

シアノ基とハロエトキシカルボニル基を有する
キノンメチド類の固相重合反応性

平成 18 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

館 野 恭 子

シアノ基とハロエトキシカルボニル基を有する キノンメチド類の固相重合反応性



平成 18 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 高分子設計化学講座

館野 恭子

目次

第 1 章	緒言	1
第 2 章	実験	7
2-1	7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4a) の合成	11
2-2	7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4b) の合成	15
2-3	7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4c) の合成	19
2-4	7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4d) の合成	23
2-5	4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8) の合成	27
2-6	重合方法	91
2-7	粉末 X 線回折測定 (XRD)	92
2-8	単結晶 X 線構造解析	92
2-9	示差走査熱量測定 (DSC)	92
2-10	熱重量測と示差熱分析 (TG-DTA)	93
2-11	使用薬品	93
2-12	使用溶媒	94
2-13	使用した装置	95
第 3 章	結果と考察	97
第 1 節		
3-1	モノマーの合成検討	98
3-2	モノマーの示差走査熱量測定 (DSC 測定)	100
3-3	溶液重合	102
3-4	熔融重合	105
3-5	熱固相重合	105
3-6	光固相重合	125
3-7	単結晶 X 線構造解析	132
3-8	結晶構造と固相重合反応性	141

第 2 節	
3-9 モノマーの合成検討	146
3-10 モノマーの示差走査熱量測定 (DSC 測定)	146
3-11 溶液重合	147
3-12 アニオン重合	148
3-13 熱固相重合	149
3-14 光固相重合	151
3-15 単結晶 X 線構造解析	155
3-16 結晶構造と固相重合反応性	158
第 4 章 総括	159
参考文献	162
謝辞	163

第 1 章 緒言

重合反応は溶液あるいは熔融状態などの液相で行われるものが一般的であるが、中にはモノマー結晶に光照射あるいは熱を加える事により固相状態で重合反応が進行し、固体状のポリマーが得られる場合があり、固相重合と呼ばれている。

溶相での重合ではモノマーが溶液中を自由に動き回るため、立体規則性、位置選択性、分子量、末端構造、分岐などポリマーの一次構造を精密制御するためには、様々な工夫が必要である。一方、固相重合の中には、トポケミカル重合と呼ばれるモノマーの動きを非常に制限した結晶状態での特異的な重合様式がある。この重合様式はモノマー結晶格子の重心や対称性が変化することなく重合が進行するため、ポリマー構造制御が可能であり、近年注目されてきている。しかし、その成功例は少なく、これまでに長谷川らが行ったジオレフィンの四点光固相重合^{1,2)}、中西らが行ったジアセチレンの微結晶固相重合^{3,4,5)}、松本らが行ったムコン酸誘導体のラジカル立体特異性重合⁵⁻¹²⁾、Fowlerらのホスト-ゲスト相互作用を利用したトリエン・トリイン系モノマーの固相重合^{13,14)} など数例しか報告されていない。

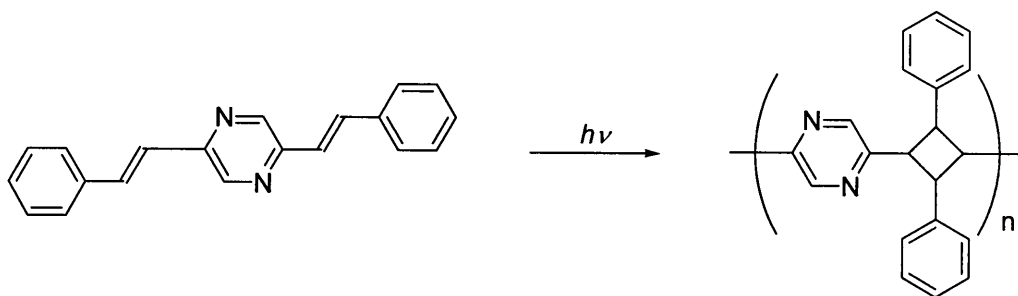
ジオレフィン系モノマーの重合では、光固相重合反応性と結晶中でのオレフィンの近接二重結合間の距離によって種々のモノマーを次の3種類の様式に分類できる。

①近接の二重結合の距離が約 3.7 Å で分子が点対称に位置している様式

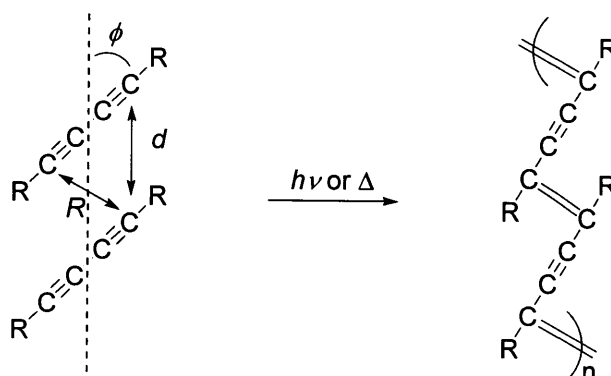
②近接の二重結合の距離が約 4.0 ± 0.1 Å で分子が線対称に位置している様式

③近接の二重結合の距離が 4.7 Å 以内にない様式

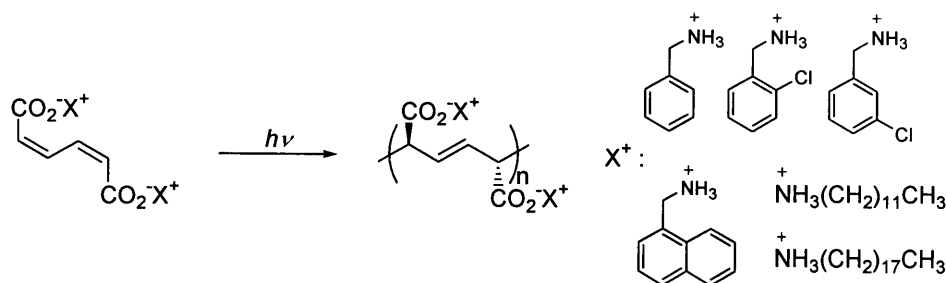
①,②の様式では光固相重合が進行するが、③の様式では光固相重合が進行しないことが報告されている²⁾。



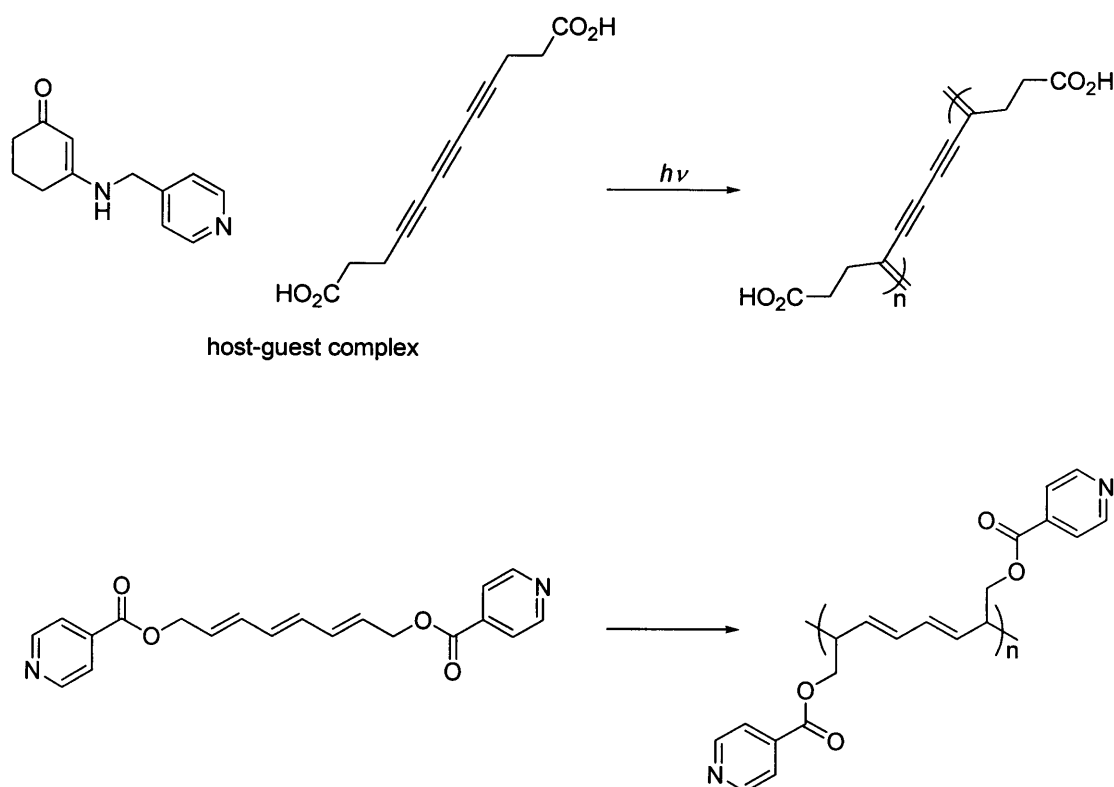
ジアセチレンの重合では、ジアセチレンモノマー結晶を光や放射線、熱などによって励起することにより固相重合が進行し、モノマー結晶と同形態、ほぼ同じ大きさの単結晶として共役高分子であるポリジアセチレンが得られる⁵⁾。トポケミカル重合する典型的な結晶構造はジアセチレン骨格が下図のようにモノマーのスタッキング距離 $d \sim 5$ Å、スタッキング軸に対するモノマーの傾き $\Phi \sim 45^\circ$ 、反応炭素間距離 $R = 3.5 \sim 4.0$ Å といった構造をとることが明らかになっている。結晶構造が予想できる相互作用 (CT 相互作用、水素結合など) を有する置換基を導入することによりクリスタルエンジニアリングの観点からジアセチレン骨格を並べ、重合させる研究が盛んに行われており、トリアセチレン誘導体へと展開されている¹⁵⁾。



ムコン酸誘導体の重合では、3種類の幾何異性体 (Z,Z), (Z,E), (E,E)-体の内、(Z,Z)-ムコン酸誘導体だけが、UV 照射下で立体特異性重合をし、trans-1,4-構造を持つポリマーを生成する。また、(Z,Z)-体モノマーの光固相重合に対し、ジラジカル種が生成する重合機構が提唱されており、更に結晶サイズ制御による分子量制御も検討されている。最近では、ベンジル基などの芳香環のスタッキング、及びアンモニウム塩形成による水素結合を利用してジエン骨格を重合しやすいようにパッキングさせること (反応炭素間距離が 4.2Å 以内) に成功し、ソルビン酸アンモニウム塩にも応用され、これらのモノマーでもトポケミカル重合が進行することが見出されている。



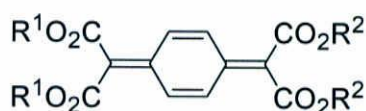
トリエン・トリイン系モノマーの重合では、松本らにより、生成するポリマーの繰り返し周期と一致するようにモノマー分子がスタッキングすればトポケミカル重合が進行すると提唱されてから、Fowler らはその考え方をトリエン・トリイン系に拡張した^{15,16}。得られるポリマーの繰り返し周期は約 7.3 Å であり、その距離にスタッキングさせるために、ホスト-ゲスト相互作用を考えた。つまり、水素結合の繰り返し距離があらかじめ分かっている置換基を導入することによって、重合性部位をスタッキングさせた。幾つかの組み合わせで行なった結果、トリイン系ではピリジンホストとトリアセチレンジアジッドの 2:1 の溶液から得られたホスト-ゲスト錯体¹⁵が、トリエン系ではニコチン酸誘導体¹⁶がトポケミカル重合した。



ムコン酸誘導体やジアセチレンのようにトポケミカル重合するモノマーの結晶構造解析が進むにつれて、モノマーパッキングを系統的に扱うため、モノマー骨格のパッキング様式をパラメータ化することで、重合に必要な結晶パッキングを明確に示すことが試みられた¹³⁾。その結果、トポケミカル重合可能なモノマー結晶は、モノマーがカラム状に斜めにスタッキングし、最短反応点間距離 d_{cc} が 4Å 以下で、スタッキング距離 d_s が生成するポリマーの繰り返し周期とほぼ同じである必要があると指摘されている。

キノジメタンは高反応性で室温では単離できないが、エキソ位炭素上に電子供与性あるいは電子受容性基を導入すると、室温で結晶として単離できるようになる。伊藤、岩月らは、この単離可能な置換キノジメタン化合物の溶液重合を中心にした研究により、ビニル化合物にない特異な重合挙動を報告している¹⁷⁾。さらに置換キノジメタンの中には固相で重合する例もいくつか報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。

当研究室でもこれまでに、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) を合成し、X 線構造解析による結晶構造と固相重合反応性について検討を行ってきた。その結果、メチル基および末端にハロゲン基を有するモノマー (MeCQ, BrEtCQ, ClEtCQ) の固相重合がトポケミカル的に進行することを見出している^{21, 22)}。

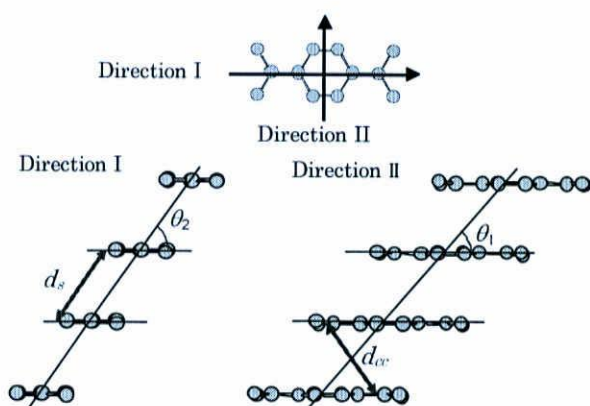


RCQ

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bn}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Bn}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

また、種々のキノジメタン類の結晶構造と固相重合反応性の相関を明らかにするため、結晶内での分子の並び方をパラメータ化して検討を行った結果、反応点間距離を d_{cc} 、スタッキング距離を d_s 、モノマー平面の長軸とカラム軸がなす角を θ_1 、モノマー平面の短軸とカラム軸がなす角を θ_2 と定義すると、トポケミカル重合が進行するモノマーはいずれもモノマー分子がカラム状に斜めにスタッキングし、 $d_{cc} \cong 4 \text{ \AA}$ 、 $d_s \cong 7 \text{ \AA}$ 、 $\theta_1 \cong 30^\circ$ 、 $\theta_2 \cong 90^\circ$ のときであることがわかってきた。実際に、トポケミカル重合が進行した MeCQ, BrEtCQ, ClEtCQ は、ほぼ同様の結晶構造であり、先に述べたトポケミカル重合がおりうる結晶パッキング条件を全て満たしていた。



モノマーのスタッキング構造とパラメータの定義

d_{cc} : 隣接エキソ炭素間距離、 d_s : 隣接モノマーの面間隔

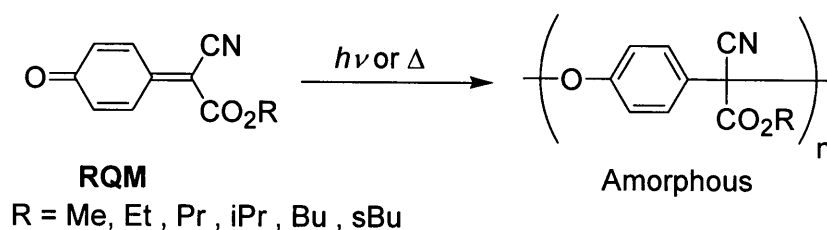
θ_1 : 長軸方向から見たときのカラム軸とモノマー平面角

θ_2 : 短軸方向から見たときのカラム軸モノマー平面角

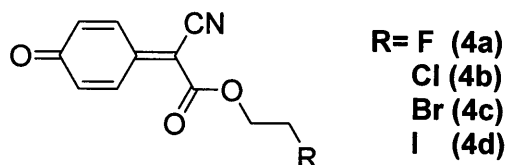
	MeCQ	BrEtCQ	ClEtCQ
d_s (Å)	7.6	7.0	7.6
d_{cc} (Å)	3.9	3.8	4.2
θ_1 (°)	89	89	83
θ_2 (°)	30	33	32

さらにこの様なトポケミカル重合に適したパッキングの形成には π - π 相互作用や CH- π 相互作用、カルボニルと活性プロトン間の相互作用、ハロゲン-ハロゲン相互作用など、様々な相互作用が働いていることも明らかとなってきた。例えば ClEtCQ, BrEtCQ では、モノマー結晶のカラム間でのハロゲン-ハロゲン相互作用がトポケミカル重合に適したパッキングの形成に有効に働いていると考えられた。そのため、様々な相互作用をうまく利用することによりトポケミカル重合に適したモノマー結晶を構築できる可能性が示唆されてきている。

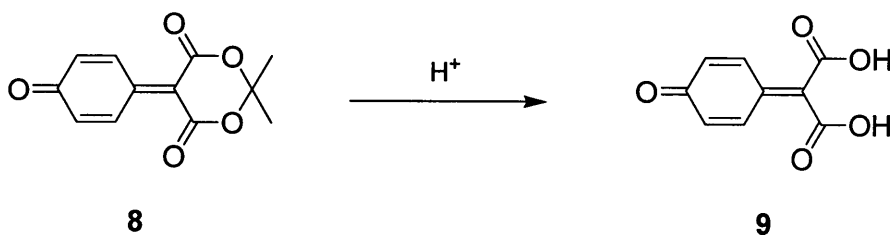
一方、RCQ と同様に、高反応性キノノイド化合物の一種であるキノンメチド類においても、RCQ の様にトポケミカル重合に適したモノマー結晶を構築できれば、トポケミカル重合が進行すると考えられる。しかし、これまでに固相重合反応性について検討を行った種々のアルコキシ基を有する 7-シアノ-7-アルコキシカルボニルキノンメチド (RQM) 類はいずれもトポケミカル重合は進行せず、アモルファスなポリマーしか得られていない²³⁾。



