

# メチレンジオキシ基を有する オルトキノンメチドの重合挙動

令和4年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

高分子設計化学研究室

繁森 亮輔

## 目次

第一章 緒言	1
第二章 実験	6
<2-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one(3)の合成	12
<2-1-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (2)の合成	
<2-1-2> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (3)の合成	
<2-2> 3, 4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2, 4-dien-1-one (8)の合成	14
<2-2-1> 3,4-Dimethoxyphenol (6) の合成	
<2-2-2> 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (7) の合成	
<2-2-3> 3,4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (8) の合成	
<2-3> 重合手順	17
<2-3-1> アニオン重合開始剤 (Lithium 4-Isopropylphenoxide / Tetramethylethylenediamine Complex (iPrPhOLi / TMEDA)の調製	
<2-3-2> アニオン重合	
<2-3-3> 不斉アニオン重合開始剤 (Lithium 4-Isopropylphenoxide / (-)-Sparteine Complex (iPrPhOLi / (-)-Sp)の調製	
<2-3-4> 不斉アニオン重合	
<2-4> 使用した薬品	18
<2-5> 使用した溶媒	18
<2-6> 使用した装置	28
第三章 結果と考察	35
<3-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one(3)の合成	36
<3-1-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (2)の合成	
<3-1-2> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (3)の合成	
<3-2> 3, 4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2, 4-dien-1-one (8)の合成	37
<3-2-1> 3,4-Dimethoxyphenol (6) の合成	
<3-2-2> 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (7) の合成	
<3-2-3> 3,4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (8) の合成	
<3-3> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one(3)の重合反応性の調査	38
<3-3-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one(3)のアニオン重合	38
<3-3-2> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one(3)の 1 量体の合成検討	41

<3-2-3> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one( <b>3</b> )のオリゴマーの 末端保護の検討	46
<3-2-4> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one( <b>3</b> )の様々な溶媒中 での 1 量体の合成検討	48
<3-2-5> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one ( <b>3</b> ) の重合における 配位子の影響の調査	50
<3-2-6> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one ( <b>3</b> ) の不斉アニオン 重合	52
<4-1> 各停止剤を用いて重合したポリマーの解重合の調査	54
<4-1-1> 経時変化の観察	54
<4-1-2> 温度変化の観察	58
第四章 総括	77
参考文献	79
謝辞	80

# 第一章

## 緒言

人間はアミノ酸の一種である L-グルタミン酸を旨味として感じるが、D-グルタミン酸は苦味として感じる。このように光学異性体は融点などの物理的特性は同じであるが人体に与える知覚に差が生じる。それは人体を構成するタンパク質や細胞膜、ホルモン、遺伝子などの生体高分子がいずれも高度に構造制御された光学活性ポリマーであり、 $\alpha$ -ヘリックス、二重巻き螺旋など特異な構造を形成しているためである。また、それらの構造に由来した特異な機能、生体内での分子認識や触媒作用、情報伝達といった、生体に欠かすことの出来ない極めて精密な機能の発現に光学活性であることが大きく関わっている。

今日、核酸や多糖、タンパク質などの生体高分子の多くが、上述の通り高度に立体構造が制御された光学活性ポリマーであることから、高機能性高分子材料の開発を目指した光学活性ポリマーの合成に関する研究が活発に行われており、様々な分野において実用化されている。具体例として、光学活性ポリマーの不斉認識機能を利用した高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用のキラル固定相があり、医薬品を含む多くの鏡像異性体が効率よく分離可能となった。また、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。

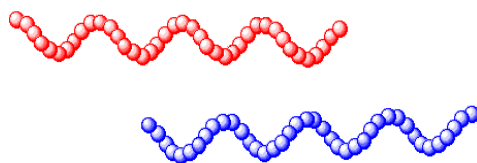
光学活性ポリマーを得る方法は、大きく分けて二つの方法がある。

- ・ 光学活性なモノマーを重合する方法、
- ・ アキラルなモノマーを重合することで生成するポリマーに不斉を誘起する方法

前者においては、重合の形式はそれほど問題とならない一方で、モノマーに制限があり、適用範囲が限られる。後者においては、新しく生ずる不斉炭素の環境（絶対配置）が揃った立体規則性ポリマーを合成する必要がある、重合の形式としてはアニオン重合（不斉アニオン重合）が主に用いられる。後者の方法によりこれまでに様々な光学活性ポリマーが合成されているが、その生成過程や得られたポリマーの構造から大きく次の3つに分けることができる。

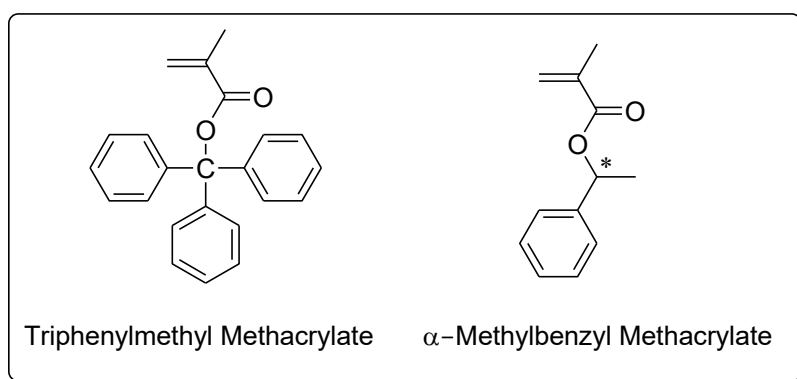
#### （１） らせん選択重合 (Helix-Sense-Selective Polymerization)

ポリマーの側鎖間の立体反発や水素結合、疎水性相互作用などといった弱い非共有結合的相互作用を利用することでらせん構造を形成させる方法である。代表的な例として、Okamoto 等による 9-Fluorenyllithium / (–)-Sparteine 開始剤系を用いた Triphenylmethyl Methacrylate のアニオン重合が挙げられる。<sup>1)</sup> これは、側鎖の立体反発により、高度にイソタクチックで完全に左右どちらか一方巻きのからせん構造を有するキラル高分子を合成した初めての例である。先に述べた HPLC 用のキラル固定相として実用化されている。



## (2) 不斉選択重合 (Asymmetric Selective Polymerization)

鏡像体モノマーの一方のエナンチオマーを優先的に重合させる方法である。代表的な例として、Cyclohexylmagnesium Bromide / (-)-Sparteine 開始剤系による  $\alpha$ -Methylbenzyl Methacrylate の不斉選択重合が Okamoto 等により報告されている<sup>2)</sup>。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。



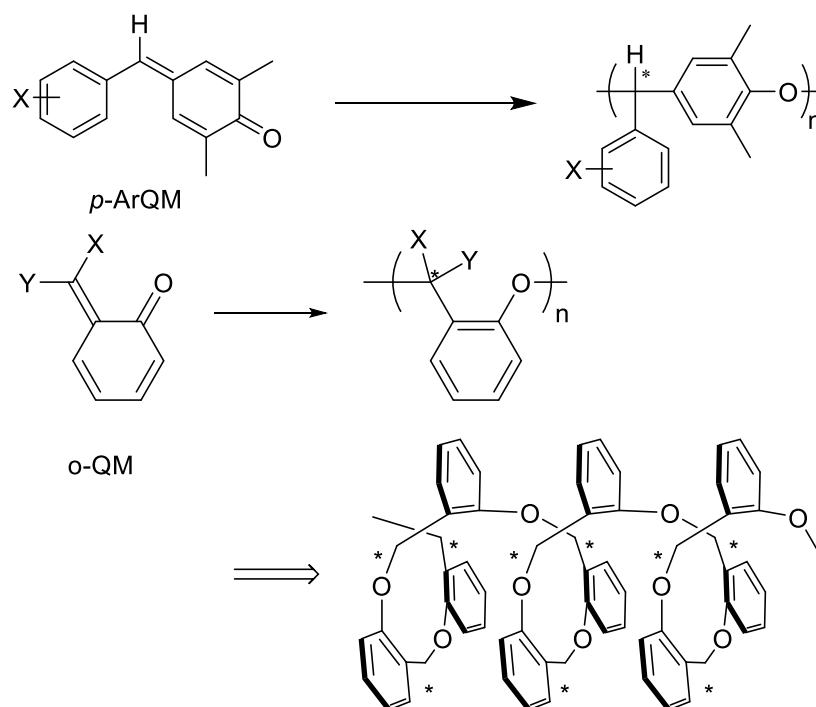
## (3) 不斉合成重合 (Asymmetric Synthesis Polymerization)

アキラル (プロキラル) なモノマーをキラルな触媒で重合し、ポリマー鎖に新たに生成する不斉炭素の絶対配置を *R* または *S* のどちらか一方に偏らせる方法である。この不斉合成重合の報告例は極めて少ないが、Natta 等による Butyllithium / (-)-Menthyl Ethyl Ether 開始剤を用いた、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の例がある<sup>3)</sup>。しかし、ビニル系ポリマー以外の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ポリマーの合成が望まれている。<sup>3)</sup>

当研究室ではこれまでに、様々な置換基を有する非対称置換パラキノンメチド類 (*p*-QM) を合成し、その不斉アニオン重合による光学活性ポリマーの合成について検討を行ってきた。その結果、多くのキノンメチド類から光学活性ポリマーが合成可能であることを明らかにしている。特に、エキソ炭素上に種々の置換フェニル基を有する *p*-ArQM について詳細に調査した結果、導入する置換基の電子的効果 (誘起効果と共鳴効果) により生成ポリマーの旋光度は大きく変化することを見出している。<sup>4)5)</sup> 置換フェニル基の中でも、オルト位に Cl 基を導入した場合に最も大きな旋光度が得られた。しかし、これらのポリマー中ではモノマー単位がエーテル結合で直線状に連結するため、光学活性ポリマーに特有のらせん構造などのキラルな高次構造を形成することは困難であると思われる。

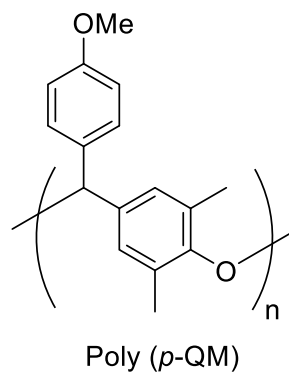
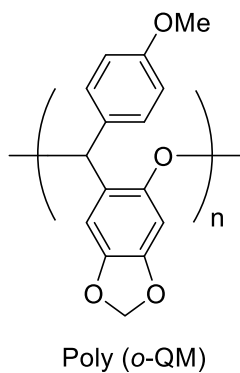
生成ポリマーのモル旋光度( $[\phi]_{435}$ )

X	H	<i>o</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	<i>o,p</i> -Cl <sub>2</sub>	<i>o</i> -Me
$[\phi]_{435}$	-25.0°	-153.2°	-9.4°	-33.0°	-54.0	-33.4°
	<i>o</i> -OMe	<i>o</i> -CN	<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	<i>m,m</i> -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	-22.7°	-8.5°	-28.2°	-46.1°	-68.1°	

図1 : *p*-ArQM と *o*-QM の重合による生成ポリマーの比較

一方、パラキノンメチドの位置異性体であるオルトキノンメチド (*o*-QM) は不安定であるため、これまで重合反応についての検討は全くされていないものの、オルトキノンメチド類の重合が *p*-QM と同様にキノイド骨格の芳香族化を伴った付加重合で進行すれば、モノマー単位がオルトフェニレン結合で連結されるため、主鎖が折れ曲がりらせん構造の形成が期待される。

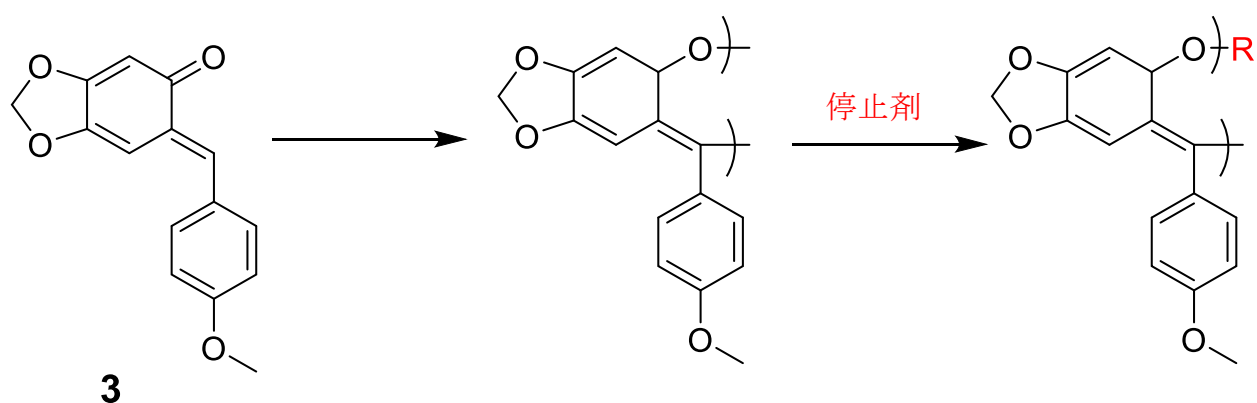
最近、結晶として単離可能であることが報告されているメチレンジオキシ基を有する種々の *o*-QM を合成し、その重合反応性を調査した結果、電子供与性のメトキシ基を有する *o*-QM モノマーの不斉アニオン重合において、大きな旋光度を有する光学活性ポリマーが生成することが明らかとなった。<sup>6)</sup> しかし、得られた Poly(*o*-QM) は、停止末端からの分解反応 (解重合) が進行するため、Poly(*o*-QM) の構造に関して十分な調査は行えなかった。



Poly (*o*-QM) と Poly (*p*-QM) の旋光度 ( $[\alpha]_{435}$ ) の比較

[M] / [I]	Poly <i>o</i> -QM	Poly <i>p</i> -QM
5	+13.2°	<b>-1.5°</b>
10	+16.4°	-0.4°
20	+274.9°	-0.6°
50	+149.8°	-1.1°
100	+314.7°	—

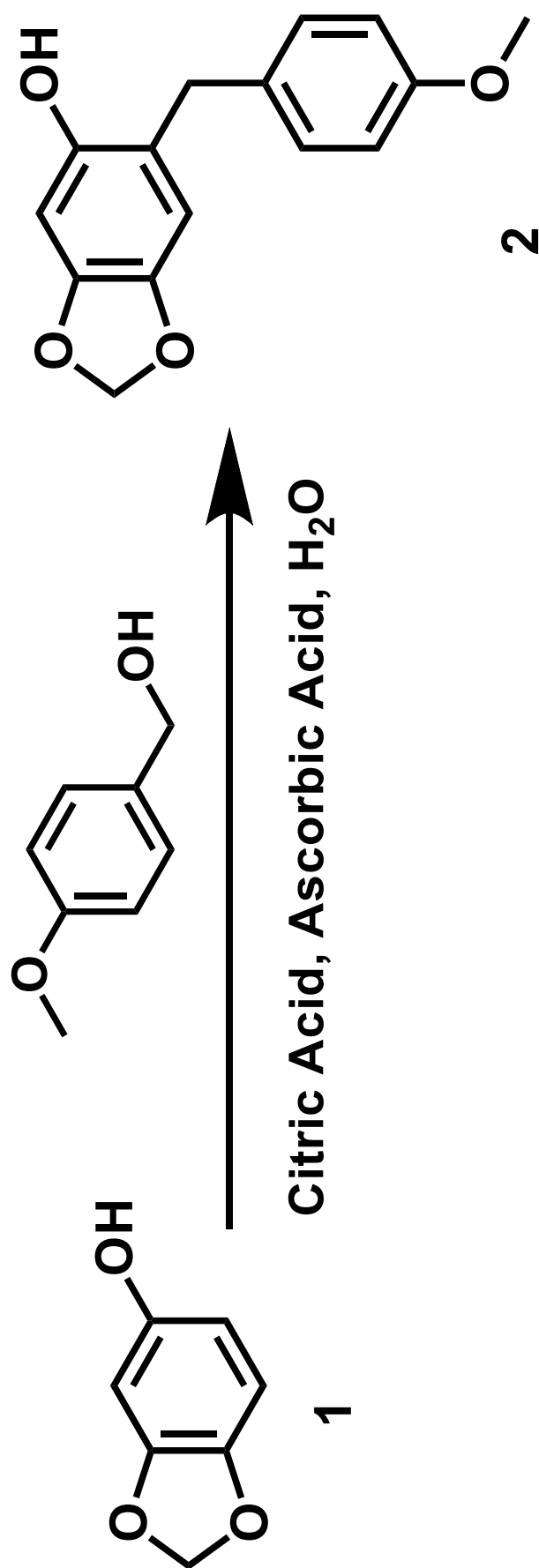
そこで本研究では、*o*-QM (**3**), (**8**)のアニオン重合または不斉アニオン重合において、解重合を抑制する停止剤を検討することにより、より安定なポリマーへと誘導することを目的とする。具体的には、従来の無水酢酸による末端アセチル化に代わって、より高反応性のイソシアネートを用いた末端カルバメート化、および無水トリフルオロ酢酸を用いた末端トリフルオロアセチル化により安定なポリマーとしたのちに、重合機構、安定性について検討を行う。



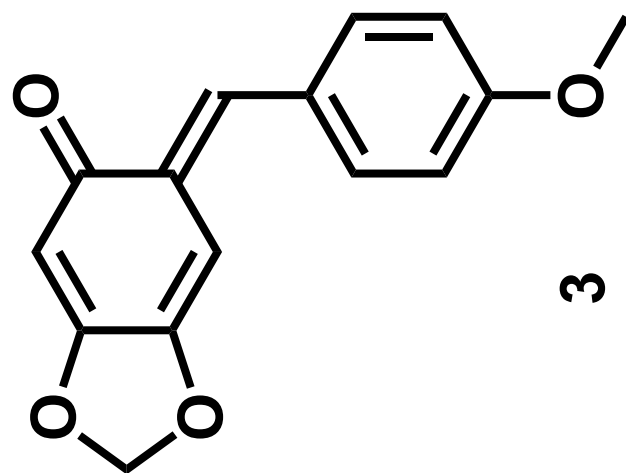


# 第二章

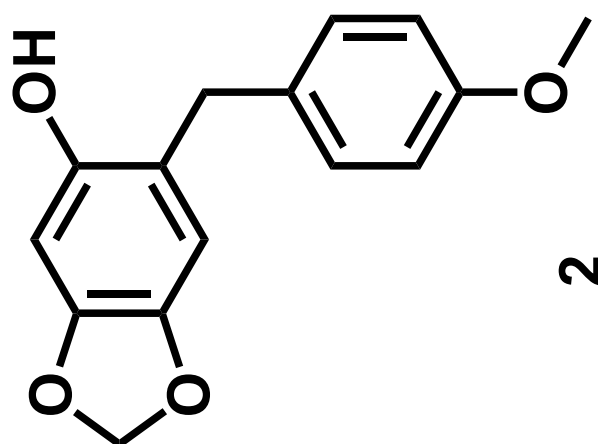
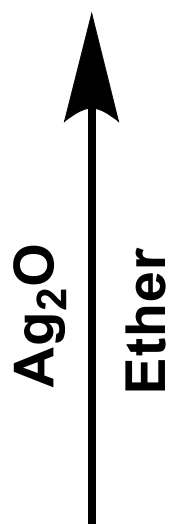
## 実験



**Scheme 1**

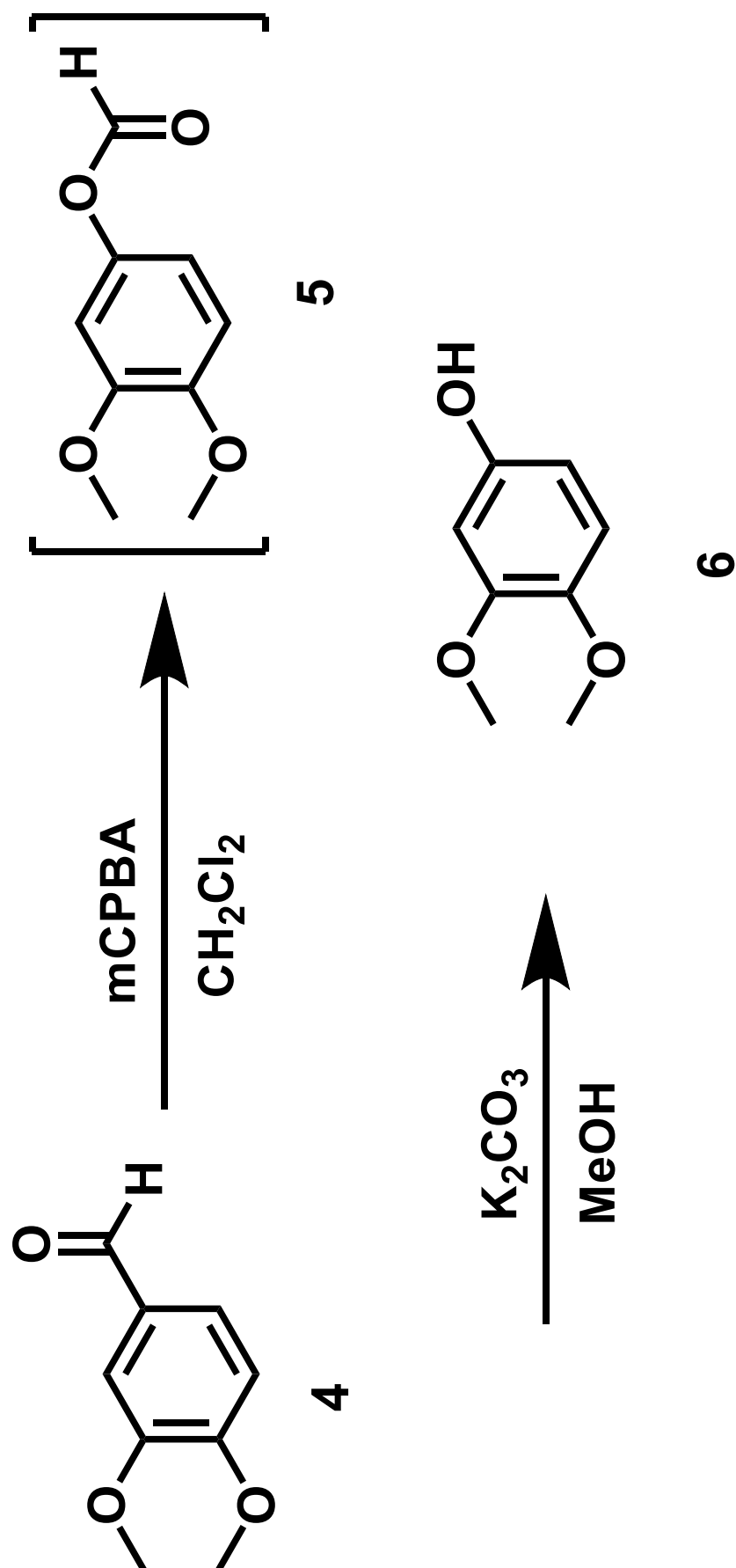


3

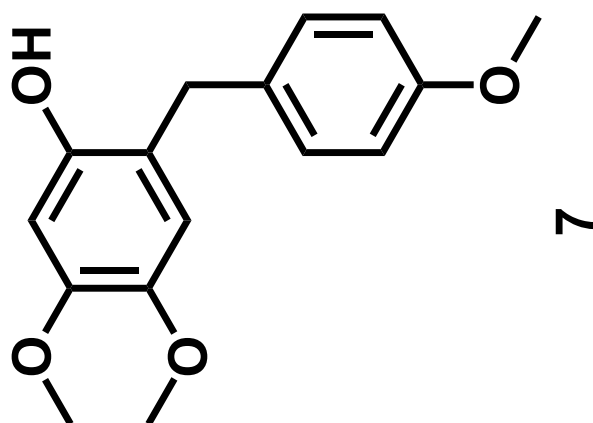


2

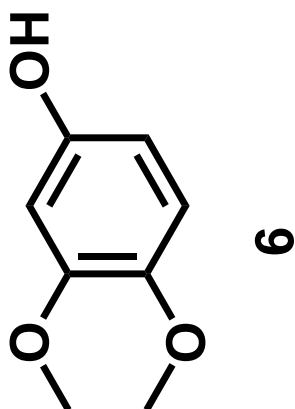
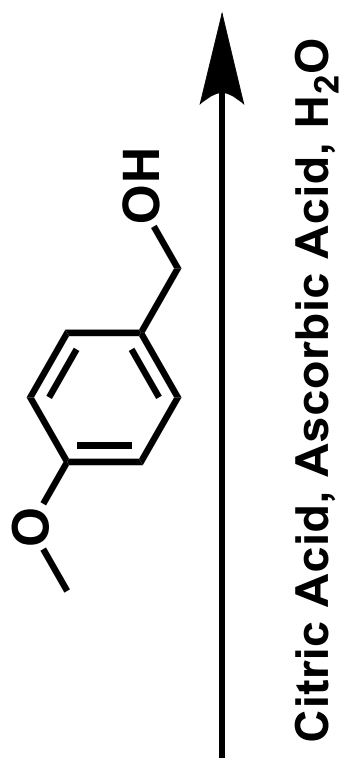
Scheme 2



Scheme 3

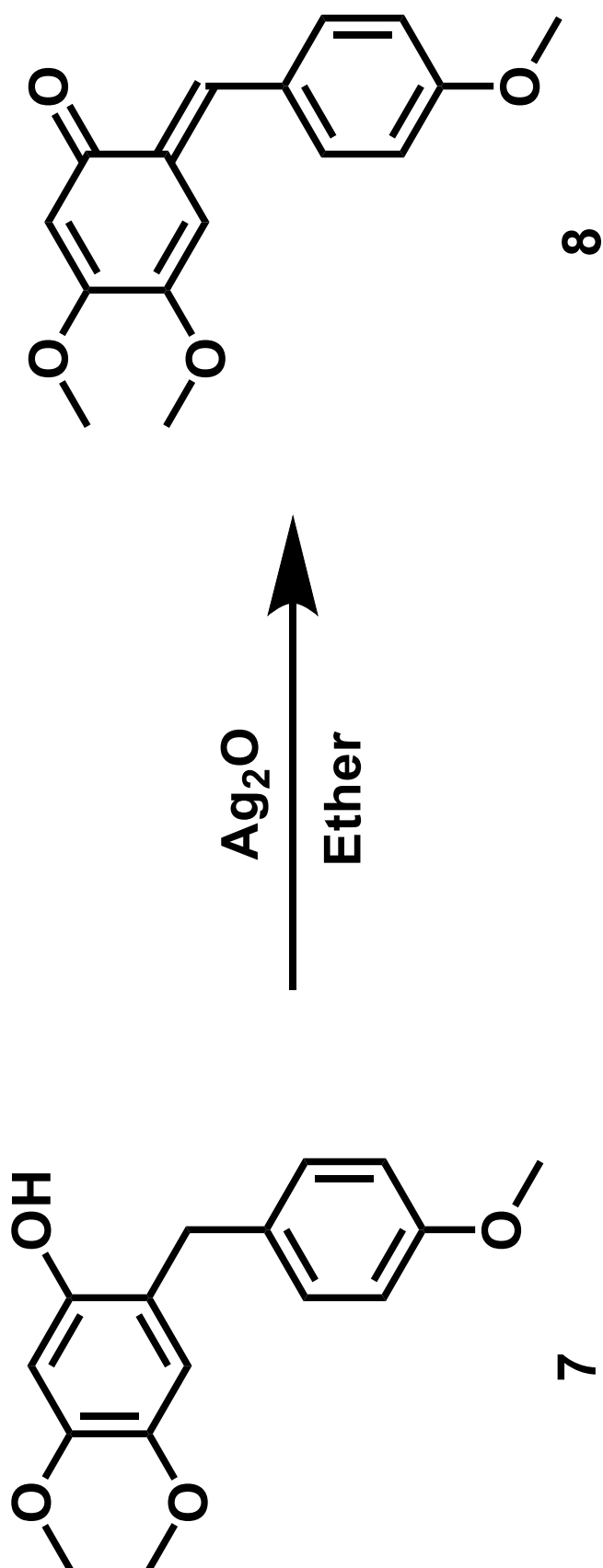


7



6

Scheme 4



Scheme 5

<2-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**)の合成

<2-1-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) の合成

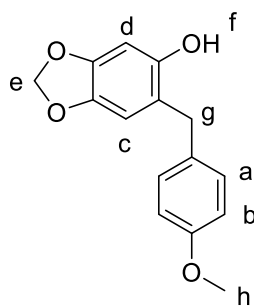
Scheme 1 に従って合成した。

2.76 g (20.0 mmol) の Sesamol (**6**) と 2.78 g (20.0 mmol) の 4-Methoxybenzylalcohol と 100 ml の 2% クエン酸水溶液と 1.0 g (5.6 mmol) の アスコルビン酸を 100 ml のナスフラスコに取り、還流を 17 時間行った。反応終了後、得られた油状液体を冷蔵庫で冷却し、茶色固体を得た。その後、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にヘキサンを用いて再結晶を行い、3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) を薄茶色粉末として得た。

