得た。再度シリカゲルカラム ($CHCl_3$) により流速を遅くし精製を行い、第 1 成分として 1 量体 (75 mg) 、第 2 成分として 2 量体 (80 mg) を単離した。得られた 1 量体の ^{1}H NMR を測定した結果 (Fig. 38) 、1 量体はモノマーの得木曽炭素上に存在したベンゾイル基のピークが観測されず、ベンソイル基が脱離し、代わりにプロトンが付加した下図の構造の 1 量体と 2 量体であることが明らかになった。

・目的物質

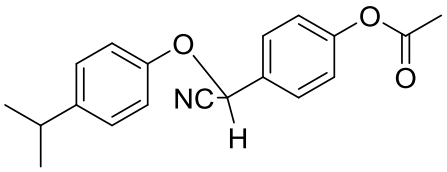


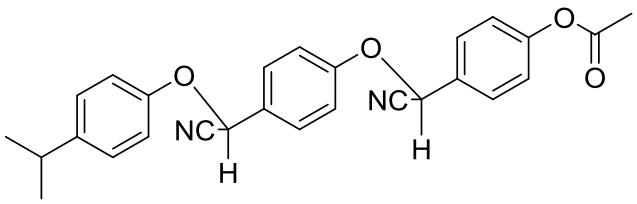
一量体



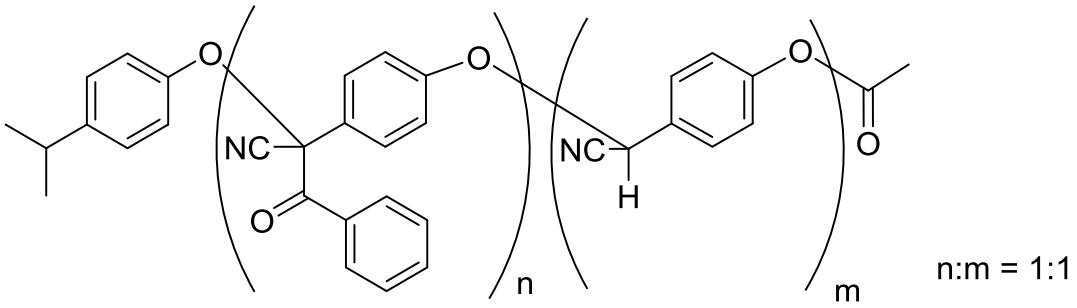
二量体

・単離された物質





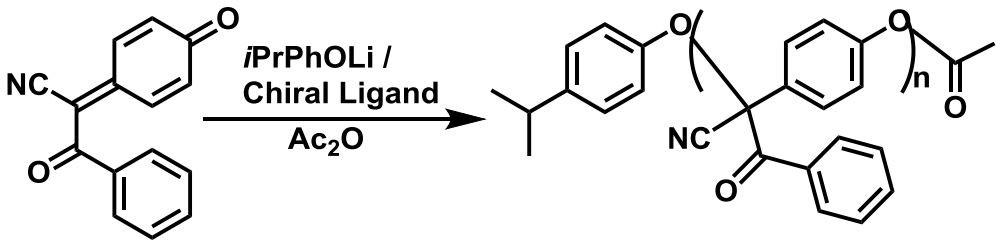
アニオン重合により得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトルにおいて観測された帰属不明の 6 ppm 付近のピークと、単離された 1 量体、2 量体のベンゾイル基と置き換わったプロトンのピークが一致することから、側鎖の一部でベンゾイル基が脱離したポリマーが得られていることが分かった。また ^{1}H NMR の積分比から、ベンゾイル基が脱離している割合は約 50 % と見積もられた。



ポリマーからベンゾイル基が脱離する原因について調査するため、ポリマーの TGA 測定を行った結果 (Fig. 39) 、200 °C 付近からベンゾイル基の脱離によると考えられる質量の減少が見られた。このことから、アニオン重合で得られたポリマーかランボベンゾイル基の脱離は熱によるものではなく、重合反応中に起きていることが示唆された。

以上の検討から、モノマー (**5**) のアニオン重合においては、重合中の一部でベンゾイル基の脱離が起きるものの、重合は進行することが確認されたため、不斉アニオン重合を行い、生成ポリマーの旋光性について検討することとした。

<3-1-5> モノマー (**5**) の不斉アニオン重合



<3-1-5-1> 不斉配位子 (−) -Sp を用いたモノマー (**5**) の不斉アニオン重合

不斉配位子に (−) -Sp を用いた不斉アニオン重合の結果を以下の表に示す。

Run	**5** mg (mmol)	Solvent ml	Tmp. °C	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w/M_n	$[\alpha]_{435}$
1	53 (0.225)	T/C 0.81	0	1	46 (86)	3000 (12)	1.16	+ 4.4°

Conditions : $[M_0]$ = 0.125 mol/ml , [M]/[I] = 10 , Initiator : ^{i}PrPhOLi/ (−) –Sp, T/C = Toluene : CH_2Cl_2 = 7:3

重合は均一系で進行し、24 時間後過剰量の Ac_2O を加え、1 時間撹拌することで重合を停止した。得られた反応溶液に少量の $CHCl_3$ を加え、MeOH で再沈殿しポリマーを得た。得られたポリマーの分子量を GPC で測定した結果、理論値に近い単峰性のピークが得られた。構造を ^{1}H NMR スペクトルにて確認した結果 (Fig. 40)、側鎖のベンゾイル基が 50 % で脱離していることが分かった。

また、得られたポリマーは、小さな正の旋光度を示した。

<3-1-5-2> 不斉配位子に (−) -PhBox を用いたモノマー**(5)** の不斉アニオン重合

不斉配位子に (−) -PhBox を用いた不斉アニオン重合の結果を以下に示す。

Run	**5** mg (mmol)	Solvent ml	$[M_o]$	Temp °C	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w/M_n	$[\alpha]_{435}$
1	106 (0.45)	T/C 1.60	0.225	0	7	83 (80)	3200	1.42	+9.8°

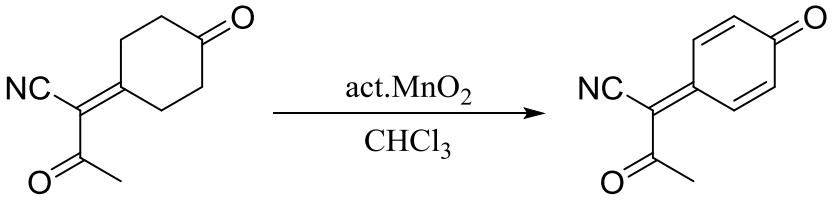
Conditions : [M]/[I] = 10 ， Initiator : ^{i}PrPhOLi / (−) -PhBox

重合は均一系で進行し、168 時間後過剰量の Ac_2O を加え、1 時間撹拌することで重合を停止した。得られた反応溶液に少量の $CHCl_3$ を加え、MeOH で再沈殿しポリマーを得た。得られたポリマーの分子量を GPC で測定した結果、理論値に近いピークが得られた。

構造は ^{1}H NMR スペクトルにて確認した結果 (Fig. 41) 、側鎖の 40 % のベンゾイル基が脱離している事がわかった。また得られたポリマーは (−) - Sp を用いたポリマーと比較すると 2 倍以上大きな正の旋光度を示したが、その値は小さな値であった。

以上の検討から、モノマー (**5**) の不斉アニオン重合においては、正の旋光度を有するポリマーが得られたが、その値は大きなものではなかった。これは、生成ポリマー主鎖の不正炭素に存在するベンゾイル基が脱離することによるラセミ化が起こり、十分な立体制御が行われなかったためであると考えられる。そこで、モノマーの分子設計を変更し、脱離が起きた芳香族ケトン官能基ではなく、脂肪族ケトン官能基を導入したモノマーについて検討することにした。