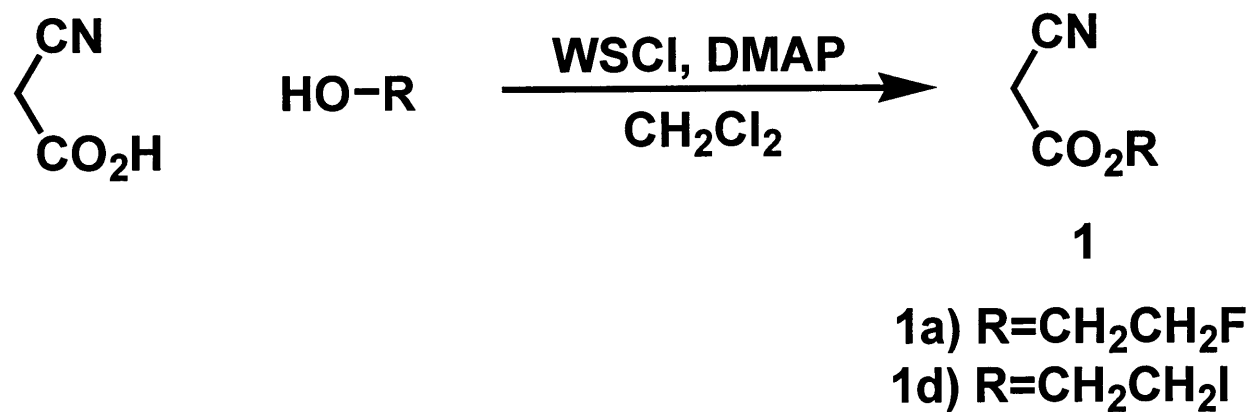
そこで本研究では、キノンメチド類のトポケミカル重合に適した結晶構造を構築するために、1 節として、キノジメタン型モノマーのトポケミカル重合に有効であった末端にハロゲン基を有する置換基を導入することを考え、7-Cyano-7-(haloethoxy carbonyl)-1,4-benzoquinone Methide を分子設計した。具体的には、7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4a**), 7-Cyano-7-(2-chloroethoxy carbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4b**), 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4c**), 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4d**) を新規に合成し、各モノマーの固相重合反応性および結晶構造とハロゲン置換基との関連について検討した。



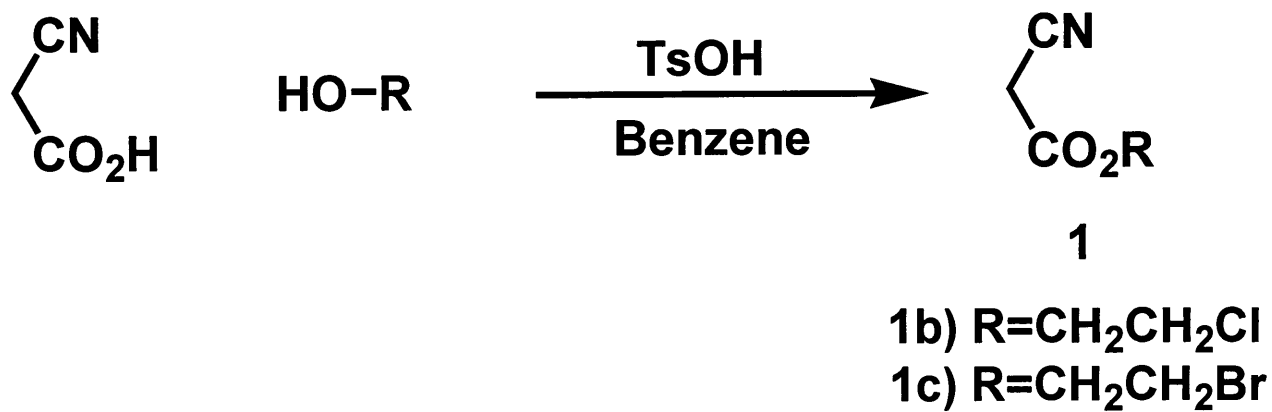
第2節では、カルボン酸の水素結合利用することを考え、7,7-Bis(carboxy)-1,4-benzoquinone Methide (**9**) を分子設計した。具体的には、まず **9** を合成するための前駆体である 4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (**8**) を新規に合成し、その溶液および固相重合反応性と結晶構造について調査した。



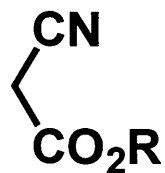
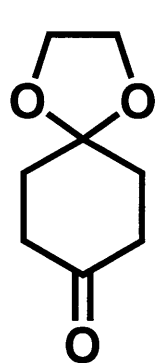
第 2 章 実験



Scheme 1

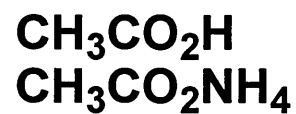


Scheme 2

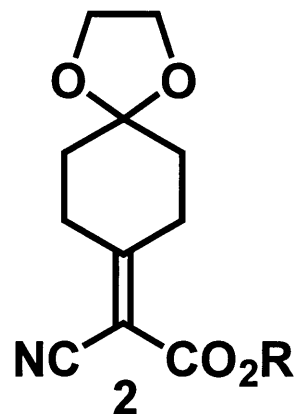


1

- 1a) R=CH₂CH₂F
 1b) R=CH₂CH₂Cl
 1c) R=CH₂CH₂Br
 1d) R=CH₂CH₂I



Toluene

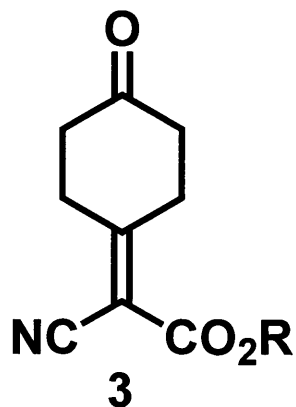


2

- 2a) R=CH₂CH₂F
 2b) R=CH₂CH₂Cl
 2c) R=CH₂CH₂Br
 2d) R=CH₂CH₂I

HCl

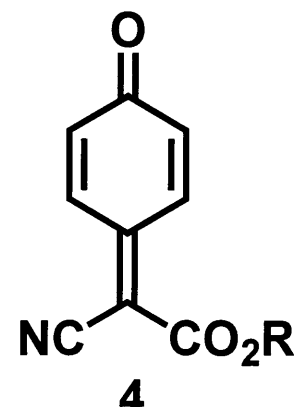
THF



3

- 3a) R=CH₂CH₂F
 3b) R=CH₂CH₂Cl
 3c) R=CH₂CH₂Br
 3d) R=CH₂CH₂I

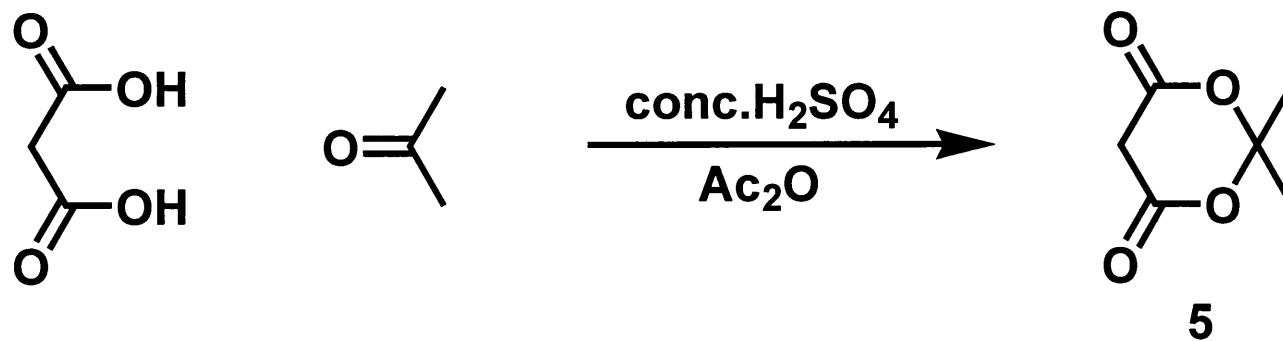
act. MnO₂



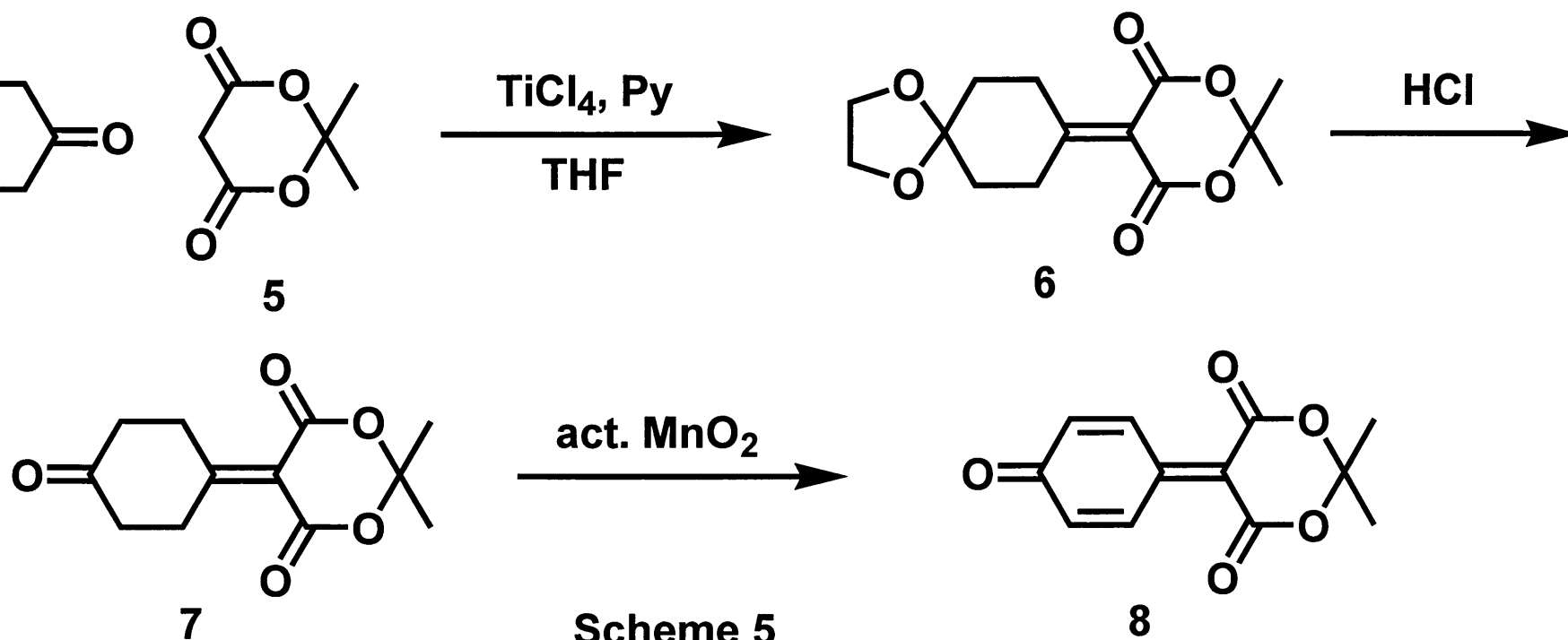
4

- 4a) R=CH₂CH₂F
 4b) R=CH₂CH₂Cl
 4c) R=CH₂CH₂Br
 4d) R=CH₂CH₂I

Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

2-1 7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4a**) の合成

2-1-1 2-Fluoroethyl Cyanoacetate (**1a**) の合成

Scheme 1 に示す反応経路で行った。

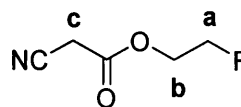
100 ml 二口フラスコにシアノ酢酸 6.51 g (76.6 mmol)、エチレンフルオロヒドリン 4.05 g (63.2 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.778 g (6.37 mmol) を取り、攪拌しながら 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (WSCl) 15.8 g (82.5 mmol) を塩化メチレン 40 ml に溶かしたものを 0°C 窒素下でゆっくり滴下した。滴下し、均一系になった後、室温で 16 時間反応させた。反応終了後、塩化メチレン/水により抽出を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した。濾別後、溶媒を減圧留去し、黄色粘性オイル状の 2-Fluoroethyl Cyanoacetate (**1a**) を得た。

収量 6.06 g

収率 73.1%

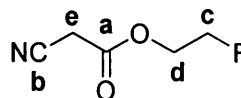
• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 1

- a) 4.63 (dt, $J_{\text{H-F}} = 59.4$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 4.13$ Hz, 4H)
- b) 4.49 (dt, $J_{\text{H-F}} = 40.6$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 4.13$ Hz, 4H)
- c) 3.54 (s, 2H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 2

- a) 163.5
- b) 113.5
- c) 81.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 169.7$ Hz)
- d) 65.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 20.7$ Hz)
- e) 24.8



• IR (NaCl), cm^{-1} Fig. 3

- $\nu_{\text{C-H}}$ 2974 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2266
- $\nu_{\text{C=O}}$ 1751 $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1188
- $\nu_{\text{C-F}}$ 1064

2-1-2 8-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**2a**) の合成

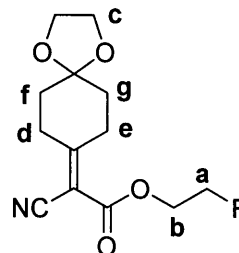
Scheme 3 に示す反応経路で行った。

100 ml ナスフラスコに 1,4-シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール 4.48 g (28.7 mmol)、2-Fluoroethyl Cyanoacetate (**1a**) 3.74 g (28.6 mmol)、酢酸 0.69 g (11.5 mmol)、酢酸アンモニウム 0.24 g (3.12 mmol) を取り溶媒にトルエン 22 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら 12 時間還流させた。還流後クロロホルムにより抽出を行い、有機層を飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄、分液後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、黄色固体を得た。この固体をクロロホルム / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い淡黄色粉末として 8-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**2a**) を得た。

収量 5.33 g
収率 68.9%
mp 106 - 108 °C

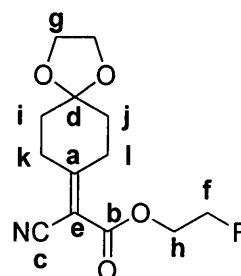
• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 4

- | | |
|--|--------------------------------|
| a) 4.64 (dt, $J_{\text{H-F}} = 65.3$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 4.13$ Hz, 2H) | |
| b) 4.50 (dt, $J_{\text{H-F}} = 46.2$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 4.13$ Hz, 2H) | |
| c) 4.00 (s, 4H) | d) 3.18 (t, $J = 6.60$ Hz, 2H) |
| e) 2.88 (t, $J = 6.60$ Hz, 2H) | f) 1.90 (t, $J = 6.59$ Hz, 2H) |
| g) 1.83 (t, $J = 6.60$ Hz, 2H) | |



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 5

- | | | |
|----------|---|--|
| a) 177.9 | b) 161.3 | c) 114.9 |
| d) 106.8 | e) 102.6 | f) 80.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 170.9$ Hz) |
| g) 64.6 | h) 64.3 (d, $J_{\text{C-F}} = 20.7$ Hz) | i) 34.9 |
| j) 34.6 | k) 33.5 | l) 27.9 |



• IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 6

- | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\nu_{\text{C-H}}$ 2958 | $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2226 | $\nu_{\text{C=O}}$ 1724 | $\nu_{\text{C=C}}$ 1603 |
| $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1216 | $\nu_{\text{C-O}}$ 1125, 1092 | $\nu_{\text{C-F}}$ 1033 | |

- | • elemental analysis | C % | H % | N % |
|--|------|------|------|
| calcd for C ₁₃ H ₁₆ FNO ₄ | 58.0 | 5.99 | 5.20 |
| found | 58.0 | 5.97 | 5.34 |

2-1-3 4-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (**3a**) の合成

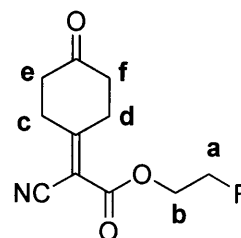
Scheme 3 に示す反応経路で行った。

500 ml ナスフラスコに、8-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]-decane (**2a**) 1.14g (4.22 mmol)、8 ml の 20% 塩酸水溶液、THF 47 ml を加え、室温で 19 時間攪拌した。反応後、THF を減圧留去した後、クロロホルムにより抽出し、飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去し淡黄色固体を得た。この固体をクロロホルム / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い白色粉末として 4-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]-cyclohexanone (**3a**) を得た。

収量 0.55 g
収率 57.7%
mp 74- 76 °C

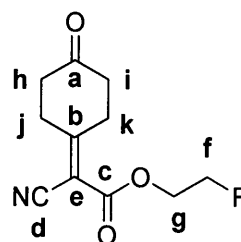
• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 7

- a) 4.66 (dt, $J_{\text{H-F}} = 61.4$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 4.13$ Hz, 2H)
- b) 4.53 (dt, $J_{\text{H-F}} = 41.9$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 4.13$ Hz, 2H)
- c) 3.41 (t, $J = 6.93$ Hz, 2H)
- d) 3.16 (t, $J = 6.77$ Hz, 2H)
- e) 2.59 (t, $J = 6.60$ Hz, 2H)
- f) 2.56 (t, $J = 6.59$ Hz, 2H)



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 8

- a) 208.1 b) 175.7 c) 161.0 d) 114.4 e) 104.2
- f) 80.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 172.1$ Hz) g) 64.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 20.8$ Hz)
- h) 36.8 i) 36.7 j) 31.9 k) 28.1



• IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 9

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| $\nu_{\text{C-H}}$ 2960, 2912 | $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2222 | $\nu_{\text{C=O}}$ 1723 |
| $\nu_{\text{C=C}}$ 1590 | $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1249 | $\nu_{\text{C-F}}$ 1064 |

• elemental analysis	C %	H %	N %
calcd for C ₁₁ H ₁₂ FNO ₃	58.7	5.37	6.22
found	58.5	5.23	6.13

2-1-4 7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4a**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

500 ml のナスフラスコにクロロホルム 203 ml と 4-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)-methylene]cyclohexanone (**3a**) 0.40 g (1.78 mmol) を加え還流し、活性化二酸化マンガン 1.54 g (17.8 mmol) を加え、30 分加熱還流した。反応後、セライト濾過し、濃橙色のろ液からクロロホルムを減圧留去して、赤褐色粘性固体を得た。クロロホルム / ヘキサン = 1 / 5 混合溶媒により再結晶を行い、橙色針状結晶として 7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4a**) を得た。

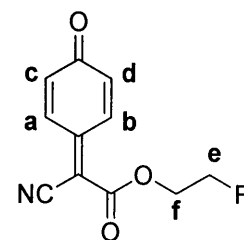
収量 178 mg

収率 45.4%

mp 76 - 78 °C

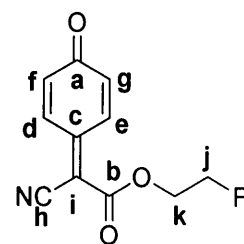
• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 10

- | | |
|--|--|
| a) 8.54 (dd, $J = 10.23, 2.64$ Hz, 1H) | b) 7.73 (dd, $J = 10.23, 2.64$ Hz, 1H) |
| c) 6.63 (dd, $J = 10.22, 1.65$ Hz, 1H) | d) 6.55 (dd, $J = 10.23, 1.65$ Hz, 1H) |
| e) 4.73 (dt, $J_{\text{H-F}} = 46.9$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 3.95$ Hz, 2H) | |
| f) 4.60 (dt, $J_{\text{H-F}} = 25.4$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 3.95$ Hz, 2H) | |



• ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 11

- | | | | | |
|--|----------|---|----------|----------|
| a) 186.0 | b) 160.3 | c) 149.0 | d) 136.1 | e) 133.6 |
| f) 132.6 | g) 132.5 | h) 114.1 | i) 110.6 | |
| j) 80.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 171.3$ Hz) | | k) 65.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 20.8$ Hz) | | |



• IR (KBr), cm^{-1} Fig. 12

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| $\nu_{\text{C-H}}$ 3058, 2972 | $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2216 | $\nu_{\text{C=O}}$ 1736 |
| $\nu_{\text{C=C}}$ 1642 | $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1237 | $\nu_{\text{C-F}}$ 1060 |

• UV-vis (CHCl_3) Fig. 13

$\log \epsilon = 4.40$ ($\lambda_{\text{max}} = 320$)

• elemental analysis	C %	H %	N %
calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{FNO}_3$	59.7	3.65	6.33
found	59.3	3.98	6.35

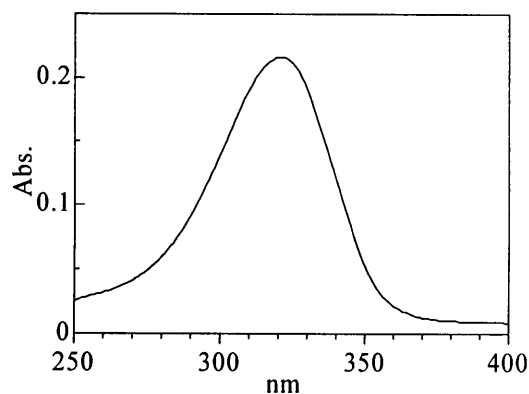


Fig. 13 UV-vis spectrum of **4a**

2-2 7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4b**) の合成

2-2-1 2-Chloroethyl Cyanoacetate (**1b**) の合成

Scheme 2 に示す反応経路で行った。

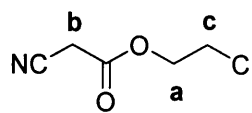
100 ml ナスフラスコにシアノ酢酸 5.28 g (62.1 mmol)、エチレンクロロヒドリン 5.35 g (66.4 mmol)、p-トルエンスルホン酸 1.19 g (6.26 mmol) を取り溶媒にベンゼン 30 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら 4 時間還流させた。放冷後、クロロホルムにより抽出を行い、有機層を飽和 NaHCO_3 水溶液で洗浄、分液後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。濾別後、ベンゼンを減圧留去し、無色粘性オイル状の 2-Chloroethyl Cyanoacetate (**1b**) を得た。

収量 8.7 g

収率 95.0%

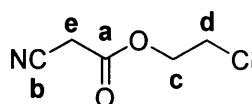
• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 14

- a) 4.47 (t, $J = 4.95$ Hz, 2H)
- b) 3.57 (s, 2H)
- c) 3.74 (t, $J = 4.95$ Hz, 2H)



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

- a) 162.8
- b) 112.8
- c) 65.8
- d) 40.9
- e) 24.4



• IR (NaCl), cm^{-1} Fig. 16

- | | |
|-----------------------------|--|
| $\nu_{\text{C-H}}$ 2972 | $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2266 |
| $\nu_{\text{C=O}}$ 1752 | $\omega_{\text{CH}_2(\text{Cl})}$ 1340 |
| $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1184 | $\nu_{\text{C-Cl}}$ 661 |

2-2-2 8-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**2b**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

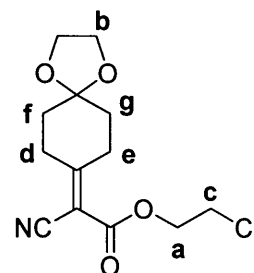
100 ml ナスフラスコに 1,4-シクロヘキサジオンモノエチレンケタール 8.49 g (54.4 mmol)、2-Chloroethyl Cyanoacetate (**1b**) 8.03 g (54.4 mmol)、酢酸 1.31 g (21.8 mmol)、酢酸アンモニウム 0.874 g (10.5 mmol) を取り溶媒にトルエン 35 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら 3 時間還流させた。還流後クロロホルムにより抽出を行い、有機層を飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄、分液後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、濃黄色固体を得た。この固体をジクロロメタン/ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い淡黄色固体として 8-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**2b**) を得た。

収量 14.3 g
 収率 92.0%
 mp 117 - 119 °C

• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

a) 4.48 (t, <i>J</i> = 5.94 Hz, 2H)	b) 4.00 (s, 4H)
c) 3.75 (t, <i>J</i> = 5.94 Hz, 2H)	d) 3.18 (t, <i>J</i> = 6.77 Hz, 2H)
e) 2.88 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)	f) 1.90 (t, <i>J</i> = 6.76 Hz, 2H)
g) 1.84 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)	

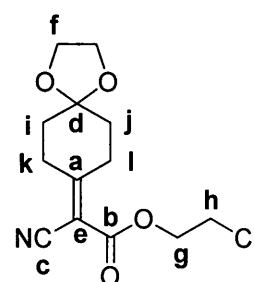
Fig. 17



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

a) 178.0	b) 161.2
c) 114.8	d) 106.8
e) 102.6	f) 64.9
g) 64.6	h) 40.8
i) 34.9	j) 34.7
k) 33.6	l) 28.0

Fig. 18



• IR (KBr), cm⁻¹

ν _{C-H} 2960	ν _{C≡N} 2227
ν _{C=O} 1728	ν _{C=C} 1604
ν _{C(=O)-O} 1212	ν _{C-O} 1094, 1033
ν _{C-Cl} 775	

Fig. 19

2-2-3 4-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (**3b**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

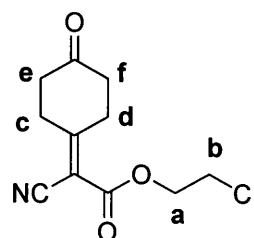
500 ml ナスフラスコに、8-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]-decane (**2b**) 6.00 g (21.0 mmol)、40 ml の 20%塩酸水溶液、THF 200 ml を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応後、THF を減圧留去した後、クロロホルムにより抽出し、飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去し固体を得た。この固体をジクロロメタン / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い白色粉末として 4-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (**3b**) を得た。

収量 3.87 g
 収率 76.3%
 mp 92 - 94 °C

• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 20

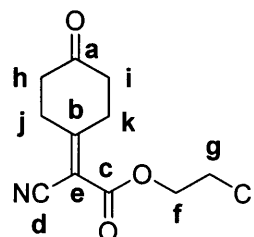
- a) 4.50 (t, *J* = 6.27 Hz, 2H)
- b) 3.76 (t, *J* = 6.27 Hz, 2H)
- c) 3.41 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- d) 3.15 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- e) 2.58 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- f) 2.56 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 21

- a) 208.0 b) 175.7
- c) 160.9 d) 114.3
- e) 104.3 f) 65.1
- g) 40.9 h) 36.9
- i) 36.8 j) 32.0
- k) 28.2



• IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 22

- ν_{C-H} 2972 $\nu_{C=N}$ 2224
- $\nu_{C=O}$ 1726 $\nu_{C=C}$ 1592
- $\nu_{C(=O)-O}$ 1286 ν_{C-Cl} 775

2-2-4 7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4b**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

500 ml のナスフラスコにクロロホルム 330 ml と 4-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)-methylene]cyclohexanone (**3b**) 1.00 g (4.14 mmol) を加え還流し、活性化二酸化マンガン 3.60 g (41.4 mmol) を加え、20 分加熱還流した。反応後、セライト濾過し、濃黄色のろ液からクロロホルムを減圧留去して、赤褐色粘性液体を得た。ジクロロメタン / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い橙色針状結晶として 7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4b**) を得た。

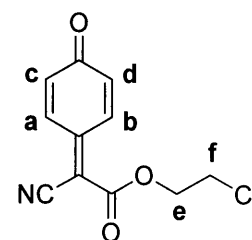
収量 430 mg

収率 43.9%

mp 79 - 80 °C

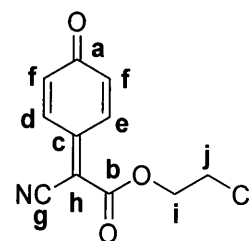
• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 23

a) 8.54 (dd, $J = 10.23, 2.64$ Hz, 1H)	b) 7.73 (dd, $J = 10.23, 2.31$ Hz, 1H)
c) 6.65 (dd, $J = 10.22, 1.98$ Hz, 1H)	d) 6.53 (dd, $J = 10.23, 1.65$ Hz, 1H)
e) 4.60 (t, $J = 5.61$ Hz, 2H)	f) 3.81 (t, $J = 5.61$ Hz, 2H)



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

a) 186.0	b) 160.1
c) 149.1	d) 136.0
e) 133.6	f) 132.6
g) 114.1	h) 110.5
i) 66.2	j) 40.6



• IR (KBr), cm^{-1} Fig. 25

$\nu_{\text{C-H}}$ 3052, 2974	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2222
$\nu_{\text{C=O}}$ 1727	$\nu_{\text{C=C}}$ 1640
$\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1246	$\nu_{\text{C-Cl}}$ 739

• UV-vis (CHCl_3) Fig. 26

$$\log \varepsilon = 4.40 \quad (\lambda_{\text{max}} = 321)$$

• elemental analysis	C %	H %	N %
calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClNO}_3$	55.6	3.39	5.89
found	55.5	3.34	6.27

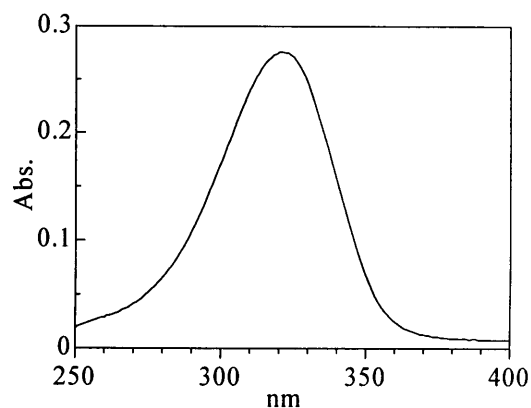


Fig. 26 UV-vis spectrum of **4b**

2-3 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4c**) の合成

2-3-1 2-Bromoethyl Cyanoacetate (**1c**) の合成

Scheme 2 に示す反応経路で行った。

100 ml ナスフラスコにシアノ酢酸 6.83 g (80.3 mmol)、エチレンブロモヒドリン 10.0 g (80.0 mmol)、p-トルエンスルホン酸 1.55 g (8.14 mmol) を取り溶媒にベンゼン 40 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら 5 時間還流させた。放冷後、クロロホルムにより抽出を行い、有機層を飽和 NaHCO_3 水溶液で洗浄、分液後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。濾別後、ベンゼンを減圧留去し、赤褐色粘性オイル状の 2-Bromoethyl Cyanoacetate (**1c**) を得た。

収量 13.6 g

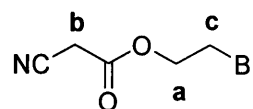
収率 88.2%

• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 27

a) 4.52 (t, $J = 5.94$ Hz, 2H)

b) 3.57 (s, 2H)

c) 3.56 (t, $J = 5.94$ Hz, 2H)



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

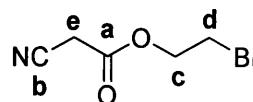
a) 162.6

b) 112.7

c) 65.6

d) 27.7

e) 24.6



• IR (NaCl), cm^{-1} Fig. 29

$\nu_{\text{C-H}}$ 2938 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2264

$\nu_{\text{C=O}}$ 1751 $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1180

$\nu_{\text{C-Br}}$ 575

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

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

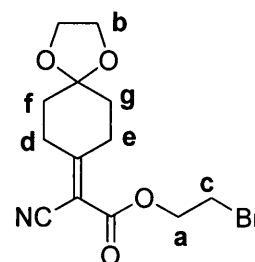
100 ml ナスフラスコに 1,4-シクロヘキサジオンモノエチレンケタール 8.12 g (52.0 mmol)、2-Bromoethyl Cyanoacetate (**1c**) 10.0 g (52.3 mmol)、酢酸 1.2 ml (20.8 mmol)、酢酸アンモニウム 0.423 g (5.21 mmol) を取り溶媒にトルエン 30 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら 6 時間還流させた。還流後クロロホルムにより抽出を行い、有機層を飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄、分液後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、赤褐色固体を得た。この固体をジクロロメタン / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い、薄褐色粉末として 8-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**2c**) を得た。

収量 15.4 g
収率 89.4%
mp 96 - 98 °C

• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

a) 4.53 (t, <i>J</i> = 6.27 Hz, 2H)	b) 4.00 (s, 4H)
c) 3.57 (t, <i>J</i> = 6.27 Hz, 2H)	d) 3.18 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)
e) 2.88 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)	f) 1.90 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)
g) 1.84 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)	

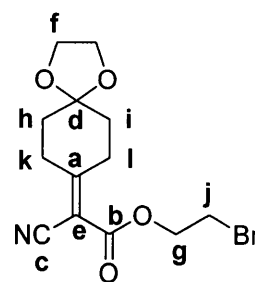
Fig. 30



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

a) 178.1	b) 161.1
c) 114.9	d) 106.8
e) 102.6	f) 64.6
g) 64.3	h) 35.0
i) 34.8	j) 33.7
k) 28.1	l) 27.6

Fig. 31



• IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 32

ν _{C-H} 2956	ν _{C=N} 2220
ν _{C=O} 1722	ν _{C=C} 1603
ν _{C(=O)-O} 1207	ν _{C-O} 1125, 1032
ν _{C-Br} 571	

2-3-3 4-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (**3c**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

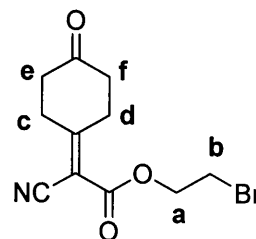
100 ml マイヤーに、8-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]-decane (**2a**) 1.03g (3.11 mmol)、6.0 ml の 20%塩酸水溶液、THF 34.0 ml を加え、室温で 42 時間 攪拌した。反応後、THF を減圧留去した後、クロロホルムにより抽出し、飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去し固体を得た。この固体をクロロホルム / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い淡黄色粉末として 4-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (**3c**) を得た。

収量 0.55 g
収率 62.3%
mp 94 - 97 °C

• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 33

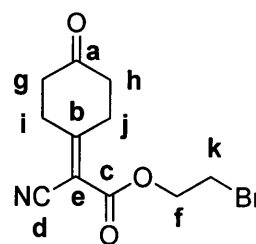
- a) 4.56 (t, *J* = 6.27 Hz, 2H)
- b) 3.59 (t, *J* = 6.27 Hz, 2H)
- c) 3.41 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- d) 3.16 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- e) 2.59 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- f) 2.56 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 34

- a) 208.0 b) 175.8 c) 160.7 d) 114.3
- e) 104.2 f) 64.8 g) 36.8 h) 36.7
- i) 32.0 j) 28.2 k) 27.7



• IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 35

- ν_{C-H} 2970 $\nu_{C=N}$ 2222
- $\nu_{C=O}$ 1731 $\nu_{C=C}$ 1596
- $\nu_{C(=O)-O}$ 1212 ν_{C-Br} 575

• elemental analysis

C %	H %	N %
calcd for C ₁₁ H ₁₂ BrNO ₃	46.2	4.23
found	45.6	4.05

2-3-4 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4c**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