・ 収量            4.34 g (82%)

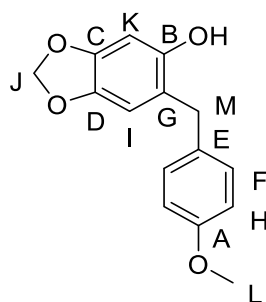
・  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 1)

- a) 7.12 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H)
- b) 6.83 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H)
- c) 6.58 (s, 1H)
- d) 6.39 (s, 1H)
- e) 5.87 (s, 2H)
- f) 4.51 (s, 1H)
- g) 3.82 (s, 2H)
- h) 3.77 (s, 3H)



・  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 2)

- |          |          |
|----------|----------|
| A) 158.5 | H) 114.3 |
| B) 148.4 | I) 110.1 |
| C) 146.8 | J) 101.5 |
| D) 141.5 | K) 98.4  |
| E) 131.9 | L) 55.7  |
| F) 129.5 | M) 35.4  |
| G) 119.6 |          |



・ IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 3)

3410 ( $\nu_{\text{O-H}}$ )	3010, 2906 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )	1508 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )	1268 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ )
-----------------------------	-----------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

<2-1-2> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の合成

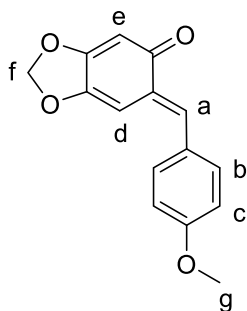
Scheme 2 に従って合成した。

2.0 g (7.0 mmol) の 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) と 6.0 g (25.9 mmol) の酸化銀と 100 ml のエーテルを 200 ml ナスフラスコに取り、3.5 時間還流を行った。反応終了後、酸化銀を濾別後、濾液を 200 ml ナスフラスコに加え、その後、濾液を濃縮し、そのまま冷凍庫にて再結晶を行うことで、3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) を橙色固体として得た。

・収量 1.08 g (56%)

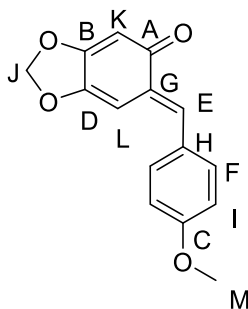
・ $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 4)

- a) 7.89 (s, 1H)
- b) 7.49 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H)
- c) 6.95 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H)
- d) 6.72 (s, 1H)
- e) 5.98 (s, 1H)
- f) 5.93 (s, 2H)
- g) 3.87 (s, 3H)



・ $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 5)

- |          |          |
|----------|----------|
| A) 185.5 | H) 128.1 |
| B) 161.3 | I) 114.3 |
| C) 160.8 | J) 101.8 |
| D) 148.3 | K) 101.7 |
| E) 142.1 | L) 99.2  |
| F) 132.4 | M) 55.4  |
| G) 129.0 |          |



・IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 6)

3000, 2962 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )    1619 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )    1508 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )    1253 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ )



<2-2> 3, 4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) の合成

<2-2-1> 3,4-Dimethoxyphenol (**6**) の合成

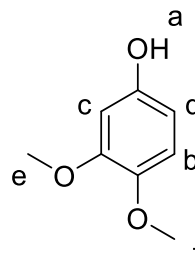
Scheme 3 に従って合成した

3.99 g (24.0 mmol) の 3,4-Dimethoxybenzaldehyde (**1**) と 6.51 g (26.3 mmol) の m-Chloroperbenzoic Acid (mCPBA) と 100 ml の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を 100 ml のナスフラスコに取り、室温で 15 時間攪拌した。反応終了後、40 ml のチオ硫酸ナトリウム水溶液で 3 回、60 ml の飽和食塩水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。濾別後、ジクロロメタンを減圧留去し、中間体 (**5**) を薄黄色固体として得た。その後、60 ml のメタノールと 6.63 g (48.0 mmol) の炭酸カリウムを加え、30 分攪拌した。反応終了後、メタノールを減圧留去し、有機層を酢酸エチルで抽出、40 ml の蒸留水で 2 回、40 ml の飽和食塩水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、溶媒を減圧留去し、3,4-Dimethoxyphenol (**6**) を黒茶色固体として得た。

・収量 2.79 g (75%)

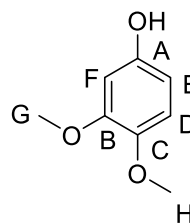
・ $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 7)

- a) 8.92 (s, 1H)
- b) 6.69 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H)
- c) 6.37 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H)
- d) 6.21 (dd,  $J = 2.8, 2.8$  Hz, 1H)
- e) 3.65 (s, 3H)
- f) 3.60 (s, 3H)



・ $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 8)

- A) 152.3
- B) 150.3
- C) 142.3
- D) 114.1
- E) 106.1
- F) 101.2
- G) 56.8
- H) 55.7



・IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 9)

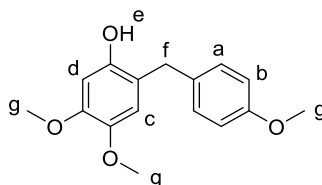
3432 ( $\nu_{\text{O-H}}$ )      3004, 2851 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )    1510 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )      1204, 1034 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ )

## &lt;2-1-2&gt; 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (7) の合成

Scheme 4 に従って合成した。

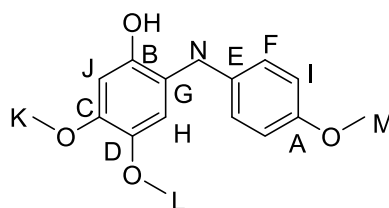
1.54 g (10.0 mmol) の 3,4-Dimethoxyphenol (6) と 1.39 g (10.0 mmol) の 4-Methoxybenzyl Alcohol と 100 ml の 2%クエン酸水溶液と 0.5 g (2.8 mmol) のアスコルビン酸を 50 ml のナスフラスコに取り、還流を 17 時間行った。反応終了後、得られた油状液体を冷蔵庫で冷却し、茶色固体を得た。その後、ベンゼンで再結晶を行い 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (7) を茶色固体として得た。

- 収量 2.91 g (53%)
- mp 60~61 °C
- $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 10)
  - a) 7.16 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H)
  - b) 6.82 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H)
  - c) 6.63 (s, 1H)
  - d) 6.42 (s, 1H)
  - e) 4.92 (s, 1H)
  - f) 3.86 (s, 2H)
  - g) 3.77 (s, 9H)



- $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 11)
 

A) 158.0	H)	114.6
B) 148.2	I)	114.1
C) 147.9	J)	101.3
D) 142.8	K)	56.7
E) 132.5	L)	55.9
F) 129.6	M)	55.4
G) 118.5	N)	35.0



- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 12)

3448 ( $\nu_{\text{O-H}}$ )                      2934, 2834 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )                      1509 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )                      1244 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ )

<2-1-3> 3,4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) の合成

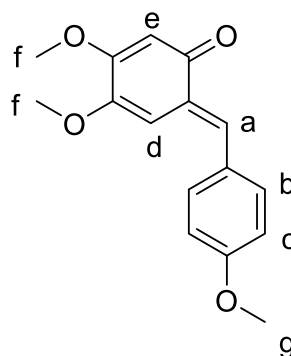
Scheme 5 に従って合成した

1.0 g (3.5 mmol) の 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (**7**) と 5.0 g (21.3 mmol) の酸化銀と 50 ml のエーテルを 100 ml ナスフラスコに取り、3.5 時間還流を行った。反応終了後、酸化銀を濾別し、濾液を 100 ml ナスフラスコに加え、その後、濾液を濃縮し、そのまま冷凍庫にて再結晶を行うことで、3,4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) を赤色粉末として得た。

・ 収量 0.49 g (49%)

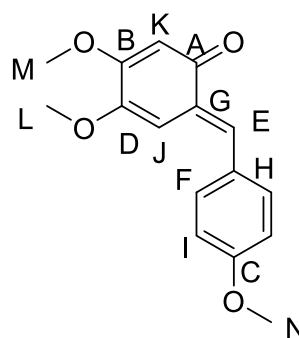
・  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 7)

- a) 7.87 (s, 1H)
- b) 7.52 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H)
- c) 6.97 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H)
- d) 6.51 (s, 1H)
- e) 5.84 (s, 1H)
- f) 3.85 (s, 6H)
- g) 3.80 (s, 3H)



・  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) (Figure 8)

- |          |          |
|----------|----------|
| A) 185.1 | H) 128.5 |
| B) 162.1 | I) 114.6 |
| C) 160.9 | J) 104.4 |
| D) 146.7 | K) 101.3 |
| E) 140.7 | L) 56.1  |
| F) 131.6 | M) 55.5  |
| G) 129.2 | N) 55.4  |



・ IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 9)

2926 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )

1597 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )

1509 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )

1240 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ )

## <2-3> 重合手順

### <2-3-1> アニオン重合開始剤 (Lithium 4-Isopropylphenoxide / Tetramethylethylenediamine Complex (tPrPhOLi / TMEDA) の調製

4-Isopropylphenol を減圧乾燥、窒素置換の後、トルエンに溶解し、1.0 当量の n-BuLi のヘキサン溶液を加え、数分攪拌した。その後、1.1 当量の TMEDA を加え、さらに数分攪拌して調製した。

### <2-3-2> アニオン重合

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攪拌することで重合を停止した。重合混合物を多量のヘキサン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。沈殿物を少量の  $\text{CHCl}_3$  に再溶解、ヘキサンへの再沈殿を繰り返すことでポリマーを得た。得られたポリマーはデシケーターにて減圧乾燥を行なった。

### <2-3-3> 不斉アニオン重合開始剤 (Lithium 4-Isopropylphenoxide / (-)-Sparteine Complex (tPrPhOLi / (-)-Sp) の調製

4-Isopropylphenol を減圧乾燥、窒素置換の後、トルエンに溶解し、1.0 当量の n-BuLi のヘキサン溶液を加え、数分攪拌した。その後、1.1 当量の (-)-Sp のトルエン溶液を加え、さらに数分攪拌して調製した。

### <2-3-4> 不斉アニオン重合

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攪拌することで重合を停止した。重合混合物を多量のヘキサン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。沈殿物を少量の  $\text{CHCl}_3$  又は THF へ再溶解、ヘキサンへの再沈殿を繰り返すことでポリマーを得た。得られたポリマーはデシケーターにて減圧乾燥を行なった。

## &lt;2-4&gt; 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。(mp 59 - 61 °C)

- 無水酢酸

市販のものをそのまま使用した。

- 3,4-Dimethoxybenzaldehyde

- *m*-Chloroperbenzoic Acid

- 炭酸カリウム

- *tert* Butyl Isocyanate

- Isopropyl Isocyanate

- Sesamol

- 4-Methoxybenzyl Alcohol

- クエン酸

- アスコルビン酸

- 酸化銀

## &lt;2-5&gt; 使用した溶媒

- 各種溶媒

市販品をそのまま使用した

- 精製 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

市販の一級ジクロロメタンを水素化カルシウムから蒸留したものを使用した。(bp 40 °C)

- 精製 Toluene

市販のトルエンを濃硫酸で処理した後、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて脱水後、金属ナトリウムから蒸留したものを使用した。(bp 110 °C)

- 精製 *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)

市販の DMF を減圧蒸留で精製したものを使用した。(bp 153 °C)

- ・精製  $\text{CH}_3\text{Cl}_3$

市販のクロロホルムを金属ナトリウムから蒸留したものを使用した。(bp 61 °C)

- ・精製 THF

市販の THF を金属ナトリウムから蒸留したものを使用した。(bp 60 °C)

#### <2-6> 使用した装置

- ・ $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル測定

JOEL ECZ500R 型          高分解能核磁気共鳴装置

- ・IR スペクトル

JASCO FT/IR-4100 型赤外分光光度計

- ・GPC 測定

Pump : JASCO PU-2080

Detector : JASCO UV-2075, JASCO RI-2031

Column : TOSOH TSKgel G2500H, G3000H

溶剤液 : THF

標準物質 : ポリスチレン

- ・UV-vis 測定

SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計

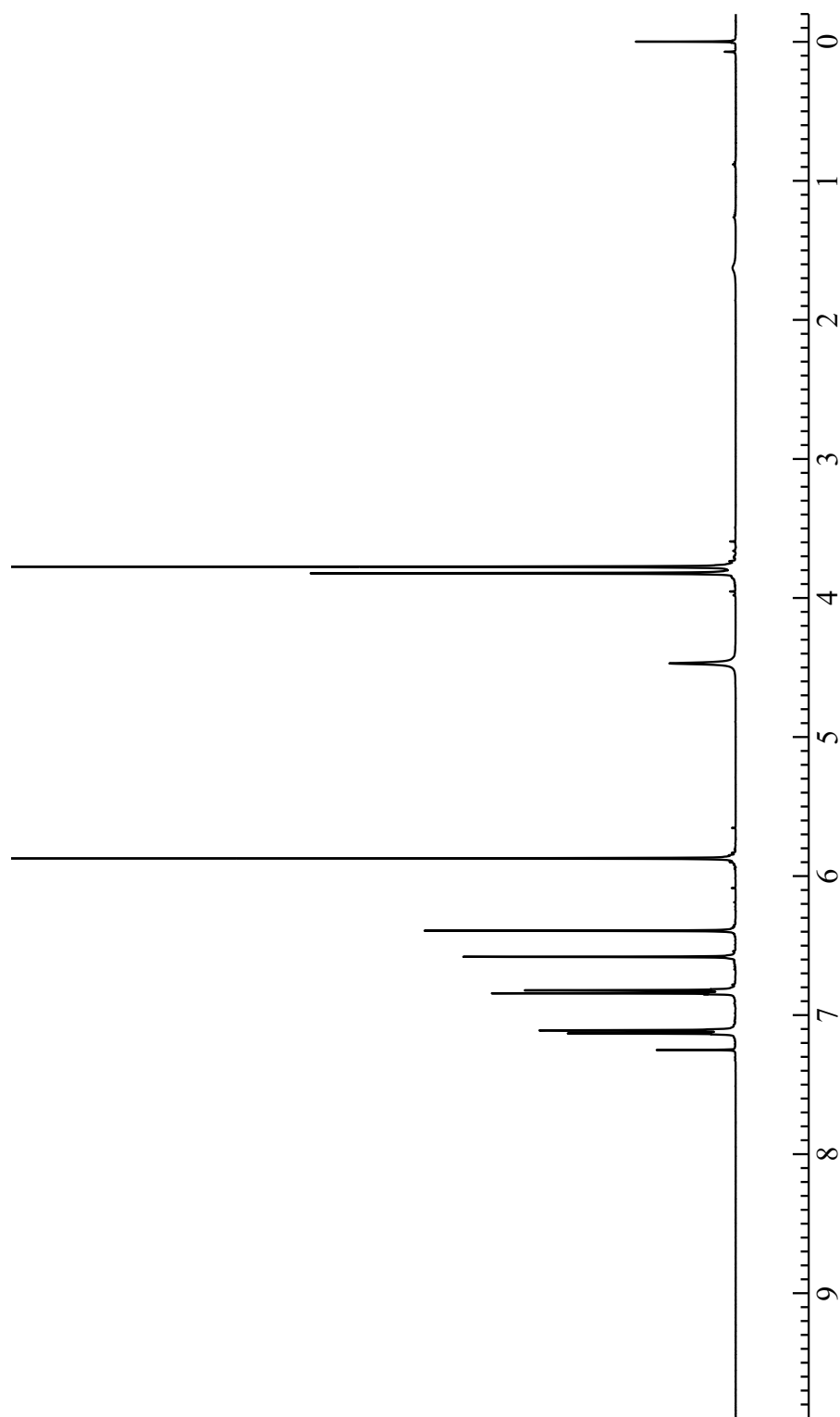


Figure 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) ( $\text{CDCl}_3$ )

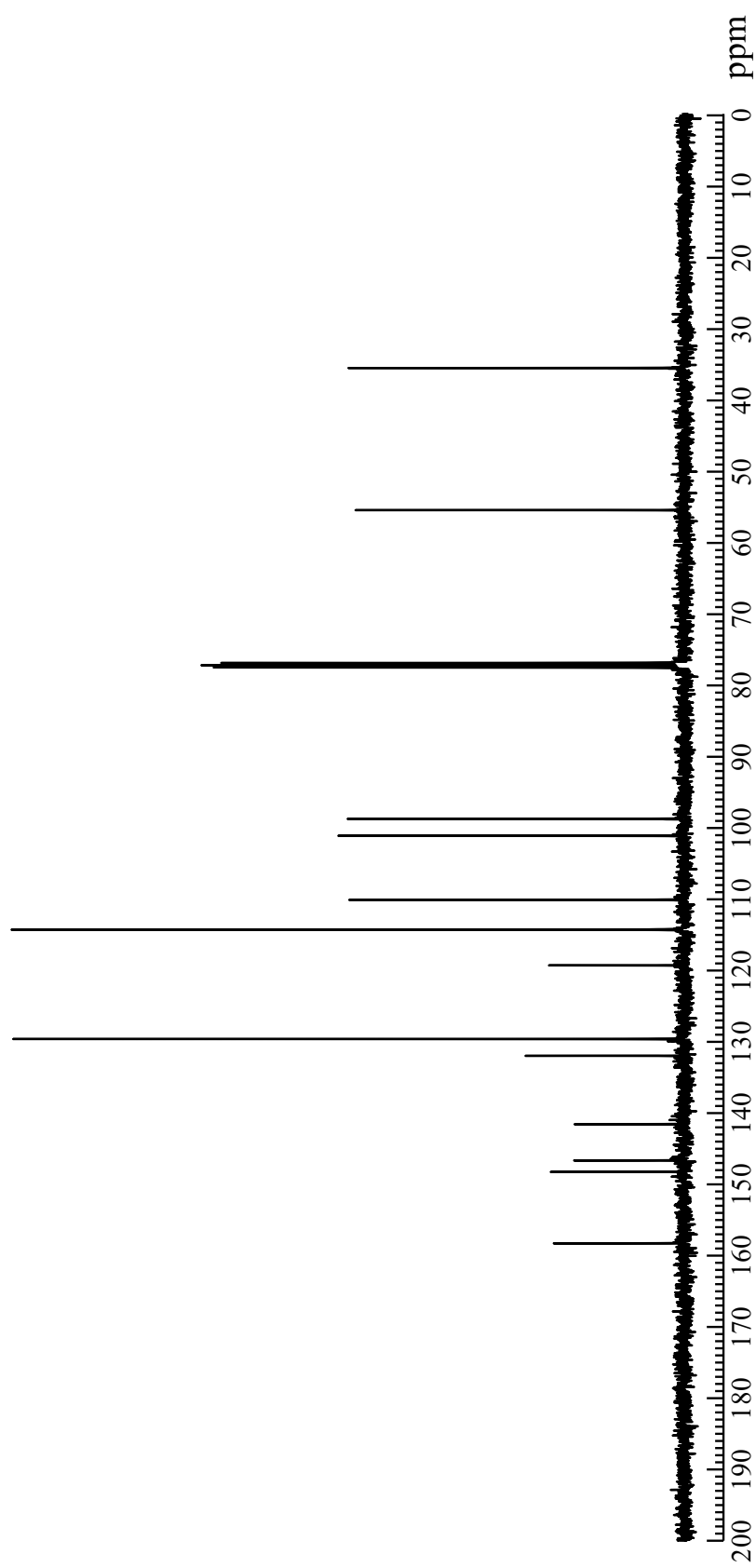


Figure 2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) ( $\text{CDCl}_3$ )



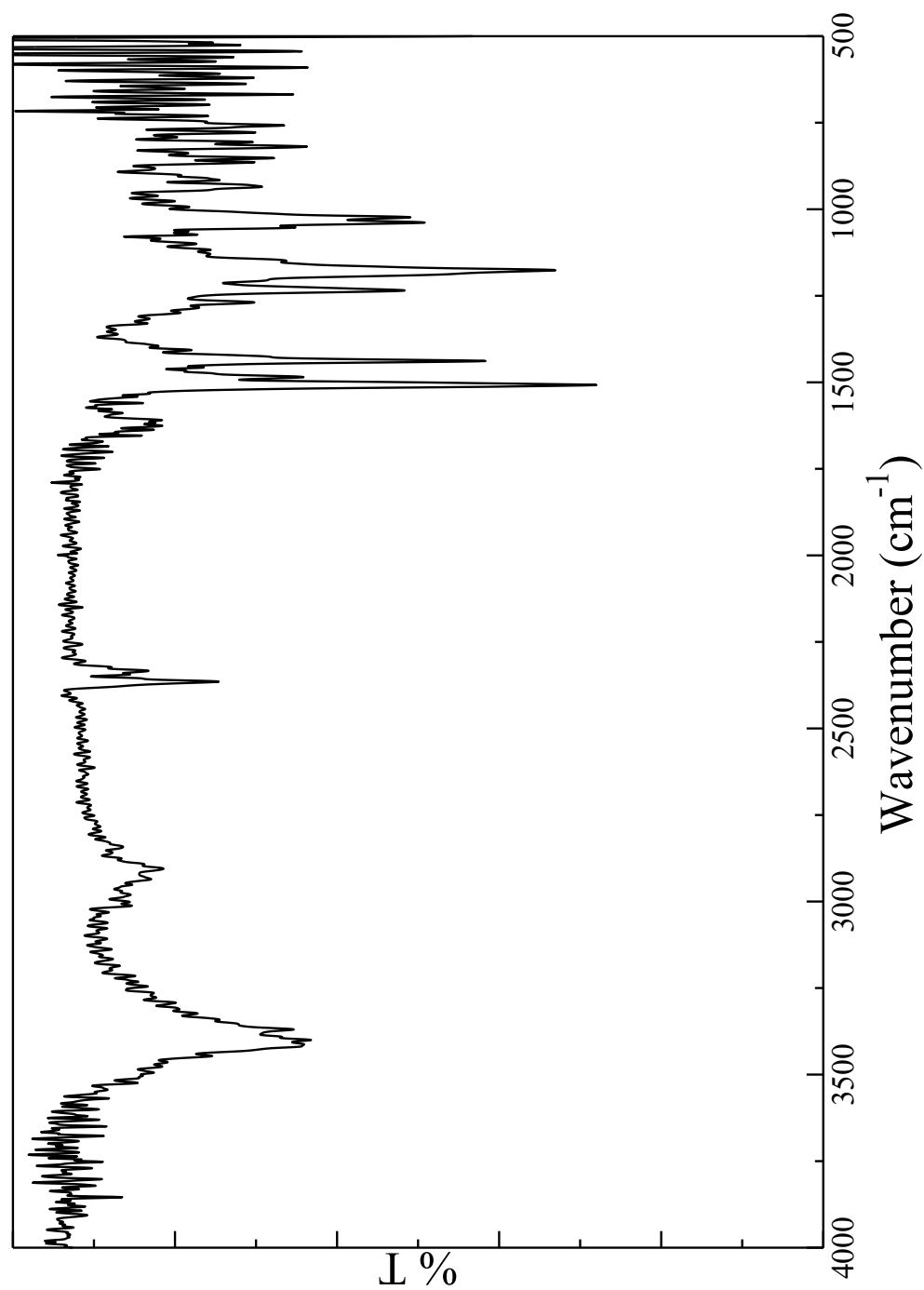
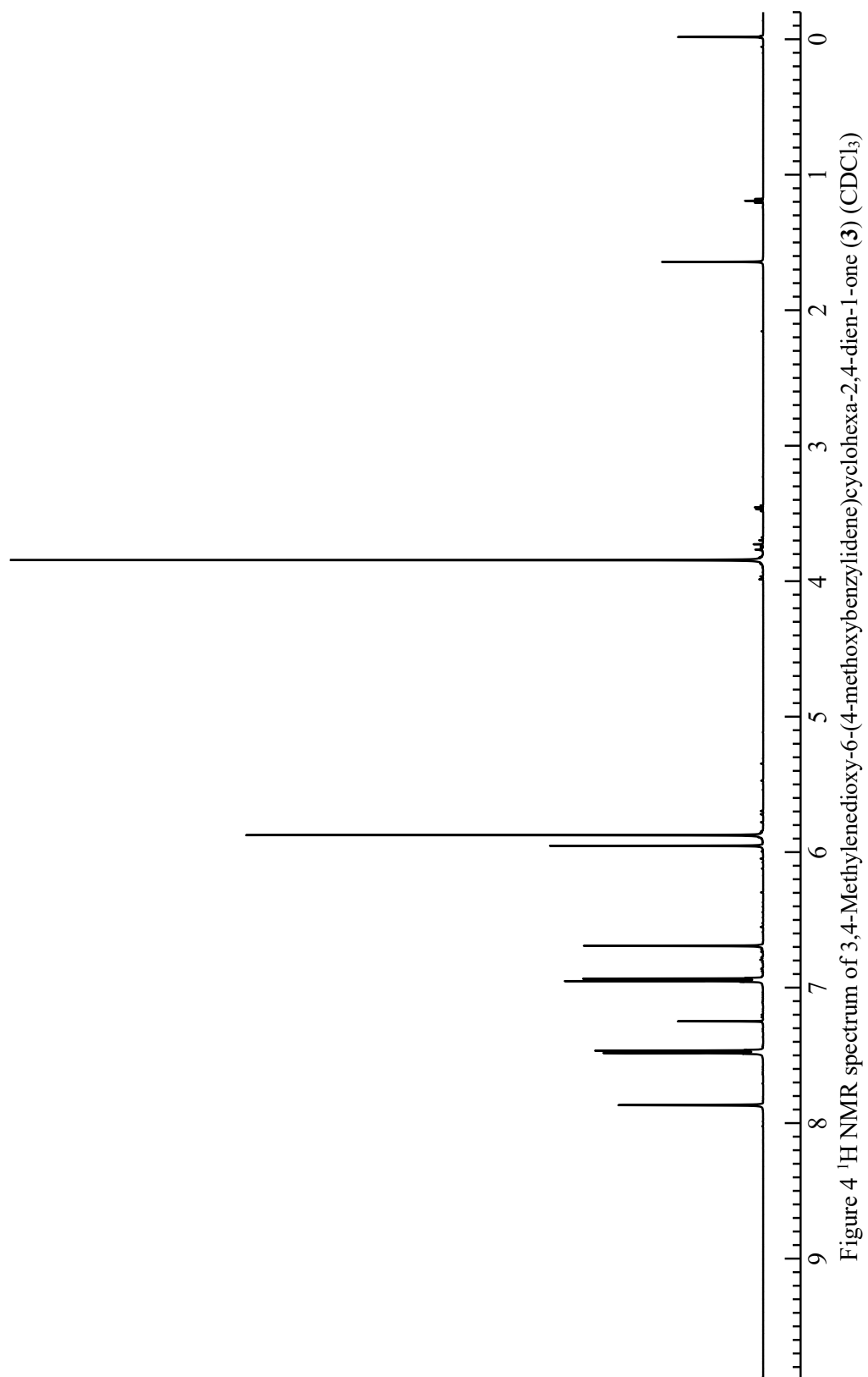


Figure 3 IR spectrum of 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) (KBr)