< 3-2> 7-Cyano-7-acetyl-1,4-benzoquinone Methide (**11**) の合成条件の検討



10 **11**

run	**10** mg (mmol)	MnO_2 g (mmol)	MnO_2/ **10**	Solvent ml	temp.	time	Conversion %
1	100 (0.56)	0.48 (5.6)	10	$CHCl_3$ 40	reflux	1 min	-
2						2 min	
3						3 min	
4						5 min	
5	2.5 (0.014)	0.0 12 (0.14)		$CDCl_3$ 1		5 min	80
6	12.5 (0.07)	0.060 (0.70)		$CDCl_3$ 5	rt	30 min	5
7						1 h	10
8						3 h	30
9						6 h	50
10						24 h	>99
11	100 (0.56)	0.24	5	Benzene 40	reflux	1 min	5
12						3 min	80
13						5 min	>99
14		0.48	10			1 min	40
15		0.96	20				>99

・酸化条件を検討するために、様々な時間でモノマーの酸化を行なった。反応終了後、セライトろ過し、run 1-4, 14-15 では溶媒を減圧留去し、^{1}H NMR スペクトルを測定した。

run 1-4 : 反応時間の経過と共に原料のピークは減少したが、モノマー (**11**) に帰属されるピークは確認されず、ポリマーを含む多数のピークが観測された。

run 5 : run 1-4 で酸化反応によりモノマーが生成しているものの後処理の段階で重合や副反応が起きている可能性が示唆されたため、重溶媒中で反応を行い、反応溶液を濃縮せず、直接 ^{1}H NMR を測定した。その結果、モノマー (**11**) に帰属されるピークがわずかに観測されたが、ポリマー及び副生成物のピークが多くみられた。

run 6-10 : run 5 で酸化反応中に重合及び副反応が起こる可能性が示唆されたため、室温で反応を行った。時間の経過と共に原料のピークは減少し、24 時間後にはほぼ消費されたが、モノマー (**11**) に帰属されるピークは確認されず、ポリマーを含む多数のピークが観測された。

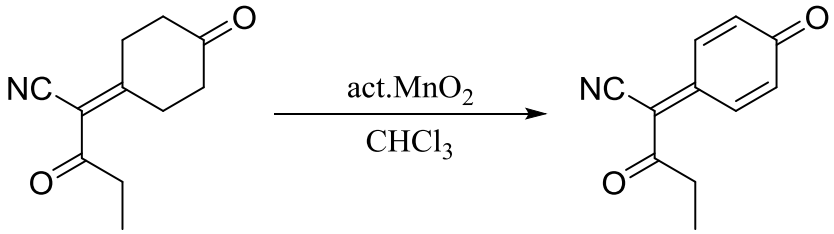
run 11-13 : 室温での反応では原料は消費されるものの、反応時間が長くなり、重合や副反応が起きている可能性が示唆されたため、溶媒をベンゼンに替え、短時間での酸化反応を試みた。

1 分の反応では、モノマーに帰属されるピークが観測されたがコンバージョンが低い、一方、5 分の反応では原料は消費されたが、ほとんどはポリマーであった。

run 14-15 : 短時間で定量的に酸化反応を進行させるために、活性化 MnO_2 の量を増加やして反応を行った。その結果、活性化 MnO_2 を 20 倍等量用いる事で、1 分で定量的に原料が消費され、モノマーのピークも観察された。

以上の検討からモノマーの生成が確認されたため、シリカゲルカラムによる精製を試みたが、モノマーが不安定であり、単離することができなかった。

< 3-3> 7-Cyano-7-propanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**16**) の合成条件の検討



15 **16**

run	**15** mg (μmol)	MnO_2 g (mmol)	MnO_2 / **15**	Solvent ml	temp.	time	Conversion %
1	2.5 (14)	48 (0.14)	10	$CDCl_3$ 1	reflux	1 min	40
2						3 min	60
3	12.5 (70)	240 (0.70)		$CDCl_3$ 5	rt	1 h	20
4						3 h	40
5						6 h	95
6						24	>99

・酸化条件を検討するために、様々な時間でモノマーの酸化を行なった。反応終了後、セライトろ過し、反応溶液を ^{1}H NMR スペクトルで直接測定した。

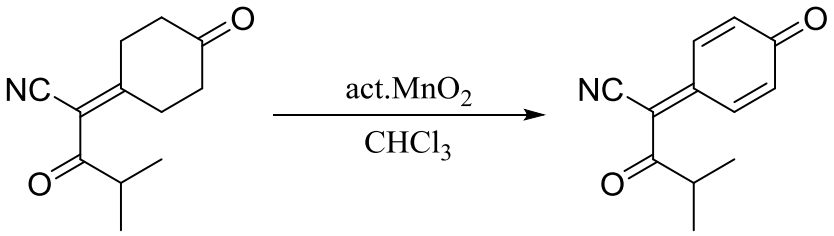
run 1-2 : 時間経過と共に原料のピークは減少し、モノマー及びポリマーに帰属されるピークが観測された。

run 3-6 : run 1-2 でポリマーのピークが確認された為、室温で反応を行った。時間経過と共に原料のピークは減少し、モノマーの及びポリマーのピークは増加した。24 時間後では原料のピークは消失したが、ポリマーに帰属されるピークが多く観測された。

以上の検討からモノマーの生成が確認されたため、シリカゲルカラムによる精製を試みたが、モノマーが不安定であり、単離することができなかった。

＜3-4＞　モノマー(7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone Methide) (**21**) の合成及び重合検討

<3-4-1＞ 7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**) の合成条件検討



20 **21**

run	**20** mg (μmol)	MnO_2 g (mmol)	MnO_2 / **20**	Solvent ml	temp.	time	Conversion mg (%)
1	0.05 (0.2)	0.17 (2.0)	20	$CHCl_3$ 20	reflux	3	>99
2	0.1 (0.4)	0.34 (4.0)		$CHCl_3$ 40	reflux	10	
3	1.0 (4.0)	3.40 (40.0)		$CHCl_3$ 400	reflux	5	

・酸化条件を検討するために、様々な時間でモノマーの酸化を行なった。反応終了後、セライトろ過し、^{1}H NMR スペクトルを測定した。

run 1-3 : 原料のピークが消失しモノマーに帰属されるピークが観測された。長時間の反応でモノマーのピークが減少していくことから、分解または重合が起こっていることが示唆された。

以上の検討から短時間の酸化反応によりモノマーの生成が確認されたため、シリカゲルカラムにより精製を行い、モノマー (**21**) を橙色液体として単離した。

<3-4-2> モノマー (**21**) のアニオン重合反応性と重合条件の検討

開始剤に ^{i}PrPhOLi / TMEDA 錯体を用いて、モノマーの適切なアニオン重合条件を検討した。

重合溶媒に Toluene を用いたアニオン重合の結果を以下に示す。

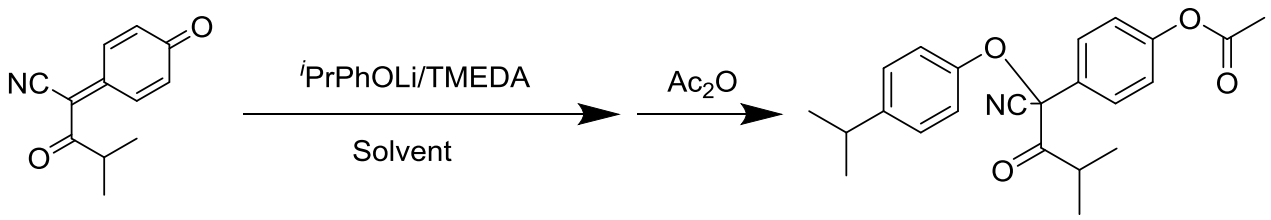
Run	**21** mg (mmol)	Toluene ml	temp. °C	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w/M_n
1	66 (0.275)	1.10	0	1	32 (49)	3100 (14.7)	1.33

Conditions : $[M_0]$ = 0.25 mol/ml , [M] / [I] = 10 , Initiator : ^{i}PrPhOLi / TMEDA

