

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 24 日現在

機関番号： 14101
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2010 ~ 2012
 課題番号： 22550110
 研究課題名 (和文) キノイド化合物を利用した固相重合反応と構造制御
 研究課題名 (英文) Solid-State Polymerization and Structure Control Based on Quinoid Compounds

研究代表者

伊藤 敬人 (ITO TAKAHITO)
 三重大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号： 90126954

研究成果の概要 (和文)：置換キノイド化合物 (置換キノジメタン化合物、置換キノンメチド化合物、置換キノンメチドイミン化合物) の結晶や共結晶の結晶構造解析とそれらの固相重合反応生成物の解析を基に結晶中における分子間相互作用と固相重合反応性との関係を明らかにした。また、種々の置換キノンメチド化合物を合成し、それらの固相重合と溶液重合を行い生成ポリマーの一次構造制御について議論した。

研究成果の概要 (英文)：Substituted quinoid compounds (substituted quinodimethanes, substituted quinone methides, substituted quinone methide imines) crystals and their cocrystals were prepared, and the relationship of the solid-state polymerization reactivity with the intermolecular interaction between molecules in the crystals was discussed on the basis of their single-crystal structure analyses and their products obtained by solid-state polymerizations. And also, novel substituted quinone methides were prepared, and their solid-state and solution polymerizations were investigated and control of the primary structure of obtained polymers was discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：高分子合成

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：キノイド化合物、固相重合、トポケミカル重合、結晶構造解析、分子間相互作用、置換基効果、不斉アニオン重合

1. 研究開始当初の背景

明確な一次構造をもつ高分子合成に関しては溶液中での精密重合反応が著しく発展してきている。一方、固相で起きる重合反応は多くの例が報告されているが、多くの場合固相での重合反応は非晶質状態で重合が進行する。その様な固相での重合反応の中に例は少ないが重合中モノマー配列および原子

位置は殆ど移動しないでポリマーが生成するトポケミカル重合反応と呼ばれる特殊な重合反応が知られている。この特殊なトポケミカル重合反応の成功例は少なく、ジビニルベンゼン誘導体の光四点固相重合 (*Adv. Phys. Org. Chem.*, **30**, 117-171 (1995))、ジアセチレン類とジエン類の熱、光、放射線照射による固相重合 (*Wegner, Pure & Appl.*

Chem., **49**, 443-454 (1977); Tieke, *Adv. Polym. Sci.*, **71**, 79-151 (1985); Iida., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **267**, 95-100 (1995)) が知られているに過ぎなかった。最近では、host-guest chemistry を応用したジアセチレン誘導体やトリアセチレン誘導体の熱、光固相重合 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2132-2135 (2000); *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12400-12401 (2003); *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5541-5547 (2006); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5383-5386 (2006); *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 230-339 (2008), *Accunts of Chem. Res.*, **41**, 1215-1229 (2008))、やムコン酸とソルビン酸誘導体のジエンモノマーの熱、光、放射線照射による固相重合 (*Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1195-1215 (2001); *J. Polym. Chem., Chem. Ed.*, **44**, 4952-4965 (2006); *Crystal Growth & Design*, **7**, 378-385(2007))、ジエンモノマーの固相重合反応の原理と重合反応機構 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2502-2505 (2002), *Macromolecules*, **40**, 6048-6056 (2007))、さらにはトリエンモノマーの熱固相重合 (*J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10656-10657 (2002)) も報告されてきており、結晶構造解析が容易になったこととあいまって固相重合反応の分野の研究著しく発展してきている。申請者は、置換キノイド類の溶液重合の研究を遂行中、偶然ではあるがテトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタンの二種類結晶のうち、一方の結晶のみがトポケミカル重合することを見出し (*Angew. Chem. Int., Ed.*, **41**, 4306-4309 (2002))、モノマーの結晶構造解析からキノジメタン化合物がトポケミカル重合する新しいモノマーであることを明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2035-2041 (2004); *Macromolecules* **42**, 6473-6482 (2009))。さらに、固相においてキノジメタン化合物が酸素分子とトポケミカル的に反応し、交互共重合体を生成する特異な重合反応 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5468-5472 (2003)) やキノンメチド化合物においてもトポケミカル的の反応 (*Chem. Lett.*, **35**, 918-919 (2006)) が起きることを見出した。更に、予備的ではあるが最近キノイド化合物同士固相での共重合がトポケミカル的に起きる系も見出した。この様にキノイド化合物群において従来の固相重合では観察されない特異な実験事実が見出されており、キノイド化合物の固相重合反応を統合的かつ定量的に捉えることにより高分子の構造制御、更には機能材料合成への指針を示すことが出来るのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