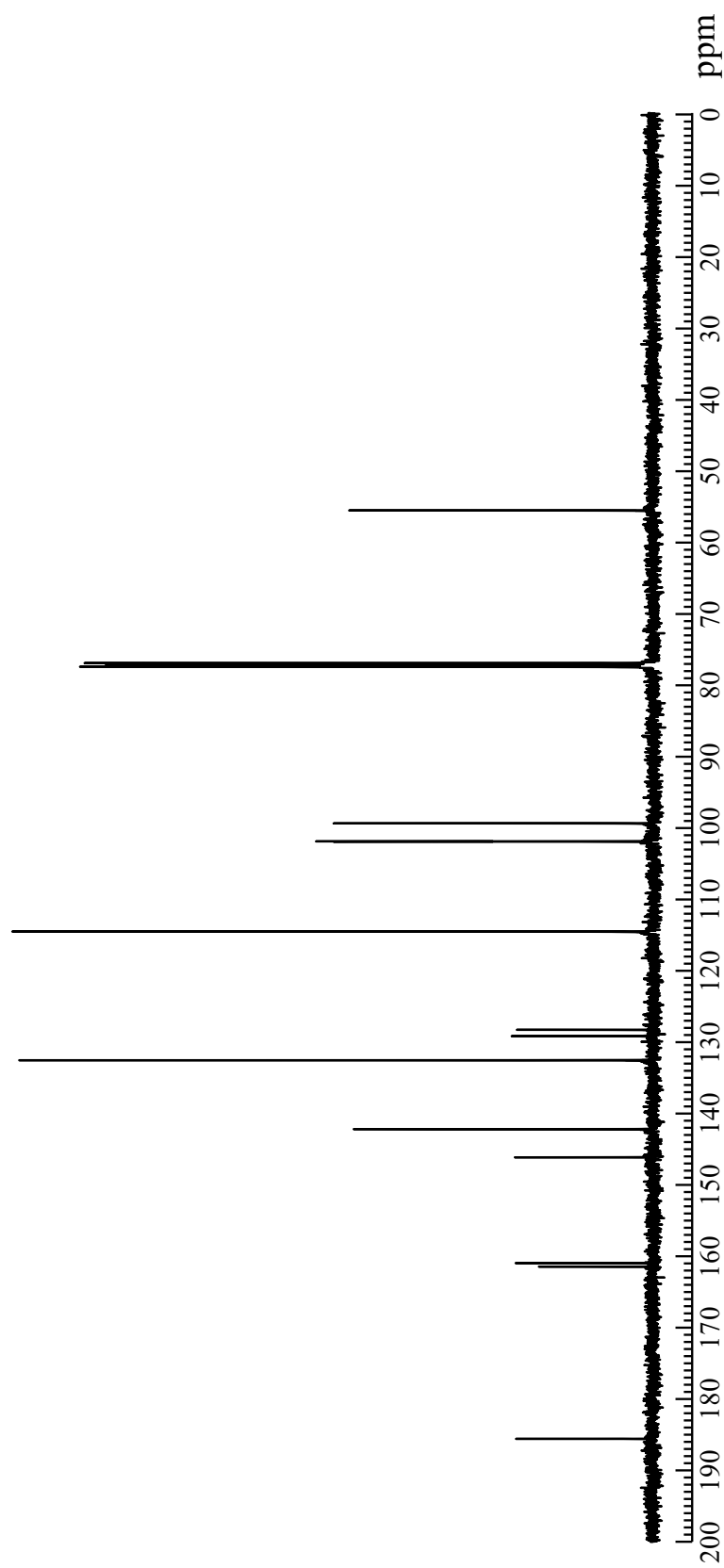


Figure 5  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) ( $\text{CDCl}_3$ )

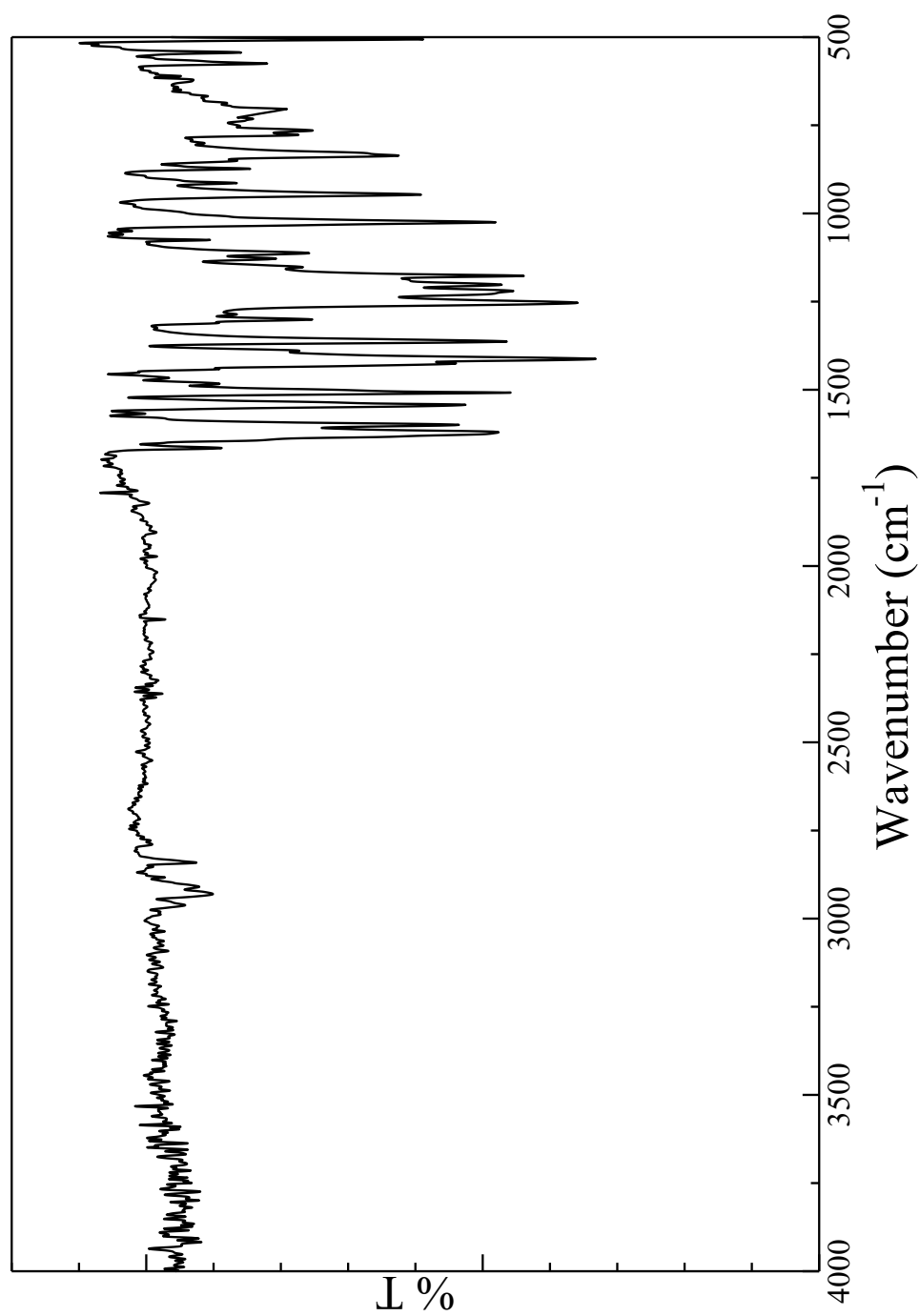


Figure 6 IR spectrum of 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) (KBr)

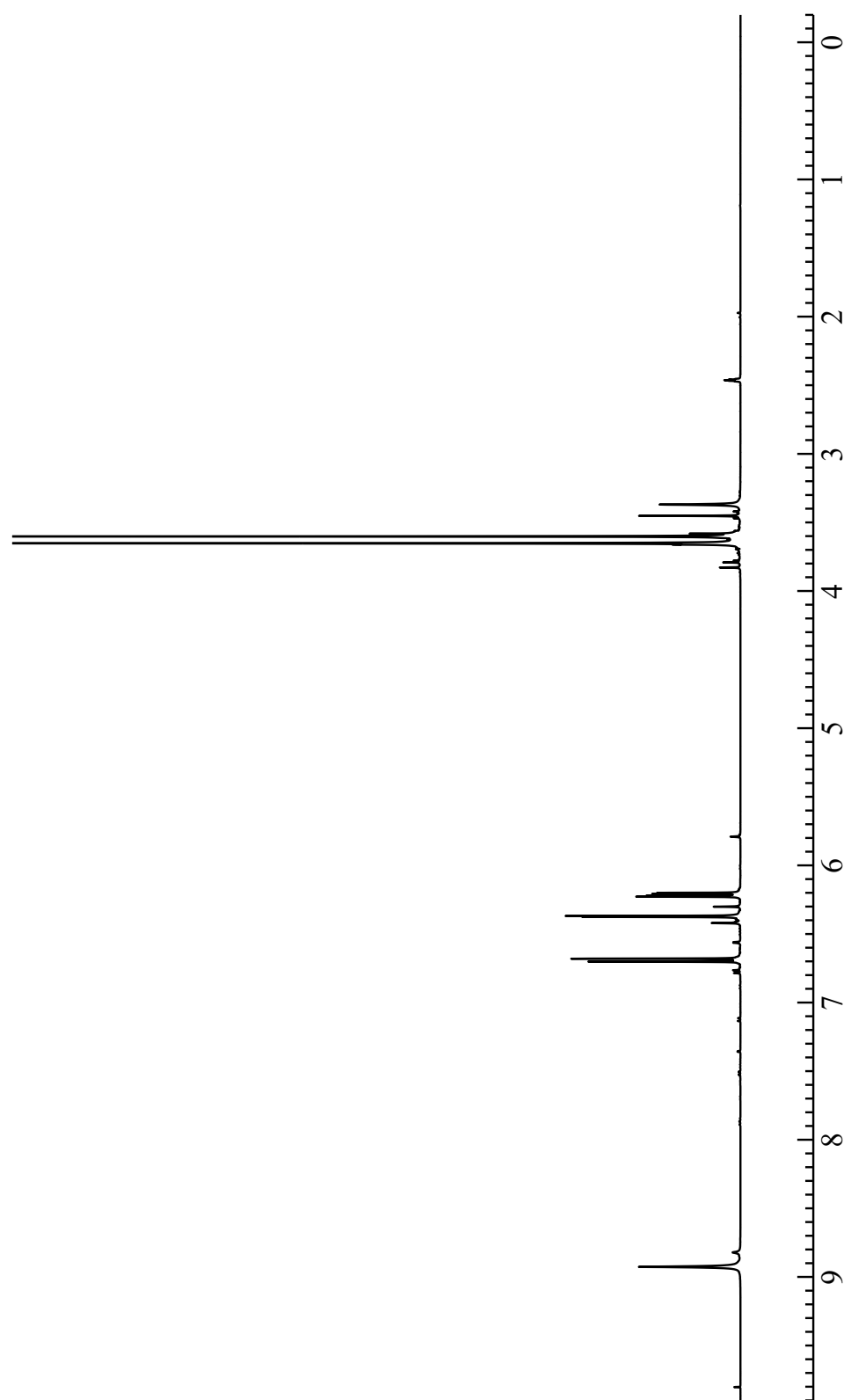


Figure 7  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 3,4-Dimethoxyphenol (6) ( $\text{DMSO-d}_6$ )

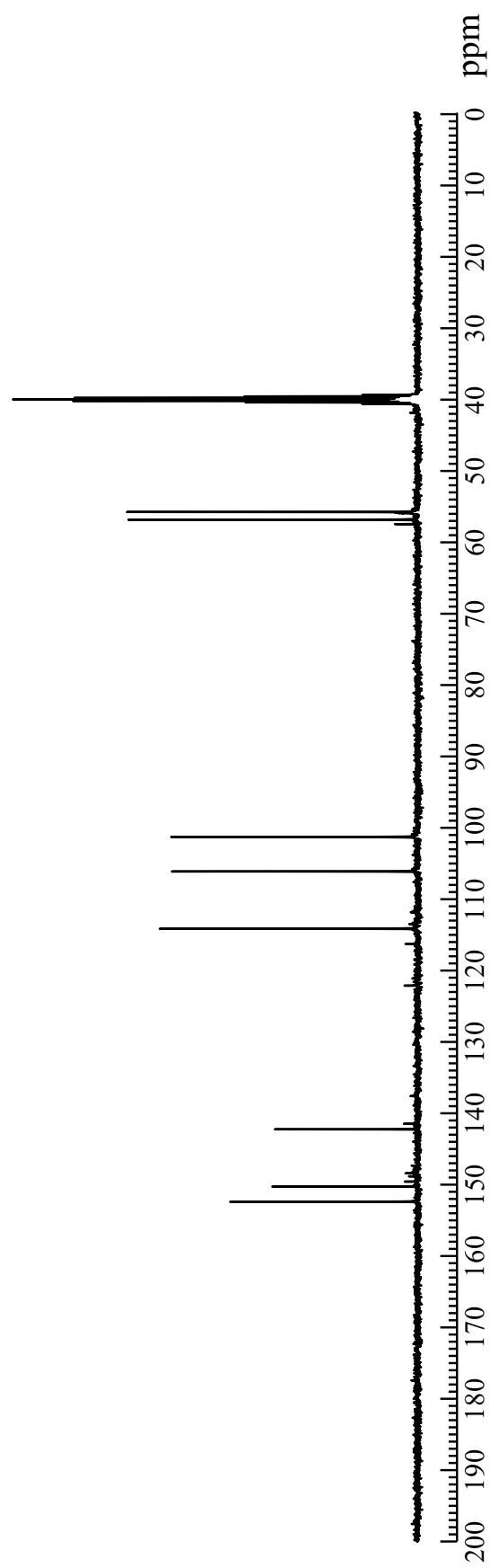


Figure 8  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3,4-Dimethoxyphenol (**6**) ( $\text{DMSO-d}_6$ )

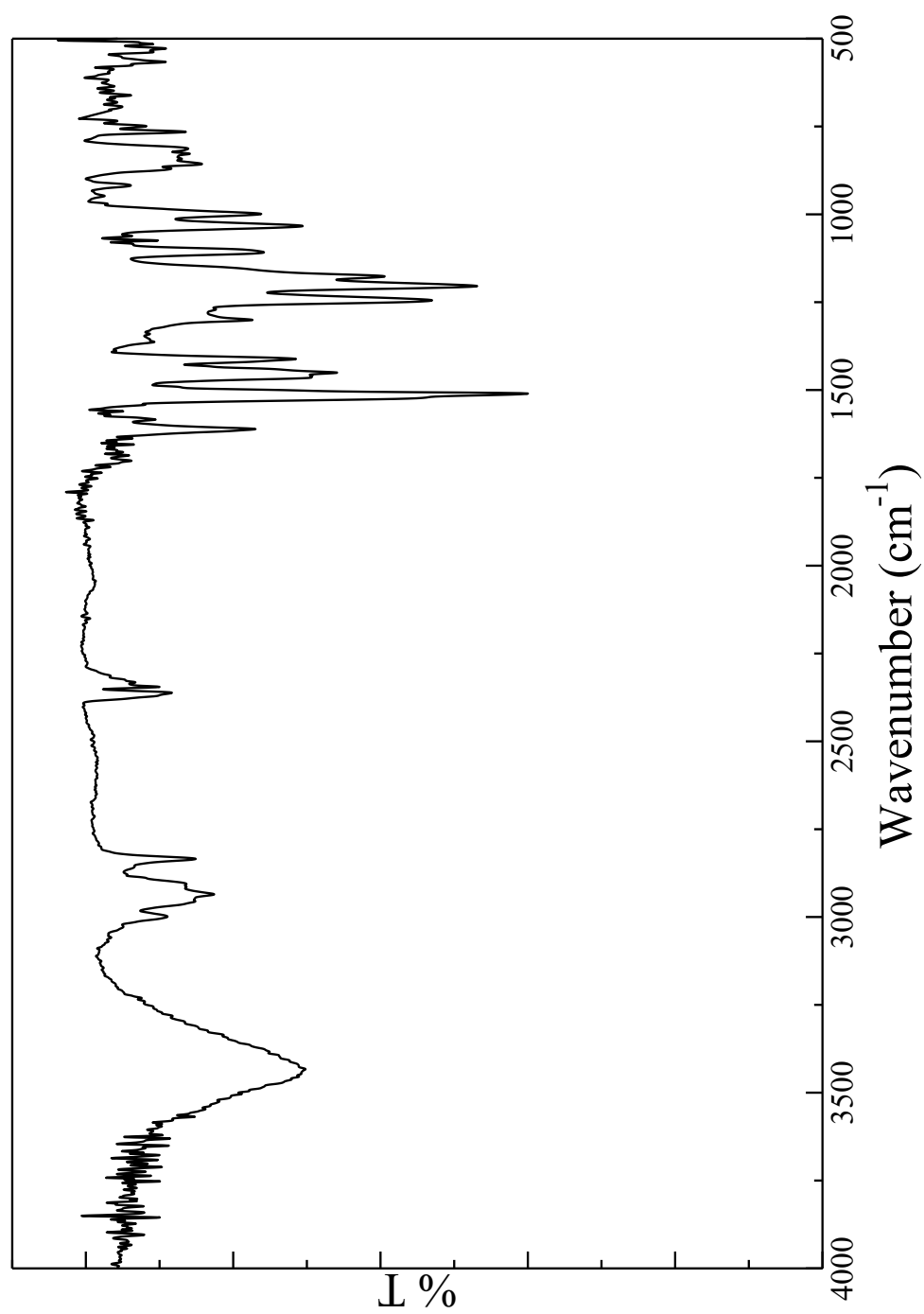


Figure 9 IR spectrum of 3,4-Dimethoxyphenol (**6**) (KBr)

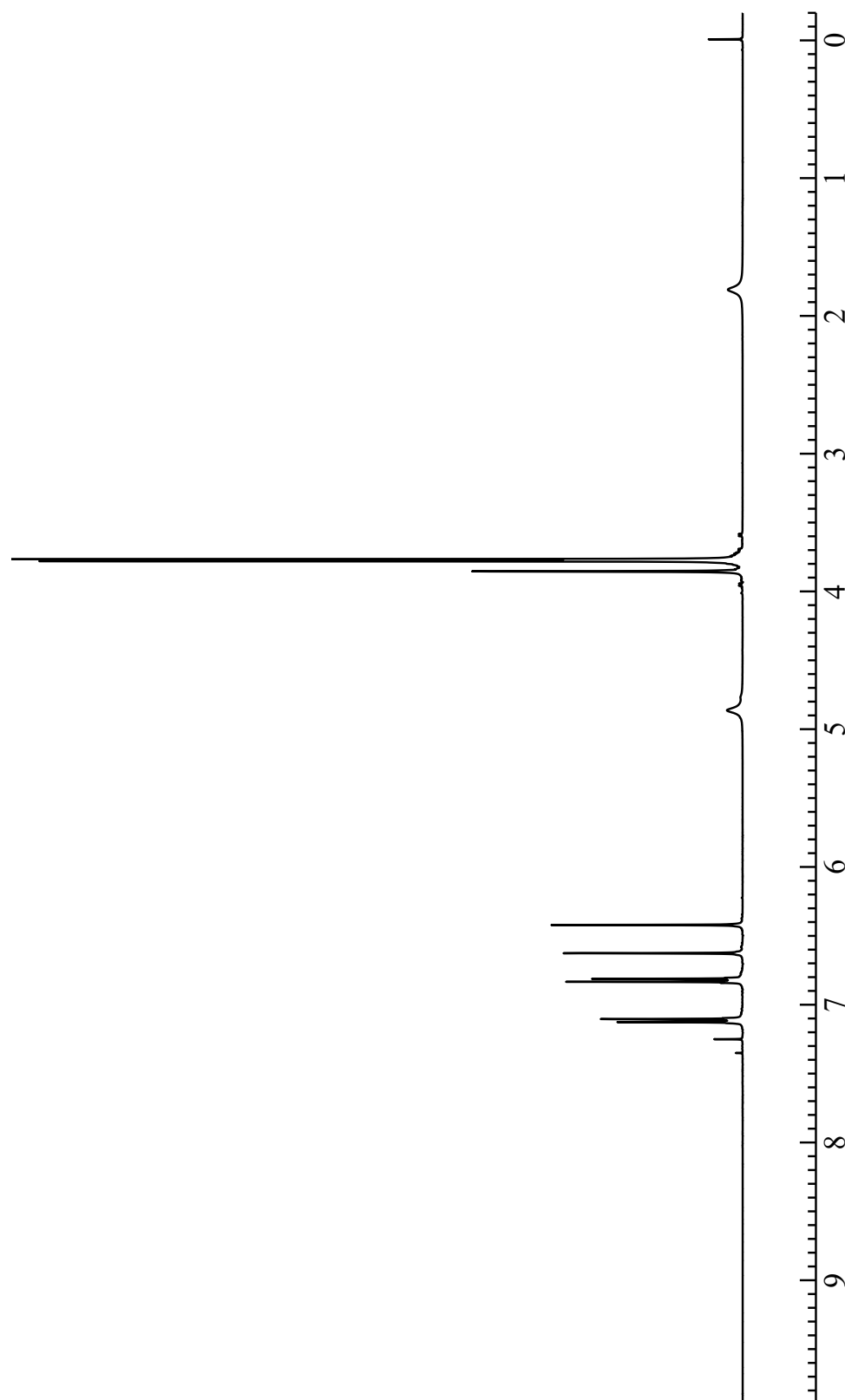


Figure 10  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (7) ( $\text{CDCl}_3$ )



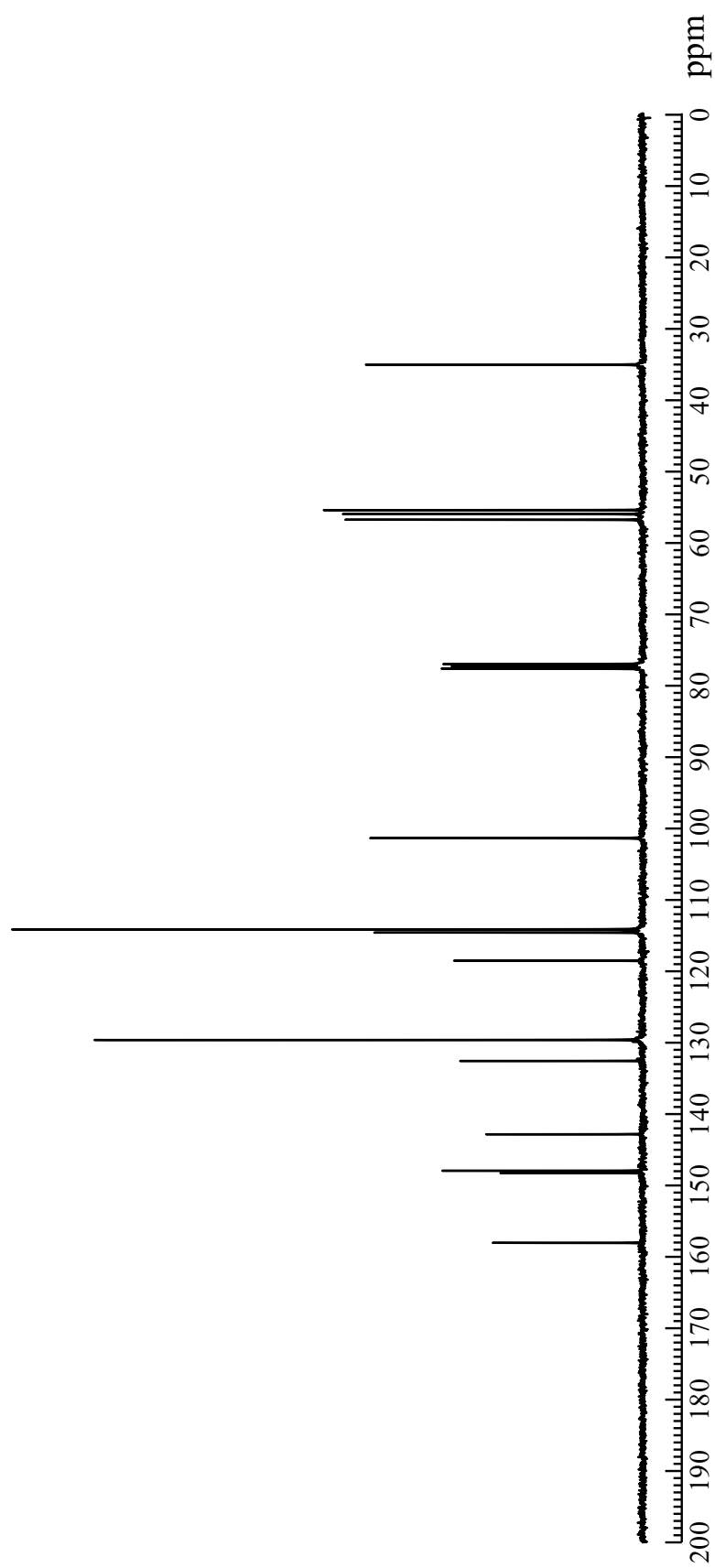


Figure 11  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (7) ( $\text{CDCl}_3$ )

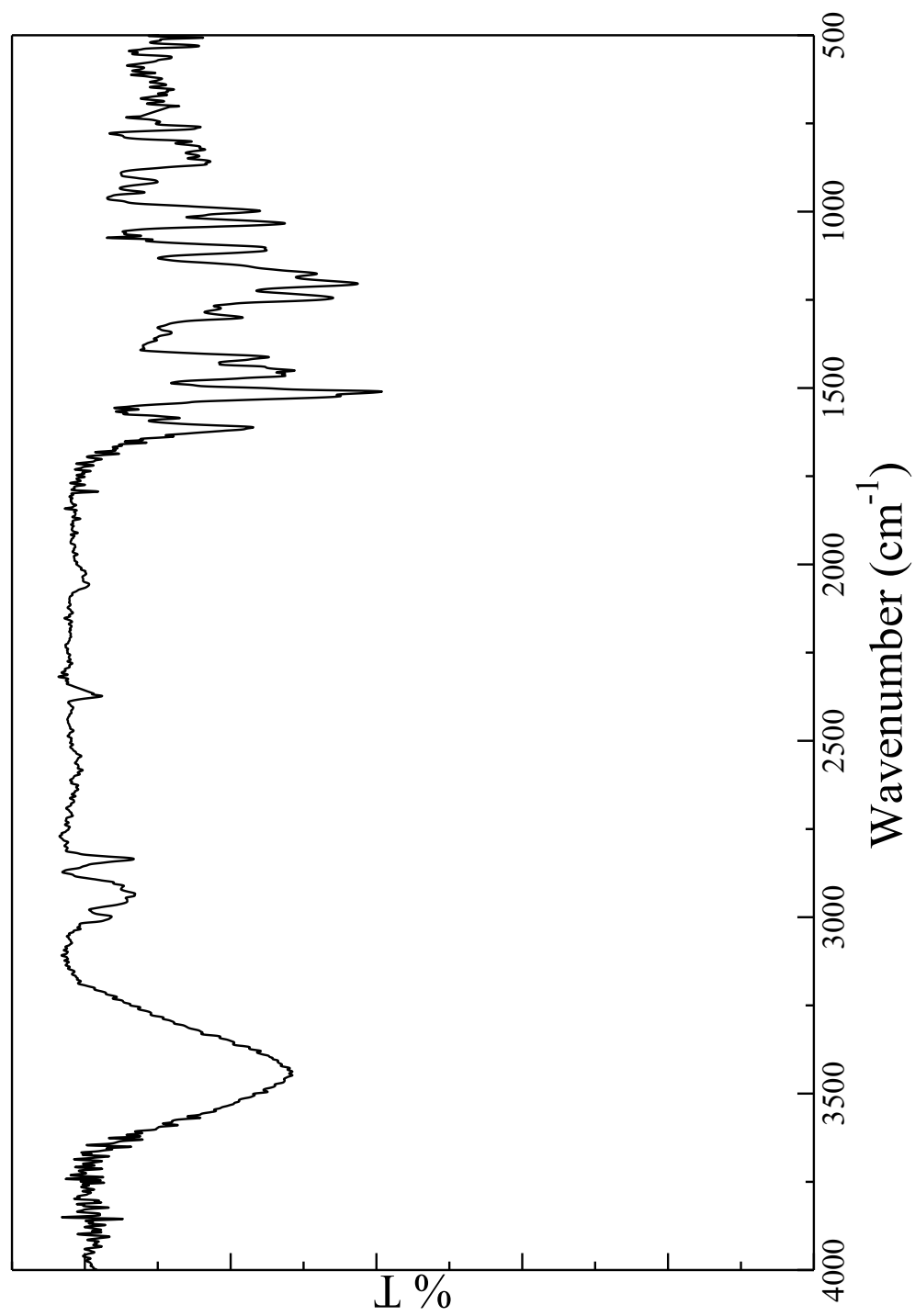


Figure 12 IR spectrum of 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (7) (KBr)