重合は均一系で進行した。重合は重合混合物を少量の $CHCl_3$ に溶解させ、MeOH で再沈殿することによりポリマーが得られた。GPC により分子量を測定したところ、理論値よりも若干大きい分子量を示した。得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトルを測定した結果 (Fig. 42) 、モノマーのキノイド骨格の芳香族化と、開始在及び停止剤に由来するプロトンが観測されたことから、通常の自構造のポリキノンメチドが生成していることが確認された。また、ベンゾイル基を有するモノマー (**5**) の重合でみられた、6 ppm 付近のピークはほとんど観測されず、イソブタノイル基の脱離は起きていないことが示唆された。

<3-4-2> モノマー (**21**) のオリゴマーの合成と解析

モノマー (**21**) のアニオン重合により得られたポリマーの構造を確認するため、アニオン重合と同様の方法で多量の開始剤を用いたオリゴマー化を行い、得られたオリゴマーの構造を調査した。

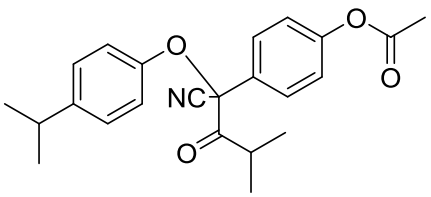


Run	**21** mg (mmol)	Toluene ml	[M] / [I]	temp. ℃	Time Days	Yield mg (%)
1	130 (0.64)	2.5	2	0	1	100 (76)

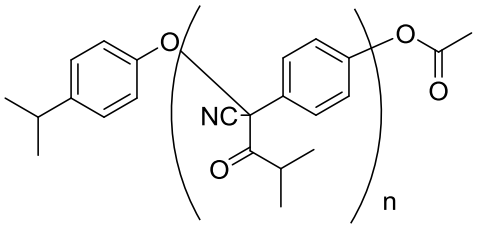
Condition :$[M]_0$ = 0.25 M、Ligand :TMEDA

反応混合物に $CHCl_3$ を加え、1N HCl 水溶液、飽和 $NaHCO_3$ 水溶液蒸留水の順に洗浄し、無水 $MgSO_4$ により乾燥、ろ別後、溶媒を留去しオリゴマー混合物を得た。GPC (低分子) を測定した結果、0 量体から 4 量体程度の混合物であったため、シリカゲルカラム ($CHCl_3$) により精製を行い、第 2 成分として 1 量体 (12 mg) を単離した。

得られた 1 量体の ^{1}H NMR を測定した結果 (Fig. 43) 、イソブタノイル基に帰属されるピークが観測され、イソブタノイル基が脱離し、プロトンが付加したピークは確認されなかったことから、モノマー (**21**) のアニオン重合においてはイソブタノイル基の脱離は起きていないことが確認された。



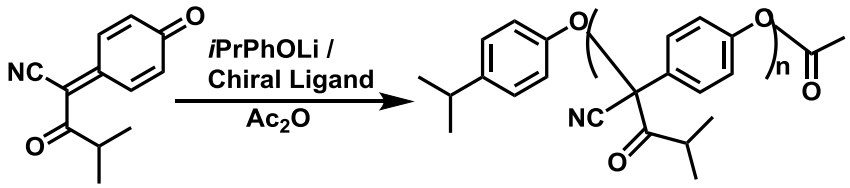
一量体



ポリマー

以上の検討から、モノマー (**21**) のアニオン重合においては、側鎖のイソブタノイル基の脱離が起きないことが確認されたため、不斉アニオン重合を行い、生成ポリマーの旋光性について検討することとした。

<3-4-3> モノマー (**21**) の不斉アニオン重合



<3-4-3-1> 不斉配位子 (－) -Sp を用いたモノマー (**21**) の不斉アニオン重合

不斉配位子に(－) -Sp を用いた不斉アニオン重合の結果を以下の表に示す。

Run	**21** mg (mmol)	Solvent ml	Tmp. °C	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w/M_n	$[\alpha]_{435}$
1	200 (0.99)	4.0	0	1	104 (52)	3900 (19)	1.20	＋3.5°

Conditions : $[M_0]$ = 0.25 mol / ml , [M] / [I] = 10 , Initiator : ^{i}PrPhOLi/ (－) –Sp

重合は均一系で進行し、24 時間後過剰量の Ac_2O を加え、1 時間撹拌することで重合を停止した。得られた反応溶液に少量の $CHCl_3$ を加え、ヘキサンで再沈殿しポリマーを得た。得られたポリマーの分子量を GPC で測定した結果、理論値よりやや大きい単峰性のピークが得られた。

構造を ^{1}H NMR スペクトルで確認した結果、通常の構造のポリキノンメチドであることが確認された(Fig. 44)。また、得られたポリマーは小さな正の旋光度を示した。

<3-4-3-2> 不斉配位子 (－) - PhBox を用いたモノマー (**21**) の不斉アニオン重合

Run	**21** mg (mmol)	Solvent ml	Tmp. °C	Time Days	Yield mg (%)	Mn (DP)	M_w/M_n	$[\alpha]_{435}$
1	150 (0.75)	3.0	0	3	71 (47)	2500 (12)	1.17	＋6.4°

重合は均一系で進行し、72 時間後過剰量の Ac_2O を加え、1 時間撹拌することで重合を停止した。得られた反応溶液に少量の $CHCl_3$ を加え、ヘキサンで再沈殿しポリマーを得た。得られたポリマーの分子量を GPC で測定した結果、理論値と同程度の単峰性のピークが得られた。

構造を ^{1}H NMR スペクトルで確認した結果、通常の構造のポリキノンメチドであることが確認された(Fig. 45)。また、得られたポリマーは (−) –Sp を用いて得られたポリマーと比較すると大きな正の旋光度を示したが、その値は小さな値であった。