高分子の様々な物性や高度の機能発現のためには重合反応を精密に制御して明確な一

次構造をもつ高分子を合成するだけでなく、高分子鎖の集合状態の制御や組織化まであらかじめ考慮に入れた高度に制御された高分子の合成法が強く望まれている。本研究では溶媒を使用しないため環境に負荷のかからない高分子合成法として注目される固相重合反応、特にキノイド化合物のトポケミカル重合反応に着目し、固相重合反応を統合的かつ定量的に捉え理解し、固相反応設計、材料設計へと展開させてゆくことを目的とする

3. 研究の方法

キノイド化合物の結晶構造と固相重合を検討して固相重合反応の一般原理を見出すとともに固相重合法による高分子の一次構造制御について検討する。これを推進するにあたり、種々の置換キノジメタン化合物と置換キノンメチド化合物を合成し、結晶化方法が分子配列に与える影響を単結晶構造解析を行うことで明らかにする。また、熱及び光固相重合を検討し、結晶中における分子配列が固相重合反応性に与える影響を検討するとともに、固相重合に適した分子配列をさせる分子間に働く相互作用を明らかにする。具体的には下記1) - 3) を検討する。

(1) 種々の置換キノジメタン化合物(1) (置換基としてアルコキシカルボニル基のみ、アルコキシカルボニル基とシアノ基を同一分子内に有する置換様式の異なるキノジメタン化合物等) や対称性が置換キノジメタン類とは大きく異なる置換キノンメチド化合物(2, 3, 4) を合成し、それらの光固相重合と熱固相重合を種々の条件で調査し、重合反応生成物の解析を行う。合成した置換キノジメタン化合物と置換キノンメチド化合物の結晶構造解析を行うことにより、置換基と結晶中における分子スタッキングとの関係、結晶構造と反応生成物との関係、分子配列への平面構造拡張の効果等を検討して分子間相互作用に関する知見を得るとともに置換キノイド化合物のトポケミカル重合反応の原理を明らかにする。

(2) 置換キノジメタン化合物同士の光固相共重合と熱固相共重合を種々の条件で検討し、トポケミカル固相共重合の新規な例を見出し、結晶構造解析を通してトポケミカル共重合の原理を解明する。更に、生成共重合体が通常の有機溶媒に不溶で構造解析は制限され場合には、生成共重合体に溶解性を付与し構造解析を可能にするため種々の長鎖アルコキシカルボニル基を有する置換キノジメタン化合物を合成し、TCNQ との共結晶生成を検討する。共結晶が得られた場合には、それらの光固相重合と熱固相重合を種々の条件で調査し、重合反応生成物の解析を行う。また、共結晶、ポリマー単結晶構造解析を行い、置換基と結晶中における分子スタッキン

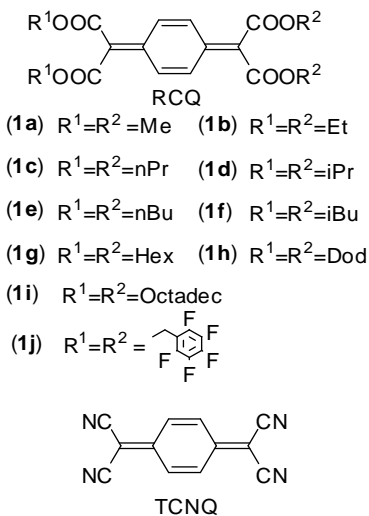
グとの関係、結晶構造と反応生成物との関係を検討して分子間相互作用に関する知見を得るとともに置換キノイド化合物のトポケミカル共重合反応の原理を明らかにする。

(3) 非対称置換キノイド化合物はプロキラルなモノマーであるが、重合するとポリマー中に不斉が導入でき光学活性なポリマーが得られると期待できる。固相(結晶中)でモノマー分子の配列を制御することで不斉誘導が効果的に行われるかどうか通常行われる溶液重合法と固相重合法を比較検討する。具体的にはアルコキシカルボニル基とシアノ基を同一分子内に非対称に有する置換キノジメタン化合物やキノンメチド化合物、更に光学活性置換基をエステル部位に導入した置換キノイド化合物を合成し、光、電子線照射下での固相重合と熱固相重合による主鎖中への不斉誘導と不斉配位子/アニオン開始剤系や不斉重合開始剤系を使用した不斉アニオン溶液重合による不斉誘導について比較検討する。また、芳香族置換基をエキソ位に有するキノンメチド化合物について溶液重合と固相重合反応を検討する。