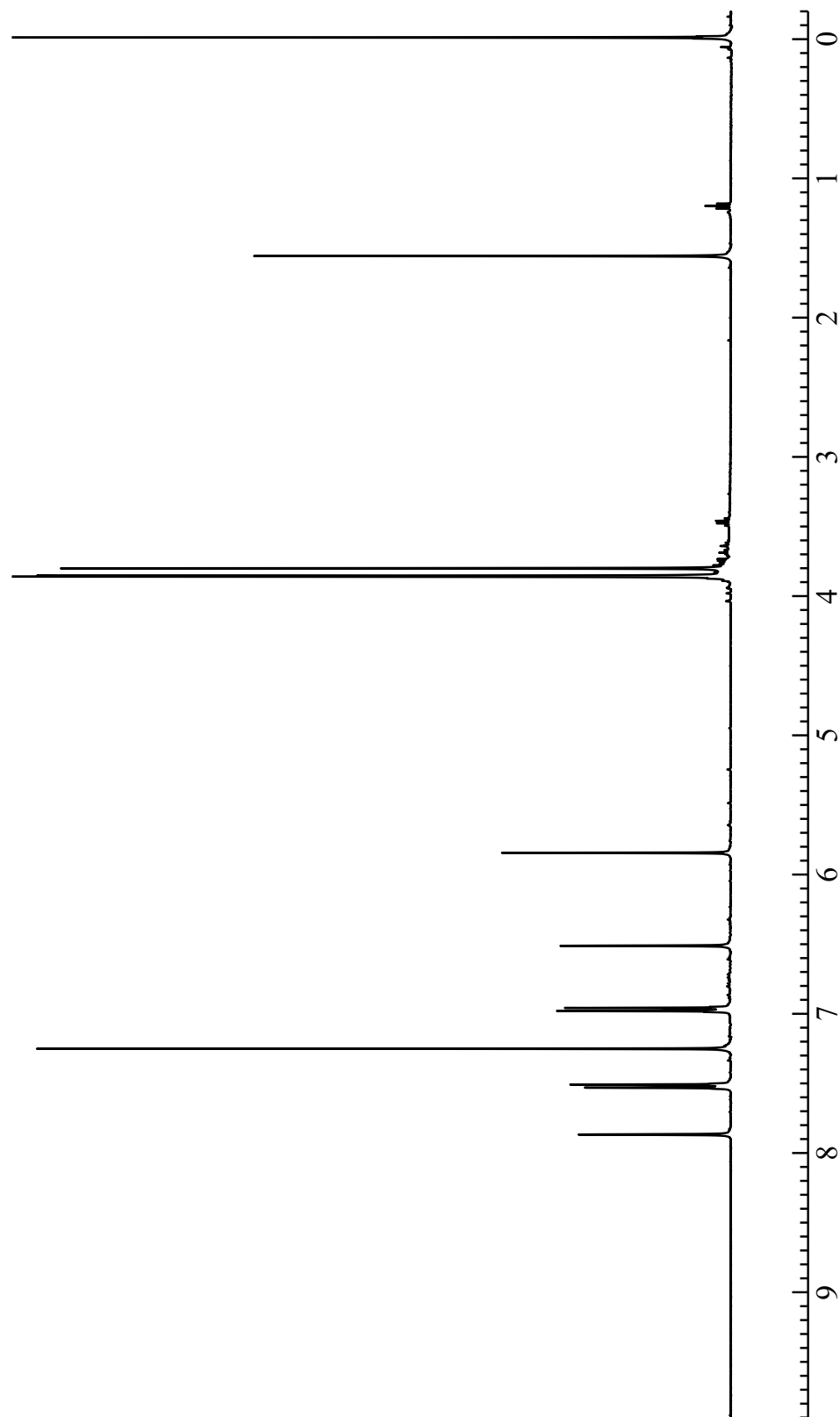


Figure 13  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 3, 4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) ( $\text{CDCl}_3$ )

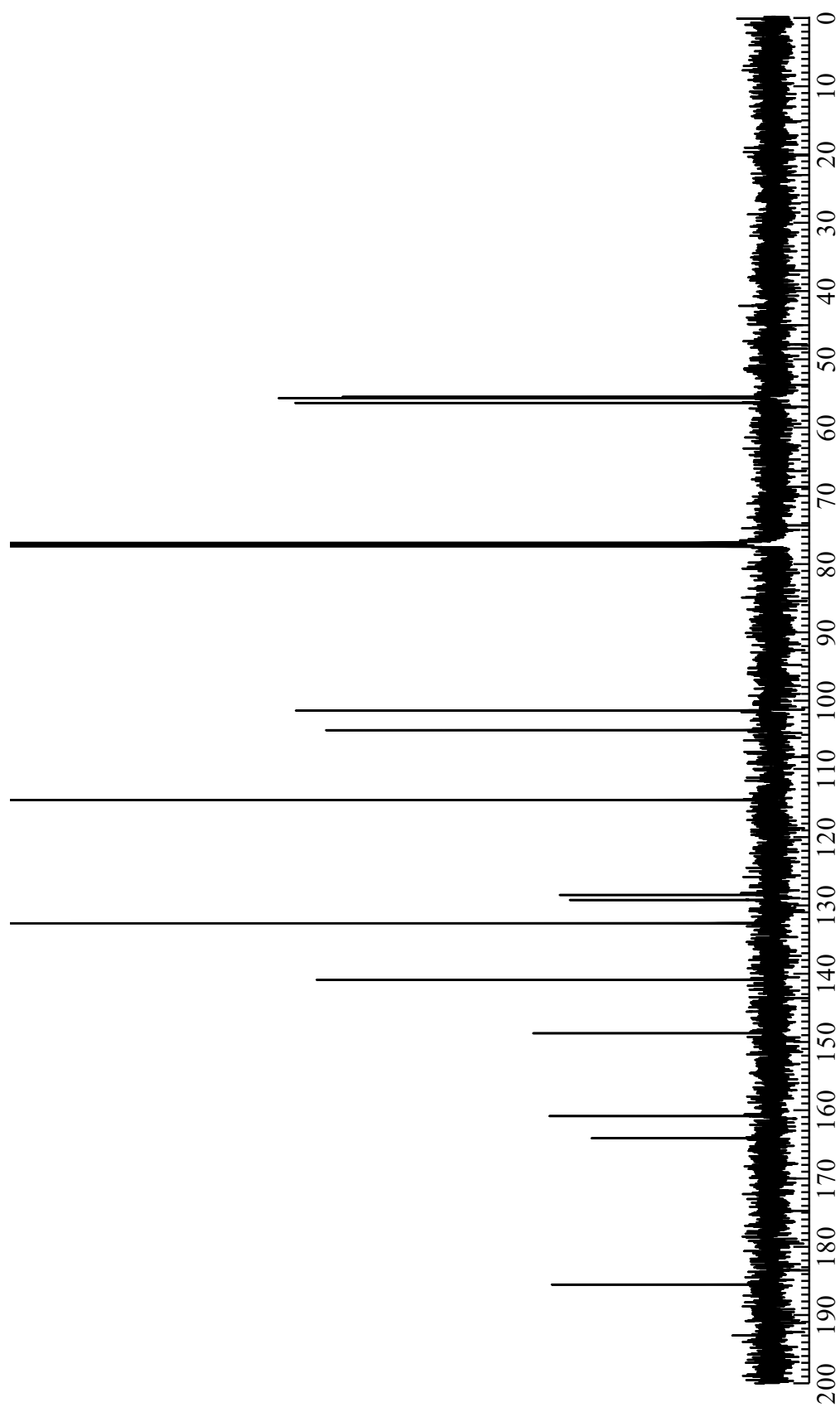


Figure 14  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3, 4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) ( $\text{CDCl}_3$ )

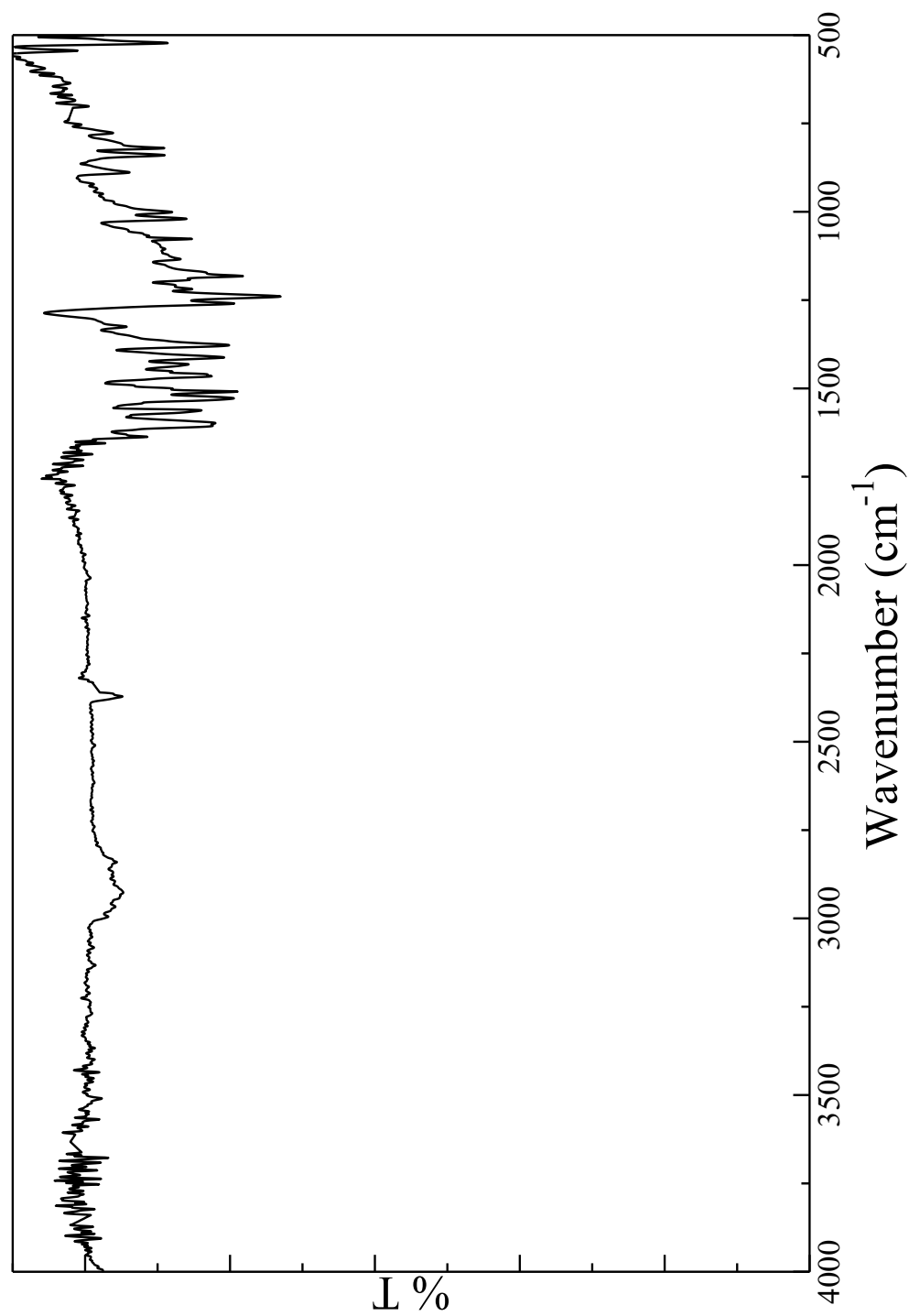


Figure 15 IR spectrum of 3, 4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) (KBr)

# 第三章

## 結果と考察

<3-1> 3,4-Dimethylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の合成

<3-1-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) の合成 <sup>7)</sup> (Scheme 1)

・ Sesamol (**1**) と 4-Methoxybenzyl alcohol との反応を行った。結果は Table 1 に示す。

Table 1 : 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**2**) の合成

Run	<b>1</b> g (mmol)	4-MBA g (mmol)	H <sub>2</sub> O ml	Citric acid g (mmol)	Ascorbic acid g (mmol)	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	2.76 (20.0)	2.78 (20.0)	100	3.32 (17.3)	1.00 (5.68)	reflux	17	4.34 (82.0)
2	5.52 (40.0)	5.56 (40.0)	200	6.64 (34.6)	2.00 (11.2)	reflux	17	6.52 (62.6)

Run 1: 反応終了後、得られた油状液体を冷凍庫で冷却することで茶色固体を析出させた。その後、ヘキサン、クロロホルムで再結晶を行い、目的物 (**2**) を薄茶色粉末として得た。

Run 2: スケールは run1 の 2 倍で行った。

<3-1-2> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の合成 <sup>8)</sup> (Scheme 2)

・ 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzyl)phenol (**3**) の酸化反応を行った。  
結果は Table 2 に示す。

Table 2 : 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の合成

Run	<b>7</b> g (mmol)	Ag <sub>2</sub> O g (mmol)	Ether mL	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	1.0 (3.5)	3.0 (12.9)	50	reflux	3.5	0.26 (29.1)
2	1.0 (3.5)	3.0 (12.9)	50	reflux	7.5	0.28 (31.8)
3	1.0 (3.5)	3.5 (14.0)	50	reflux	3.5	0.38 (36.8)
4	1.0 (3.5)	4.2 (17.5)	50	reflux	3.5	0.55 (61.4)
5	2.0 (7.0)	8.4 (25.6)	100	reflux	3.5	0.66 (36.8)

Run 1-4: 反応終了後、酸化銀を濾別し、濾液を濃縮後、エーテルで再結晶を行うことで目的物 (**8**) を得た。

Run 5: スケールは Run 1-4 の 2 倍で行った。

<3-2> 3,4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) の合成

<3-2-1> 3,4-Dimethoxyphenol (**6**) の合成 <sup>9)</sup> (Scheme 3)

- ・ 3,4-Dimethoxybenzaldehyde (**6**) と m-Chloroperbenzoic Acid (mCPBA) との反応を行った。結果は Table 1 に示す。

Table 3 : 3,4-Dimethoxyphenol (**6**) の合成

Run	<b>1</b> mg (mmol)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / MeOH ml	mCPBA mg (mmol)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mg (mmol)	Temp °C	Time h / min	Yield g (%)
1	3.99 (24.0)	100 / 60	6.51 (26.30)	6.63 (48.00)	rt	15 / 30	2.12 (59)

Run 1 : 反応終了後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液、飽和食塩水で洗浄を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥ろ別後、溶媒を減圧留去したのち、中間体 (**5**) を得た。その後 MeOH と所定量の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加え、30 分間室温で攪拌することで反応させた。その後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルで抽出、H<sub>2</sub>O、飽和食塩水で洗浄を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥ろ別後、溶媒を減圧留去し、目的物 (**6**) を黒茶色固体として得た。

<3-2-2> 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (**7**) の合成 <sup>7)</sup> (Scheme 4)

- ・ 3,4-Dimethoxyphenol (**3**) と 4-Methoxybenzyl Alcohol (4-MBA) の反応を行った。結果は Table 4 に示す

Table 4 : 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (**7**) の合成

Run	<b>6</b> g (mmol)	4-MBA g (mmol)	H <sub>2</sub> O ml	Citric acid g (mmol)	Ascorbic acid g (mmol)	Temp °C	Time h	Yield g (%)
1	1.54 (10.0)	1.39 (10.0)	50	1.66 (8.65)	0.5 (2.84)	reflux	17	1.42 (52.0)

Run 1 : 反応終了後、得られた油状液体を冷凍庫で冷却することで茶色固体を析出させた。その後、ベンゼンで再結晶を行い、目的物 (**7**) を茶色固体として得た。



<3-2-3> 3,4-Dimethoxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**8**) の合成<sup>8)</sup> (Scheme 5)

・酸化銀による 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (**7**) の酸化反応を行った。結果は Table 5 に示す

Table 5 : 4,5-Dimethoxy-2-(4-methoxybenzyl)phenol (**7**) の酸化反応

Run	<b>4</b> g (mmol)	Ag <sub>2</sub> O g (mmol)	Ether ml	Temp °C	Time h	Yield mg (%)
1	1.00 (3.50)	5.00 (21.3)	75	reflux	3	490 (49)

Run 1: 反応終了後、セライト濾過により酸化銀を濾別し、エーテルを濃縮し、再結晶を行うことで赤色固体として目的物 (**8**) を赤色粉末として得た。

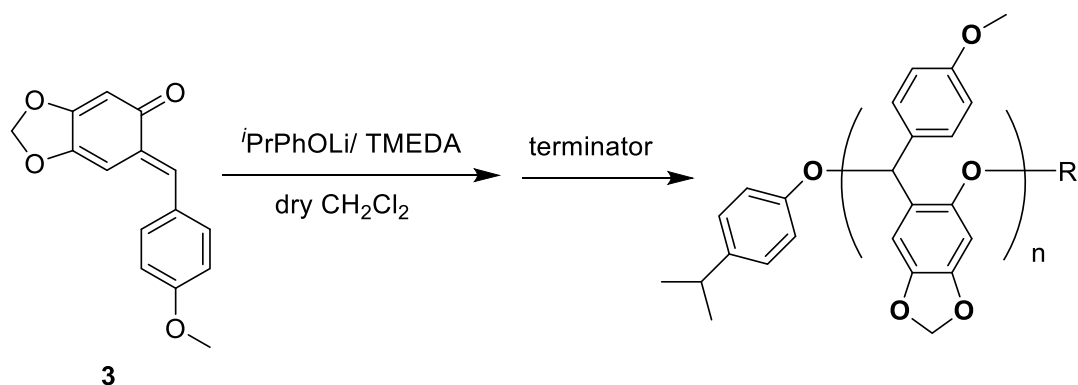
<3-3> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の重合反応性の調査

<3-3-1> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合

3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合による停止剤の反応性を調査するため、開始剤に <sup>t</sup>PrPhOLi / TMEDA 錯体を用いて、3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合を行った。その結果を Table 6 に示す。

Table 6 : 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合

Run	<b>8</b> mg (mmol)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ml	Initiator ml (mmol)	[ <b>8</b> ] / [I]	Temp °C	Time h	yield mg (%)	Mn	Mw / Mn
1	128.0 (0.5)	2	0.2 (0.05)	10	-40	128	82.9 (64.7)	3200	1.31
2	128.0 (0.5)	2	0.2 (0.05)	10	-40	128	85.6 (66.8)	4600	1.22
3	128.0 (0.5)	2	0.2 (0.05)	10	-40	128	59.1 (46.1)	3500	1.24
4	128.0 (0.5)	2	0.2 (0.05)	10	-40	128	21.2 (16.5)	3200	1.39



terminator : acetic anhydride (Run 1)  
*tert* Butyl Isoyanate (Run 2)  
 Isopropyl Isocyanate (Run 3)  
 trifluoroacetic anhydride (Run 4)

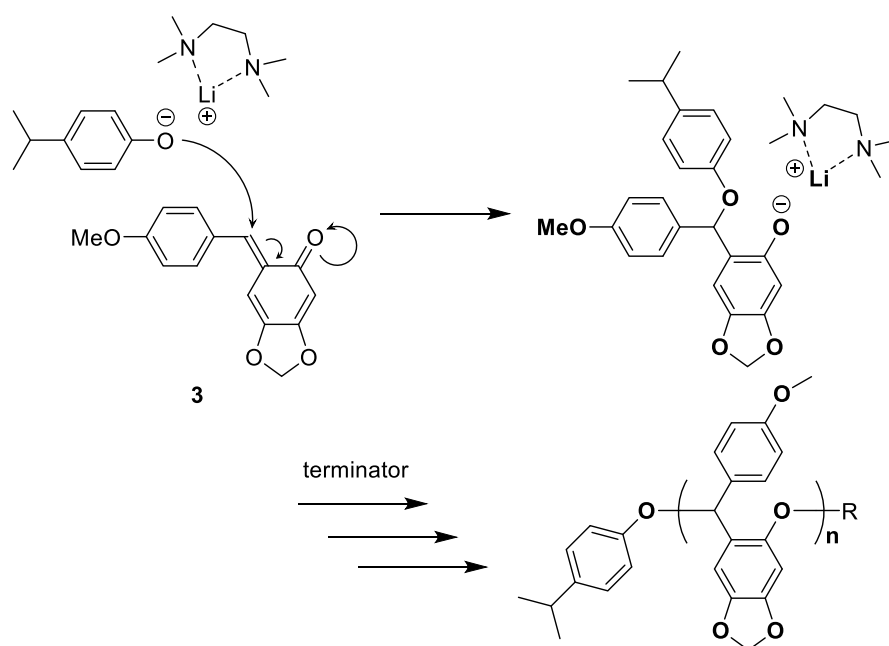
Scheme 5 : Polymerization process

Run 1 : 128 時間重合後、無水酢酸で反応を停止させた。反応混合物をクロロホルムに溶解し、ヘキサンに再沈殿させたところ、薄橙色固体としてポリマーが得られた。GPC 測定の結果、モノマーの溶出ピーク (Figure 1) よりも早い時間に溶出ピークを示し、分子量は 3200 程度 (Figure 2)と見積もられ、12 量体程度のポリマーであることが分かった。生成ポリマーの  $^1\text{H}$  NMR を測定した結果 (Figure 3) 、積分比から 14 量体程度のポリマーであった。IR スペクトル測定 (Figure 4) の結果からも、モノマーに観測された  $1600\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニルの  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動、 $1500\text{cm}^{-1}$  付近の  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動のピークが消失し、ポリマーでは  $1500\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{C}=\text{C}$  環伸縮のピークが観測された。さらに、UV-vis スペクトルを測定した結果、モノマーの吸収波長、(Figure 5)と比較し、非共役系となるため低波長側にピークが観測された。(Figure 6)

Run 2 : 128 時間重合後、*tert* Butyl Isoyanate で反応を停止させた。反応混合物をクロロホルムに溶解し、ヘキサンに再沈殿させたところ、薄橙色固体としてポリマーが得られた。GPC 測定 (Figure 7)の結果、分子量は 4600 程度と見積もられ、17 量体程度のポリマーであることが分かった。生成ポリマーの  $^1\text{H}$  NMR、 $^1\text{IR}$  スペクトルを (Figure 8, 9)に示した。

Run 3 : 128 時間重合後、Isopropyl Isoyanate で反応を停止させた。反応混合物をクロロホルムに溶解し、ヘキサンに再沈殿させたところ、薄橙色固体としてポリマーが得られた。GPC 測定 (Figure 10)の結果、分子量は 3500 程度と見積もられ、13 量体程度のポリマーであることが分かった。生成ポリマーの  $^1\text{H}$  NMR、IR スペクトルを (Figure 11, 12)に示した。

Run 4 : 128 時間重合後、無水トリフルオロ酢酸で反応を停止させた。反応混合物を減圧留去後、THF に溶解し、ヘキサンに再沈殿させたところ、薄黄色固体としてポリマーが得られた。GPC 測定 (Figure 13)の結果、分子量は 3200 程度と見積もられ、12 量体程度のポリマーであることが分かった。生成ポリマーの IR スペクトルを (Figure 14)に示した。



terminator : acetic anhydride (Run 1)  
*tert* Butyl Isoyanate (Run 2)  
 Isopropyl Isocyanate (Run 3)  
 trifluoroacetic anhydride (Run 4)

Scheme 6: Detailed Polymerization mechanism of *o*-QM

<3-2-2> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の 1 量体の合成検討

3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合による重合機構をより詳細に調査するため、開始剤に  $\text{PrPhOLi}$  / TMEDA 錯体を用いて、開始剤比 1 で、3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合を行った。その結果を Table 7 に示す。

Table 7 : 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合

Run	<b>3</b> mg (mmol)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ml	Initiator ml (mmol)	[ <b>3</b> ] / [I]	Temp $^\circ\text{C}$	Time h	yield mg (%)	Mn	Mw / Mn
1	128.0 (0.5)	2	2.0 (0.5)	1	-40	24	32.1 (25.0)	960	1.13
2	128.0 (0.5)	2	2.0 (0.5)	1	-40	24	45.6 (35.6)	950	1.32
3	128.0 (0.5)	2	2.0 (0.5)	1	-40	24	26.7 (20.8)	920	1.15
4	128.0 (0.5)	2	2.0 (0.5)	1	-40	24	31.2 (24.3)	920	1.20

Run 1 : 24 時間重合後、無水酢酸を加え、0°C で 24 時間攪拌することで反応を停止させた。反応混合物を  $\text{CHCl}_3$  で希釈、1N  $\text{HCl aq.}$  と  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤色粘性液体を得た。GPC 測定の結果、1 量体から 3 量体、モノマーの重なった溶出ピークが得られた。ヘキサンで再沈殿を行い、不溶部と可溶部に分別した。ヘキサン不溶部は、GPC 測定から 3 量体であった。ヘキサン可溶部は 1 量体、2 量体とモノマーを含む混合物であった。

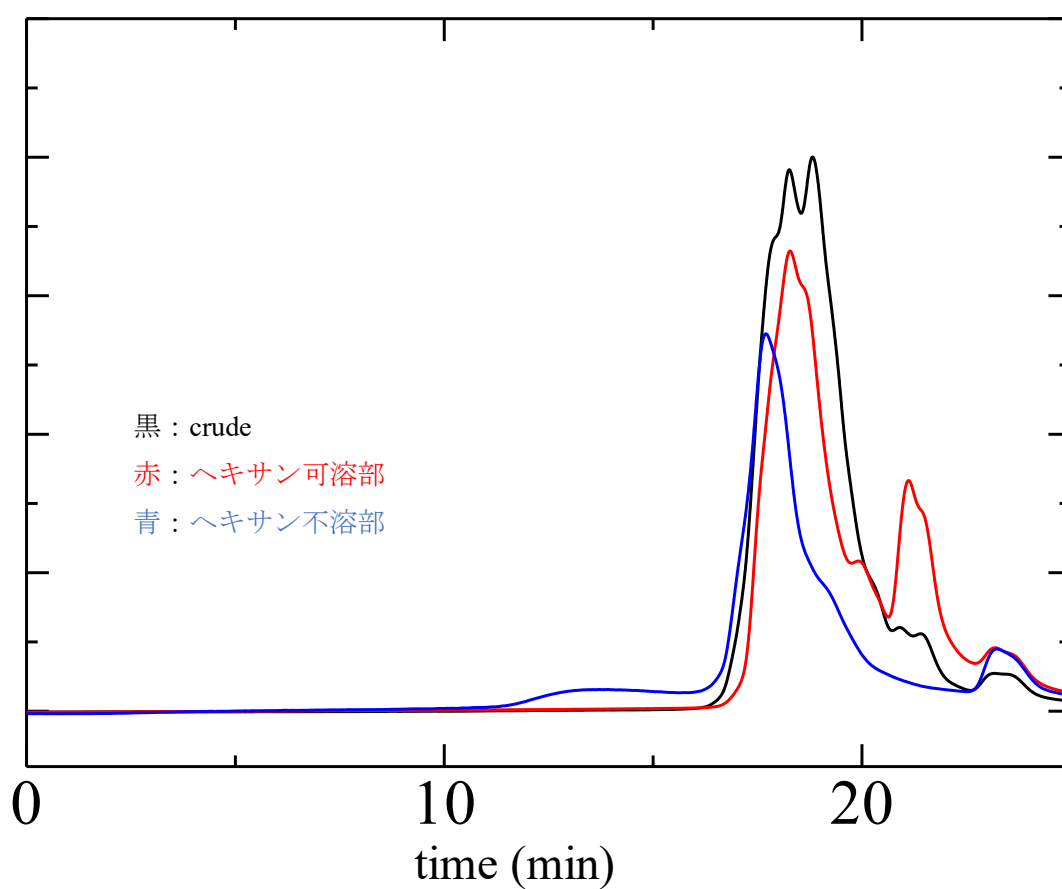


Figure 15 : GPC spectrum

Run 2: 24 時間重合後、*tert* Butyl Isocyanate を加え、0°C で 24 時間攪拌することで反応を停止させた。反応混合物を  $\text{CHCl}_3$  で希釈、1N HCl aq. と  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤黒色粘性液体を得た。GPC 測定の結果、1 量体、2 量体、3 量体の重なったピークが得られた。シリカゲルカラム( $\text{CHCl}_3$ )により第二成分、第三成分を分取し、展開溶媒を減圧留去し、赤黄色粘性液体を得た。第一成分は 3 量体、第二成分は 3 量体と 2 量体、1 量体と思われる溶出ピークが得られた。

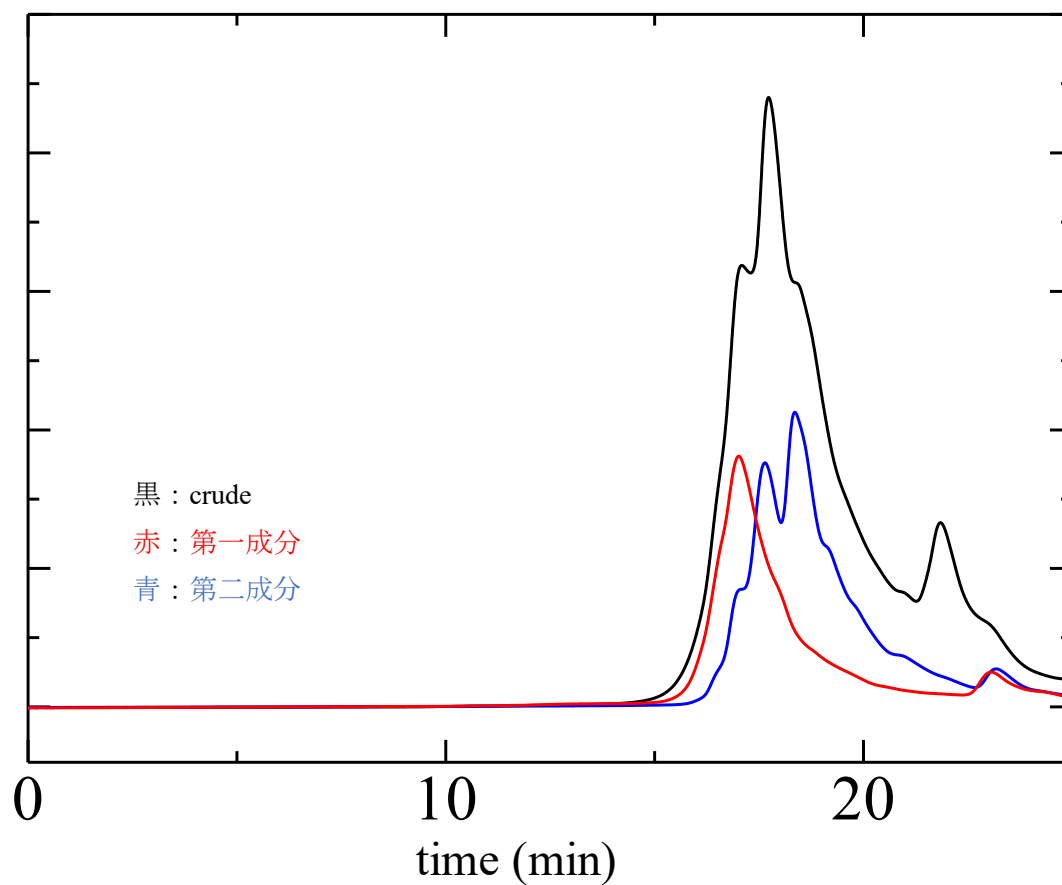


Figure 16 : GPC spectrum

Run 3 : 24 時間重合後、Isopropyl Isocyanate を加え、0°C で 24 時間攪拌することで反応を停止させた。反応混合物を  $\text{CHCl}_3$  で希釈、1N  $\text{HCl}$  aq. と  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤黒色粘性液体を得た。GPC 測定の結果、1 量体、2 量体、3 量体の重なったピークが得られた。シリカゲルカラム( $\text{CHCl}_3$ )により第二成分、第三成分を分取し、展開溶媒を減圧留去し、赤黄色粘性液体を得た。第一成分は 3 量体、第二成分は 3 量体と 2 量体、第三成分は 2 量体、1 量体と思われる溶出ピークが得られた。