三重大学大学院　工学研究科

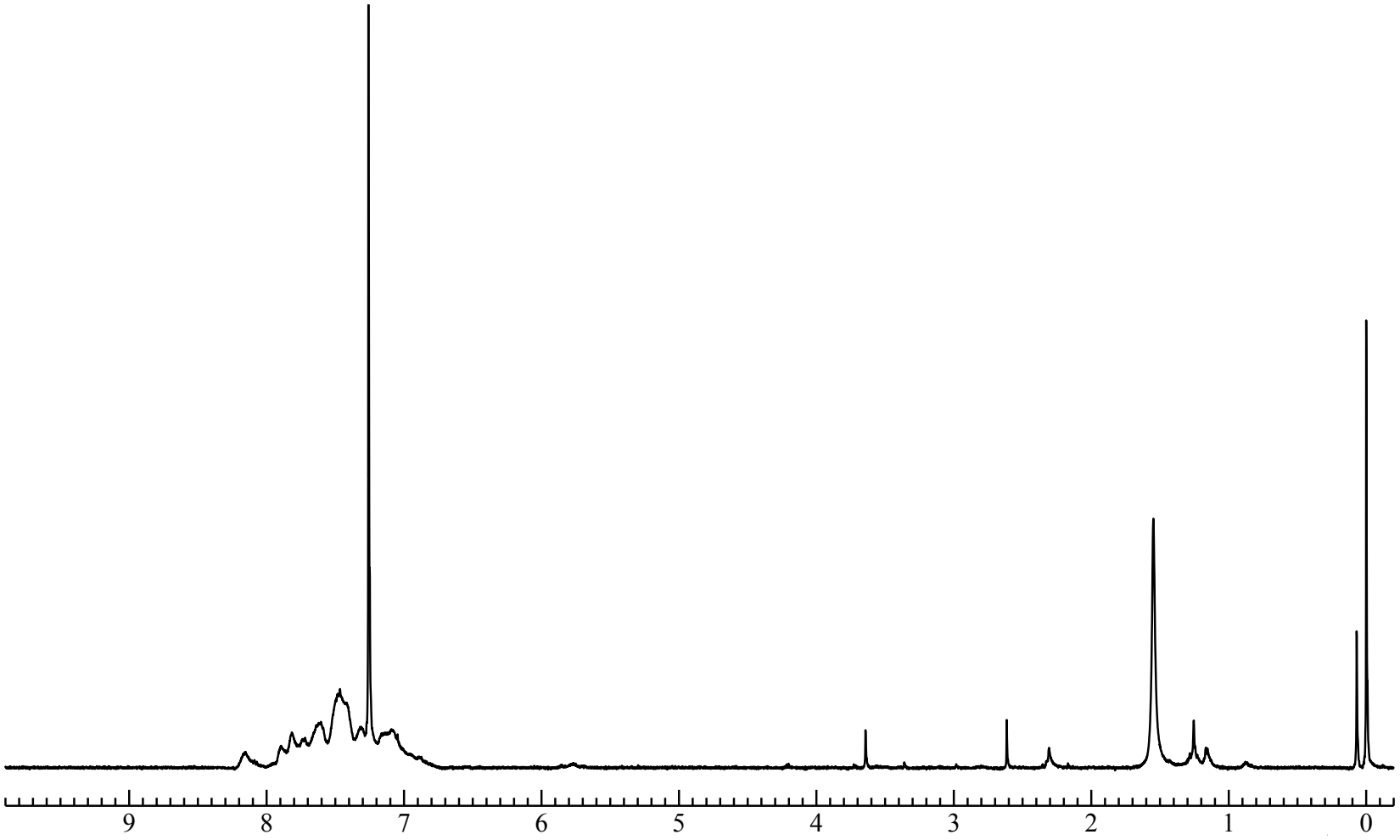


Fig. 37 ^{1}H NMR spectrum of poly (7-cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone methide) (**5**) by ^{i}PrPhOLi/TMEDA ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

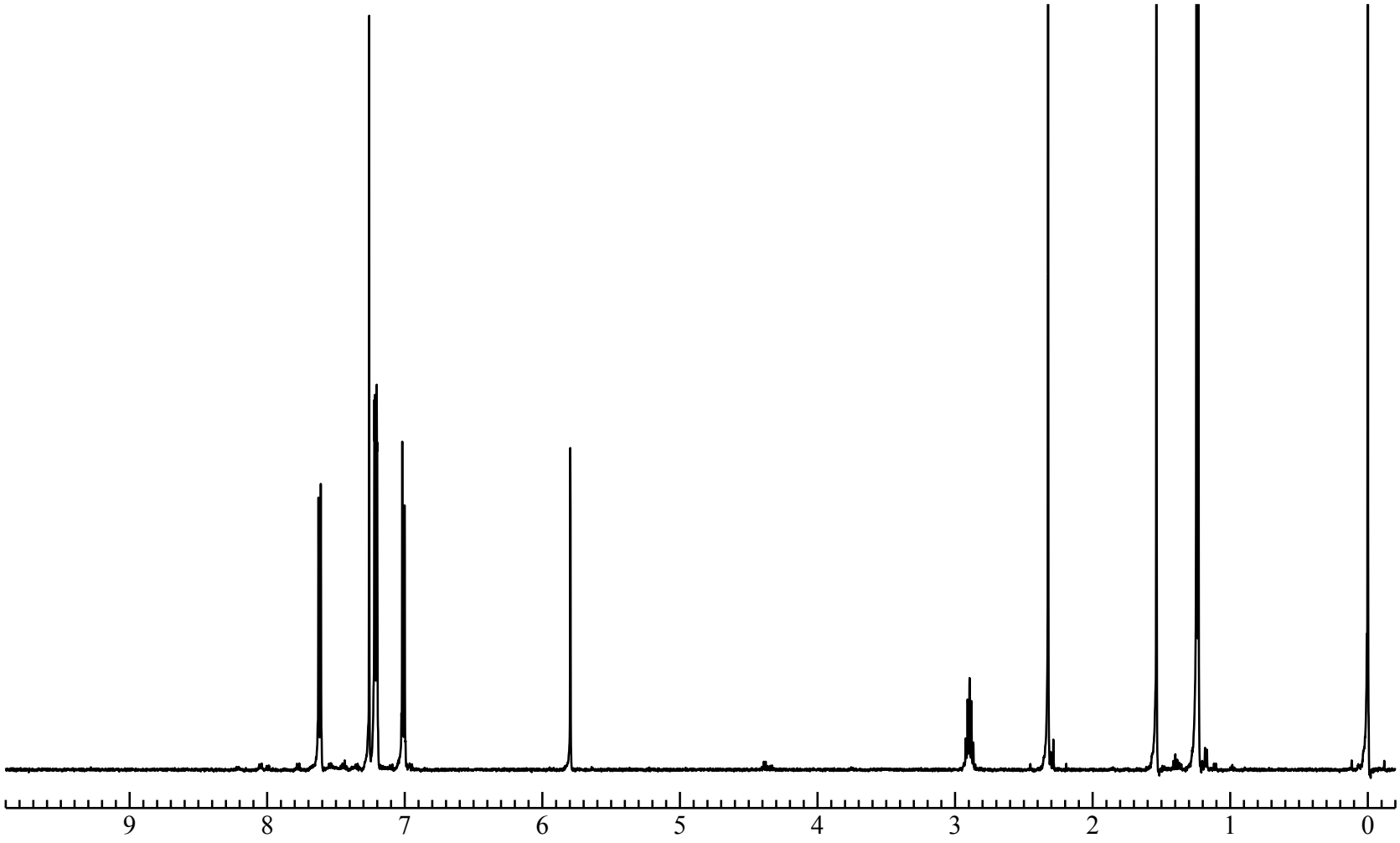


Fig. 38 ^{1}H NMR spectrum of 1-mer (7-cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone methide) (**5**) by ^{i}PrPhOLi/TMEDA ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