4. 研究成果

(1) 種々のアルコキシ基を有する7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類(RCQ(1))が電子受容性の強いテトラシアノキノジメタン

(TCNQ)との電荷移動相互作用を利用して電荷移動錯体共結晶を作製し、その固相重合反応性と結晶構造について調査した。直鎖のアルキル基を有するRCQ(1a, 1b, 1c, 1e)

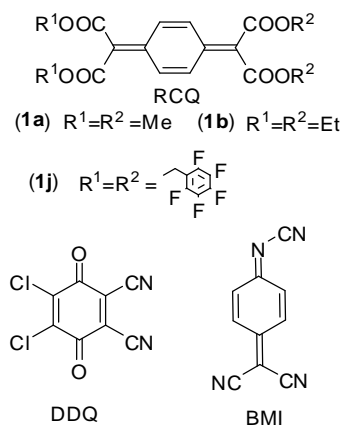


はTCNQと赤色・橙色の柱状結晶を形成した。一方、枝分かれ構造(1d, 1f)や長鎖アルキル基(1g, 1h)、末端に大きな原子(1j)を有するRCQを用いた場合、TCNQとの共結晶は得られず、RCQの置換基の立体障害が共結晶形成の妨げになることが分かった。得られた共結晶(1a, 1b, 1c, 1e/TCNQ)は照射または加熱によりトポケミカル重合が起き、有機溶媒に不溶な淡桃色結晶が得られた。単結晶X線構造解析より共結晶の結晶構造はいずれもRCQとTCNQが約60°ねじれて交互にスタッキングしており、照射または加熱により交互共重合

体を生成していることが明らかになった。また、これまでに見出しているキノジメタン類が示すトランス特異的なトポケミカル重合とは異なり、RCQとTCNQがそれぞれ逆方向に回転することで結合を形成するシステ異的なトポケミカル共重合を示す初めての例を見出した。

(2) 溶解性を付与し構造解析を可能にするため長鎖アルコキシカルボニル基(C18)を有する置換キノジメタン化合物(1i)とパーフロロフェノキシ基を有する置換キノジメタン化合物(1j)を合成し、TCNQとの共結晶作成を検討した。1i/TCNQの共結晶は得ることが出来なかったが、1j/TCNQの共結晶は得ることができ、種々の検討からトポケミカル共重合することが分かった。しかし、有機溶媒に不溶であること、結晶構造解析可能に結晶が得られなかったため明確な構造についての知見は得られなかった。次に溶解性を付与するためTCNQ誘導体としてアセトキシエチル基を2,5位に有するTCNQを新規に合成し、1aとの共結晶化を検討したところ共結晶が形成されることを見出し、その固相重合反応性と結晶構造解析を行った。結晶中での分子配列はトポケミカル共重合が起きた系と同様のスタッキング構造を取っていたが、重合は起きなかった。反応点の重なり程度の違いによることが明らかになった。

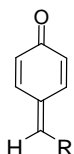
(3) メトキシ(1a)、エトキシ(1b)、パーフロロフェノキシ基(1j)を有する7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン(RCQ)とキノン類



(1,4-ベンゾキノン(BQ)、p-クロラニル(PCA)、DDQ)、キノンジイミン(2)、N-シアノ-7,7-ジシアノキノンメチドイミン(BMI)との共結晶作製を検討した。1a/DDQ, 1b/DDQ, 1a/BMI, 1b/BMI及び1j/BMI系で共結晶を得ることが出来た。1a/DDQと1b/DDQ系共結晶の熱固相重合は熔融重合であり、光固相重合は進行しなかった。結晶構造解析から、結晶中で分子は重合が進行する交互積層配列にはなっていないことが原因であることが分かった。1a/BMI, 1b/BMI及び1j/BMI系の共結晶では、結晶の形を維持しながら熱及び光で固相重合が進行した。粉末X線測定から、非晶質の交互共重合体が生成し、

トポケミカル共重合ではなかった。**1a**/BMI 系共結晶の結晶構造解析から、分子は結晶中で交互積層配列しているが、一方向に直線的に一軸上には並んでいないことが原因であることが明らかになった。トポケミカル共重合が起きる条件は、結晶中で分子が交互積層し、一軸方向に直線的に配列し、反応点間距離が、4 Å以下であることが明らかとなった。