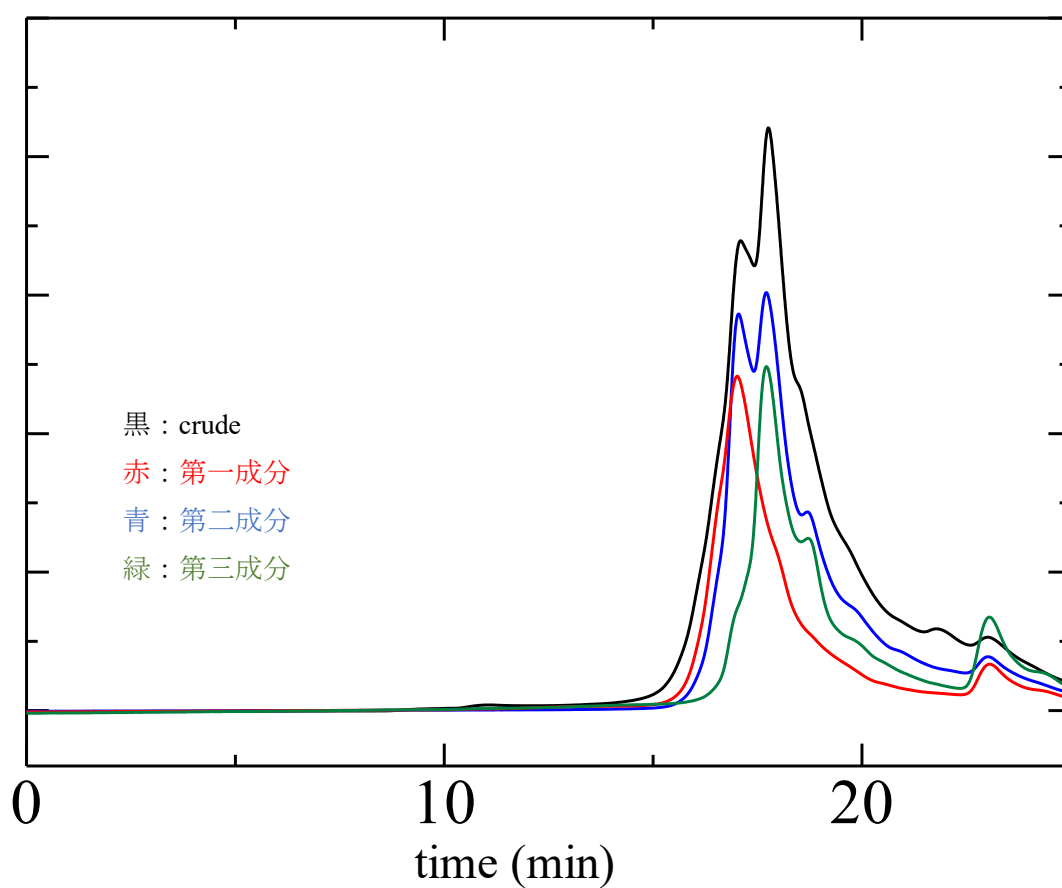


Figure 17 : GPC spectrum

Run 4 : 24 時間重合後、trifluoroacetic anhydride を加え、 $-40^{\circ}\text{C}$  で 24 時間攪拌することで反応を停止させた。反応混合物を  $\text{CHCl}_3$ 、THF で希釈、 $1\text{N HCl aq.}$  と  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤黒色粘性液体を得た。GPC 測定の結果、1 量体、2 量体、モノマーの重なったピークが得られた。黒色粘性液体をカラム精製 (ethyl acetate : hexane = 1 : 3 $\rightarrow$ 1 : 1) により第二成分を分取し、展開溶媒を減圧留去し、赤黒色粘性液体を得た。GPC 測定より、第一成分は 3 量体と考えられるピーク、第二成分はモノマーと 1 量体、2 量体と思われる溶出ピークを示した。

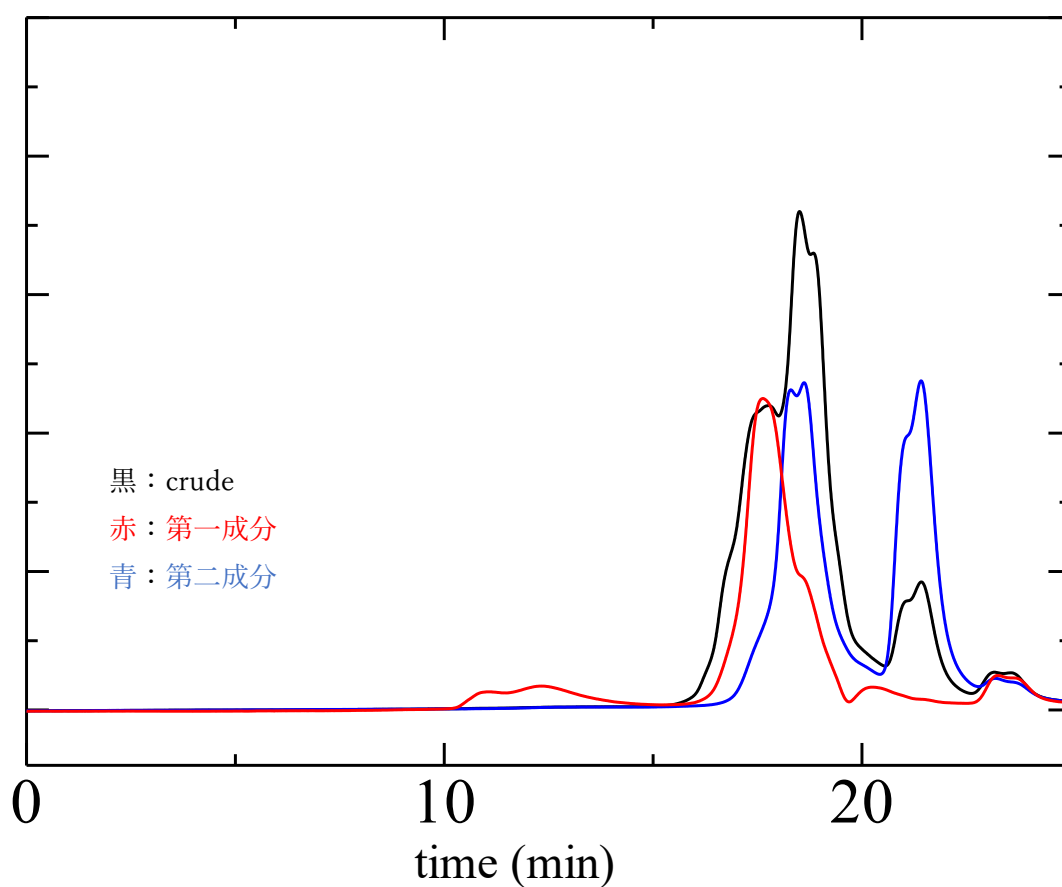


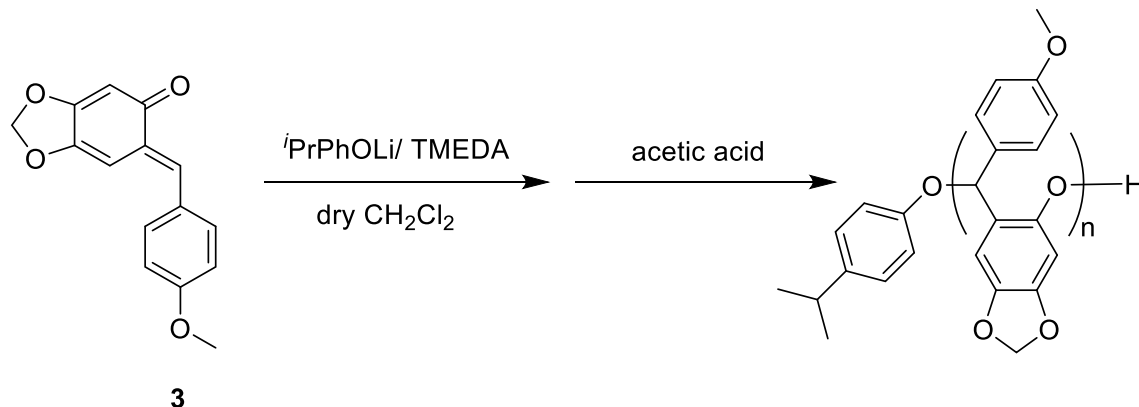
Figure 18 : GPC spectrum

Run1-Run4 いずれにおいても 1 量体の単離を試みたが、副生する各停止剤との重合体、モノマーとの分離が困難であり、 $^1\text{H NMR}$  から Poly(o-QM) の構造を明確にし、帰属することはできなかった。



<3-2-3> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のオリゴマーの末端保護の検討

イソシアネート基の停止剤の反応性の向上を目指すため酢酸で反応を停止させ、その後、Isopropyl Isocyanate による末端の保護の検討を行った。その結果を Table 8、9 に示す。

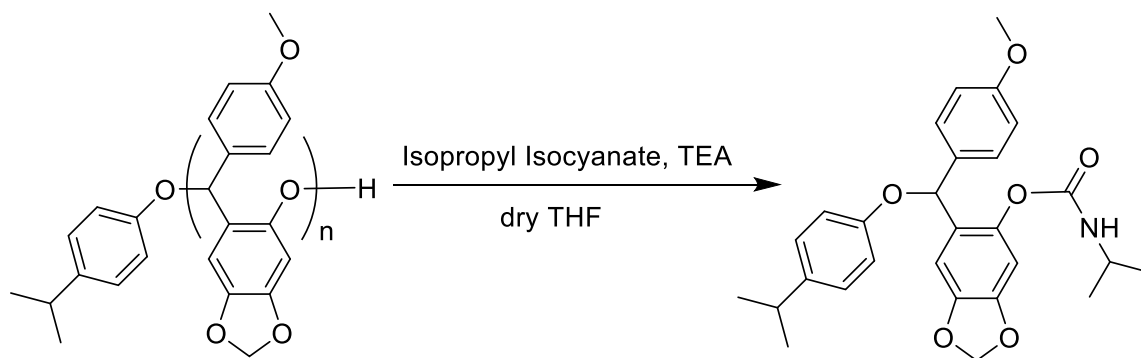


Scheme 7 : Polymerization process

Table 8 : 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のアニオン重合

Run	<b>3</b> mg (mmol)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ml	Initiator ml (mmol)	[ <b>3</b> ] / [I]	Temp °C	Time h
1	128.0 (0.5)	2.0	2.0 (0.5)	1	-40	24

Run1 : 所定時間後、窒素雰囲気下で過剰量の acetic anhydride を加え、0°C で 24 時間攪拌することで重合を停止した。重合混合物を CHCl<sub>3</sub> で希釈、1N HCl aq. と NaHCO<sub>3</sub>、蒸留水で洗浄し、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤褐色粘性液体を得た。GPC 測定の結果、モノマー、1 量体、2 量体の重なったピークが得られた。



Scheme 8 : End protection process

Table 9 : 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の末端保護

Run	混合物 mg (mmol)	THF ml	TEA	Isopropyl Isocyanate	Temp °C	Time h	yield mg (%)	Mn
1	145.6 (0.34)	2.0	0.48 (3.4)	0.39 (3.4)	rt	24	74 (58)	960

Run1 : 10ml ナスフラスコに **3** のオリゴマーを加え、脱気乾燥後に窒素雰囲気下とし、dry THF を加え、10 分間攪拌した。その後、TEA, Isopropyl Isocyanate を加え、室温で反応を開始した。所定時間後、重合混合物を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で希釈、1N HCl aq. と  $\text{NaHCO}_3$ 、蒸留水で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤褐色粘性液体を得た。その後、ヘキサンで再沈殿を行い、ヘキサン可溶部と不溶部に分けた。ヘキサン不溶部は、GPC 測定より、**3** 量体と思われる溶出ピークを示した。しかし、酢酸で反応を停止させると保護の前段階で解重合が進行している可能性があると考えられた。

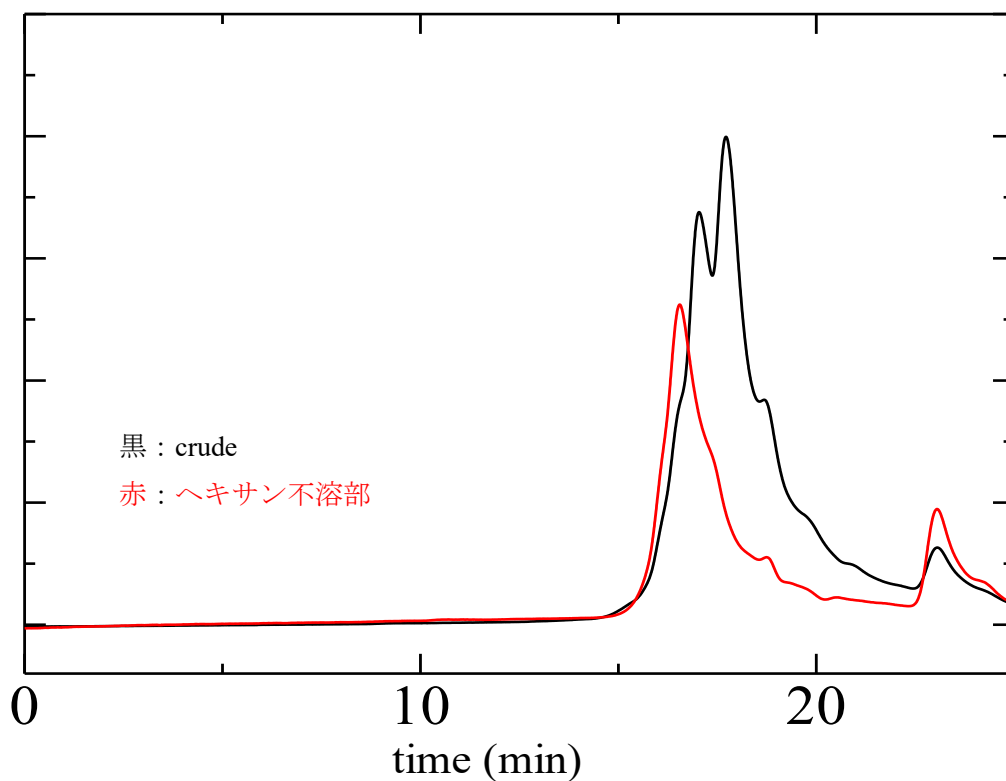
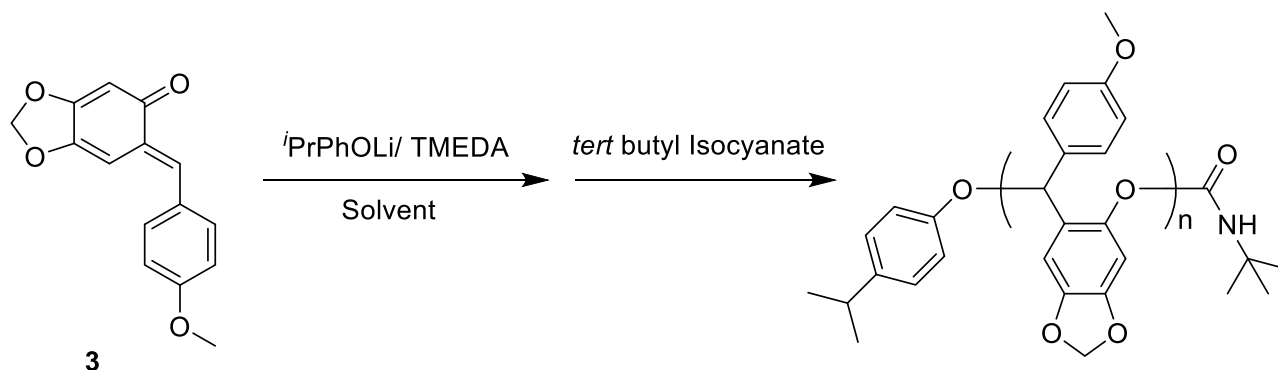


Figure 19 : GPC spectrum

<3-2-4> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の様々な溶媒中での 1 量体の合成検討

溶媒の極性、溶媒のモノマーへの溶解性が重合に影響を与えているかを調査するために溶媒を変更して重合を行った。重合条件は、Table 8 に示す。



Scheme 9 : Polymerization process

Table 10 : 様々な溶媒を用いた時のアニオン重合

Run	<b>3</b> mg (mmol)	Solvent 2 ml	Initiator ml (mmol)	[ <b>3</b> ] / [I]	Temp °C	Time h	yield mg (%)
1	128.0 (0.5)	CHCl <sub>3</sub>	2.0 (0.5)	1	-40	24	56.9 (40.0)
2	128.0 (0.5)	THF : CH <sub>3</sub> Cl = 2 : 1	2.0 (0.5)	1	-40	24	-
3	128.0 (0.5)	DMF	2.0 (0.5)	1	-40	24	-

Run 1 : 所定時間後、重合混合物を CHCl<sub>3</sub> で希釈、1N HCl aq. と NaHCO<sub>3</sub>、NaCl で洗浄し、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤色粘性固体を得た。ヘキサンで再沈殿を行い、不溶部と可溶部に分別した。カラム精製 (ethyl acetate : hexane = 1 : 3→1 : 1)により第二成分を分取し、展開溶媒を減圧留去し、赤黒色粘性液体を得た。GPC 測定より、第一成分はモノマーと 1 量体を含む混合物で、第二成分は 1 量体と思われる溶出ピークを示した。

Run 2 : モノマーの THF への溶解性が低く、混合溶媒を用いて重合を開始した。所定時間後、重合混合物を CHCl<sub>3</sub> で希釈、1N HCl aq. と NaHCO<sub>3</sub>、NaCl で洗浄し、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤色粘性固体を得た。GPC 測定の結果、1 量体、2 量体、3 量体の重なったピークが得られた。

Run 3 : 所定時間後、重合混合物を  $\text{CHCl}_3$  で希釈、1N HCl aq. と  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤色粘性固体を得た。GPC 測定の結果、3 量体と思われるピークが得られた。

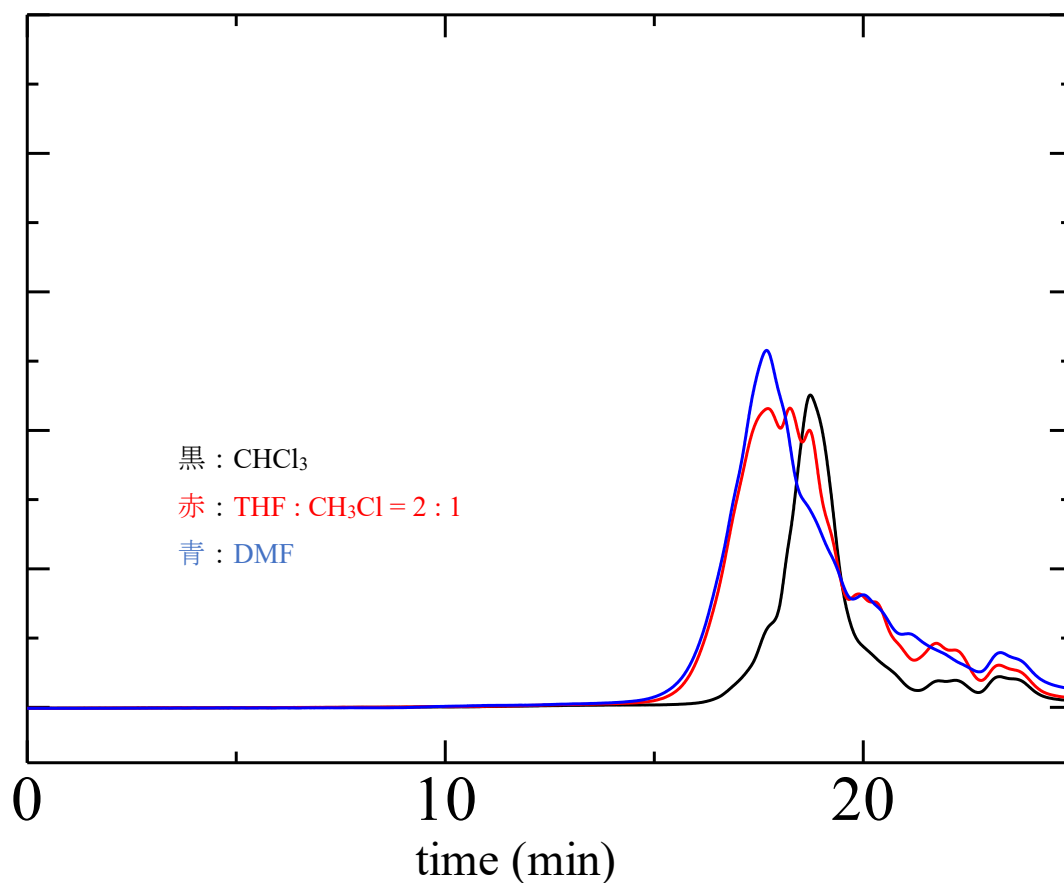
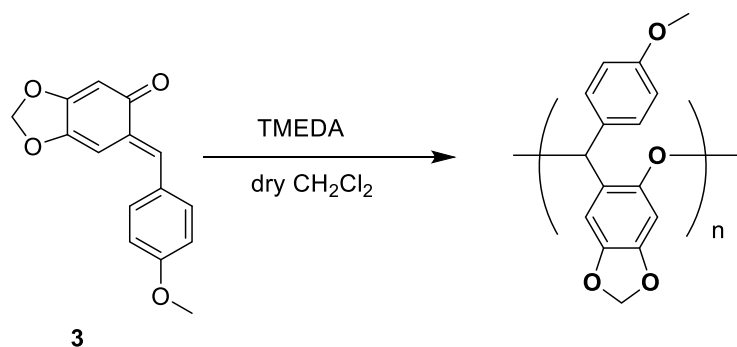


Figure 20 : GPC spectrum

Run1-Run3 の結果より、DMF は極性が高すぎることで反応が制御されず、THF はモノマーの溶解性が低いとため、重合溶媒は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  又は  $\text{CHCl}_3$  が最適であることが示された。

< 3-2-5> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の重合における配位子の影響の調査

< 3-2-2>における実験において開始剤比 1 で重合を行うと  $^1\text{H}$  NMR 上で帰属不明なピークが多数生じるため、配位子の重合途中における影響の調査のため行った。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、dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、TMEDA を加え、反応温度に冷却後、反応を開始した。



Scheme 10 : Reactive processes of ligands

Table 9

Run	<b>3</b> mg (mmol)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ml	Initiator ml (mmol)	<b>[3]</b> / <b>[I]</b>	Temp $^{\circ}\text{C}$	Time h
1	64.0 (0.25)	1.0	1.0 (0.25)	1	-40	24
2	64.0 (0.25)	1.0	0.1 (0.025)	10	-40	120

Run 1 : 所定時間後、重合混合物を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で希釈、1N HCl aq. と  $\text{NaHCO}_3$ 、NaCl で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥後、溶媒を減圧留去し、赤色粘性固体を得た。GPC 測定の結果、モノマーより少し早い時間に溶出ピークを示した。

Run 2 : 所定時間後、重合混合物を多量のヘキサンに注ぎ込み沈殿させ、遠心分離により上澄み液を分離し、沈殿物として赤色粉末を得た。GPC 測定の結果(Figure 21)、モノマーと同じ時間に同様の溶出ピークを示した。

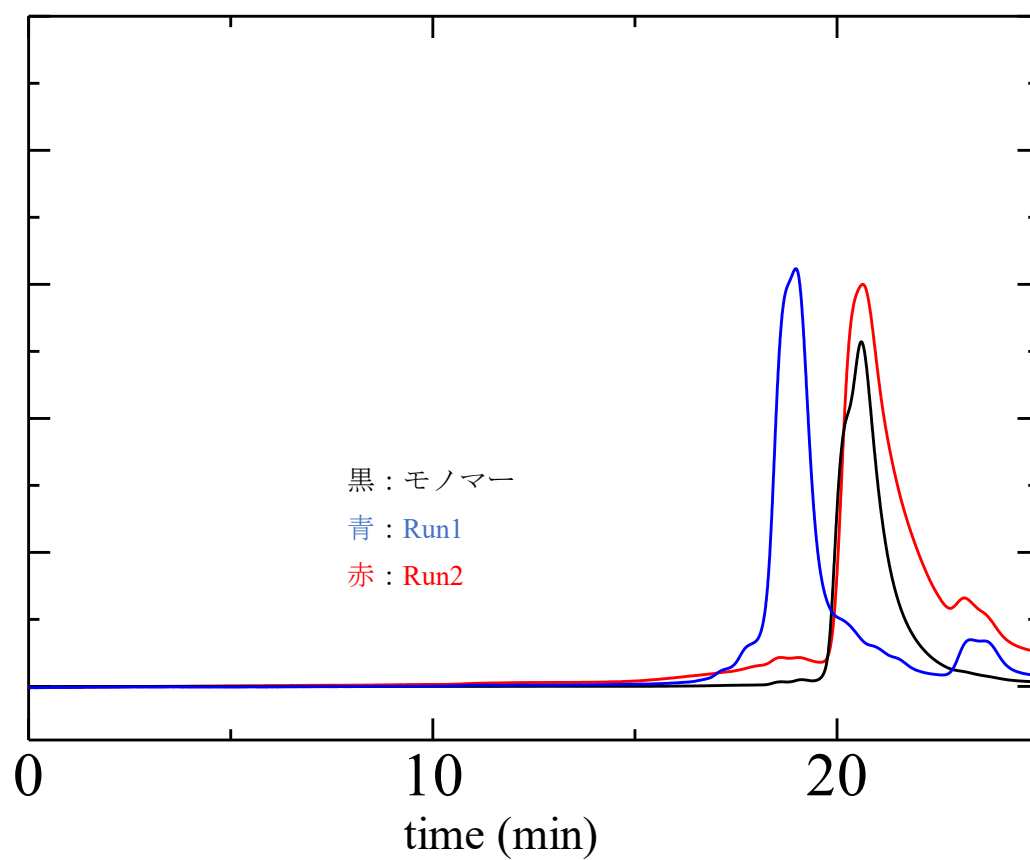
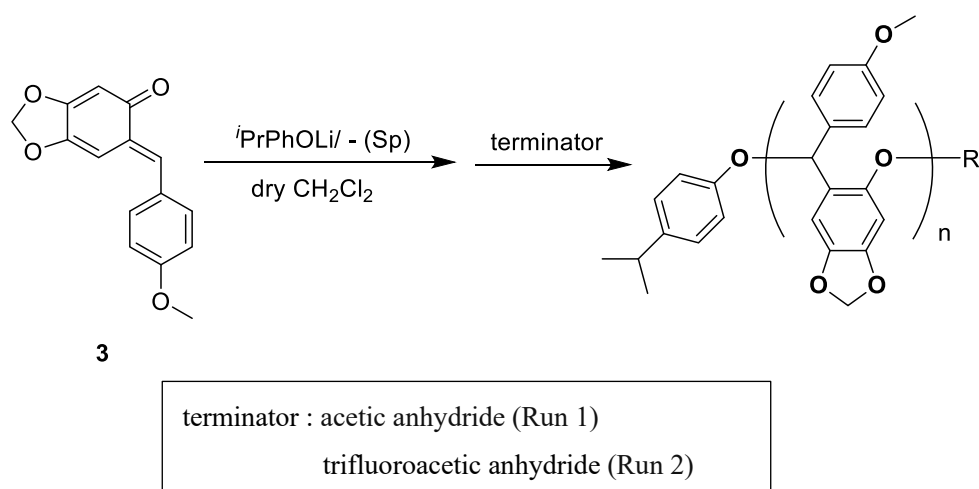