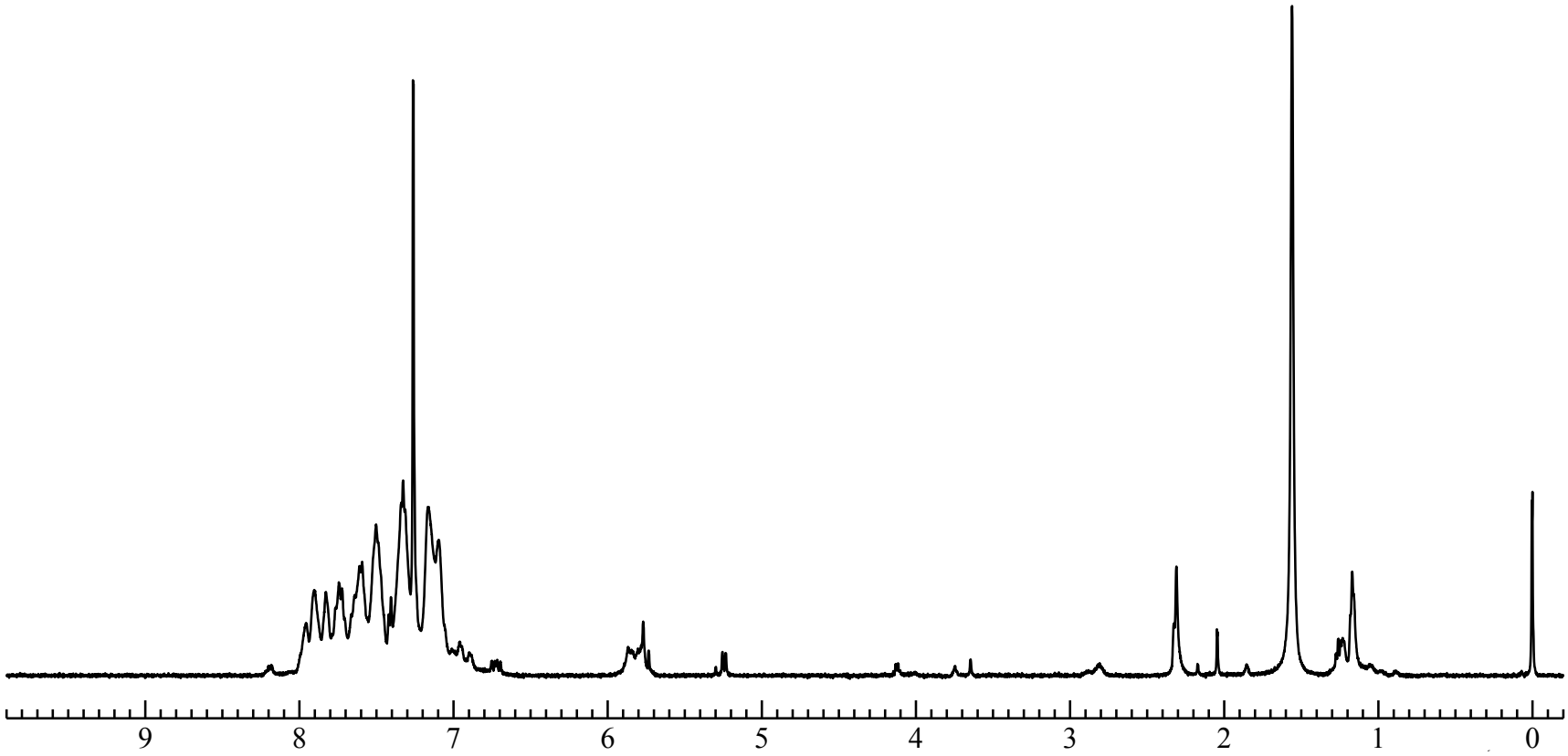


Fig. 40 ^{1}H NMR spectrum of poly (7-cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone methide) (**5**) by ^{i}PrPhOLi/(-)-Sp ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

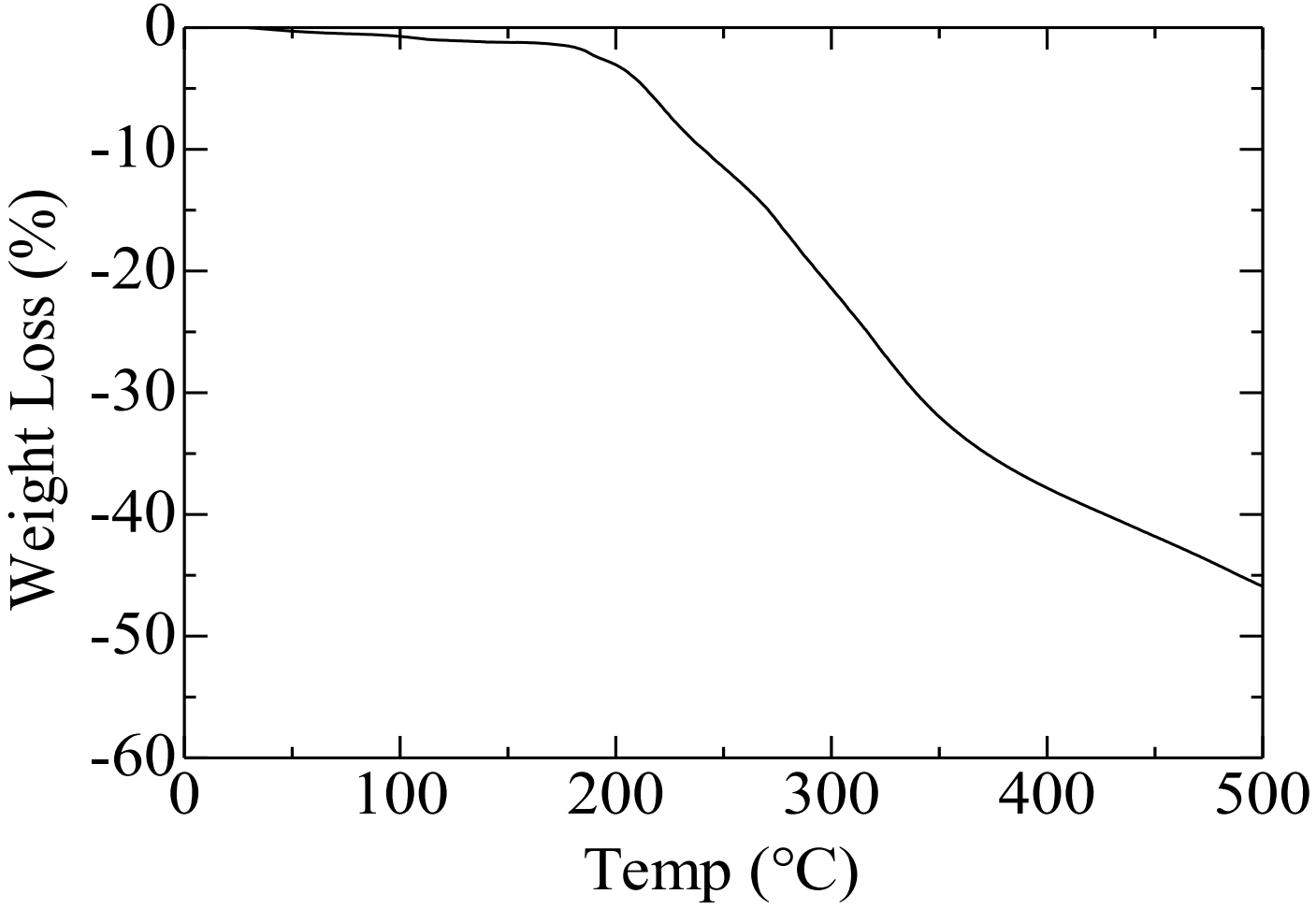


Fig. 40 TGA spectrum of 1-mer (7-cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone methide) (**5**) by ^{i}PrPhOLi/TMEDA