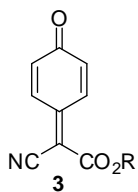
(4) プロキラルモノマーとして種々のアルキル基を7位に有する置換キノンメチド化合物(**2**)を合成し、不斉配位子/アニオン開始剤系を使用した不斉アニオン溶液重合による不斉誘導を検討した。



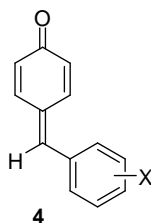
(**2a**) R = CH₃
 (**2b**) R = CH₂CH₃
 (**2c**) R = CH(CH₃)₂
 (**2d**) R = C(CH₃)₃

4種類のアシル基 (Me(**2a**), Et(**2b**), iPr(**2c**), t-Bu(**2d**)) を有するモノマーの合成を行ったが iPr 基を有するキノンメチド化合物のみが純粋なモノマーとして単離可能であった。また、そのモノマーの不斉重合を検討したところポリマー中に不斉が導入でき光学活性なポリマーが得られた。フェニル基を有するモノマーとは反対の光学活性を示し、7位置換基により制御様式が異なる可能性を見出した。固相重合を試みたが、重合は起きなかった。重合に適した分子配列を結晶中で取っていないことが原因と考えられる。

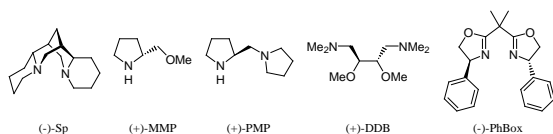
(5) シアノ基とアルコキシカルボニル基を有する置換キノンメチド化合物(**3**)、ハロゲン置換フェニル基を有する置換キノンメチド化合物(**4**)の光固相重合を検討したが、ポリマーは得られなかった。



R = Me (**3a**), Et (**3b**), ⁿPr (**3c**), ⁱPr (**3d**), ⁿBu (**3f**), ⁱBu (**3g**), ^sBu (**3h**), ^tBu (**3i**), CH₂Ph (**3j**), CHPh₂ (**3k**), l-menthyl(**3l**)



X = F(**4a**), Cl (**4b**), Br(**4c**)



次に、光学活性開始剤を用いた**3**及び**4**からの光学活性ポリマー合成と構造制御について検討した。(-)-Spと(-)-PhBox不斉配位子/リチウムイソプロピルフェノキシドを開始剤とした不斉アニオン重合を行った。不斉配位子に(-)-Spを用いた場合、値は小さいものの、負の旋光度を有するポリマーが、(-)-PhBoxを用いた場合には他の系と比べて非常に大きな正の比旋光度を有するポリマーが得られた。生成ポリマーの比旋光度の値への開始剤濃度や溶媒の極性の効果から、成長鎖末端の会合体の形成が立体制御に大きく影響していることが示唆された。重合の初期生成物である1量体、2量体の立体選択性について検討した結果、光学活性ポリマー主鎖中の不斉炭素の絶対配置は、おおよそ2:1程度の割合で制御されていることが分かった。

エステル基として光学活性な(1-メンチル基)を有する7-シアノ-7-(アルコキシカルボニル)-1,4-キノンメチド(**3l**)を合成し、その光固相重合と溶液重合(アニオン重合)を検討した。光固相重合で収率は低いが、溶液重合(Mn=2000)で検討した場合に比較し分子量が高く(Mn=4600)かつ旋光度の大きな重合体を得ることができた。主鎖への不斉誘導の可能性を示す結果が得られたが、光学活性基脱離することが出来ず不斉誘導の程度を決定することはできなかった。また、良質の単結晶を得ることが出来ず結晶構造解析も出来なかった。一方、溶液重合でもポリマー主鎖中に不斉が誘起される結果を見出したが、光学活性置換基は嵩いため解重合が起き高分子量のポリマーは得られなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- 1) T. Nagai, T. Uno, M. Kubo, T. Itoh "Asymmetric Anionic Polymerization of 7-Cyano-7-Alkoxy carbonyl-1,4-Benzoquinone Methides" *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **50**, 466-479 (2012).
- 2) R. Nakagawa, T. Uno, M. Kubo, T. Itoh "Asymmetric Anionic Polymerization of 7-Cyano-7-Phenyl-1,4-Benzoquinone Methide" *Polymer Bulletin*, **68**, 1831-1844 (2012).
- 3) T. Itoh, T. Suzuki, T. Uno, M. Kubo, N. Tohnai, M. Miyata "Cis-Specific Topochemical Polymerization: Alternating Copolymerization of 7,7,8,8-tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane with 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane in the Solid State" *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 1-6 (2011).