Figure 21 : GPC spectrum

Run1、Run2 の結果により、開始剤比 10 ではモノマーと同じ形状である赤色粉末を得て、GPC の溶出ピークも一致していたが、開始剤比 1 においては、赤色粘性固体であり、GPC の溶出ピークも異なっていた。そのため、開始剤の量が増加すると配位子が重合に影響を与えている可能性があると考えられた。

< 3-2-6> 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の不斉アニオン重合

3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の不斉アニオン重合反応性を調査するため、開始剤に  $i\text{PrPhOLi}$  / (–)-Sp 錯体を用いて、3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の不斉アニオン重合を開始剤比 2 で行った。その結果を Table 10 に示す。



Scheme 11 : Asymmetric anionic polymerization process

Table 10 : 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) の不斉アニオン重合

Run	[ <b>3</b> ] / [I]	Time h	yield mg (%)	Mn	Mw / Mn
1	2	48	-	-	-
2	2	48	71.6 (63)	510	1.23

Conditions : [M] = 0.25 mol / l, Temp.: -40 °C, Solvent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1.0 ml

Run 1: 48 時間重合後、無水酢酸を加え、 $-40^{\circ}\text{C}$  で 2 時間攪拌することで反応を停止させた。反応混合物をクロロホルムに溶解さし、ヘキサンへの再沈殿を繰り返したところ、橙色固体として 1 量体と 2 量体を含むオリゴマーが得られた。

Run 2: 48 時間重合後、無水トリフルオロ酢酸を加え、 $-40^{\circ}\text{C}$  で 2 時間攪拌することで反応を停止させた。反応混合物を減圧留去後、THF に溶解さし、ヘキサンへの再沈殿を繰り返したところ、薄黄色固体を得た。GPC 測定より 1 量体と思われる単縫性の溶出ピークが得られた。



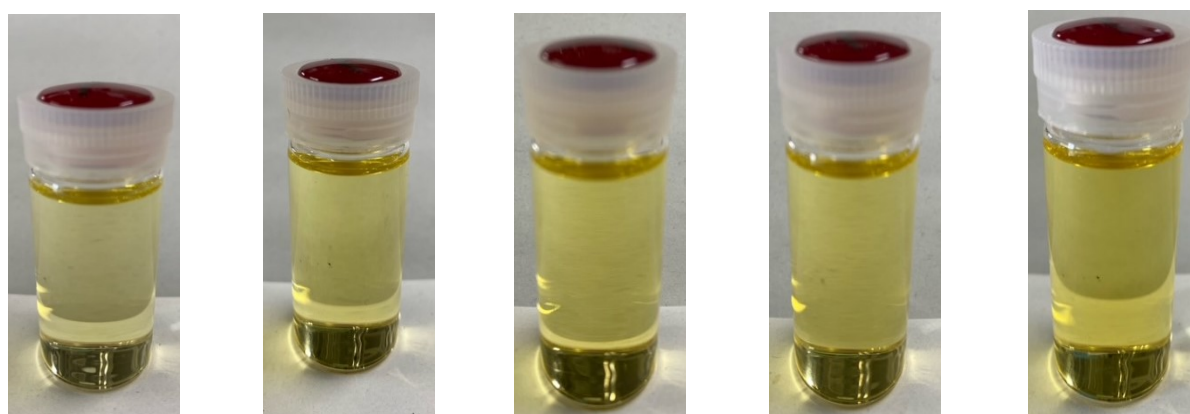
#### <4-1> 各停止剤を用いて重合したポリマー解重合の調査

重合した 3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (**3**) のポリマーを THF に溶解させ、希薄溶液を作りその経時変化と温度変化による状態の変化の観察を行った。

##### <4-1-1> 経時変化の観察

THF に溶解させたポリマーの希薄溶液を所定時間での観察とそれぞれの UV-vis スペクトルを測定した。

##### ① *tert* Butyl Isocyanate 濃度： $4.0 \times 10^{-2}$



0 h

5 h

12 h

24 h

48 h

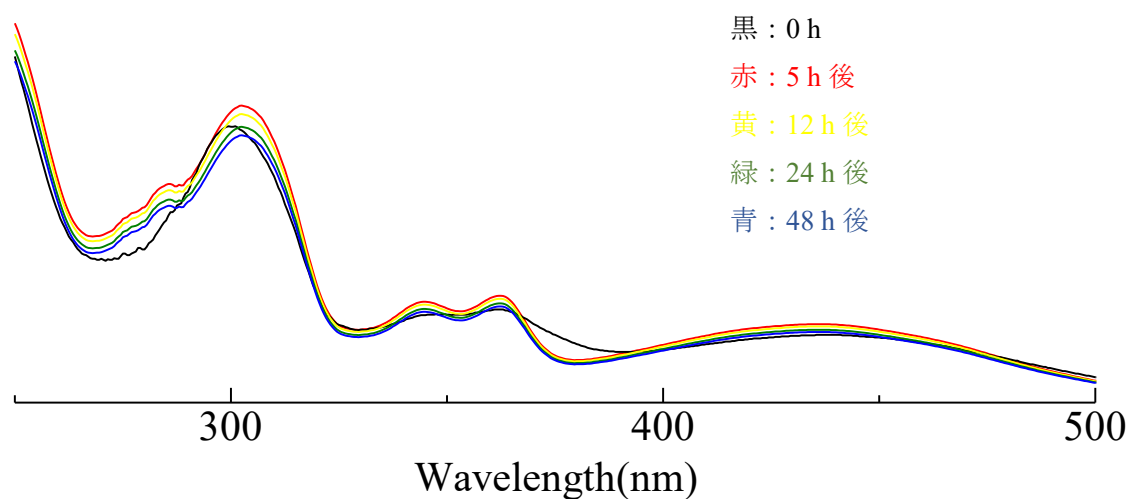


Figure22 : UV-vis spectrum

② Isopropyl Isocyanate 濃度： $4.0 \times 10^{-2}$

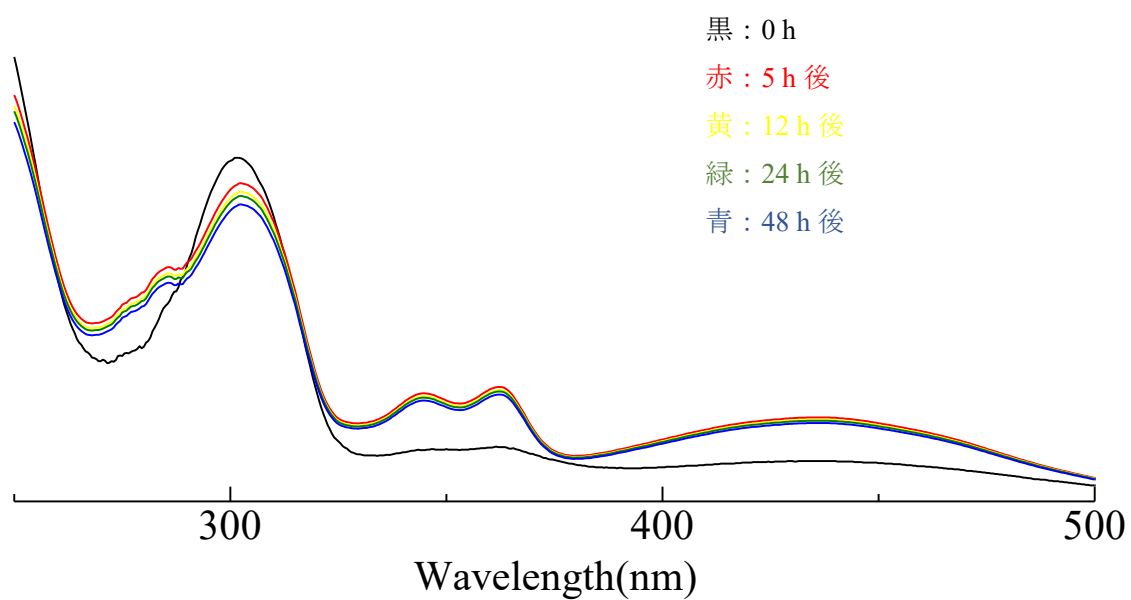
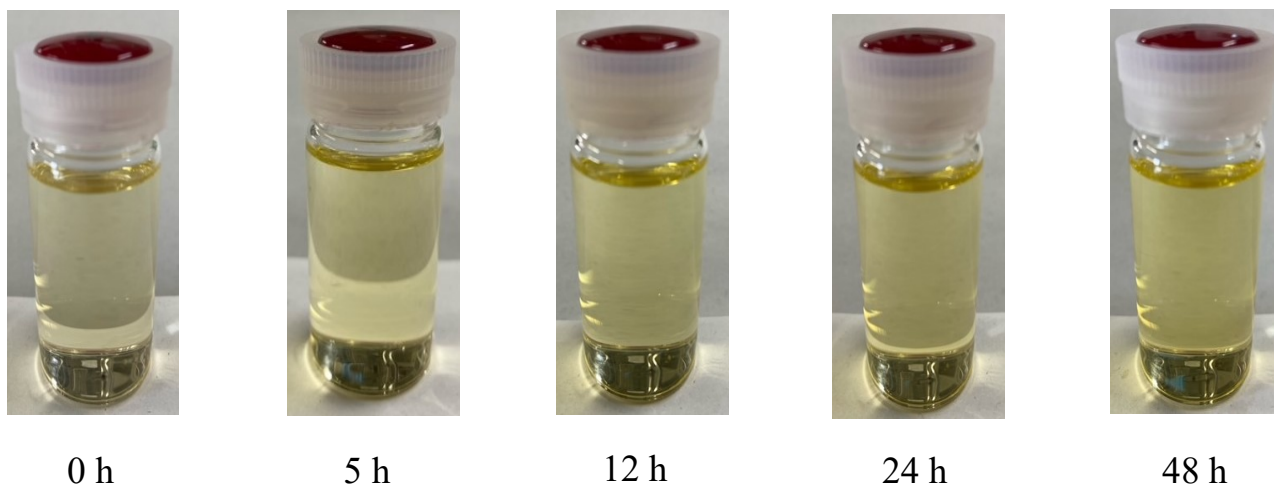


Figure23 : UV-vis spectrum

③ acetic anhydride 濃度： $4.0 \times 10^{-2}$

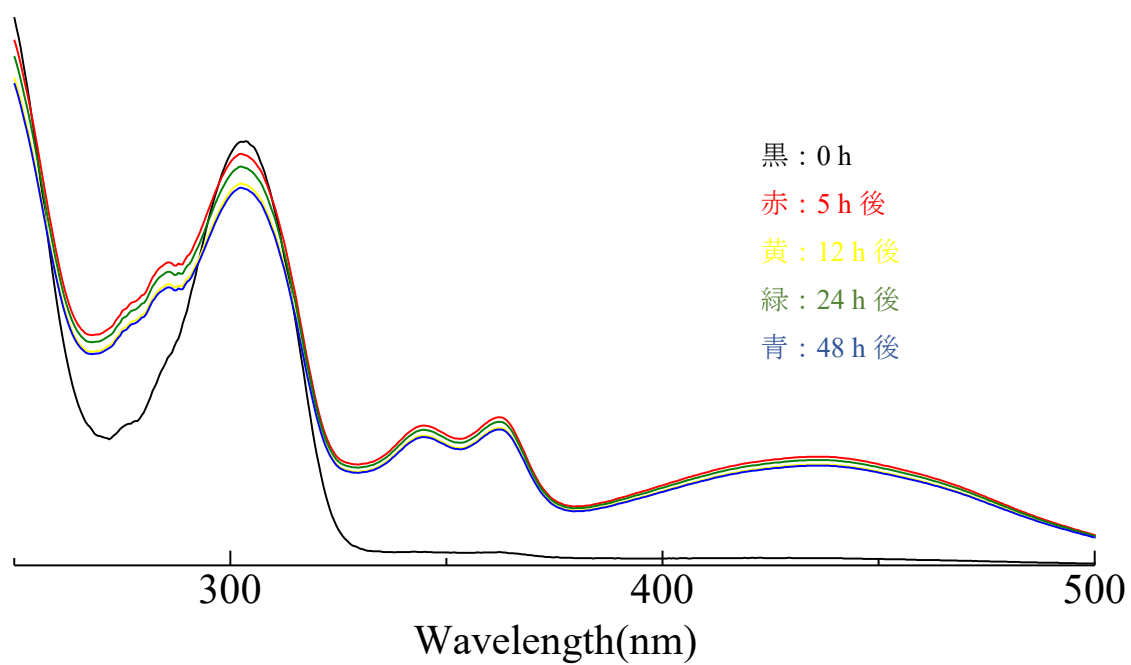
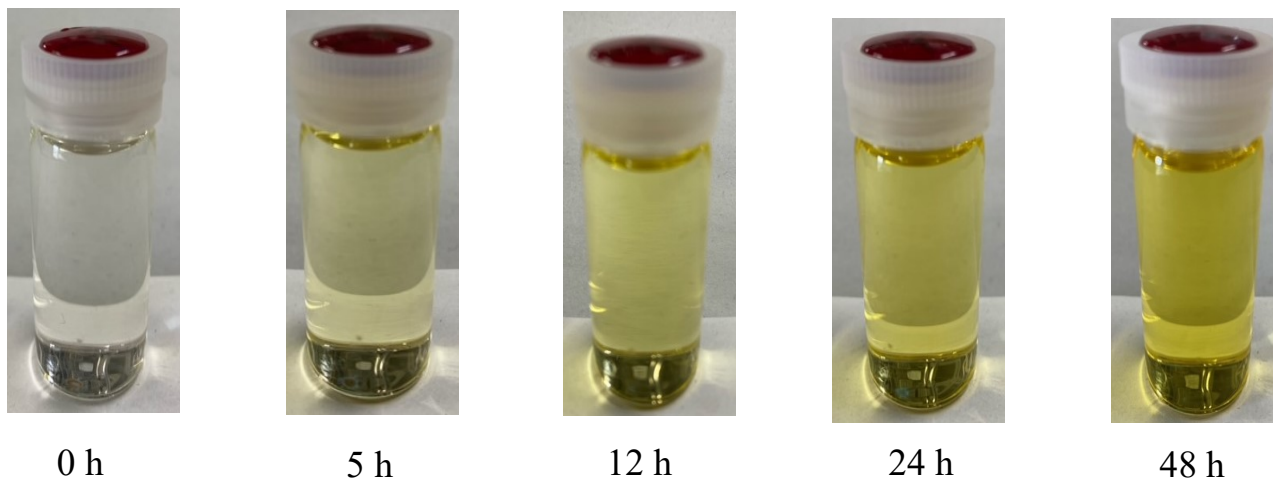
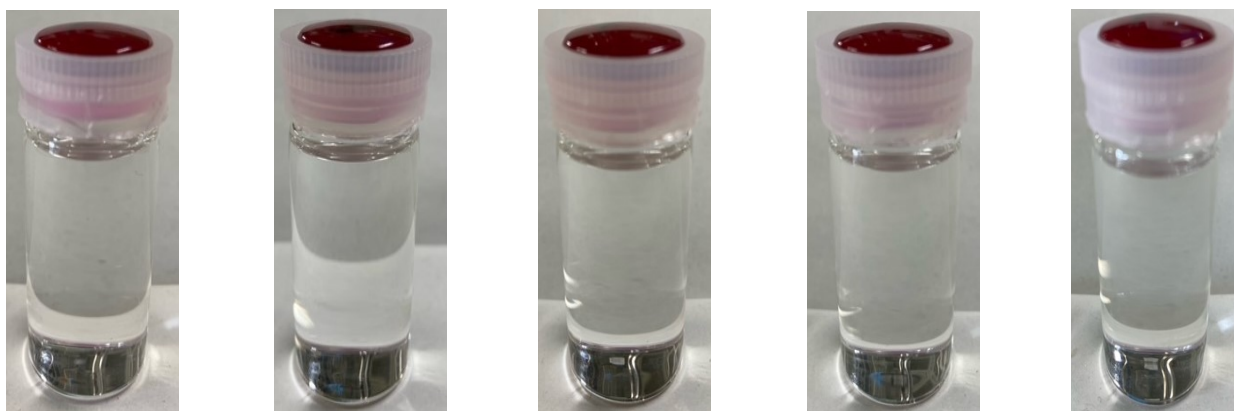


Figure24 : UV-vis spectrum

④ trifluoroacetic anhydride 濃度 :  $4.0 \times 10^{-2}$



0 h

5 h

12 h

24 h

48 h

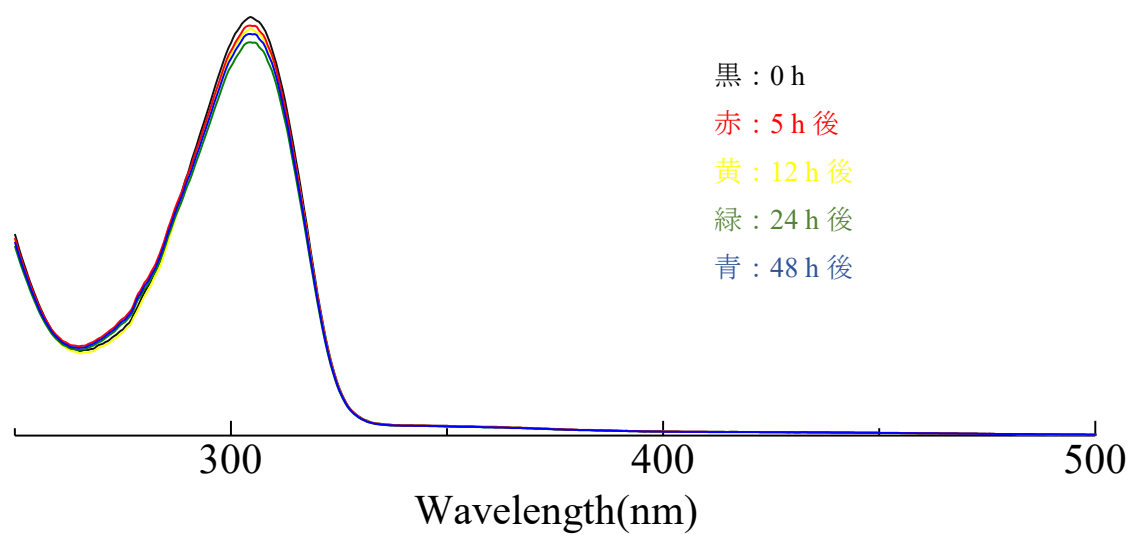


Figure25 : UV-vis spectrum

## &lt;4-1-2&gt; 温度変化の観察

THF に溶解させたポリマーの希薄溶液を所定の温度で 10 分間攪拌させ、それぞれの UV-vis スペクトルを測定した。

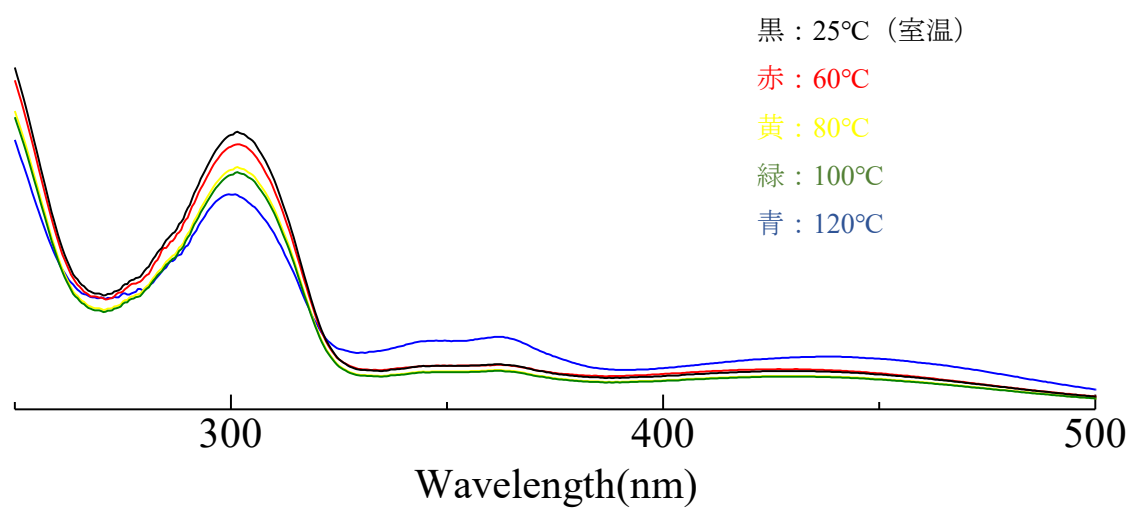
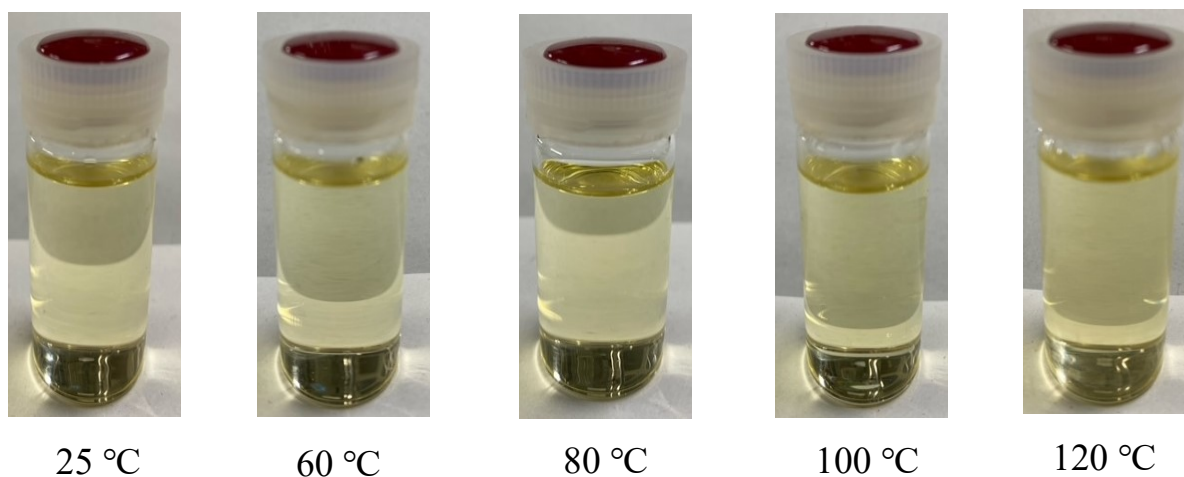
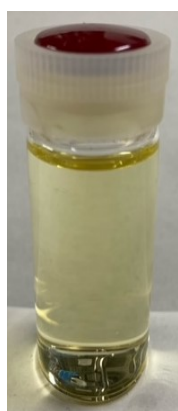
① *tert* Butyl Isocyanate 濃度 :  $4.0 \times 10^{-2}$ 

Figure26 : UV-vis spectrum

② Isopropyl Isocyanate 濃度： $4.0 \times 10^{-2}$



25 °C



60 °C



80 °C



100 °C



120 °C

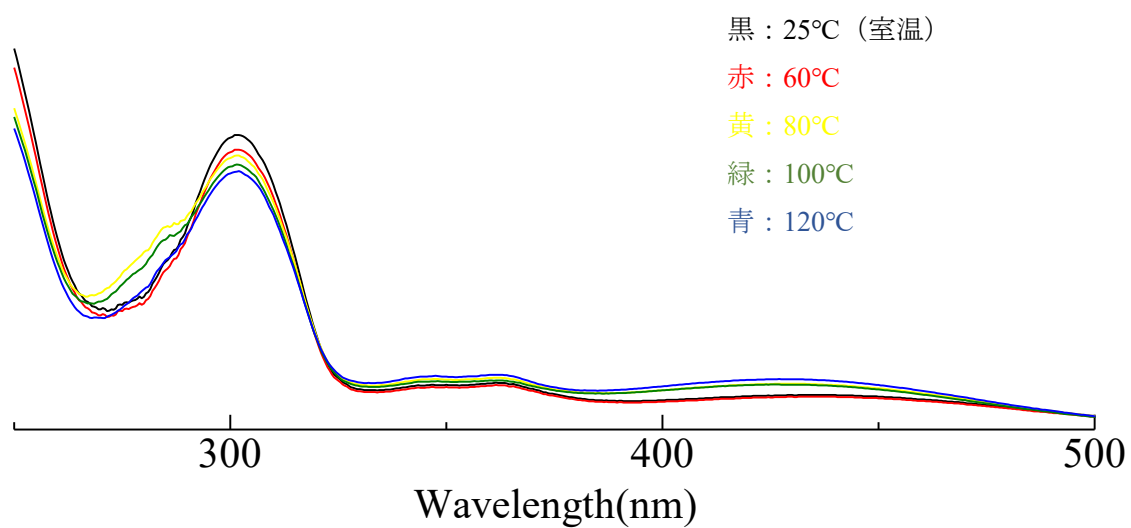


Figure27 : UV-vis spectrum

③ acetic anhydride 濃度 :  $4.0 \times 10^{-2}$



25 °C



60 °C



80 °C



100 °C



120 °C

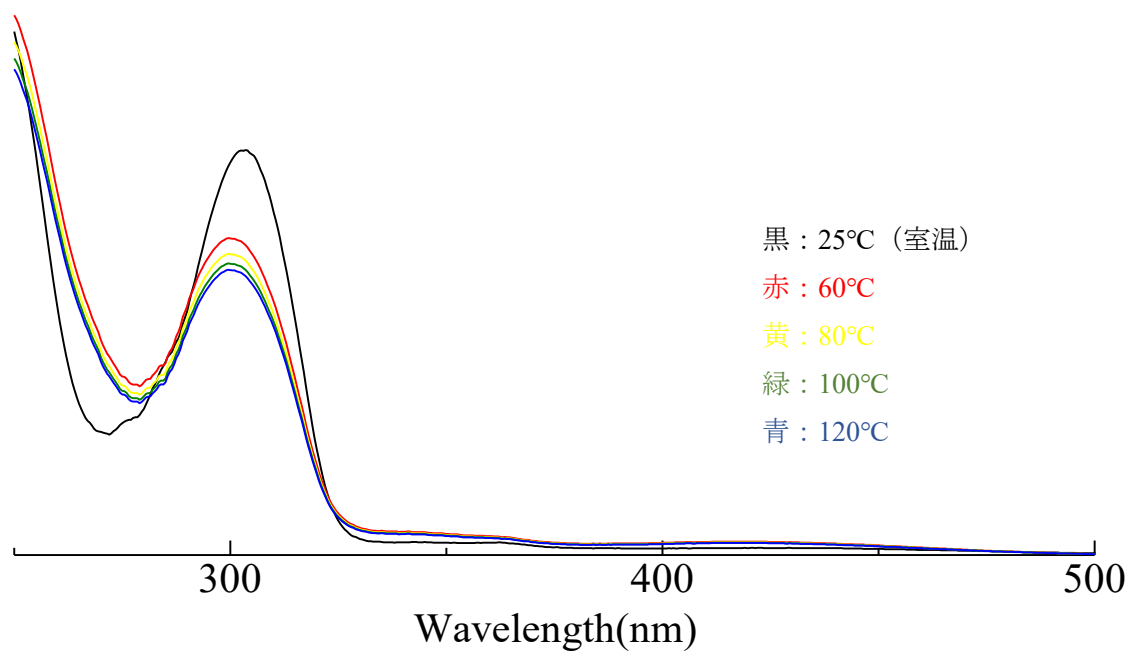


Figure28 : UV-vis spectrum

④ trifluoroacetic anhydride 濃度： $4.0 \times 10^{-2}$

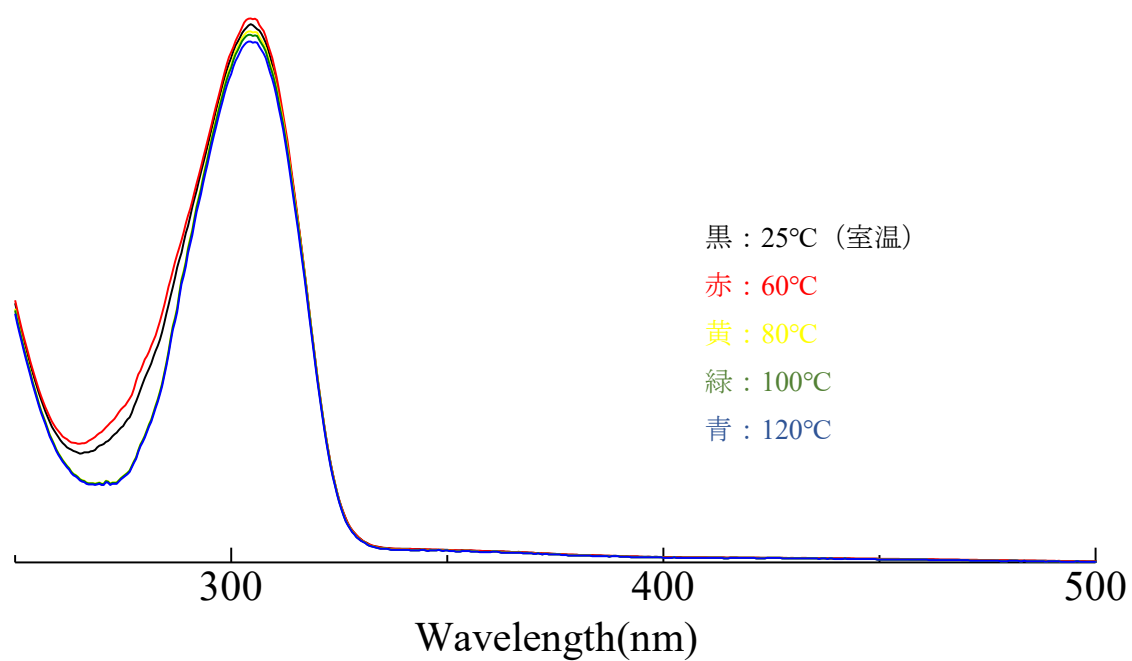
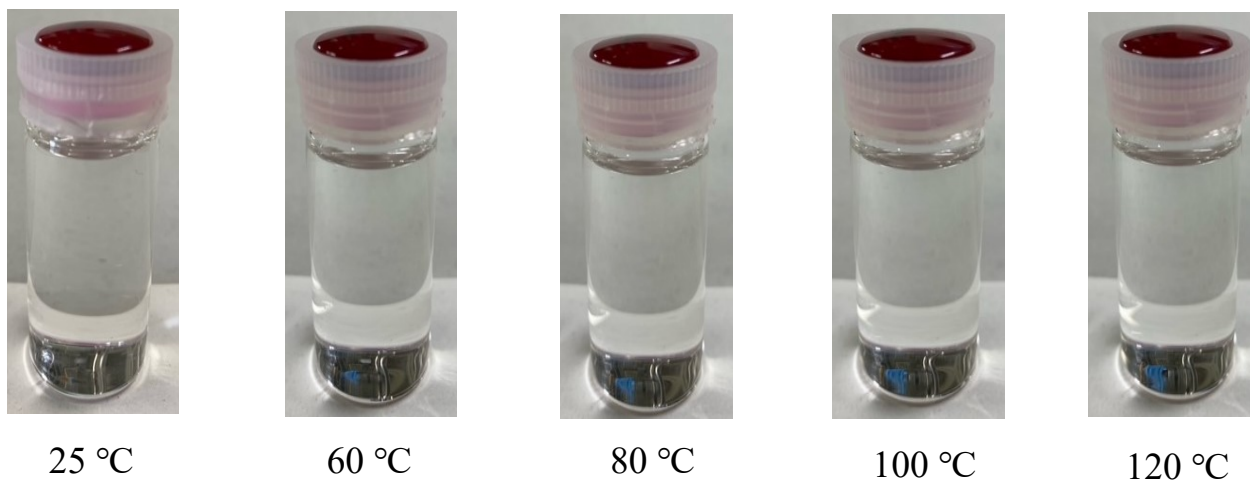