500 ml のナスフラスコにクロロホルム 400 ml と 4-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)-methylene]cyclohexanone (**3c**) 1.00 g (3.50 mmol) を加え還流し、活性化二酸化マンガン 3.04 g (35.0 mmol) を加え、20 分加熱還流した。反応後、セライト濾過し、濃黄色のろ液からクロロホルムを減圧留去して、茶色粘性液体を得た。塩化メチレン / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い橙色針状結晶として 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4c**) を得た。

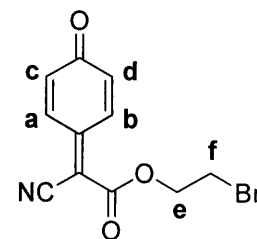
収量 406 mg

収率 41.1%

mp 78 - 79 °C

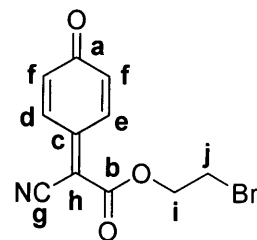
• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 36

a) 8.55 (dd, $J = 10.56, 2.64$ Hz, 1H)	b) 7.73 (dd, $J = 10.23, 2.64$ Hz, 1H)
c) 6.64 (dd, $J = 9.90, 1.98$ Hz, 1H)	d) 6.53 (dd, $J = 11.88, 1.98$ Hz, 1H)
e) 4.66 (t, $J = 5.94$ Hz, 2H)	f) 3.63 (t, $J = 5.94$ Hz, 2H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 37

a) 186.0	b) 160.0
c) 149.2	d) 136.1
e) 133.6	f) 132.6
g) 114.1	h) 110.5
i) 66.0	j) 27.3



• IR (KBr), cm^{-1} Fig. 38

$\nu_{\text{C-H}}$ 3068, 2974	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2222
$\nu_{\text{C=O}}$ 1726	$\nu_{\text{C=C}}$ 1640
$\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1246	$\nu_{\text{C-Br}}$ 559

• UV-vis (CHCl_3) Fig. 39

$$\log \epsilon = 4.57 \quad (\lambda_{\text{max}} = 321)$$

• elemental analysis	C %	H %	N %
calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}_3$	46.8	2.86	4.97
found	47.1	2.79	5.24

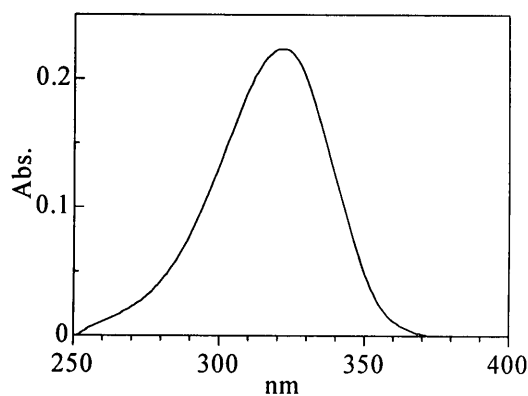


Fig. 39 UV-vis spectrum of **4c**

2-4 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4d**) の合成

2-4-1 2-Iodoethyl Cyanoacetate (**1d**) の合成

Scheme 1 に示す反応経路で行った。

100 ml ニロフラスコにシアノ酢酸 5.96 g (70.1 mmol)、エチレンヨードヒドリン 9.99 g (58.1 mmol)、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.720 g (5.82 mmol) を取り、攪拌しながら 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (WSCl) 14.0 g (73.0 mmol) を塩化メチレン 40 ml に溶かしたものを 0°C 窒素下でゆっくり滴下した。滴下し、均一系になった後、室温で 14 時間反応させた。反応終了後、塩化メチレン/水により抽出を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した。濾別後、溶媒を減圧留去し、濃黄色オイル状の 2-Iodoethyl Cyanoacetate (**1d**) を得た。

収量 11.9 g

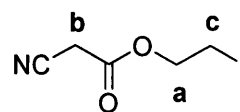
収率 85.4%

• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 40

a) 4.47 (t, $J = 6.93$ Hz, 2H)

b) 3.52 (s, 2H)

c) 3.34 (t, $J = 6.93$ Hz, 2H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 41

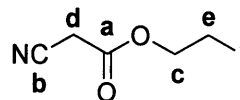
a) 163.1

b) 113.5

c) 66.8

d) 25.2

e) 0.0



• IR (NaCl), cm^{-1} Fig. 42

$\nu_{\text{C-H}}$ 2970, 2932 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2264

$\nu_{\text{C=O}}$ 1751 $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1176

$\nu_{\text{C-I}}$ 574

2-4-2 8-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**2d**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

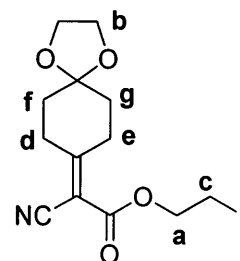
100 ml ナスフラスコに 1,4-シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール 7.81 g (50.0 mmol)、2-Iodoethyl Cyanoacetate (**1d**) 11.9 g (49.8 mmol)、酢酸 1.1 ml (19.9 mmol)、酢酸アンモニウム 0.380 g (4.98 mmol) を取り溶媒にトルエン 54 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら 6 時間還流させた。還流後クロロホルムにより抽出を行い、有機層を飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄、分液後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、淡黄色固体として 8-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**2d**) を得た。

収量 13.1 g
収率 69.9%
mp 86 - 87 °C

• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 43

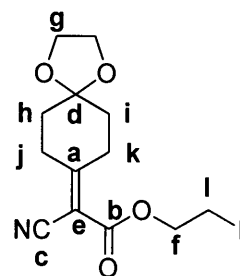
a) 4.48 (t, <i>J</i> = 6.92 Hz, 2H)	b) 4.00 (s, 4H)
c) 3.36 (t, <i>J</i> = 6.93 Hz, 2H)	d) 3.18 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)
e) 2.88 (t, <i>J</i> = 6.60 Hz, 2H)	f) 1.90 (t, <i>J</i> = 6.93 Hz, 2H)
g) 1.84 (t, <i>J</i> = 6.27 Hz, 2H)	



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 44

a) 179.0	b) 161.8	c) 115.8	d) 107.7
e) 103.6	f) 66.5	g) 65.6	h) 35.9
i) 35.7	j) 34.6	k) 29.0	l) 0.0



• IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 45

ν _{C-H} 2950, 2872	ν _{C=N} 2222	ν _{C=O} 1725	ν _{C=C} 1604
ν _{C(=O)-O} 1212	ν _{C-O} 1132	ν _{C-I} 516	

• elemental analysis

C %	H %	N %
41.4	4.28	3.71
42.4	4.29	3.81

2-4-3 4-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (**3d**) の合成

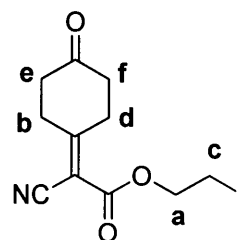
Scheme 3 に示す反応経路で行った。

1ℓナスフラスコに、8-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]-decane (**2d**) 19.4 g (51.4 mmol)、98.0 ml の 20%塩酸水溶液、THF 571 ml を加え、室温で 18 時間撹拌した。反応後、THF を減圧留去した後、クロロホルムにより抽出し、飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去し淡黄色固体を得た。この固体をクロロホルム / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い淡黄色粉末として 4-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]-cyclohexanone (**3d**) を得た。

収量 11.4 g
収率 66.9%
mp 84 - 86 °C

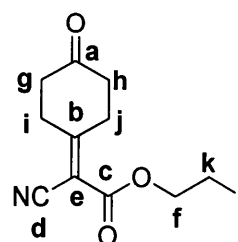
• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 46

- a) 4.51 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- b) 3.41 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- c) 3.37 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- d) 3.16 (t, *J* = 6.60 Hz, 2H)
- e) 2.59 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)
- f) 2.56 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 47

- a) 209.0 b) 176.8 c) 161.5 d) 115.3
- e) 105.2 f) 66.7 g) 37.8 h) 37.7
- i) 33.0 j) 29.2 k) 0.0



• IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 48

- ν_{C-H} 2966, 2898 $\nu_{C\equiv N}$ 2222
- $\nu_{C=O}$ 1722 $\nu_{C=C}$ 1594
- $\nu_{C(=O)-O}$ 1251 ν_{C-I} 533

• elemental analysis C % H % N %

calcd for C ₁₁ H ₁₂ INO ₃	39.7	3.63	4.20
found	40.8	3.69	4.27

2-4-4 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4d**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

500 ml のナスフラスコにクロロホルム 340 ml と 4-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)-methylene]cyclohexanone (**3d**) 1.00 g (3.00 mmol) を加え還流し、活性化二酸化マンガン 2.60 g (29.9 mmol) を加え、30 分加熱還流した。反応後、セライト濾過し、濃橙色のろ液からクロロホルムを減圧留去して、赤褐色粘性個体を得た。シリカゲルカラム (クロロホルム / 酢酸エチル=10 / 1) により精製を行い、第一橙色バンドを集め、クロロホルム / ヘキサン=1 / 5 混合溶媒により再結晶を行い、橙色板状結晶として 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4d**) を得た。

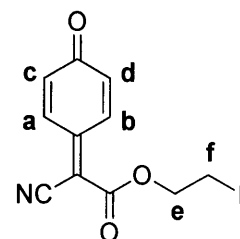
収量 279 mg

収率 28.3%

mp 103 - 105 °C

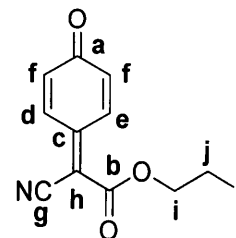
• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 49

- | | |
|--|--|
| a) 8.56 (dd, $J = 10.23, 2.64$ Hz, 1H) | b) 7.73 (dd, $J = 9.90, 2.64$ Hz, 1H) |
| c) 6.63 (dd, $J = 10.22, 1.98$ Hz, 1H) | d) 6.55 (dd, $J = 10.23, 1.32$ Hz, 1H) |
| e) 4.61 (t, $J = 6.92$ Hz, 2H) | f) 3.41 (t, $J = 6.92$ Hz, 2H) |



• ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 50

- | | |
|----------|----------|
| a) 186.0 | b) 159.9 |
| c) 149.2 | d) 136.1 |
| e) 133.6 | f) 132.6 |
| g) 114.1 | h) 110.5 |
| i) 66.8 | j) -1.76 |



• IR (KBr), cm^{-1} Fig. 51

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| $\nu_{\text{C-H}}$ 3032, 2968 | $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2218 | $\nu_{\text{C=O}}$ 1726 |
| $\nu_{\text{C=C}}$ 1641 | $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1245 | $\nu_{\text{C-I}}$ 603 |

• UV-vis (CHCl_3) Fig. 52

$\log \epsilon = 4.45$ ($\lambda_{\text{max}} = 322$)

• elemental analysis	C %	H %	N %
calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{INO}_3$	40.2	2.45	4.26
found	39.9	2.58	4.22

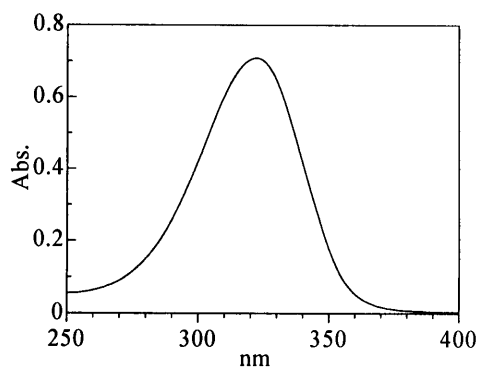


Fig. 52 UV-vis spectrum of **4d**

2-5 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8) の合成

2-5-1 Meldram's acid (5) の合成

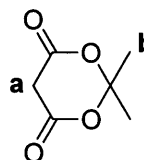
Scheme 4 に示す反応経路で行った。

50 ml の二口フラスコにマロン酸 15.6 g (150 mol) と無水酢酸 20 ml を取り、温度を 20℃以下に保持し、攪拌下、濃硫酸 0.5 ml を滴下し、数分後アセトン 15 ml を滴下した。滴下終了後、冷凍庫で一晩静置した。析出した固体をろ過して取り出し、蒸留水で洗浄して白色針状結晶として Meldram's acid (5) を得た。

収量 14.2 g
 収率 65.8%
 mp 93 - 94 °C

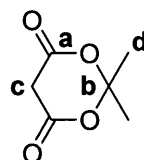
・ ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 53

- a) 3.63 (s, 2H)
- b) 1.79 (s, 6H)



・ ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 54

- a) 163.4 b) 106.6
- c) 36.5 d) 27.8



・ IR (KBr), cm^{-1} Fig. 55

$\nu_{\text{C-H}}$ 2964, 2892 $\nu_{\text{C=O}}$ 1714

2-5-2 8-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (6) の合成

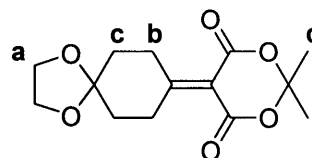
Scheme 5 に示す反応経路で行った。

二本の滴下ロートをつなぎしっかり乾燥させた 300 ml の三ツロフラスコに精製 THF 84 ml を入れ、0 °C 窒素下で攪拌しながら TiCl_4 2.8 ml (25.6 mmol) をゆっくり滴下した。滴下後、その溶液にもう一方の滴下ロートから 1,4-シクロヘキサジオンモノエチレンケタール 2.02 g (12.9 mmol) と Meldram's acid (5) 2.41 g (16.7 mmol) を 56 ml の精製 THF に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後、約 1 時間攪拌した後、精製ピリジン 5.2 ml (64.3 mmol) と精製 THF 14ml の混合溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻しさらに 4 時間攪拌した。反応後、蒸留水を約 100 ml 加え氷浴下で約 30 分攪拌させ、その後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaHCO_3 水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し黄色固体を得た。この固体をクロロホルム / ヘキササン混合溶媒により再結晶を行い淡黄色粉末として 8-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (6) を得た。

収量 1.88 g
収率 51.6%
mp 164 - 166 °C

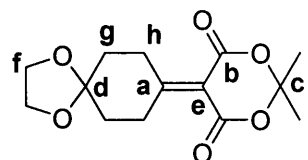
• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 56

- a) 4.00 (s, 4H)
- b) 3.15 (t, $J = 6.27$ Hz, 4H)
- c) 1.91 (t, $J = 6.26$ Hz, 4H)
- d) 1.74 (s, 6H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 57

- a) 178.6 b) 160.8 c) 115.2
- d) 106.9 e) 103.7 f) 64.5
- g) 35.4 h) 30.5 i) 26.9



• IR (KBr), cm^{-1} Fig. 58

$\nu_{\text{C-H}}$ 2958, 2874 $\nu_{\text{C=O}}$ 1733 $\nu_{\text{C=C}}$ 1607 $\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1303 $\nu_{\text{C-O}}$ 1195, 1096

• elemental analysis C % H %
calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 59.6 6.43
found 59.2 6.47

2-5-3 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)cyclohexanone (7) の合成

Scheme 5 に示す反応経路で行った。

200 ml ナスフラスコに、8-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (6) 1.50g (5.31 mmol)、10 ml の20%塩酸水溶液、THF 60 ml を加え、15 °C で24時間攪拌した。反応後、氷を加えてクロロホルムにより抽出し、飽和 NaHCO₃ 水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し淡黄色固体を得た。この固体をクロロホルム / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い淡黄色固体として4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)cyclohexanone (7) を得た。

収量 0.85 g

収率 66.6%

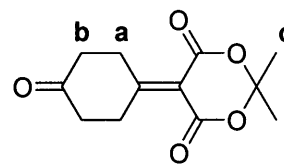
mp 118 - 120 °C

• ¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 59

a) 3.49 (t, *J* = 6.93 Hz, 4H)

b) 2.58 (t, *J* = 6.93 Hz, 4H)

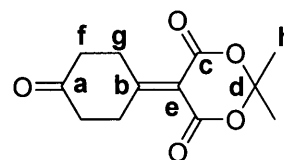
c) 1.75 (s, 6H)



• ¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 60

a) 208.9 b) 178.4 c) 160.5 d) 115.4

e) 103.8 f) 36.9 g) 30.1 h) 27.2



• IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 61

ν_{C-H} 2996, 2948 ν_{C=O} 1701

ν_{C=C} 1601 ν_{C(-O)-O} 1338

• elemental analysis C % H %

calcd for C₁₂H₁₄O₅ 60.8 5.75

found 60.8 5.75

2-5-4 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8) の合成

Scheme 5 に示す反応経路で行った。

100 ml のナスフラスコにクロロホルム 50 ml と 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)cyclohexanone (7) 0.11 g (0.46 mmol) を加え還流し、活性化二酸化マンガン 0.40 g (4.60 mmol) を加え、1 時間加熱還流した。反応後、セライト濾過し、濃橙色のろ液からクロロホルムを減圧留去して、赤褐色粘性個体を得た。クロロホルム / ヘキサン混合溶媒により再結晶を行い、橙色結晶として 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8) を得た。

収量 42.0 mg

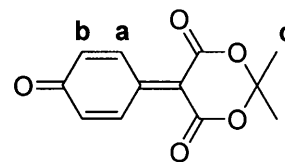
収率 38.2%

• $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ , ppm Fig. 62

a) 8.37 (d, $J = 10.56$ Hz, 2H)

b) 6.60 (d, $J = 10.55$ Hz, 2H)

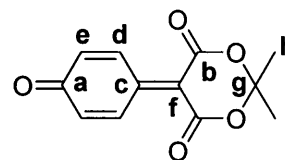
c) 1.81 (s, 6H)



• $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3), δ , ppm Fig. 63

a) 186.1 b) 159.8 c) 146.3 d) 134.9

e) 133.5 f) 121.5 g) 105.1 h) 27.4



• IR (KBr), cm^{-1} Fig. 64

$\nu_{\text{C=O}}$ 1715 $\nu_{\text{C=C}}$ 1645

$\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1283

• UV-vis (CHCl_3) Fig. 65

$\log \epsilon = 4.38$ ($\lambda_{\text{max}} = 321$)