- 4) S. Iizuka, N. Nakagaki, T. Uno, M. Kubo, T. Itoh “Stereocontrol of Optically Active Polymer by Asymmetric Anionic Polymerization of 7-Cyano-7-ethoxycarbonyl-1,4-benzoquinone Methide” *Macromolecules*, **43**, 6962-696 (2011).

[学会発表] (計 17 件)

- 1) 福島、山村、宇野、久保、伊藤、藤内、宮田 “テトラキス (アルコキシカルボニル) キノジメタン類と TCNQ 誘導体との共結晶の固相重合反応性” 第 61 回高分子年次大会、2013 年 5 月 29-31 日、京都国際会館
- 2) 向井、宇野、久保、伊藤 “エキソ炭素上にシアノ基とクロロフェニル基を有するキノンメチド類の不斉アニオン重合” 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 10-11 日、名古屋工業大学
- 3) 福島、宇野、久保、伊藤、藤内、宮田 “テトラキス (アルコキシカルボニル) キノジメタン類と TCNQ 誘導体との共結晶の固相重合反応性” 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 10-11 日、名古屋工業大学
- 4) 向井、宇野、久保、伊藤 “7-アリーール-7-シアノキノンメチド類の合成と不斉アニオン重合” 第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19-21 日、名古屋工業大学
- 5) 向井、宇野、久保、伊藤 “7-アルキル-2,6-ジメチルキノンメチド類の合成と不斉アニオン重合” 第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19-21 日、名古屋工業大学
- 6) 福島、宇野、久保、伊藤、藤内、宮田 “テトラキス (アルコキシカルボニル) キノジメタン類と TCNQ との共結晶の固相重合反応性” 第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19-21 日、名古屋工業大学
- 7) 山村、川喜田、宇野、久保、伊藤、藤内、宮田 “テトラキス (アルコキシカルボニル) キノジメタン類と DDDQ との共結晶の固相重合反応性” 第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19-21 日、名古屋工業大学
- 8) 向井、宇野、久保、伊藤 “クロロフェニル基を有する 7-アリーール-7-シアノキノンメチド類の不斉アニオン重合” 第 61 回高分子年次大会、2012 年 5 月 29-31 日、横浜国際会議場
- 9) 原田、宇野、久保、伊藤 “エキソ炭素上にアルキル基を有するキノンメチド類の合成と重合” 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011 年 11 月 5 日、信州大学工学部
- 10) 伊藤 “高共役モノマーの固相重合” 高分子学会東海支部 東海シンポジウム (招待講演)、2011 年 1 月 13 日、名古屋国際会議場
- 11) 宇野、秋田、久保、伊藤 “電子吸引力基を有する 7-アリーール-2,6-キノンメチドの不斉アニオン重合による立体制御” 第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 29 日、岡山大学工学部
- 12) 鈴木、宇野、久保、伊藤、藤内、宮田 “種々のアルコキシ基を有するキノジメタン類と TCNQ とのトポケミカル共重合” 第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15-17 日、北海道大学
- 13) 秋田、宇野、久保、伊藤 “クロロフェニル基を有する 2,6-キノンメチド類の不斉アニオン重合” 第 59 回高分子討論会 2010 年 9 月 15-17 日、北海道大学
- 14) 鈴木、宇野、久保、伊藤、藤内、宮田 “テトラキス (アルコキシカルボニル) キノジメタンと TCNQ とのトポケミカル重合” 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010 年 11 月 6, 7 日、豊橋技術科学大学
- 15) T. Uno, S. Hosokawa, M. Kubo, T. Itoh “Asymmetric Anionic Polymerization of Quinone Methides with Amide Substituents” 22th International Symposium on Chirality, 2010 7/12-15, Sapporo Convention Center
- 16) 鈴木、宇野、久保、伊藤、藤内、宮田 “テトラキス (アルコキシカルボニル) キノジメタン類と TCNQ との共結晶の固相重合反応性” 第 59 回高分子学会年次大会 2010 年 5 月 26-28 日、横浜国際会議場
- 17) 秋田、宇野、久保、伊藤 “ハロゲン置換 2,6-ジメチルキノンメチド類の不斉アニオン重合における立体制御” 第 59 回高分子学会年次大会 2010 年 5 月 26-28 日、横浜国際会議場

[その他]

ホームページ等

<http://material.chem.mie-u.ac.jp/~itoh/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 敬人 (ITOH TAKAHITO)

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 90126954