三重大学大学院　工学研究科

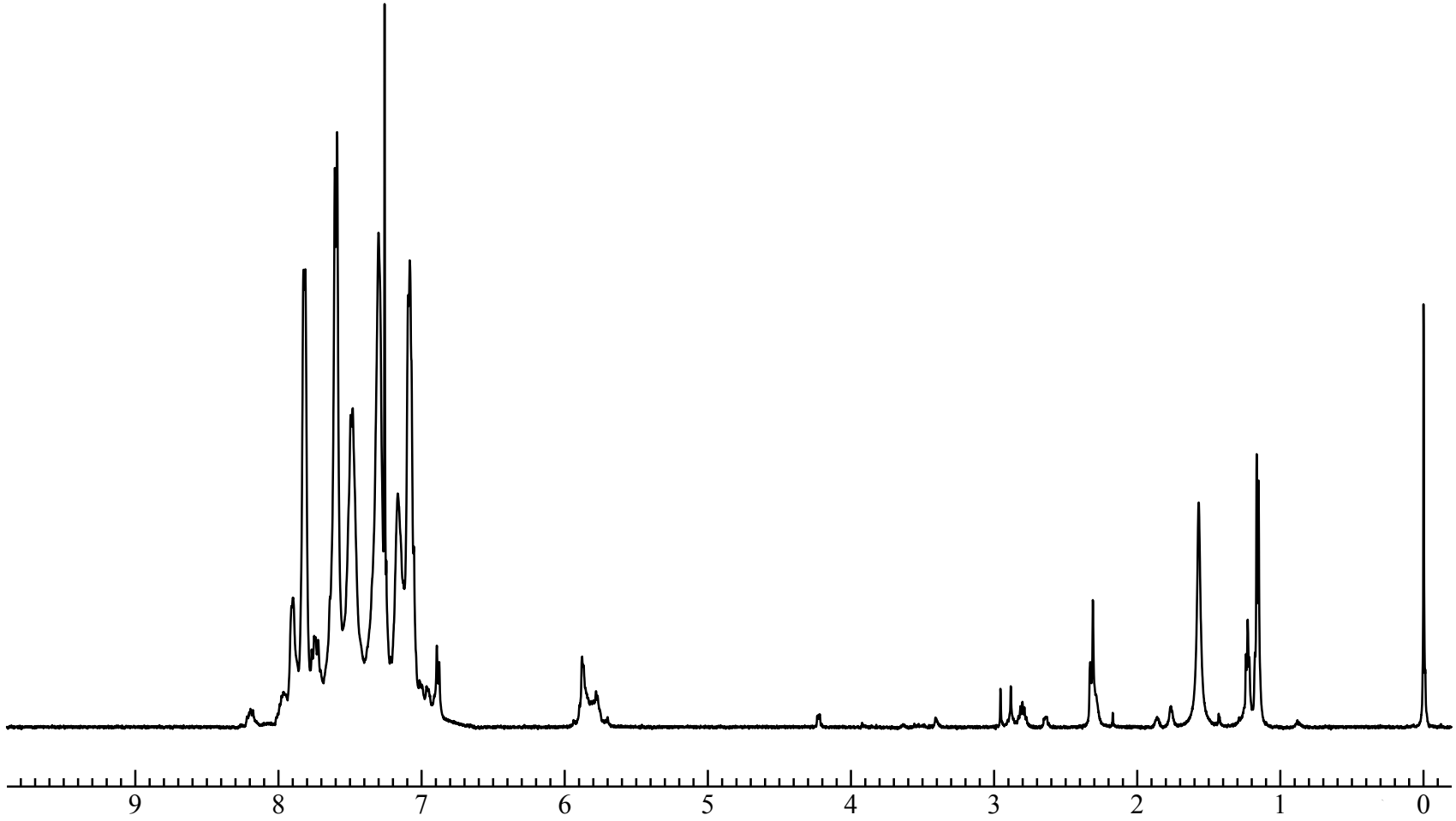


Fig. 41 ^{1}H NMR spectrum of poly (7-cyano-7-benzoyl-1,4-benzoquinone methide) (**5**) by ^{i}PrPhOLi/(-)-PhBox ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

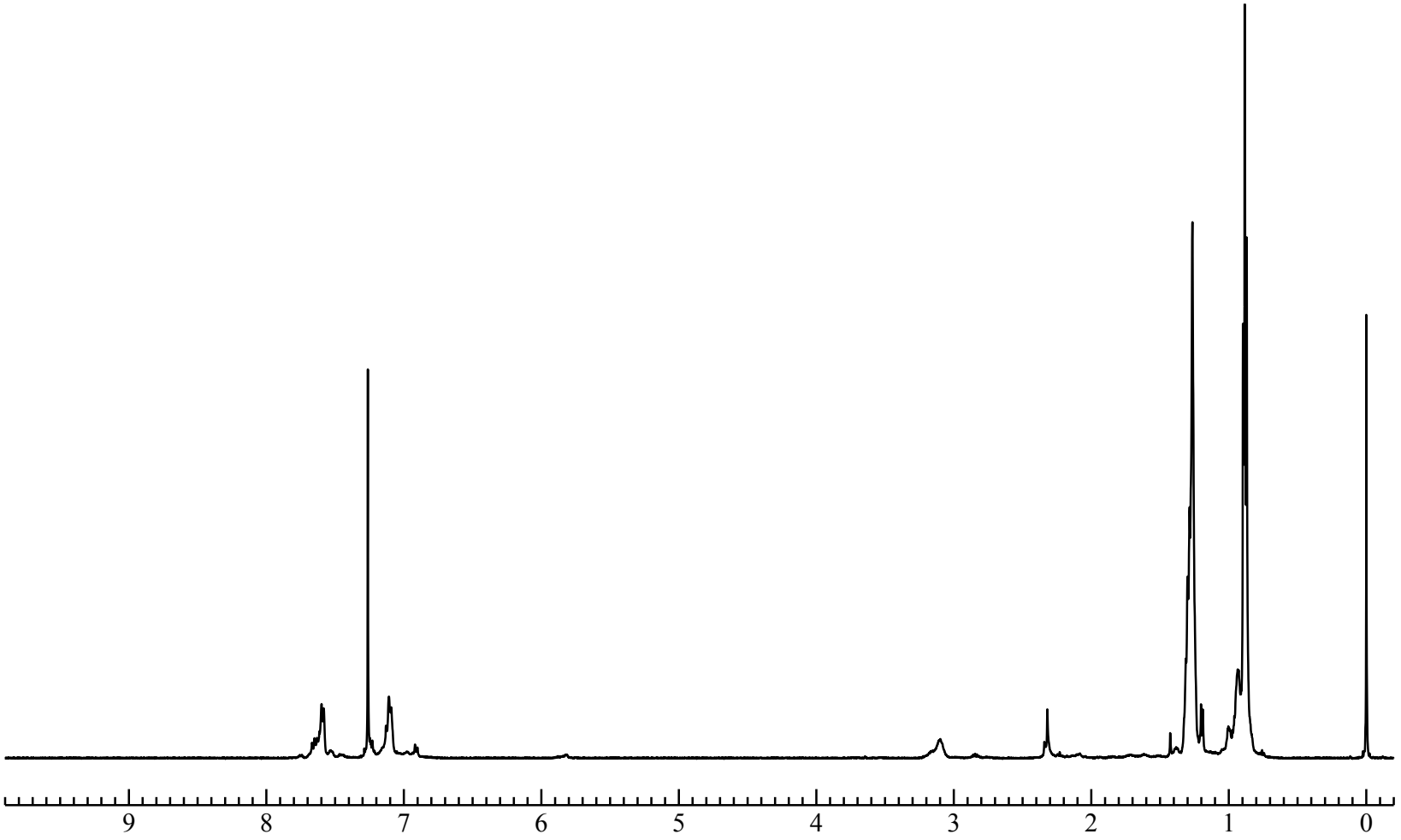


Fig. 42 ^{1}H NMR spectrum of poly (7-cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone methide) (**21**) by ^{i}PrPhOLi/TMEDA ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

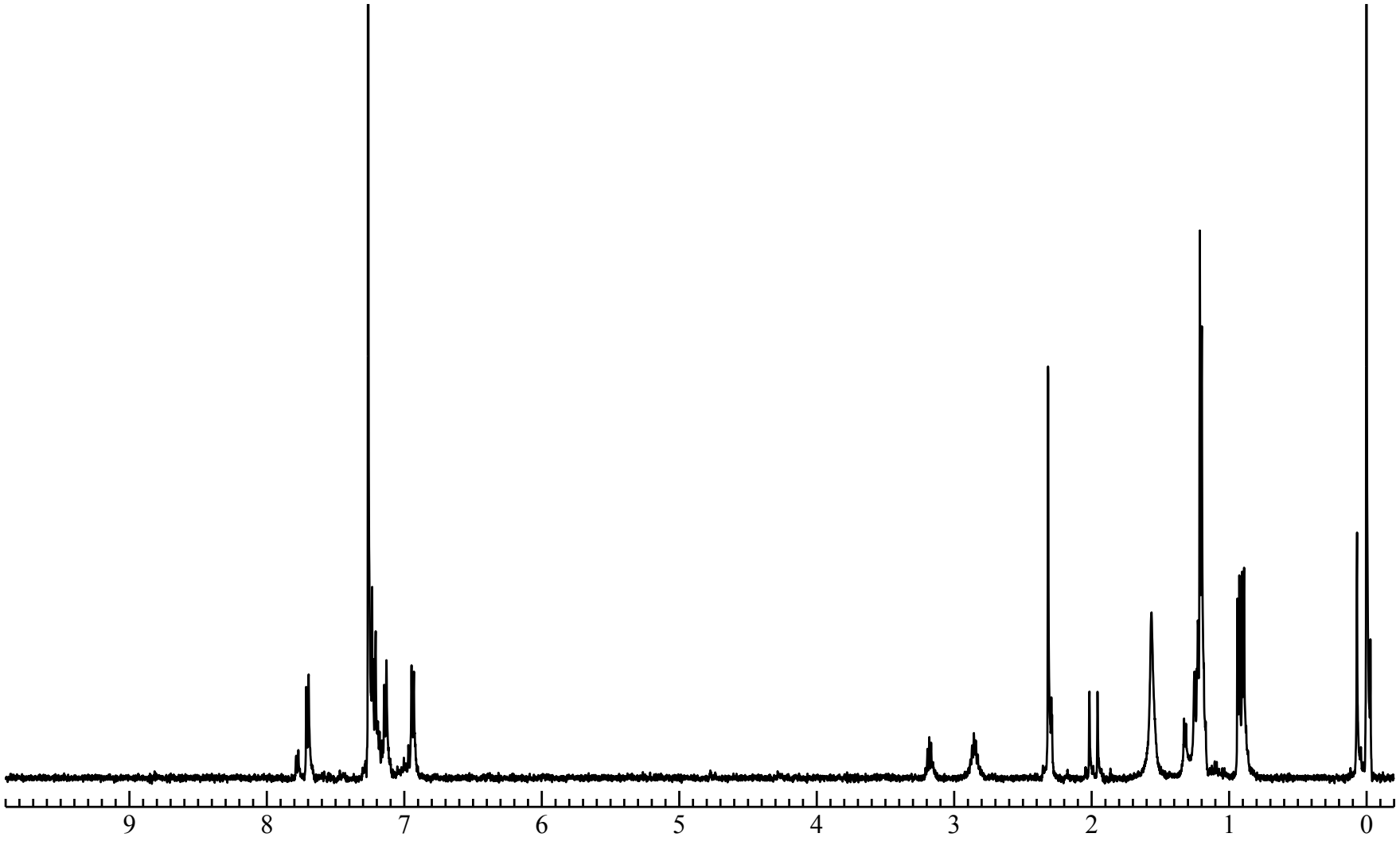


Fig. 43 ^{1}H NMR spectrum of 1-mer (7-cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone methide) (**21**) by ^{i}PrPhOLi/TMEDA ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