• elemental analysis C % H %

calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 61.5 4.30

found 61.1 4.13

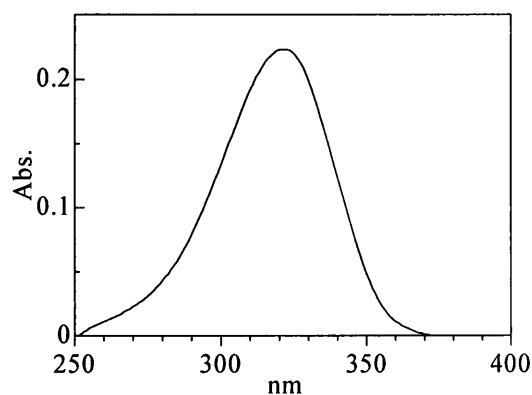


Fig. 65 UV-vis spectrum of 8

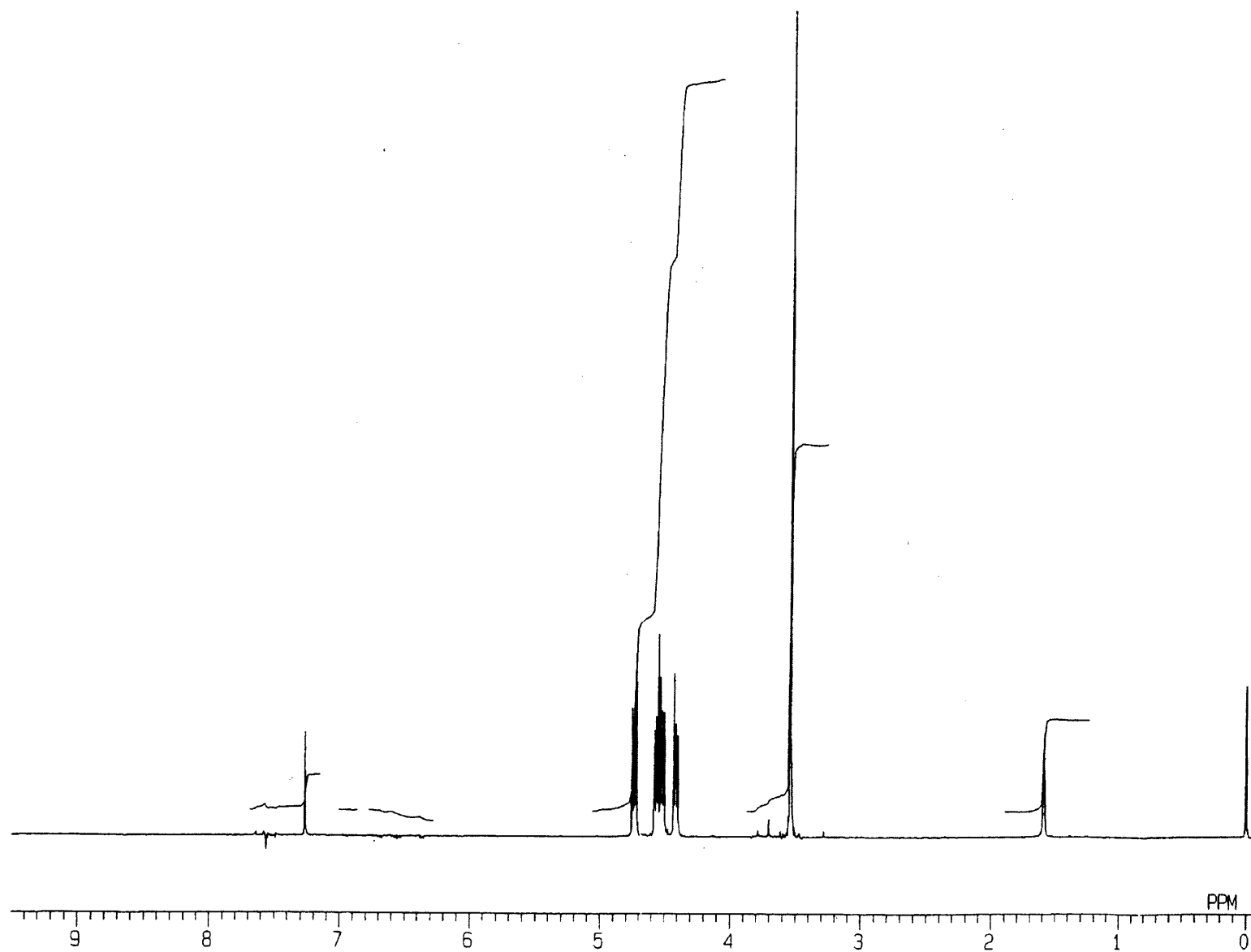


Fig.1 ^1H NMR spectrum of 2-Fluoroethyl Cyanoacetate (1a) (CDCl_3)

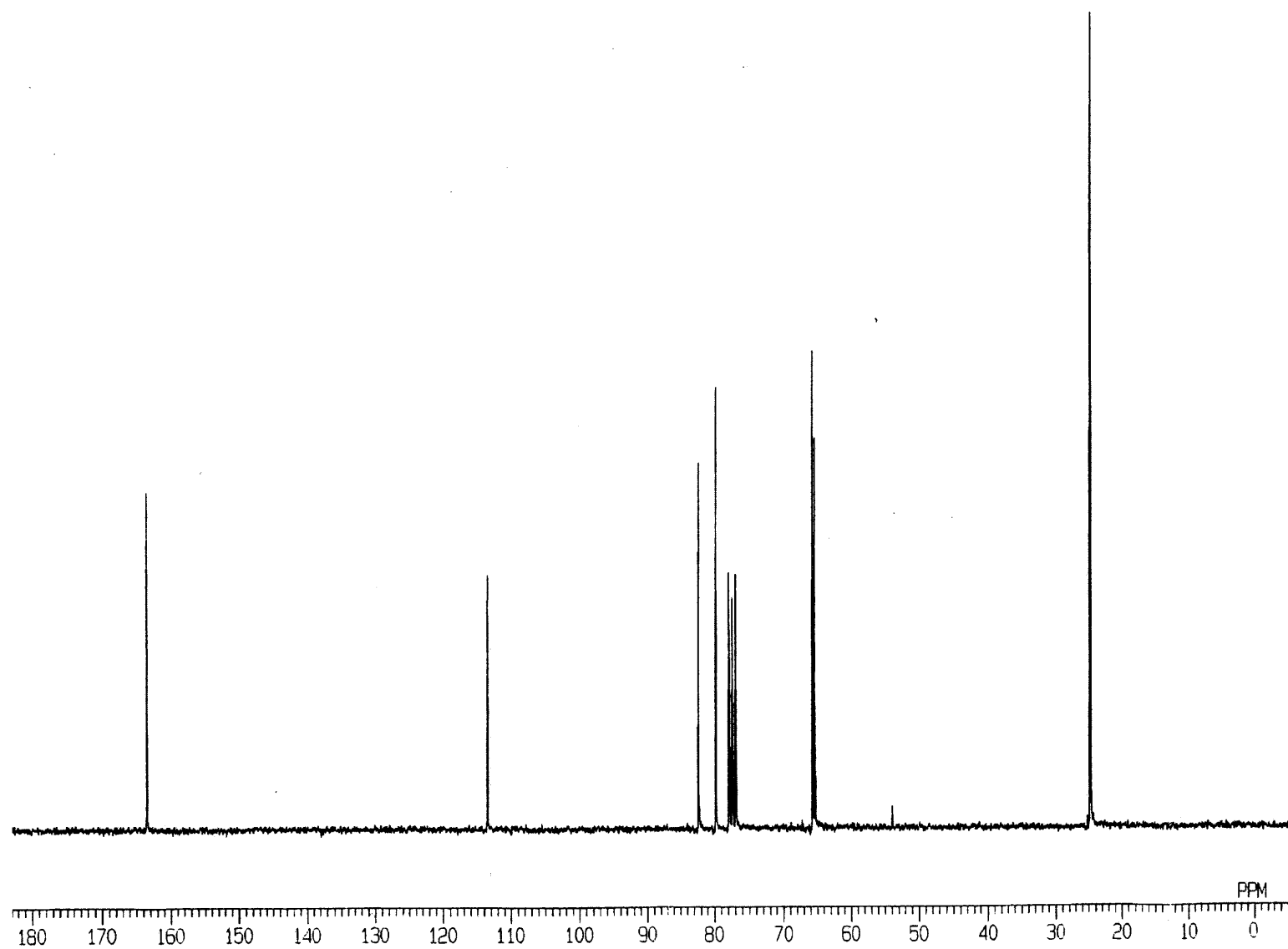


Fig.2 ^{13}C NMR spectrum of 2-Fluoroethyl Cyanoacetate (1a) (CDCl_3)

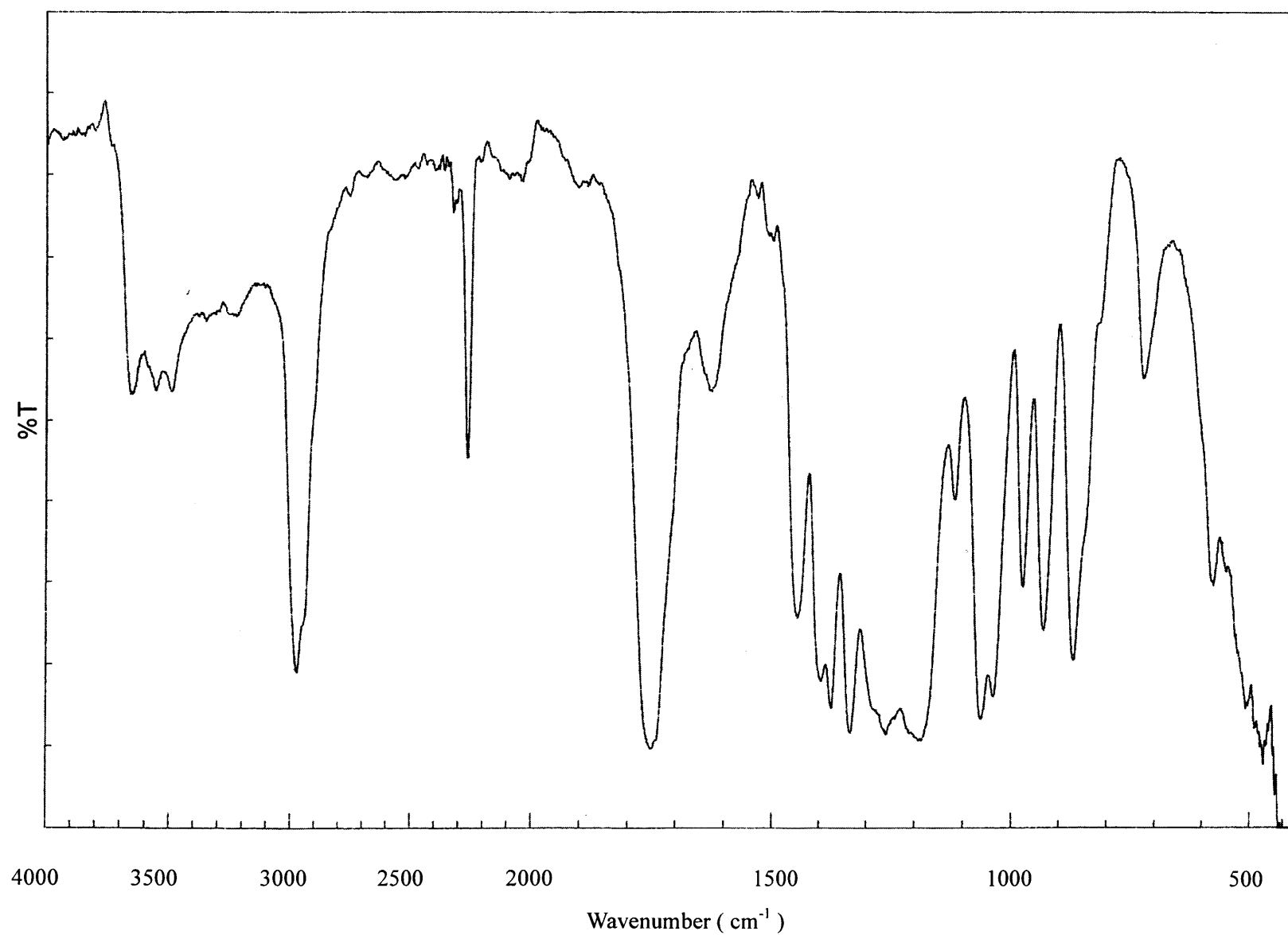


Fig.3 IR spectrum of 2-Fluoroethyl Cyanoacetate (1a) (NaCl)

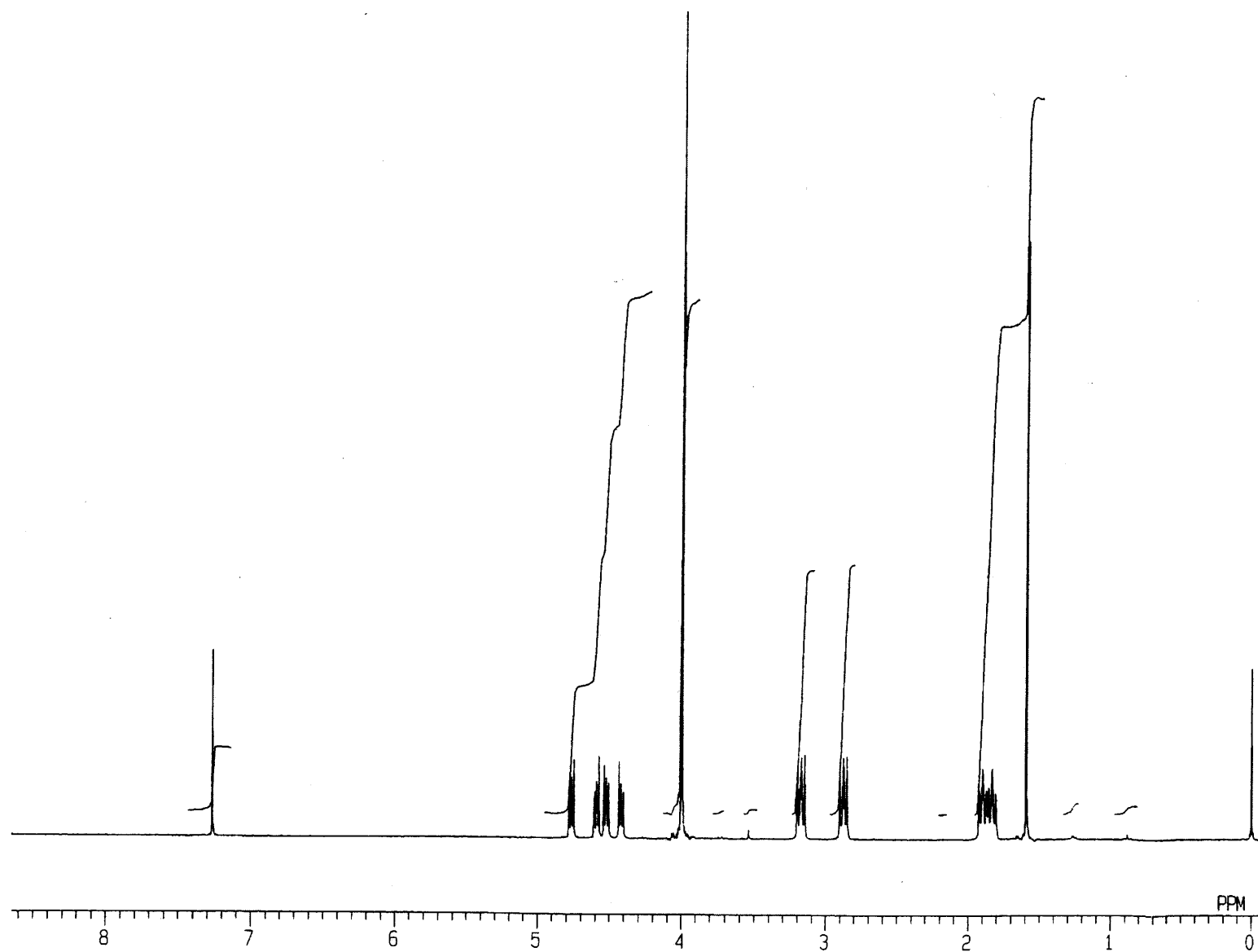


Fig.4 ^1H NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2a) (CDCl_3)