Figure29 : UV-vis spectrum



- ・経時変化の観察から、無水トリフルオロ酢酸を用いたとき UV-vis スペクトルから低波長側のモノマーの吸収が見られないため、無水酢酸、*tert* Butyl Isocyanate、Isopropyl Isocyanate を停止剤に用いた時よりも解重合の進行を抑制できることが示唆された。

- ・一方温度変化の観察では、UV-vis 測定でははっきりと解重合の様子が見られなかったが、無水トリフルオロ酢酸を用いたときのみポリマー溶液に着色が見られなかったため、解重合を抑制できたと考えられる。

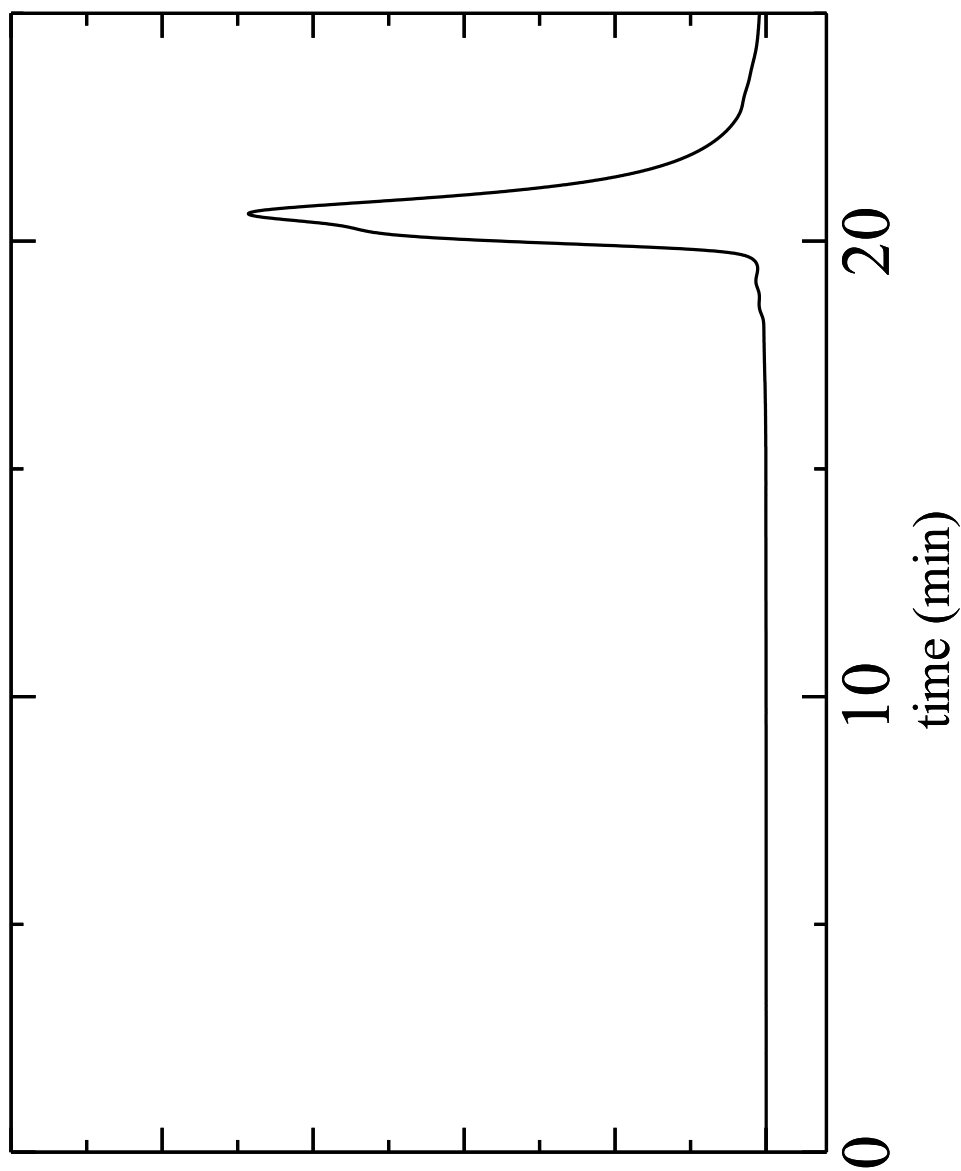


Figure 1 GPC spectrum of **3** (THF)

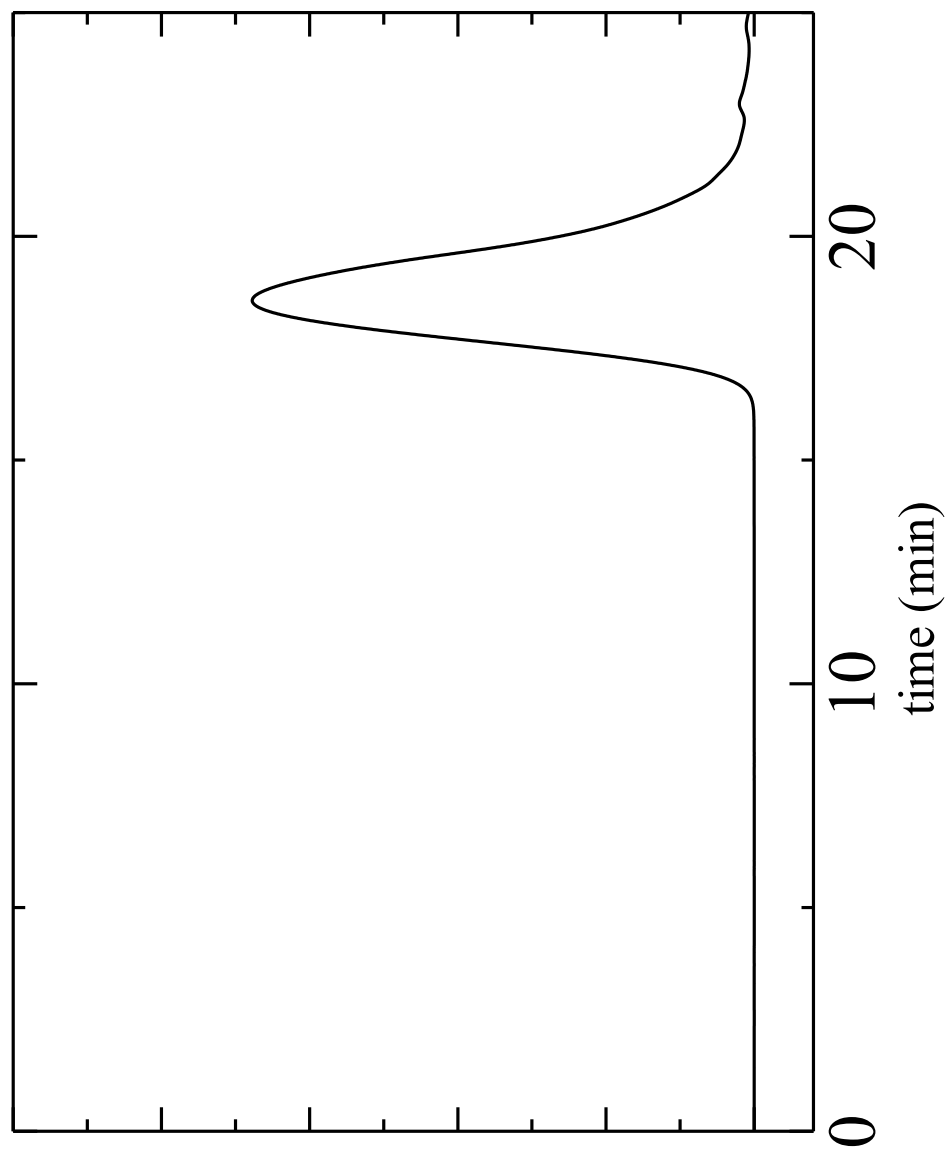


Figure 2 GPC spectrum of poly (**3**) (THF)

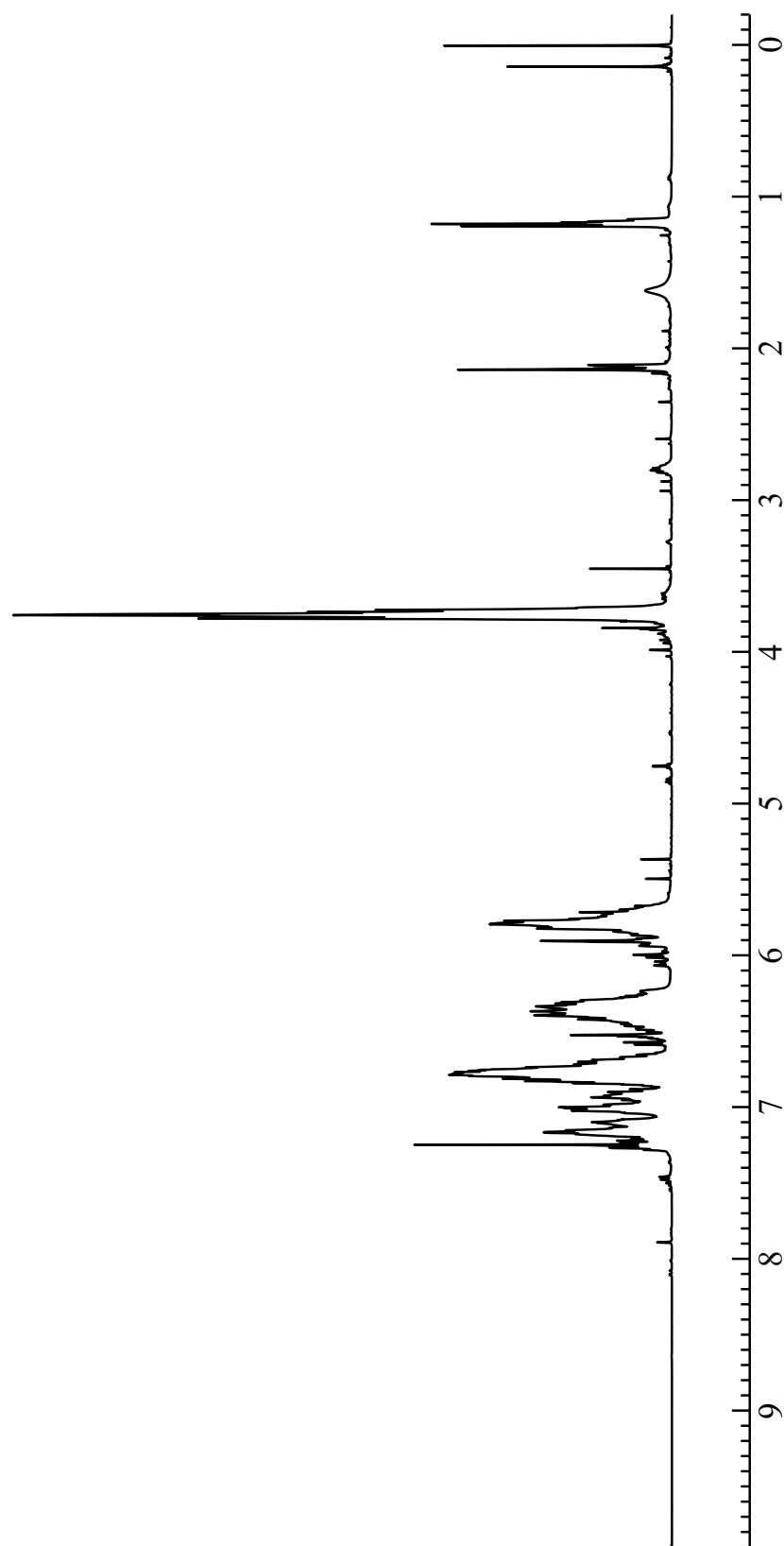


Figure 3  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly (3) ( $\text{CDCl}_3$ )

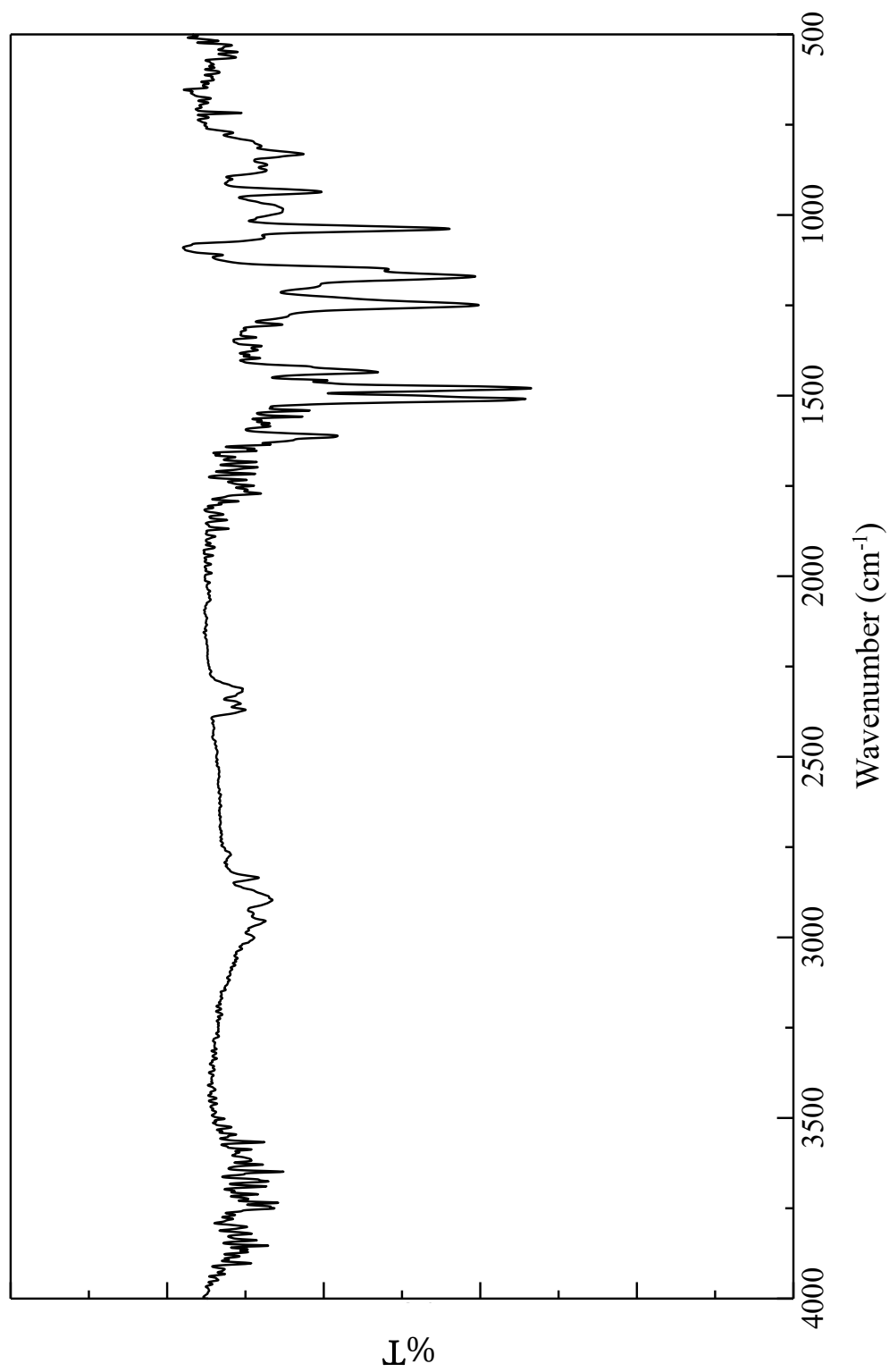


Figure 4 IR spectrum of poly (3) (KBr)

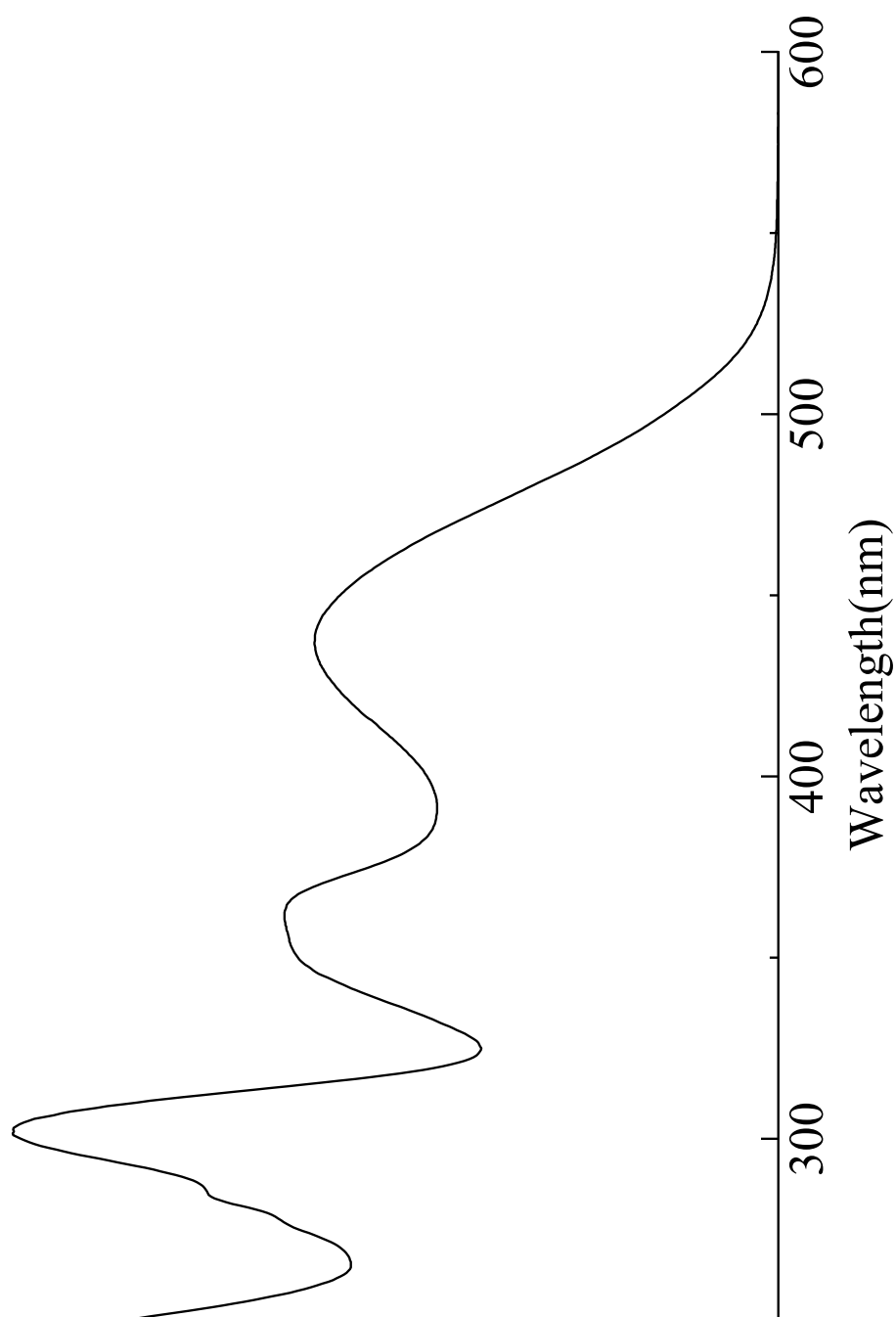


Figure 5 UV-vis spectrum of (3) ( $\text{CHCl}_3$ )

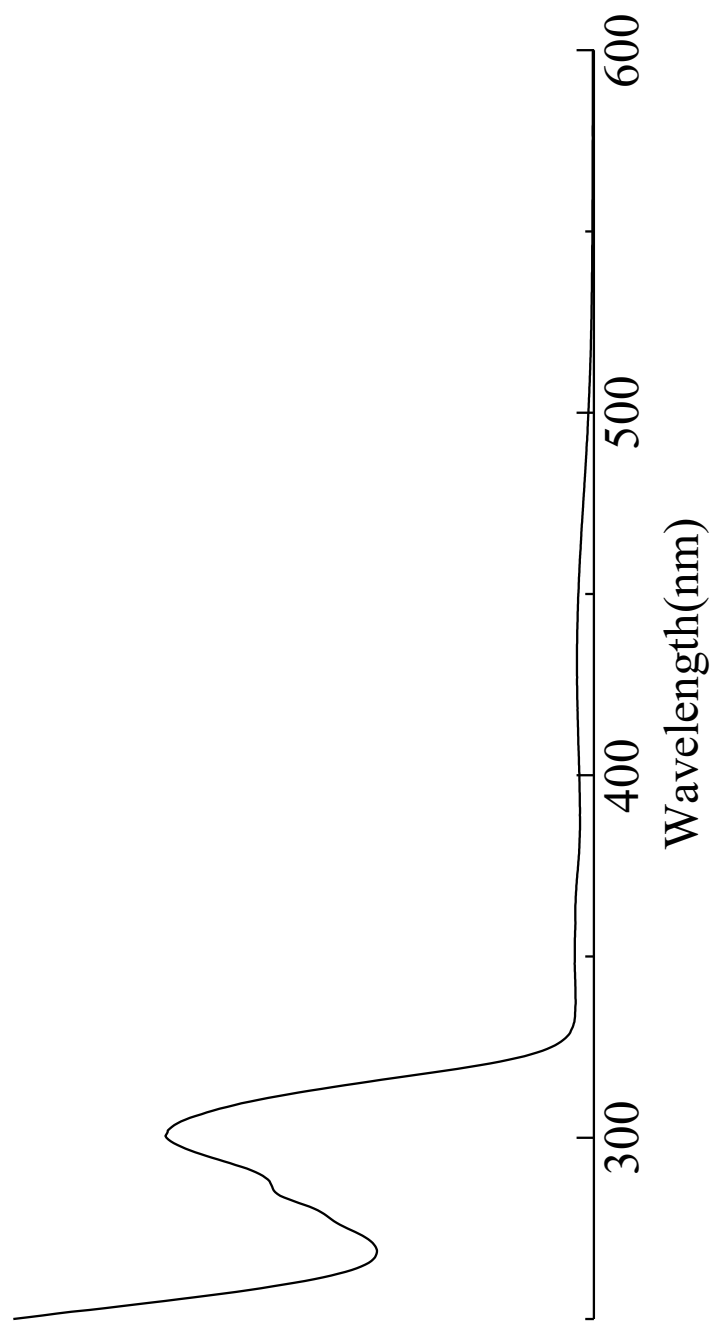


Figure 6 UV-vis spectrum of Poly (**3**) ( $\text{CHCl}_3$ )

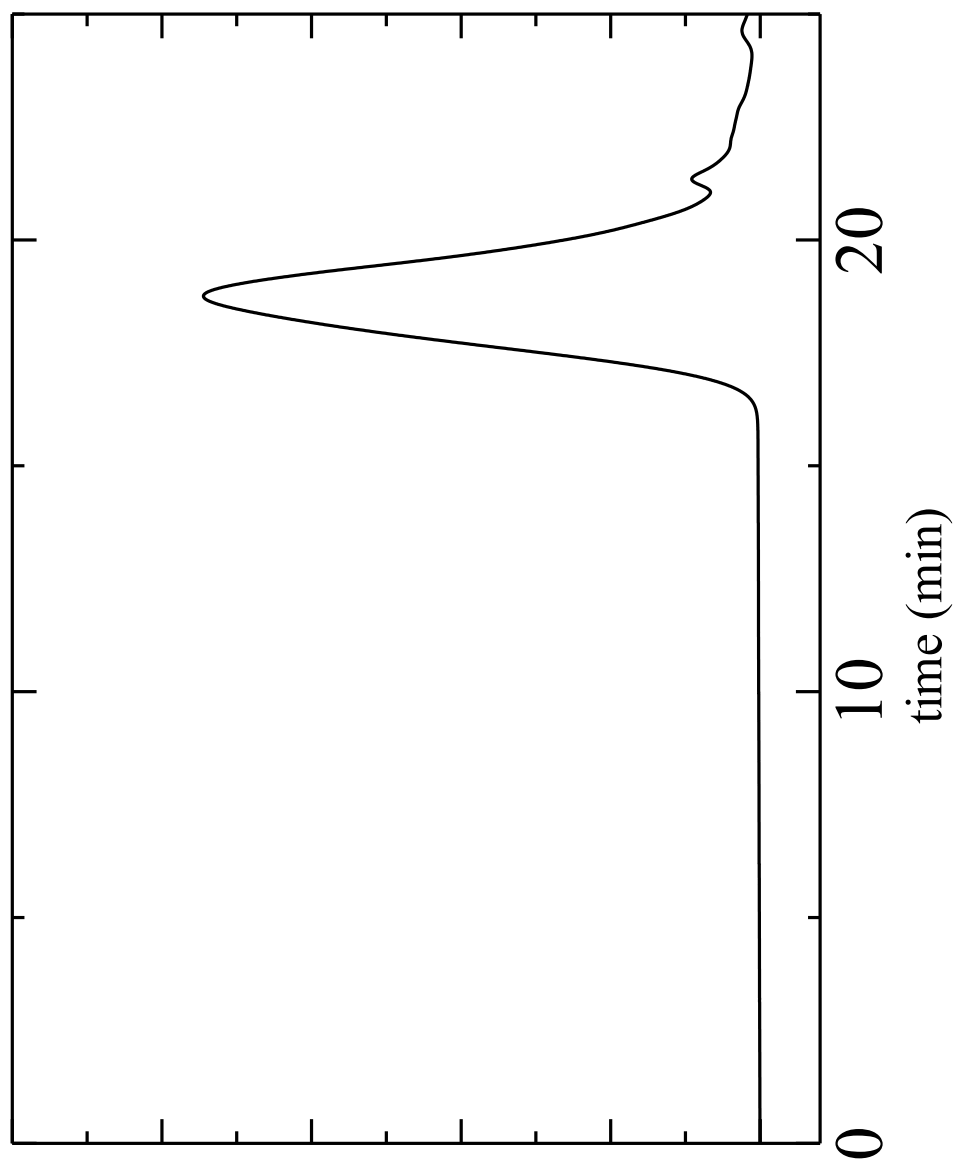


Figure 7 GPC spectrum of poly (**3**) (THF)