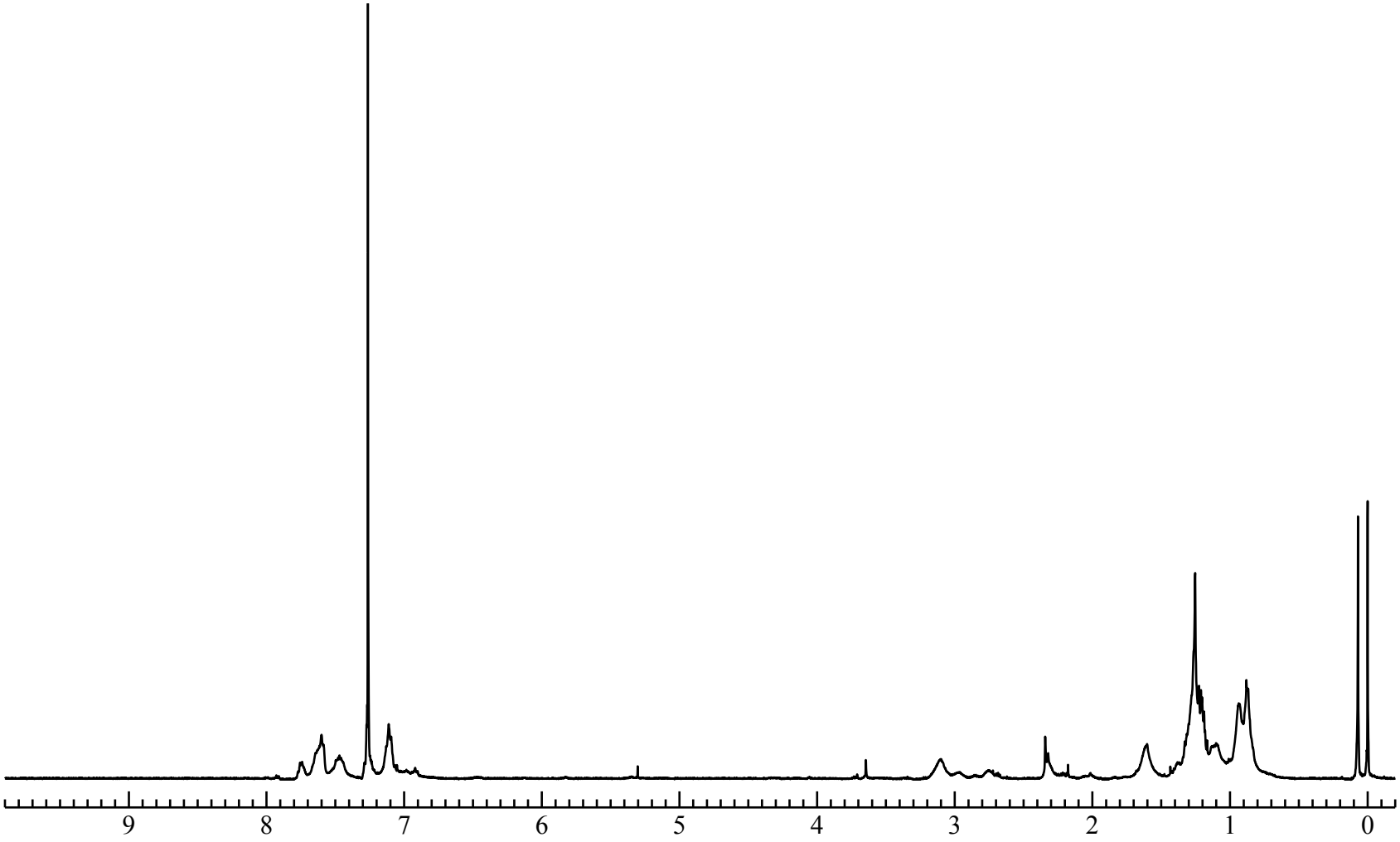


Fig. 44 ^{1}H NMR spectrum of poly (7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone methide) (**21**) by ^{i}PrPhOLi / (－) -Sp ($CDCl_3$)

三重大学大学院　工学研究科

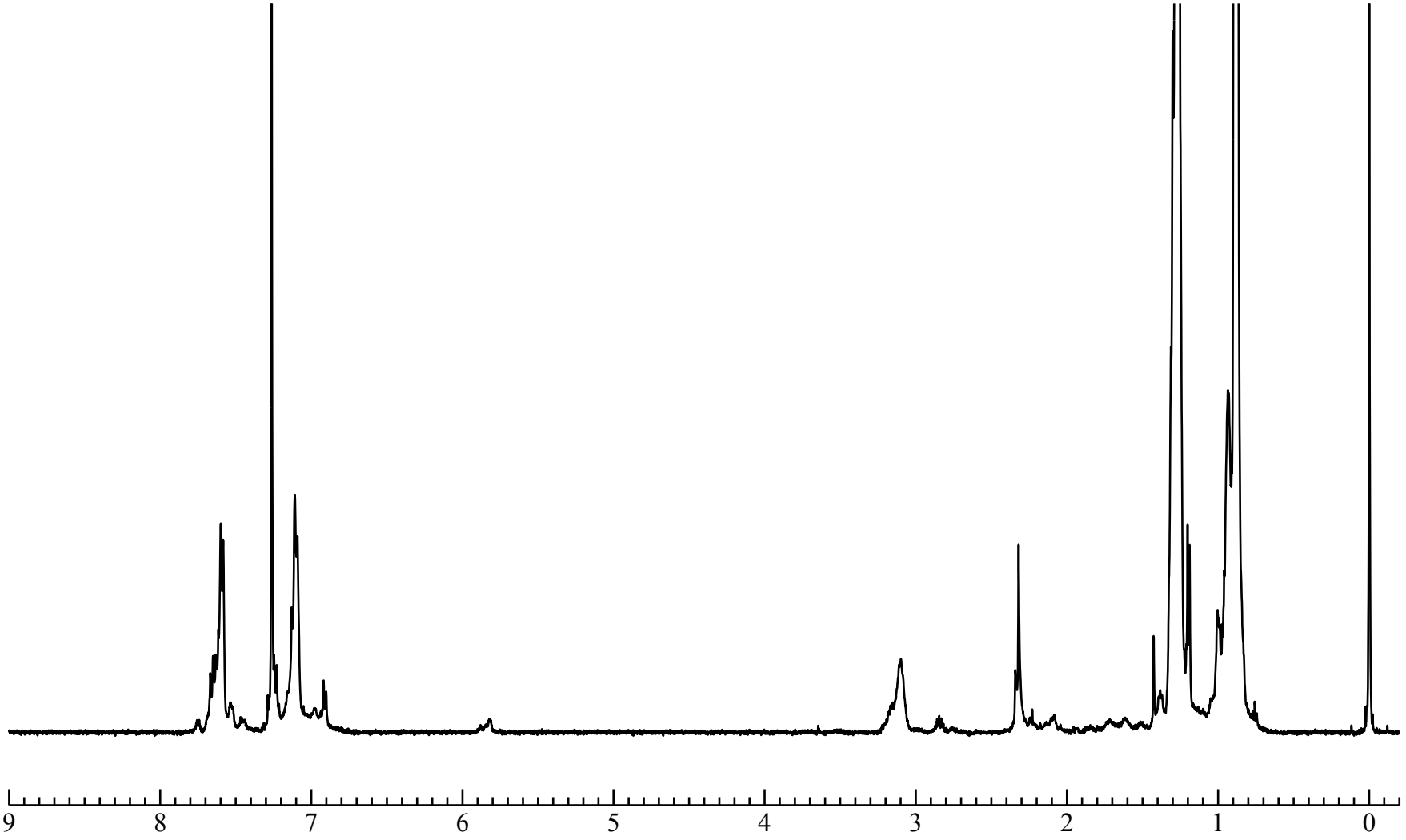
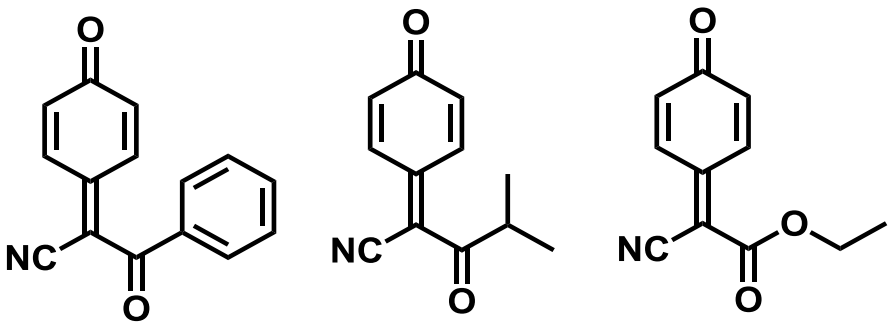