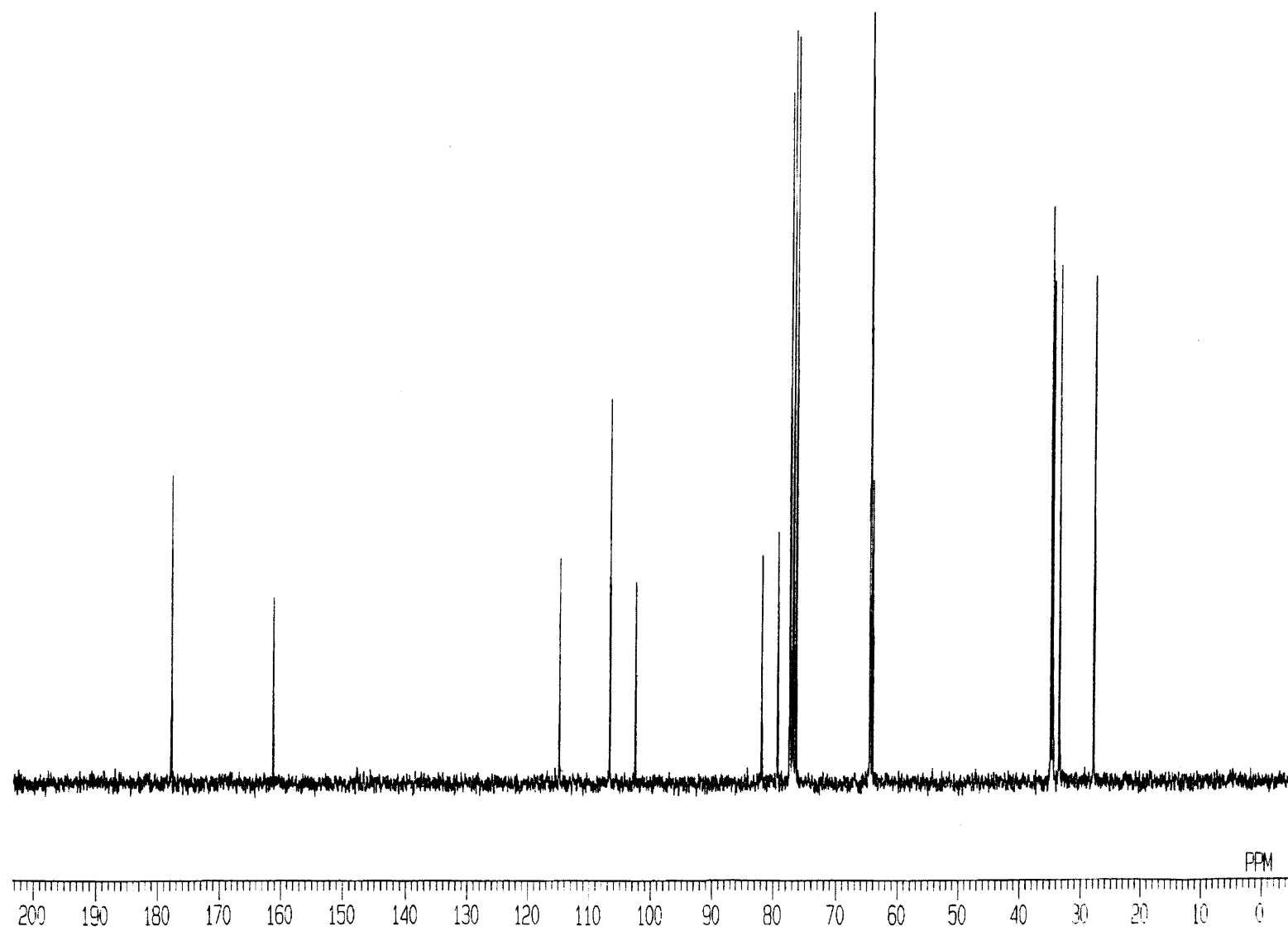


Fig.5 ^{13}C NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2a) (CDCl_3)

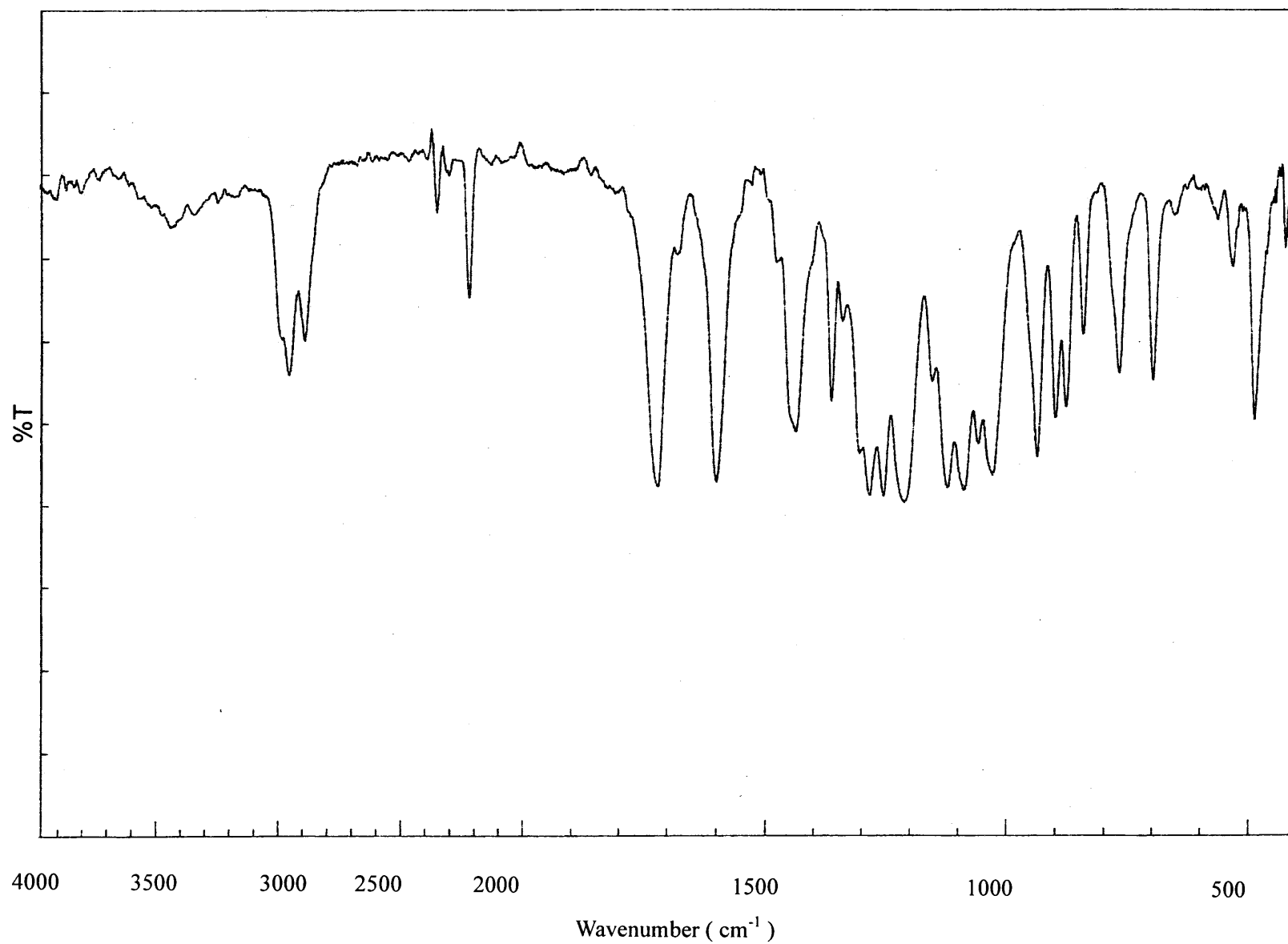


Fig.6 IR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2a) (KBr)

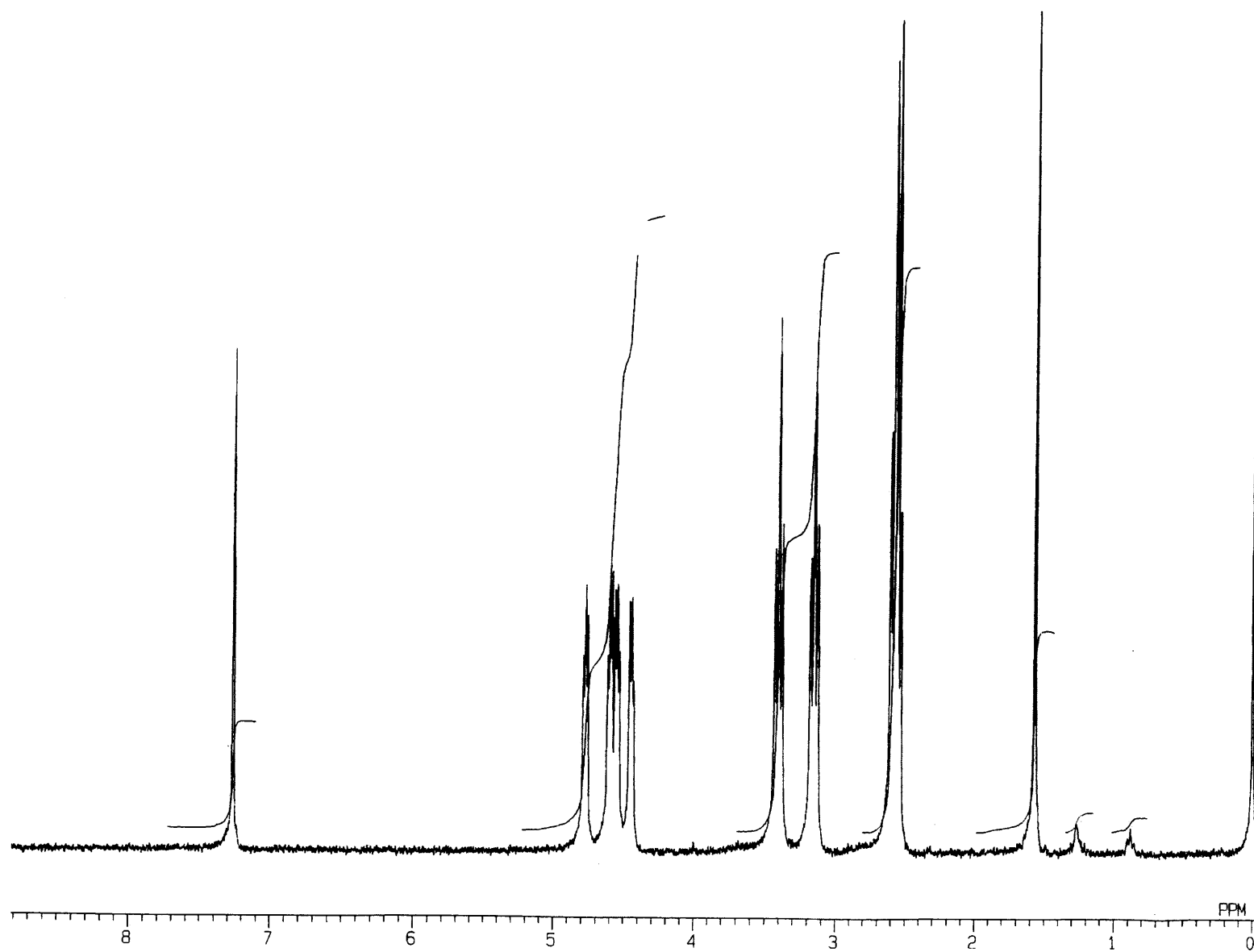


Fig.7 ^1H NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3a) (CDCl_3)

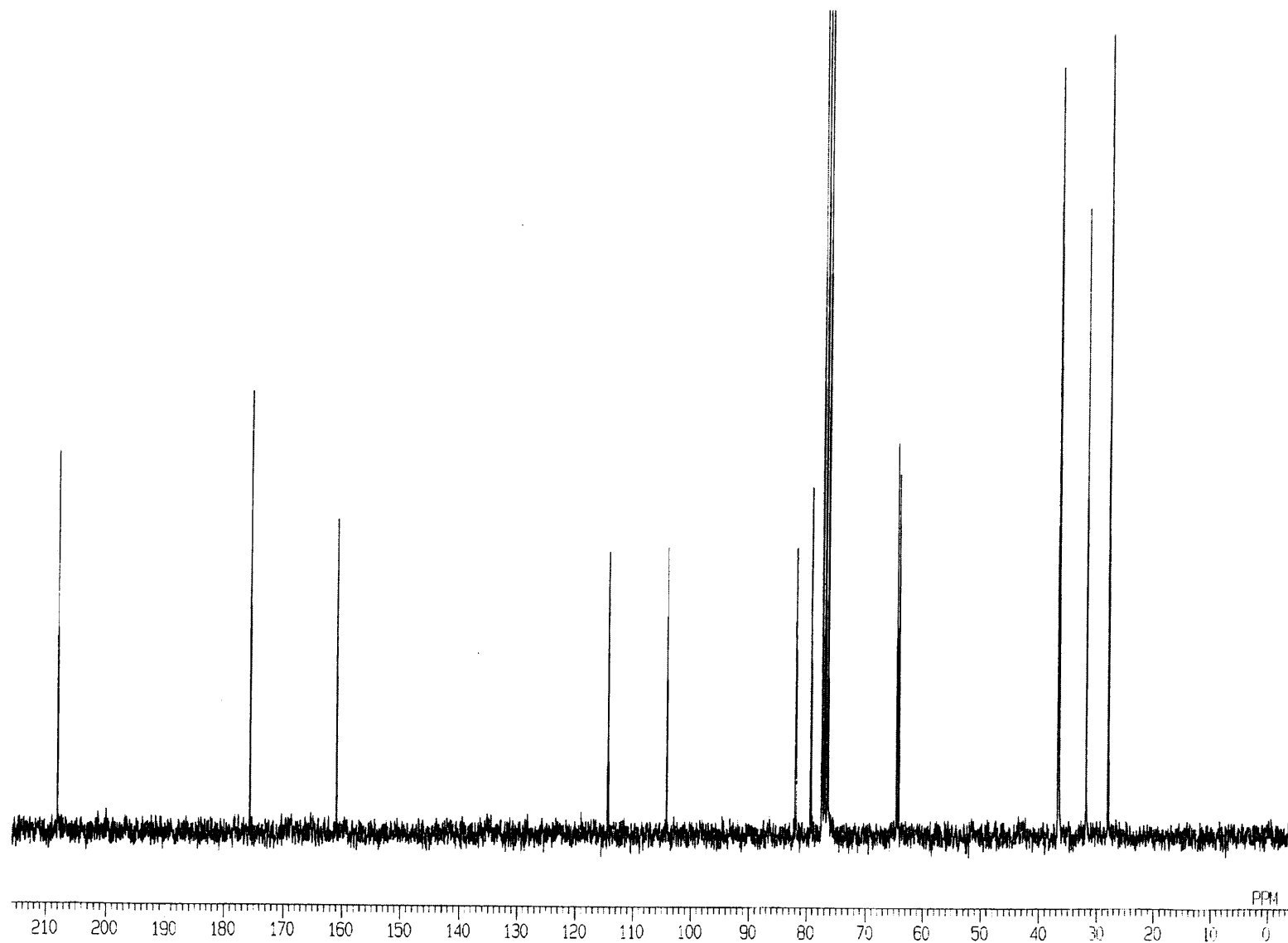


Fig.8 ^{13}C NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3a) (CDCl_3)

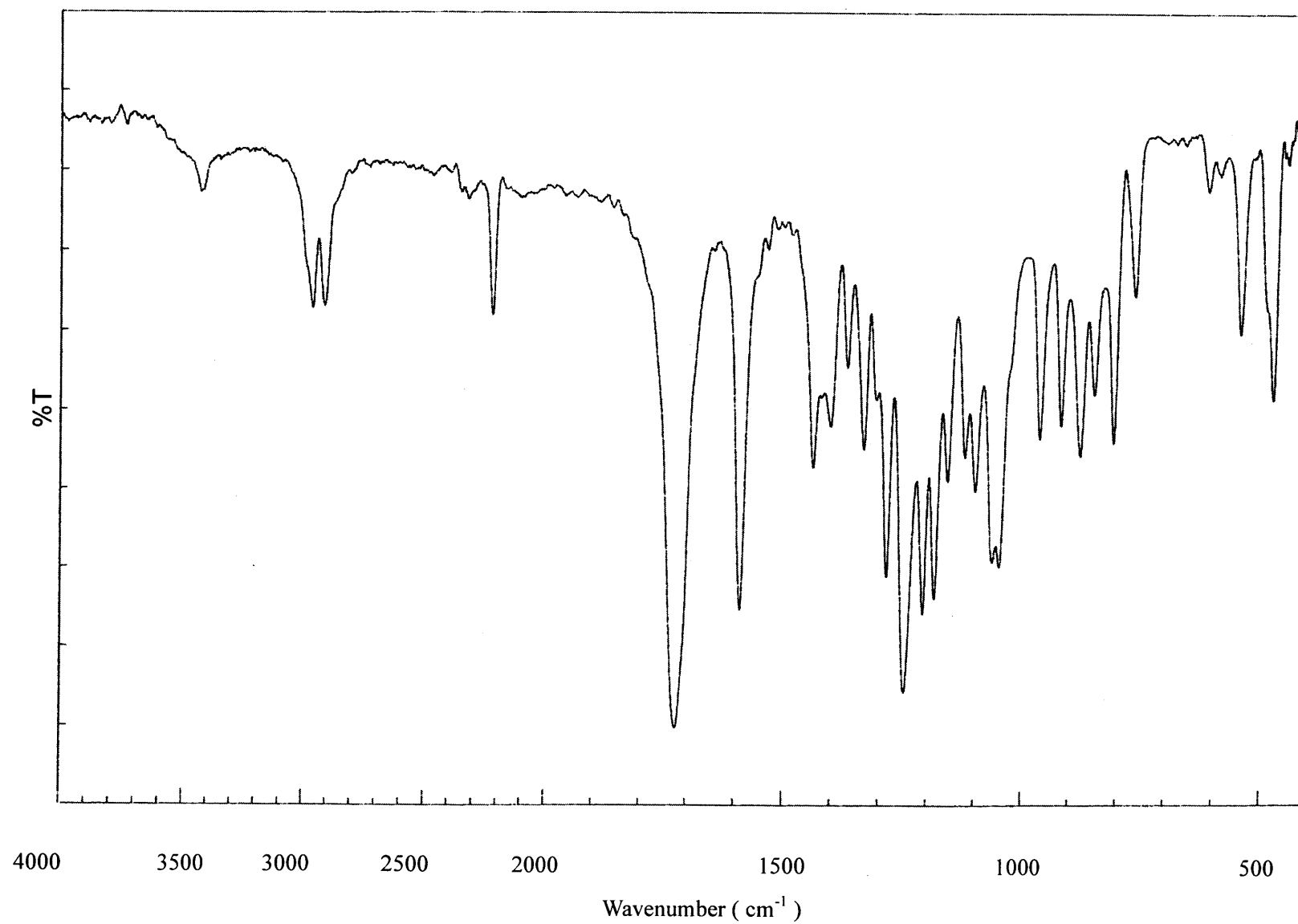


Fig.9 IR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-fluoroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3a) (KBr)