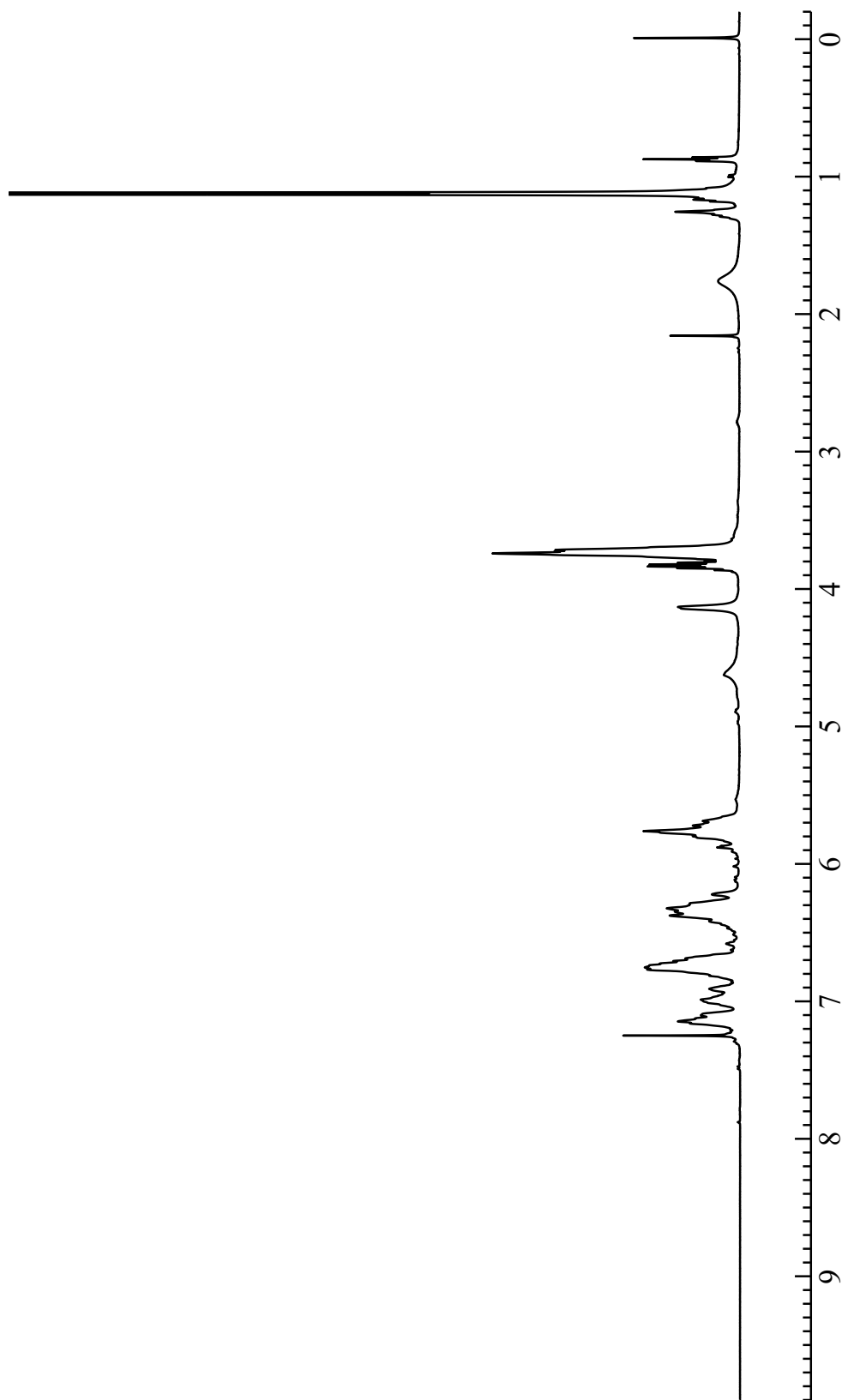


Figure 8  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly (3) ( $\text{CDCl}_3$ )

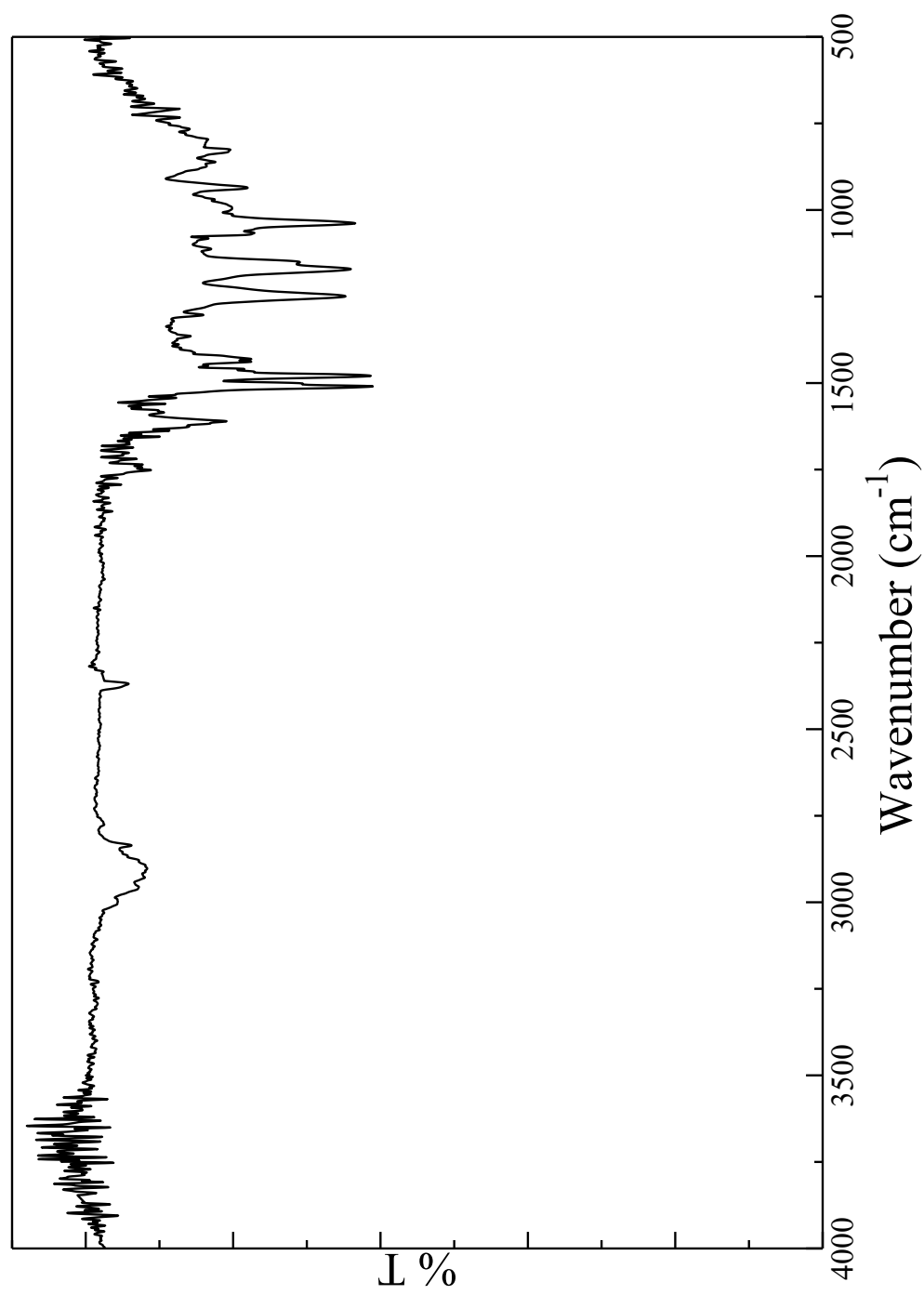


Figure 9 IR spectrum of poly (3) (KBr)

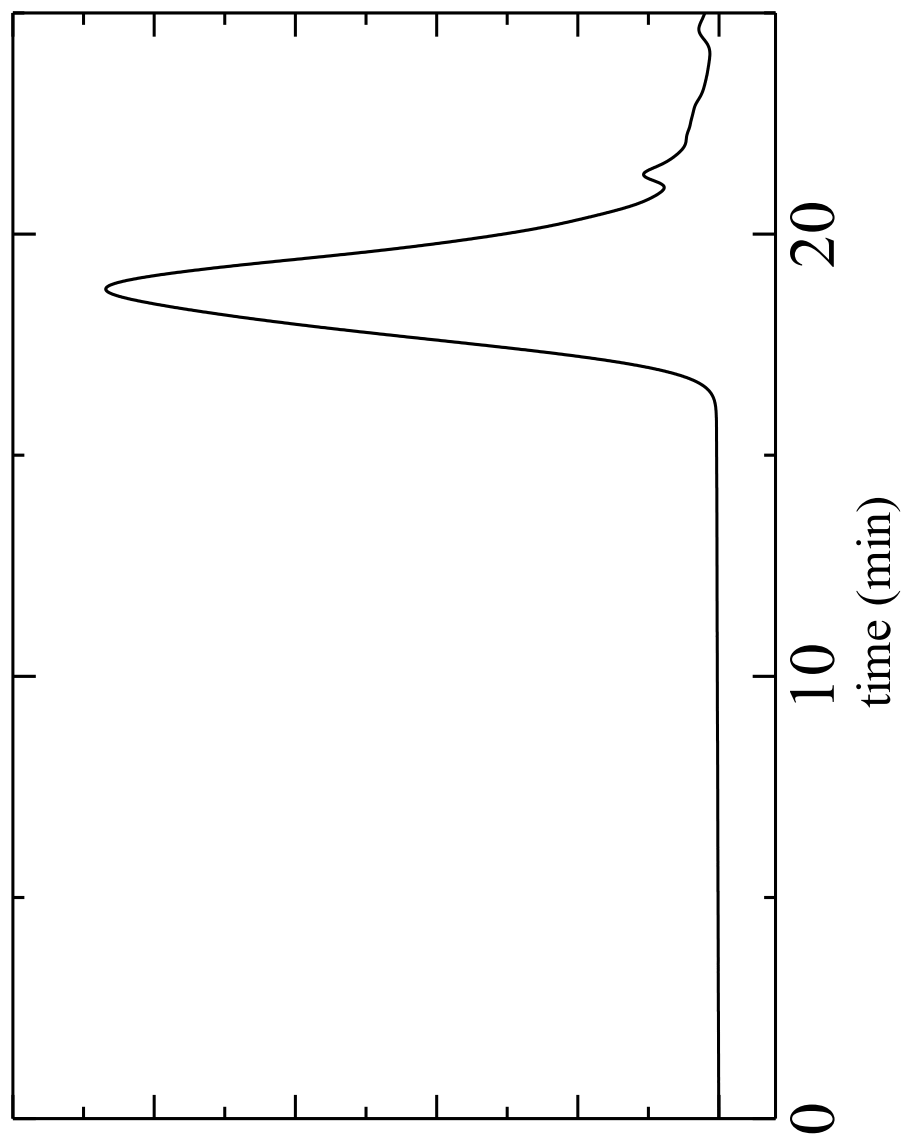


Figure 10 GPC spectrum of poly (3) (THF)

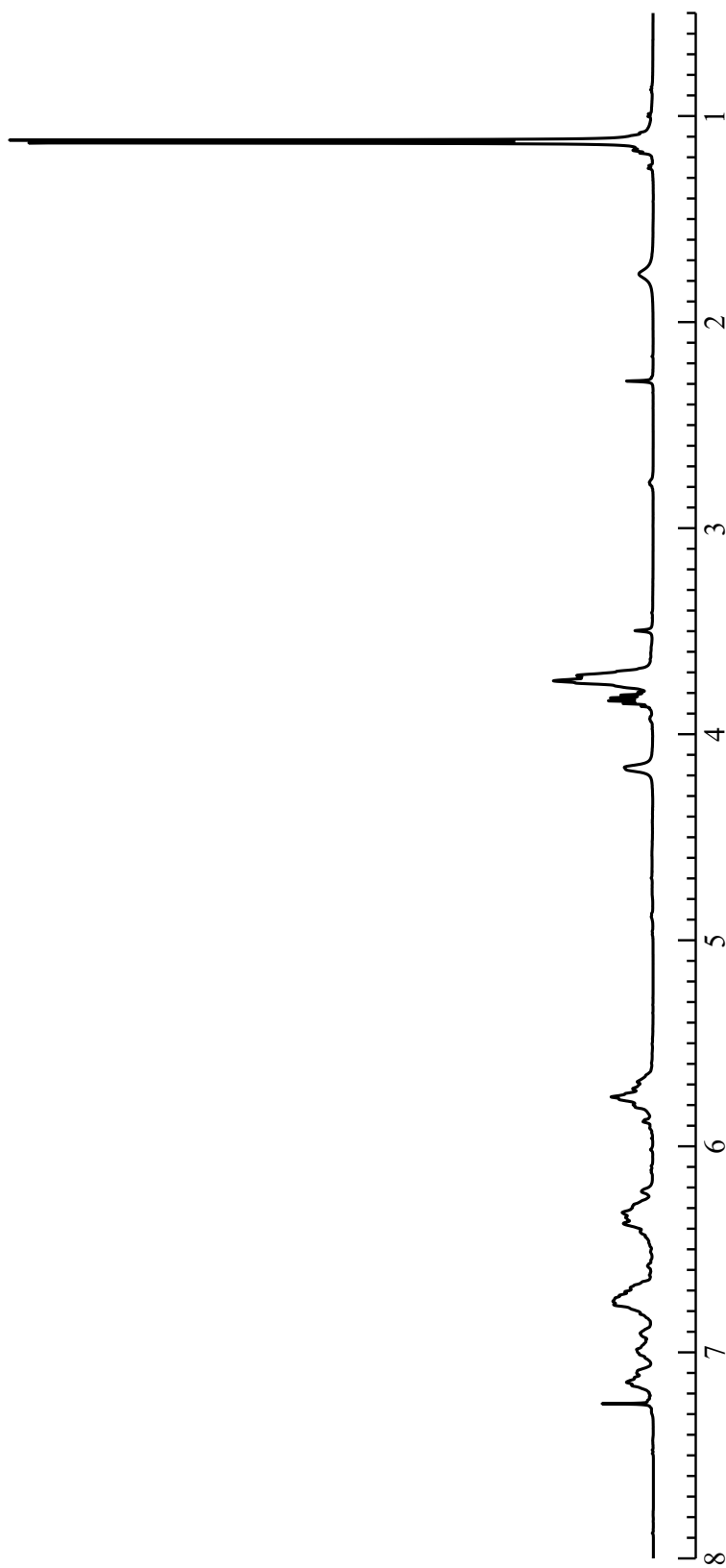


Figure 11  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(3) (**3**) ( $\text{CDCl}_3$ )

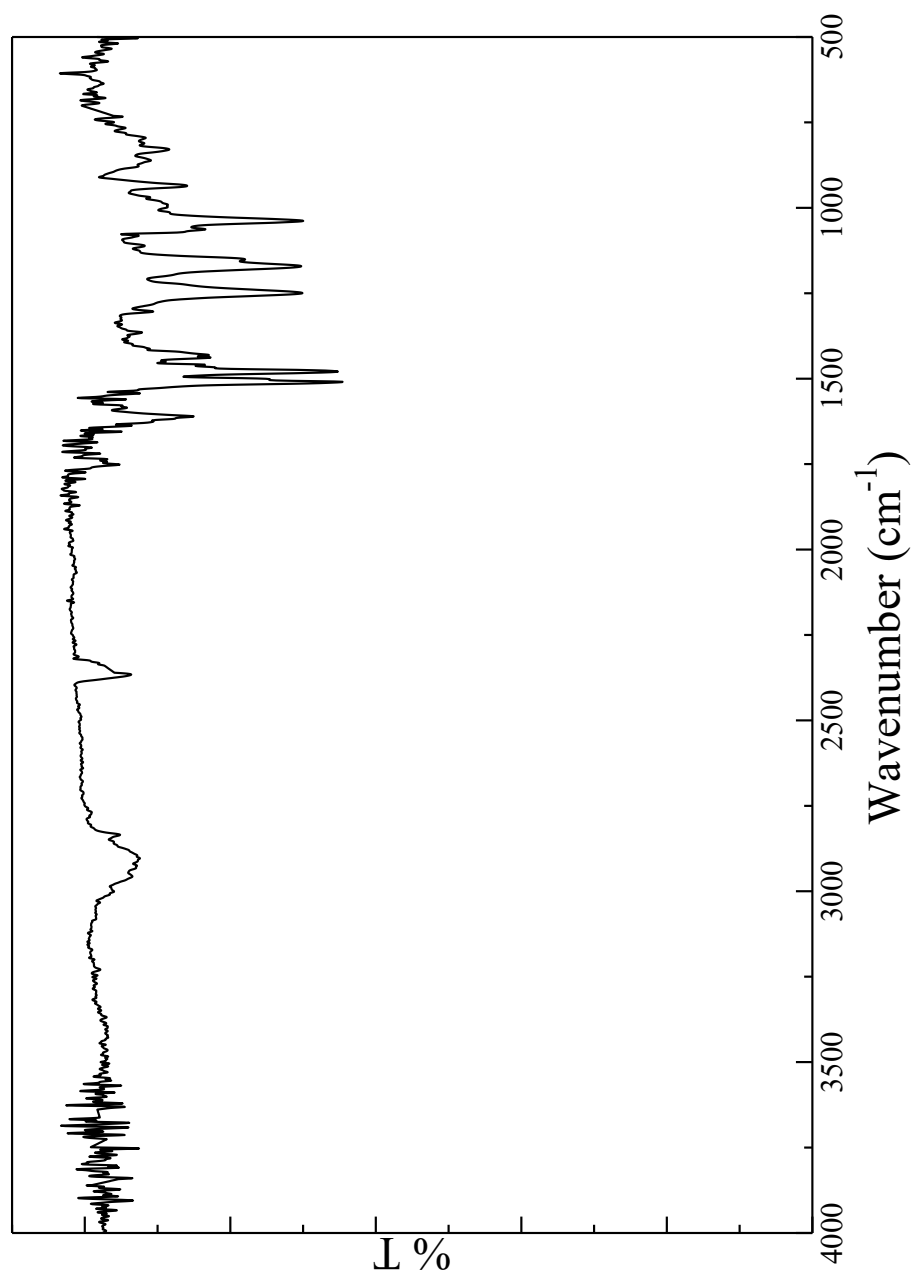


Figure 12 IR spectrum of poly (**3**) (KBr)

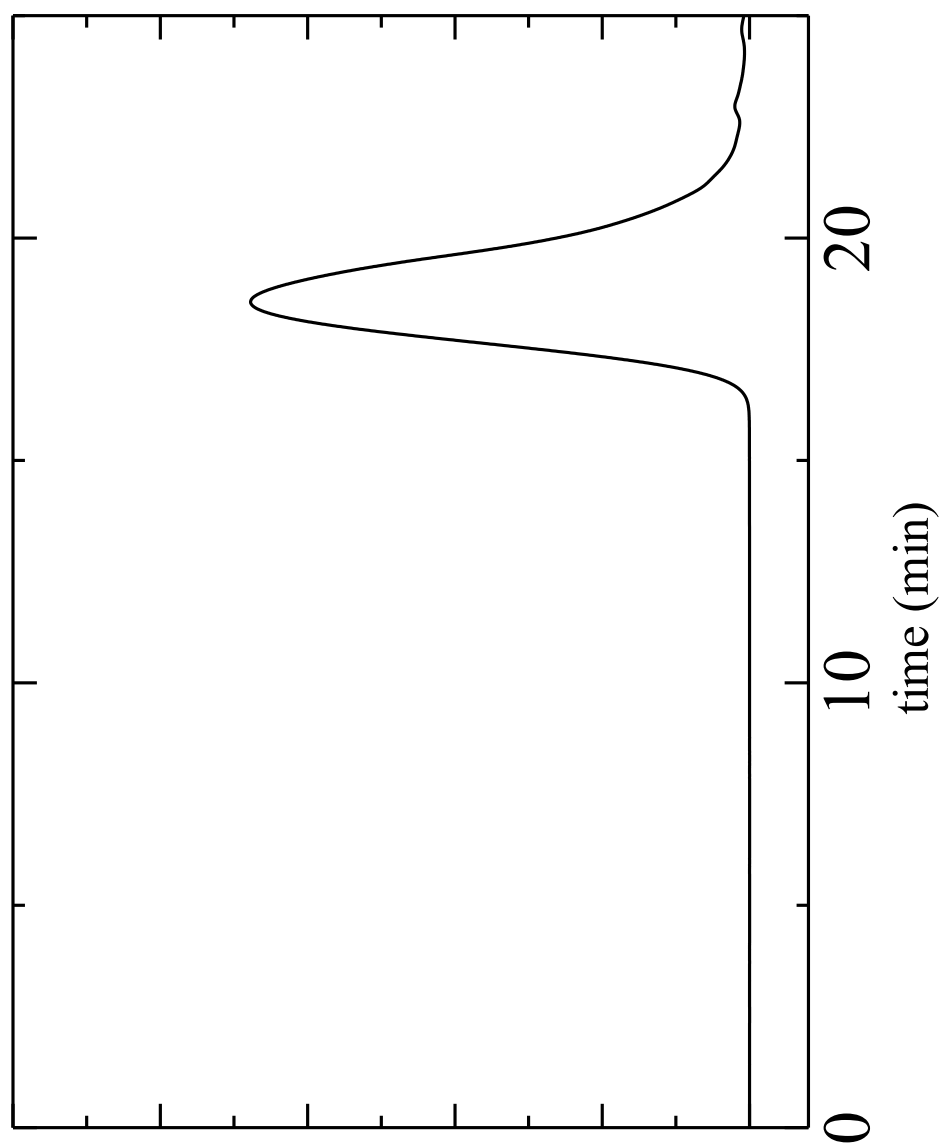


Figure 13 GPC spectrum of poly (3) (THF)

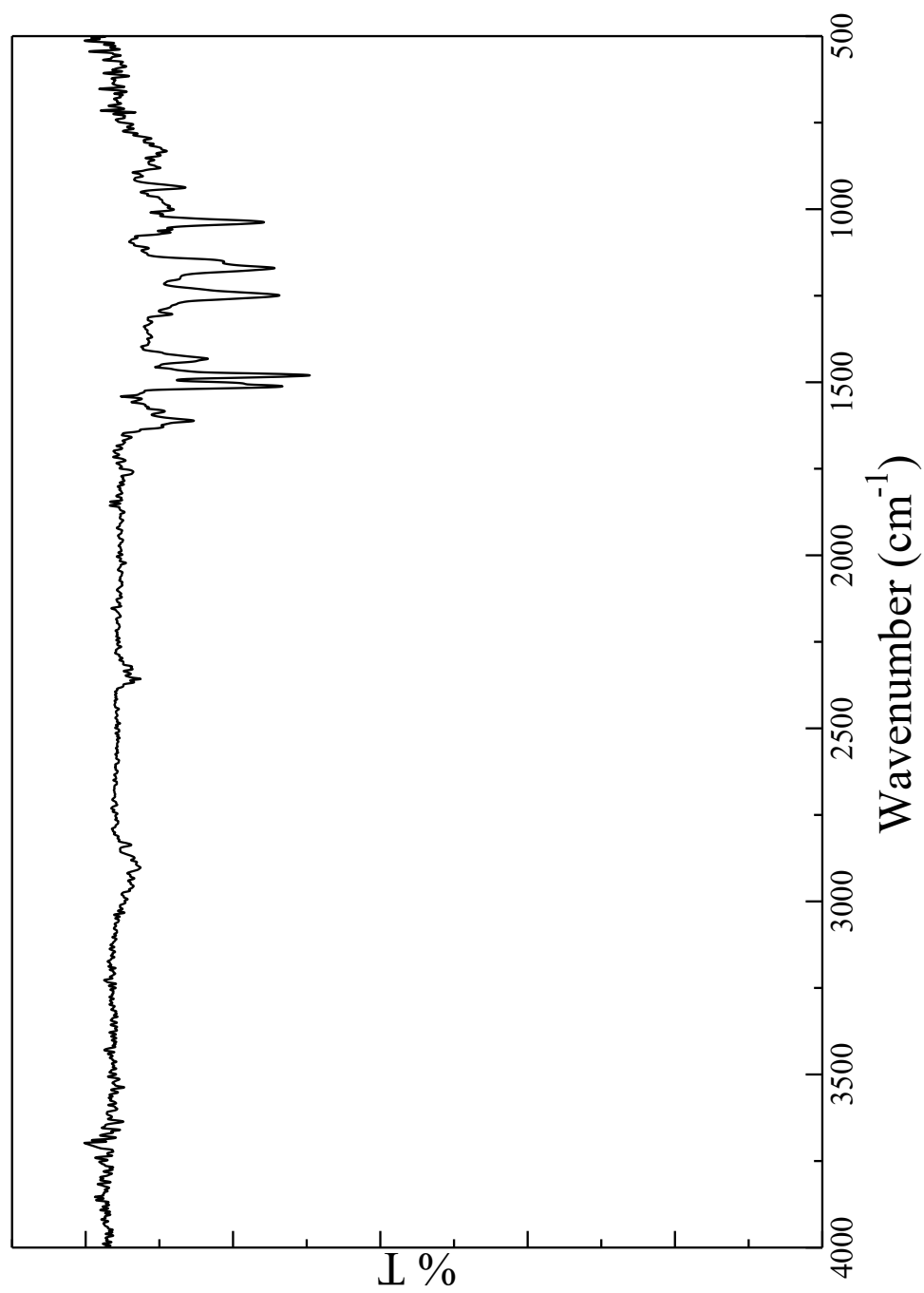


Figure 14 IR spectrum of poly (**3**) (KB)

# 第四章

## 総括



## 総括

- ・本研究では、メチレンジオキシ基を有するオルトキノンメチドの重合挙動の解明とポリマーの末端を安定化することを目的に、メチレンジオキシ基を有する **o-QM (3)** とジメトキシ基を有する **o-QM (8)** の合成を行った。その後、**o-QM (3)** の重合において種々の停止剤を用いて反応を停止させ、それぞれのポリマーの安定性の比較を行った。
- ・ **3,4-Methylenedioxy-6-(4-methoxybenzylidene)cyclohexa-2,4-dien-1-one (3)** のアニオン重合を開始剤比 10 で行い、従来の無水酢酸に代わって、イソシアネートを用いた末端カルバメート化、無水トリフルオロ酢酸を用いたトリフルオロアセチル化の進行が示唆され、同様にポリマーが生成することがわかった。
- ・ **Poly(o-QM)** の構造、重合機構をより明確にするため、**(3)** のオリゴマー(1 量体)の合成検討を行ったが、副生する 2 量体、3 量体との分離が困難であり、<sup>1</sup>H NMR から **Poly(o-QM)** の構造を明確にすることはできなかった。
- ・それぞれの停止剤を用いて重合したポリマーの希薄溶液の経時変化と温度変化から、無水トリフルオロ酢酸を用いて重合したポリマーを除く他のポリマー希薄溶液は、変化とともに溶液の色が徐々に着色していくことから解重合が進行していると考えられた。一方で無水トリフルオロ酢酸は、経時変化、温度変化してもポリマー溶液に着色が見られないことから解重合を抑制し、より安定なポリマーへと導ける可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) Tamaki Nakano, Yoshino Okamoto, and Koichi Hanada, *J. Am. Chem.Soc.*, **1992**, 114, 1318
- 2) Yoshino Okamoto, K. Ohta, and H. Yuki, *Chem. Lett.*, **1997**, 617
- 3) G. Natta, L. Porri, and S. Valenti, *Makromol. Chem.*, **1963**, 67, 225
- 4) T. Uno , et al., *J. Polym. Sci., Part-A; Polym. Chem.*, **2015**, 53, 437
- 5) T. Uno , et al., *J. Polym. Sci., Part-A; Polym. Chem.*, **2017**, 55, 10
- 6) 中西 健文 令和 3 年度 三重大学修士論文
- 7) Jurd, L. *Tetrahedron.*, **1977**, 33, 163
- 8) Jurd, L. *Organic Magnetic Resonance.*, **1984**, 22, 86.
- 9) *Heteroat. Chem.*, **2015**, 26, 367

## 謝辞

本研究室において、実験手順など、たくさんのご指導を頂いた、久保雅敬教授、宇野貴浩准教授の各先生方、田村技術官に心より感謝の意を表します。特に、直接指導していただいた宇野先生には感謝いたします。

繁森 亮輔