Fig. 45 ^{1}H NMR spectrum of poly (7-Cyano-7-isobutanoyl-1,4-benzoquinone methide) (**21**) by ^{i}PrPhOLi / (－)-Phbox ($CDCl_3$)

<3-5>　ポリマーの旋光性

不斉配位子として (−) –PhBox を用いた不斉アニオン重合によって得られたポリマーのモル旋光度を示す。比較のために、これまでの研究で最も大きな旋光度を有するポリマーが得られたエチルエステル型モノマーから得られたポリマーの値も合わせて示す。



[α]　＝　　+ 9.8°　　+ 6.8°　　+108.9°

フェニルケトン型ポリマーは正の旋光度を示したが、その値はエチルエステル型ポリマーの 8 分の 1 程度の小さな値であった。これは、重合中のベンゾイル基の脱離により不斉炭素のラセミ化が起こり、十分な立体制御が起こらなかったためであると考えられる。また、以前の研究で、キノンメチド類の不斉アニオン重合においては、重合条件、特に溶媒や触媒濃度により生成ポリマーの旋光度は大きく変化し、各モノマーによって最適な重合条件が異なることが明らかとなっており、本研究で検討した重合条件がフェニルケトン型モノマーの立体制御が有効でなかったことも原因として考えられる。しかし、フェニルケトン型モノマーは溶解性が悪いため、重合条件を詳細に検討することができなかった。

イソプロピルケトン型ポリマーも正の旋光度を示したが、その値はエチルエステル型ポリマーの 10 分の 1 以下の小さな値であり、フェニルケトン型ポリマーと比べても半分程度であった。これは、本研究ではフェニルケトン型モノマーとの比較を行うために、フェニルケトン型モノマーの不斉アニオン重合と同条件での重合を行ったが、イソプロピルケトン型モノマーの立体制御に有効な条件ではなかったことが原因であると考えられるため、今後、重合条件を最適化することにより、立体制御が向上することが期待される。

第 4 章

総括

総括

シアノ基とケトン官能基を有するキノンメチド類の不斉アニオン重合ついて検討するため、メチル、エチル、イソプロピル、フェニルケトン官能基を導入したモノマーを新規に合成した。その中で重合の制御可能であったフェニルケトン官能基及び、イソプロピルケトン官能基を有するモノマーにおいて、その不斉アニオン重合を行い、生成ポリマーの旋光性について調査を行なった。

フェニルケトン型モノマー **(5)** はベンゾイルアセトニトリルと 1,4 - Cyclohexanedione monethylene ketal との縮合反応、酸による脱保護、過酸化マグネシウムによる酸化により橙色板状結晶として単離可能であった。重合反応性を調査した結果、ラジカル重合反応性は低いものの、アニオン重合反応性を示すことがを分かった。しかし、アニオン重合により得られたポリマーの構造についてオリゴマー化反応を行い調査した結果、重合中に一部の側鎖ベンゾイル基が脱離し、プロトンが付加することが明らかとなった。不斉アニオン重合を行った結果、得られたポリマーは正の旋光度を示したが、その値は以前の研究で最も大きな旋光度を示したエチルエステル型のポリマーと比べて非常に小さい値となった。これは、重合中のベンゾイル基の脱離により不斉炭素のラセミ化が起こり、十分な立体制御が起こらなかったことと、重合条件がフェニルケトン型モノマーの立体制御に有効な条件でなかったことが原因として考えられる。

メチルケトン型モノマー **(11)** 及びエチルケトン型モノマー **(16)** は、酢酸エチル及びプロピオン酸エチルを出発原料に用い、水素化ナトリウム存在下でアセトニトリルと反応させることで、それぞれに対応するアシルアセトニトリルを合成し、続く 1,4 - Cyclohexanedione monethylene ketal との縮合反応、酸による脱保護によりモノマーの前駆体を合成した。活性化二酸化マンガンによる酸化反応を行った結果、いずれのモノマーも生成していることは確認できたが、不安定であるためのモノマーとして単離することはできなかった。

イソプロピルケトン型モノマー **(21)** は、イソ酪酸エチルを出発原料として用い、メチルケトン及びエチルケトン型モノマーと同様の方法で合成し、橙色液体として単離可能であった。アニオン重合反応性を調査した結果、イソブタノイル基の脱離は起こらず、構造の明確なポリマーが得られることが分かった。不斉アニオン重合を行った結果、得られたポリマーは正の旋光度を示したが、その値はフェニルケトン型ポリマーと比べても小さい値であった。重合条件がイソプロピルケトン型モノマーの立体制御に有効な条件ではなかったことが原因として考えられるため、今後、重合条件の最適化が必要である。

参考文献

1) R. J. M. Nolte, A. J. M. van Beijnen, and W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5932 (1974).
2) Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, and H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc*., **101**, 4763 (1979).
3) Y. Okamoto, K. Ohta, and H. Yuki, *Chem. Lett*., 617 (1977).
4) G. Natta, L. Porri, and S. Valenti, *Makromol. Chem*., **67**, 225 (1963).
5) A. B. Turner, *Q. Rev.Chem, Soc*, **18**, 347 (1964).
6) S. Iwatsuki, T. Itoh, and K. Ishiguro, *Macromolecures*, **21**, 939 (1987).
7) S. Iwatsuki, T, Itoh, and X. S. Meng, *Macromolecures*, **26**, 1213 (1993).
8) T. Itoh, H. Fujinami, M. Yamahata, H. Konishi, and M. Kubo, *Macromolecures*, **31**, 1501 (1998).
9) T. Itoh, T. Wanibe, and S. Iwatsuki, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 963 (1996).
10) J. A. Hyatt, *J. Org. Chem*., **48**, 129 (1983).
11) Nagai, *JPS-A,***50**,466 (2012)
12) 細川　哲　平成 21 年度　修士論文
13) 向井　庸高　平成 24 年度　修士論文

謝辞

本研究において、実験手順などたくさんの指導頂いた伊藤教授、久保教授、宇野助教、また田村技官に心から感謝いたします。また筧さん、成瀬さんをはじめとする先輩方々のたくさんのご指導、後輩たちの支えにも感謝します。