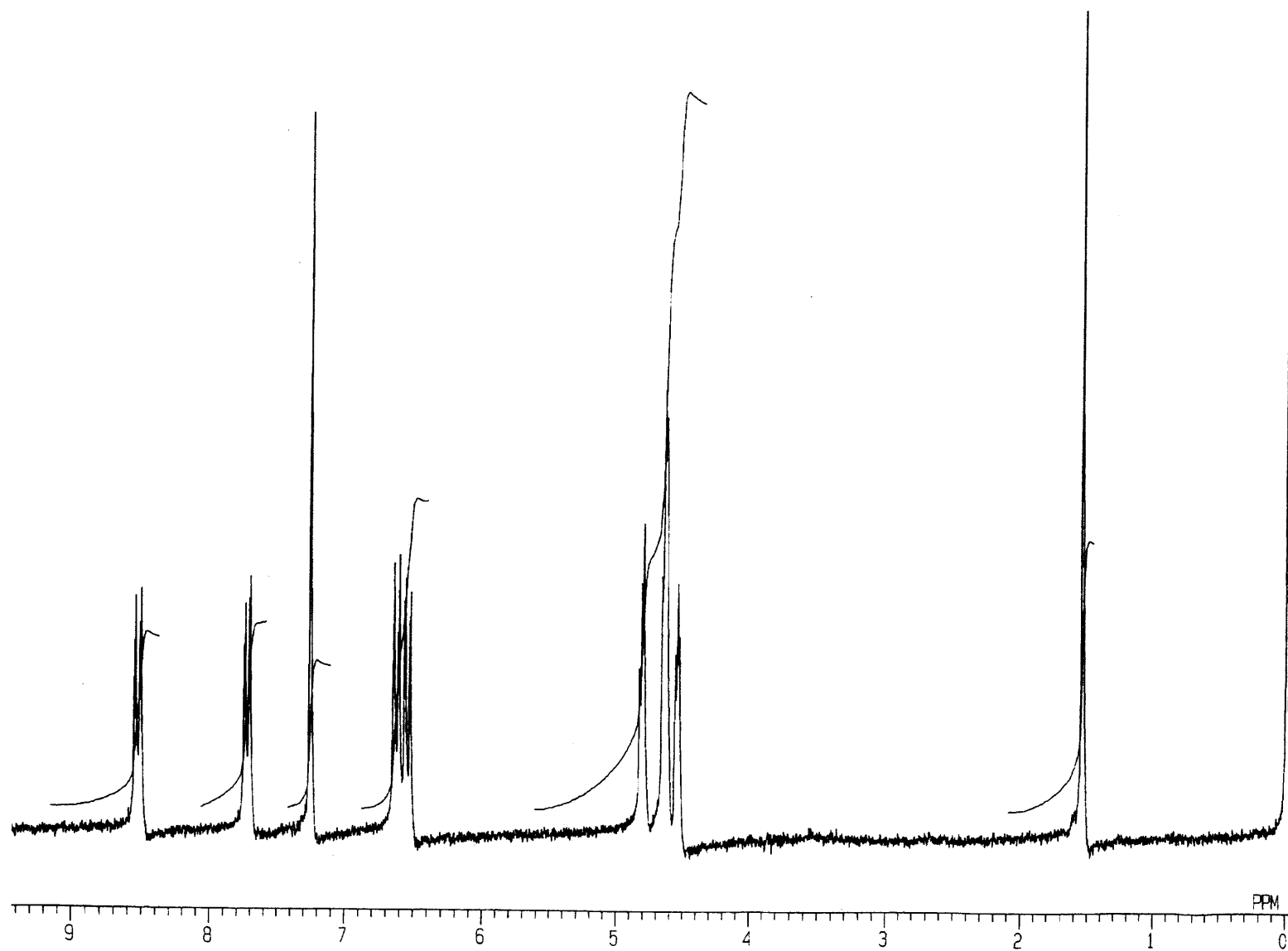


Fig.10 ^1H NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4a) (CDCl_3)

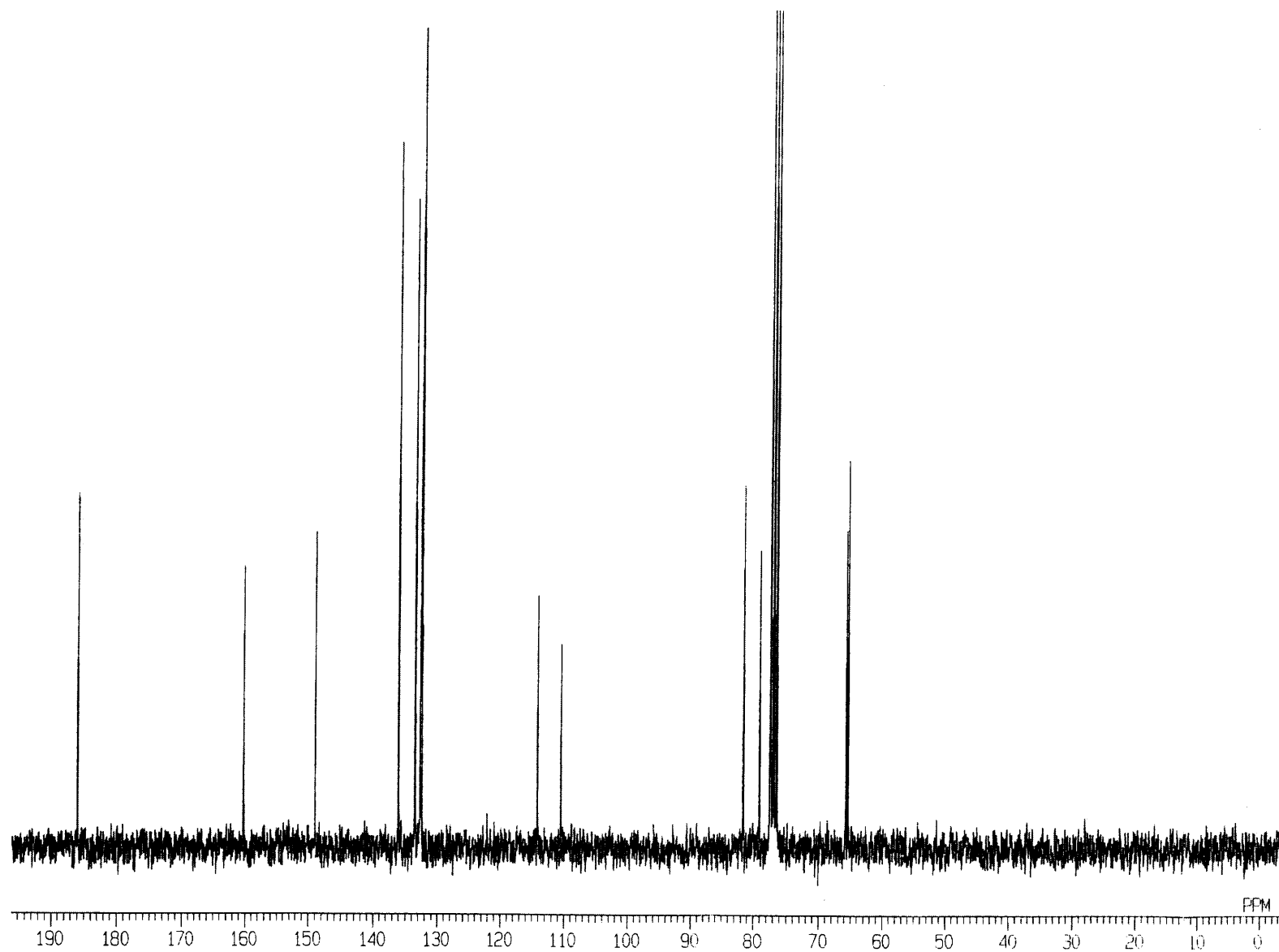


Fig.11 ^{13}C NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4a) (CDCl_3)

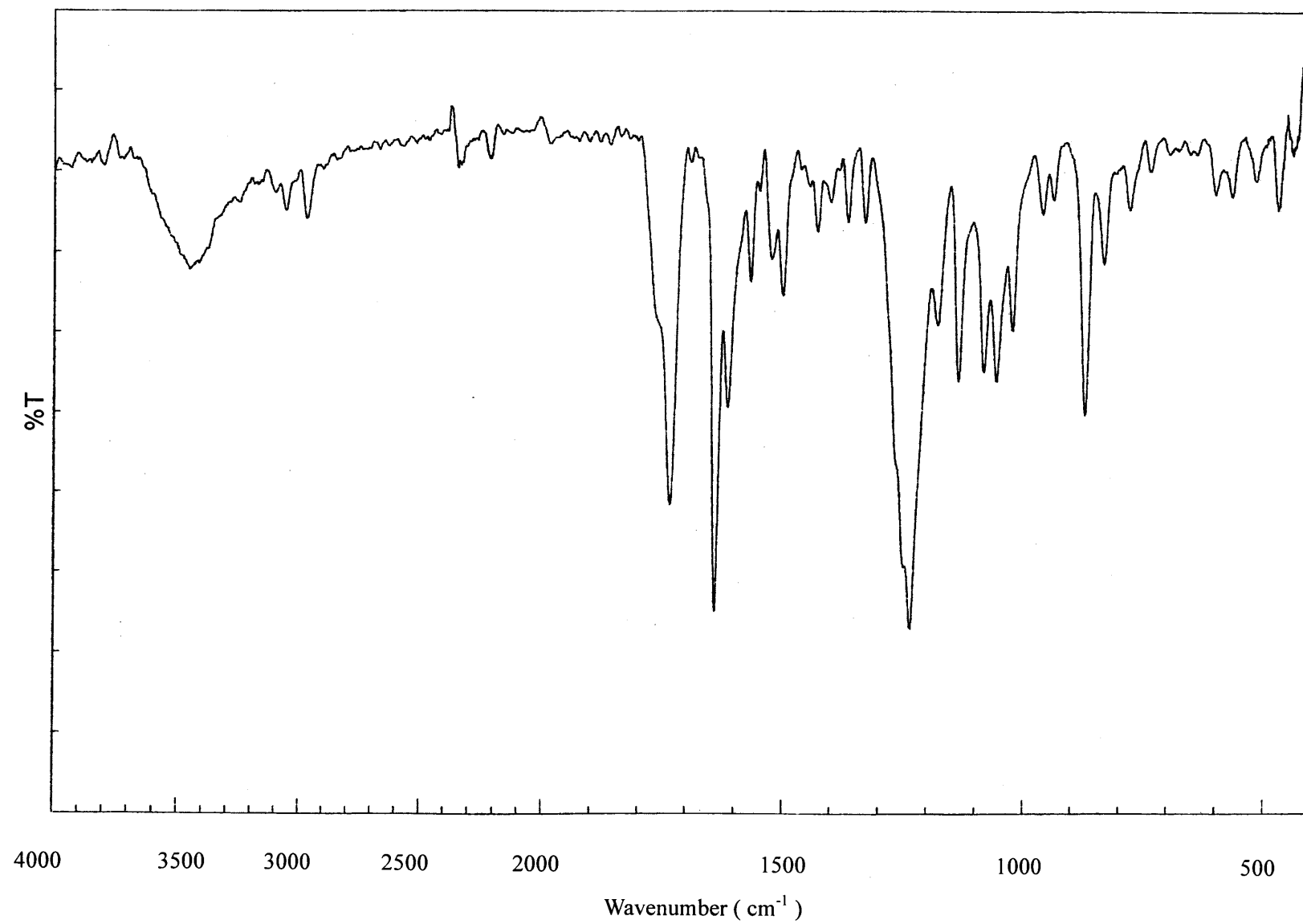


Fig.12 IR spectrum of 7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4a) (KBr)

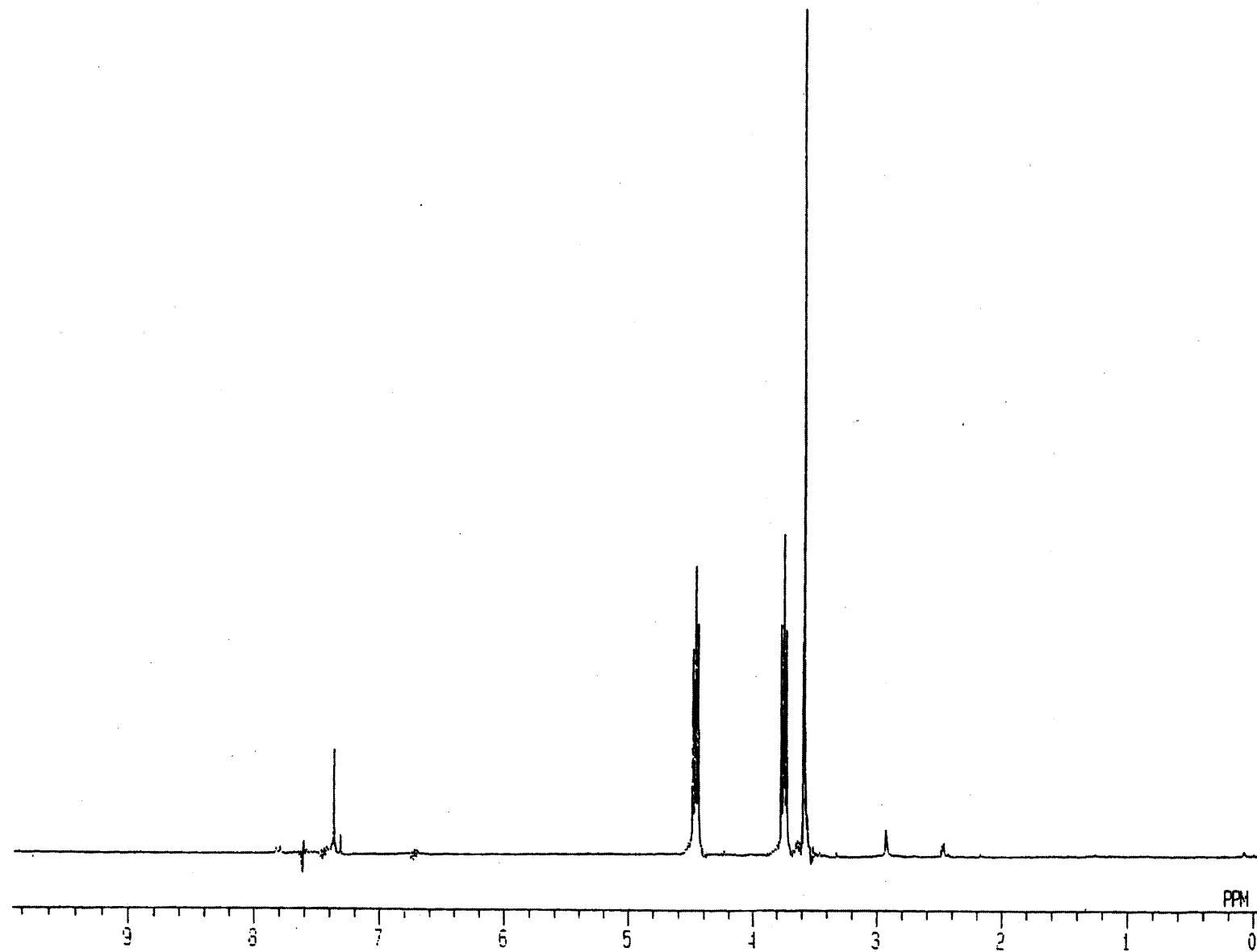


Fig.14 ^1H NMR spectrum of 2-Chloroethyl Cyanoacetate (1b) (CDCl_3)

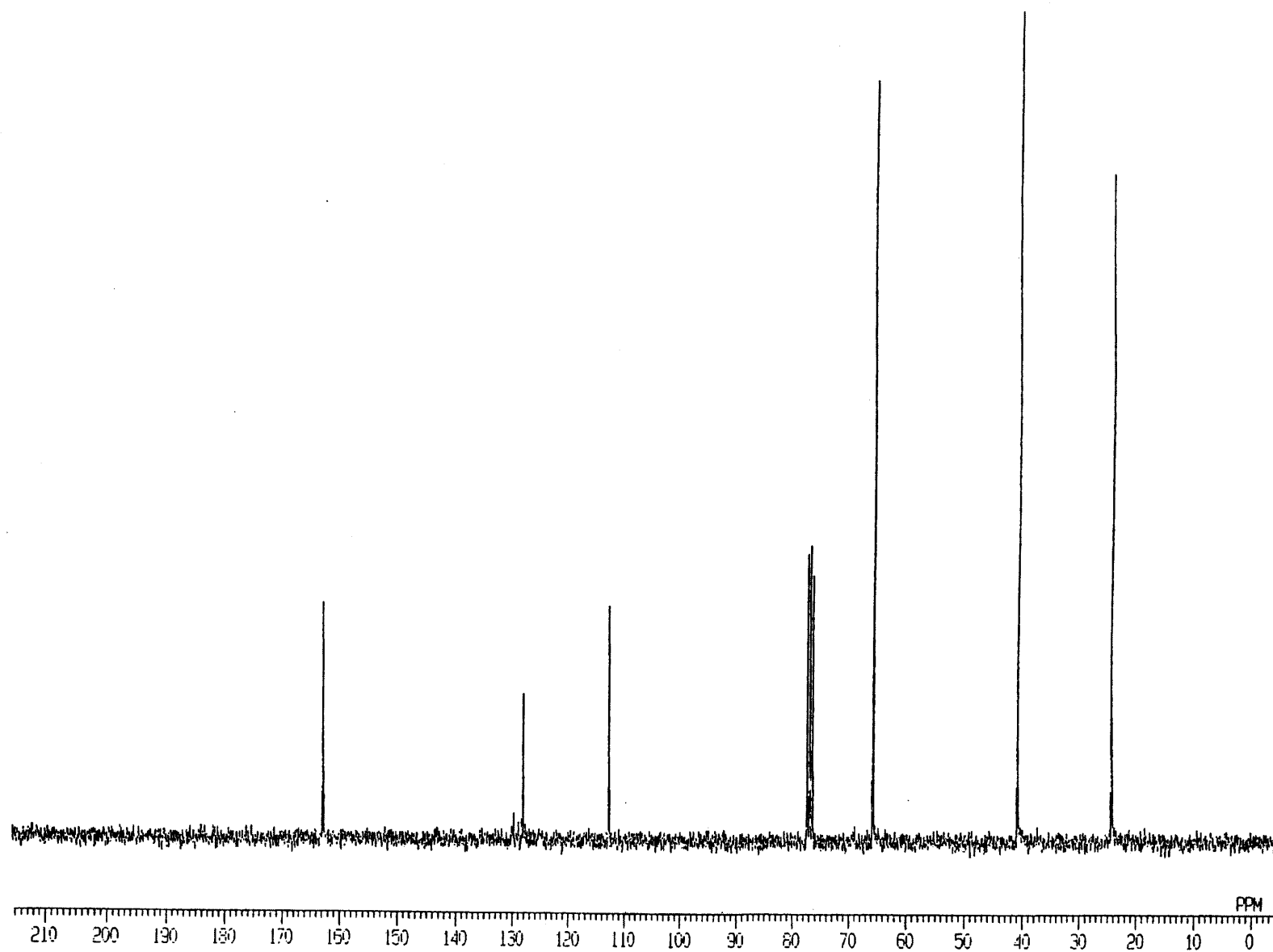


Fig.15 ^{13}C NMR spectrum of 2-Chloroethyl Cyanoacetate (1b) (CDCl_3)

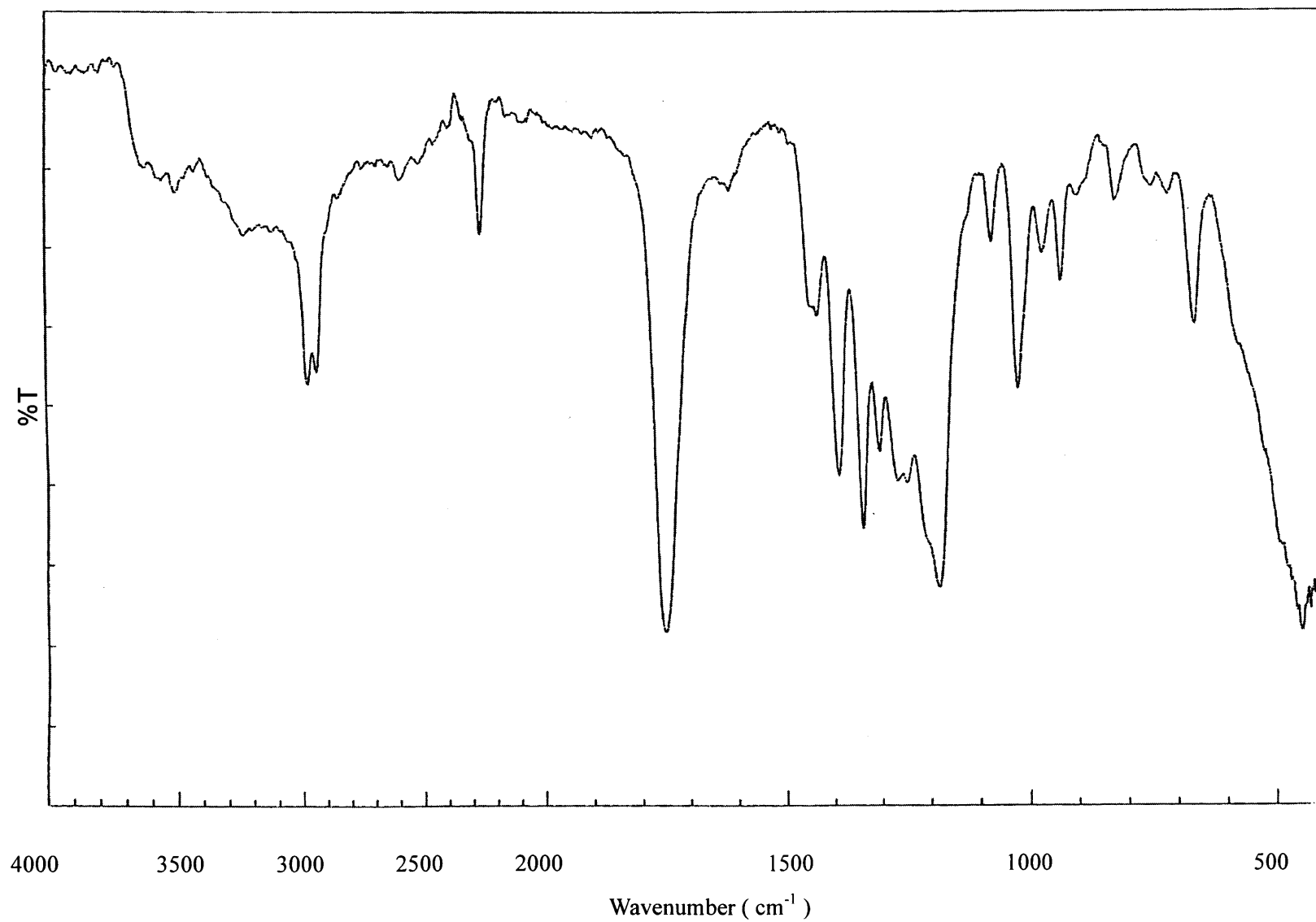


Fig.16 IR spectrum of 2-Chloroethyl Cyanoacetate (1b) (NaCl)

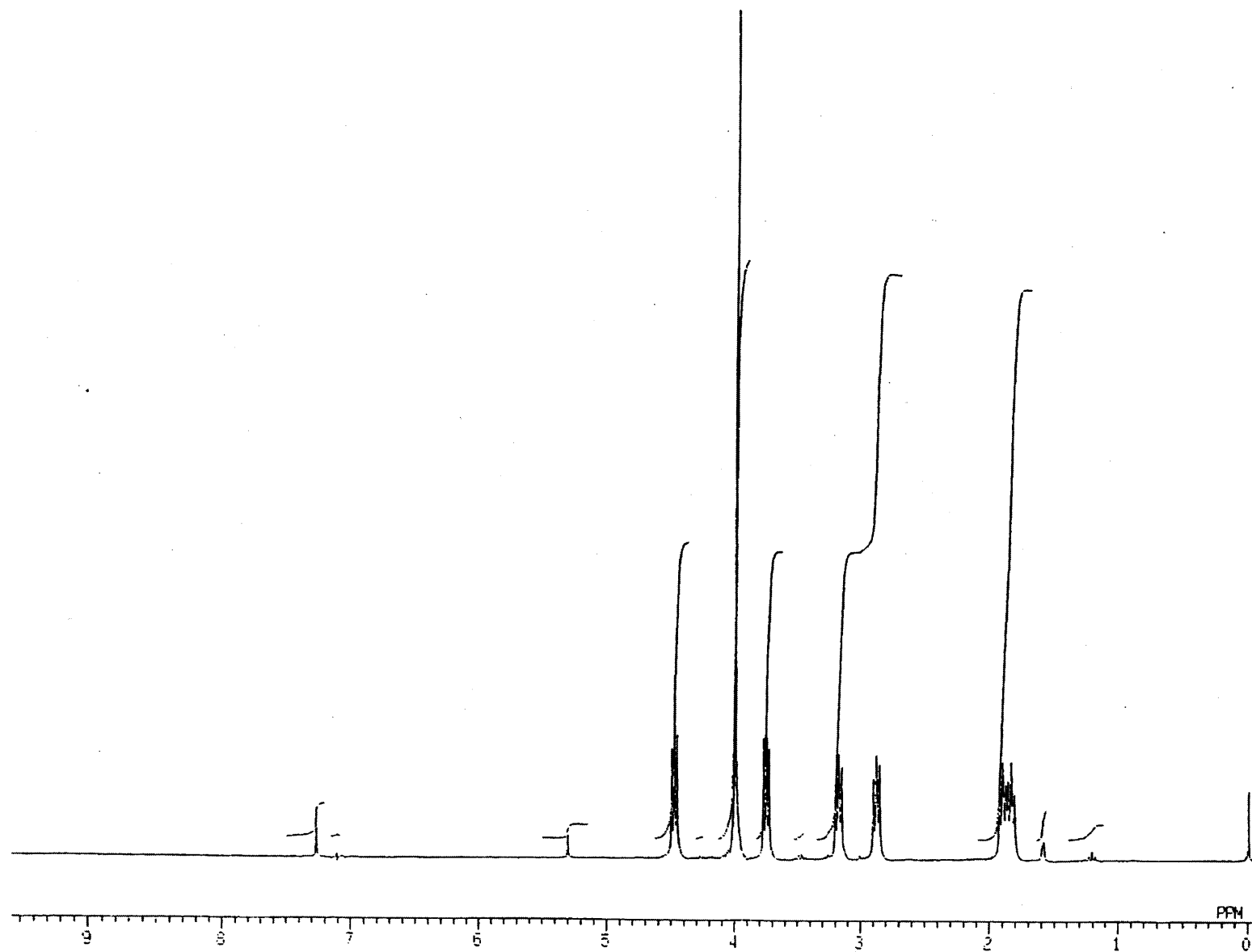


Fig.17 ^1H NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2b) (CDCl_3)

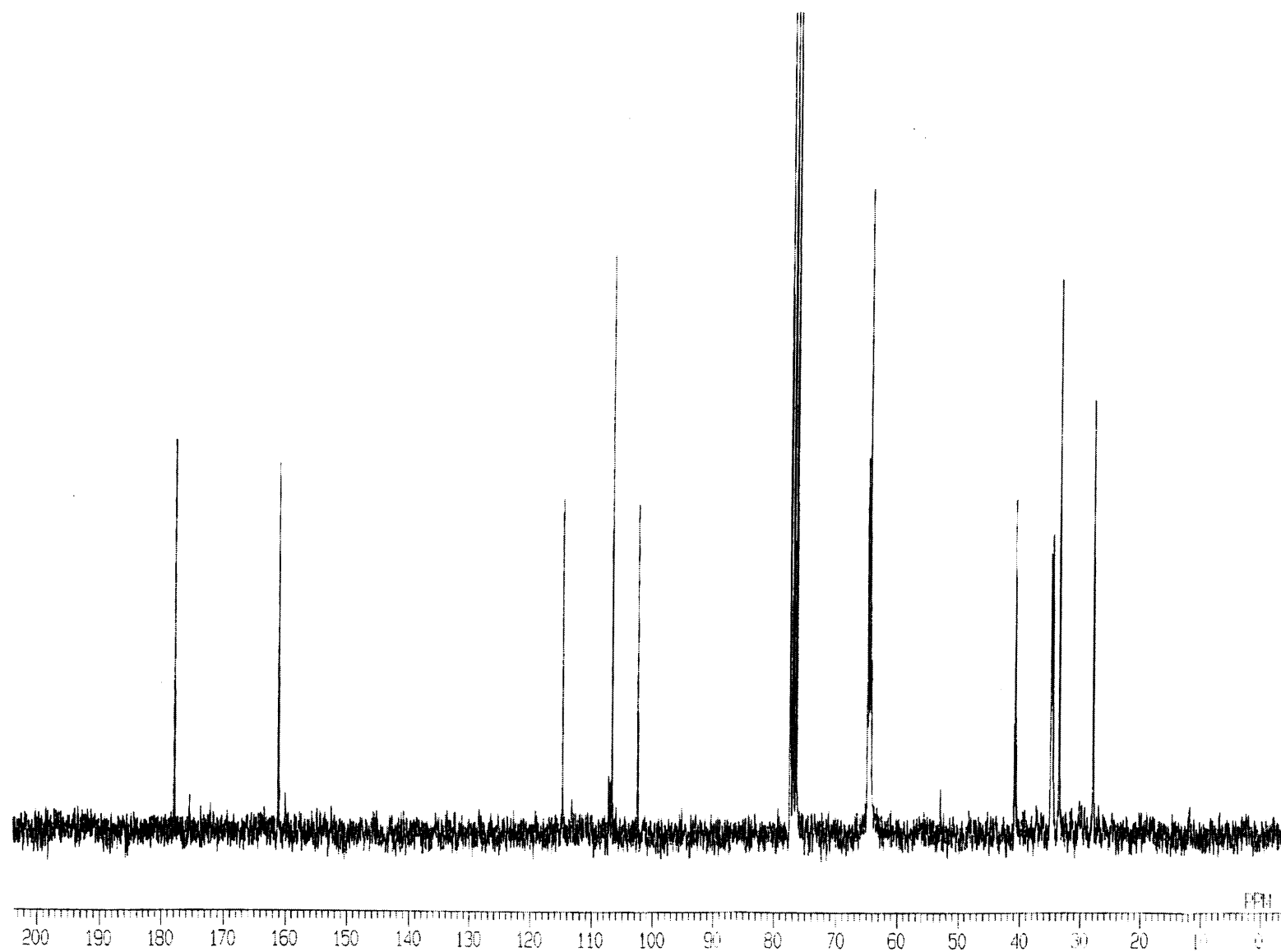


Fig.18 ^{13}C NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2b) (CDCl_3)

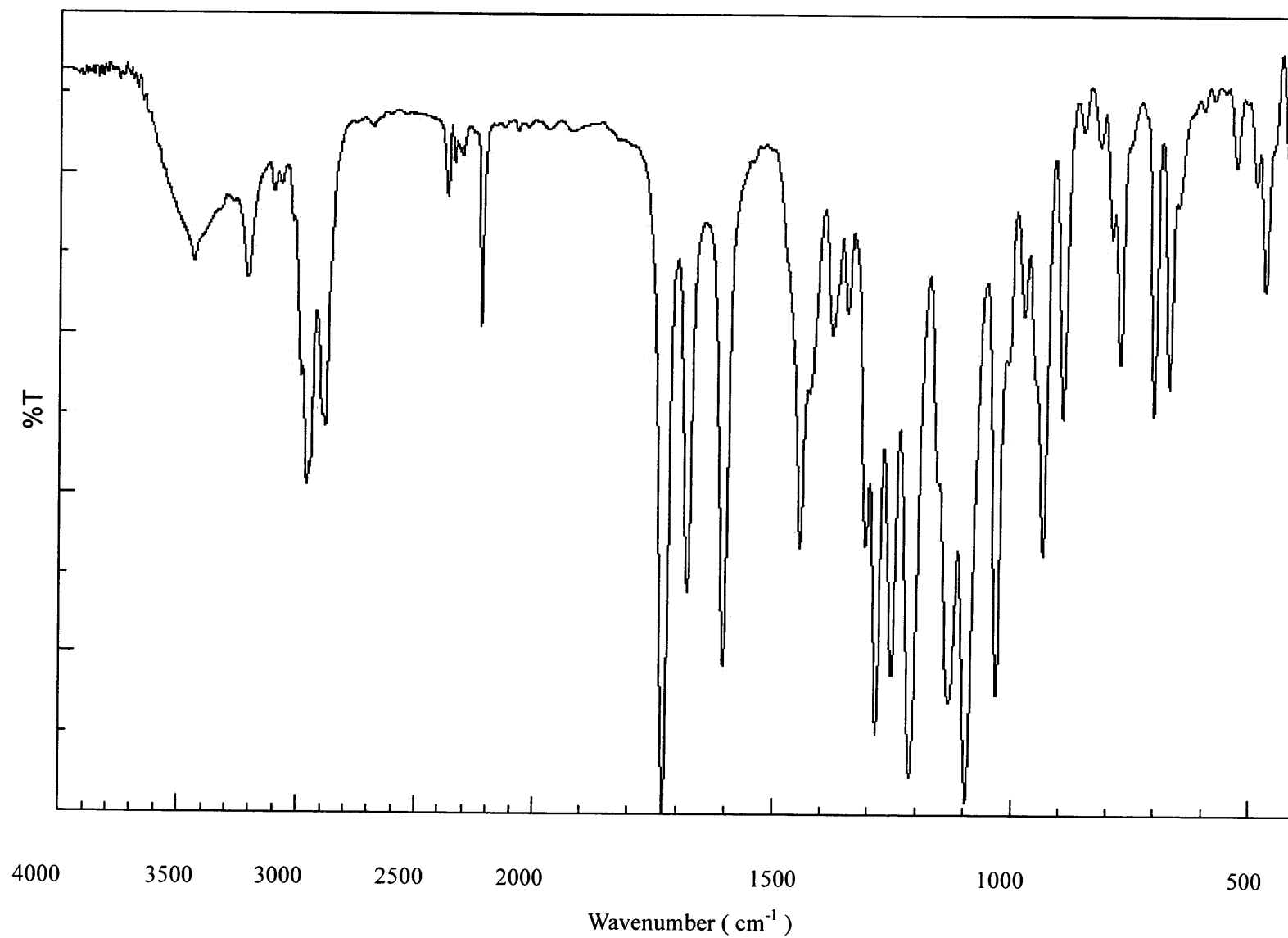


Fig.19 IR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2b) (KBr)

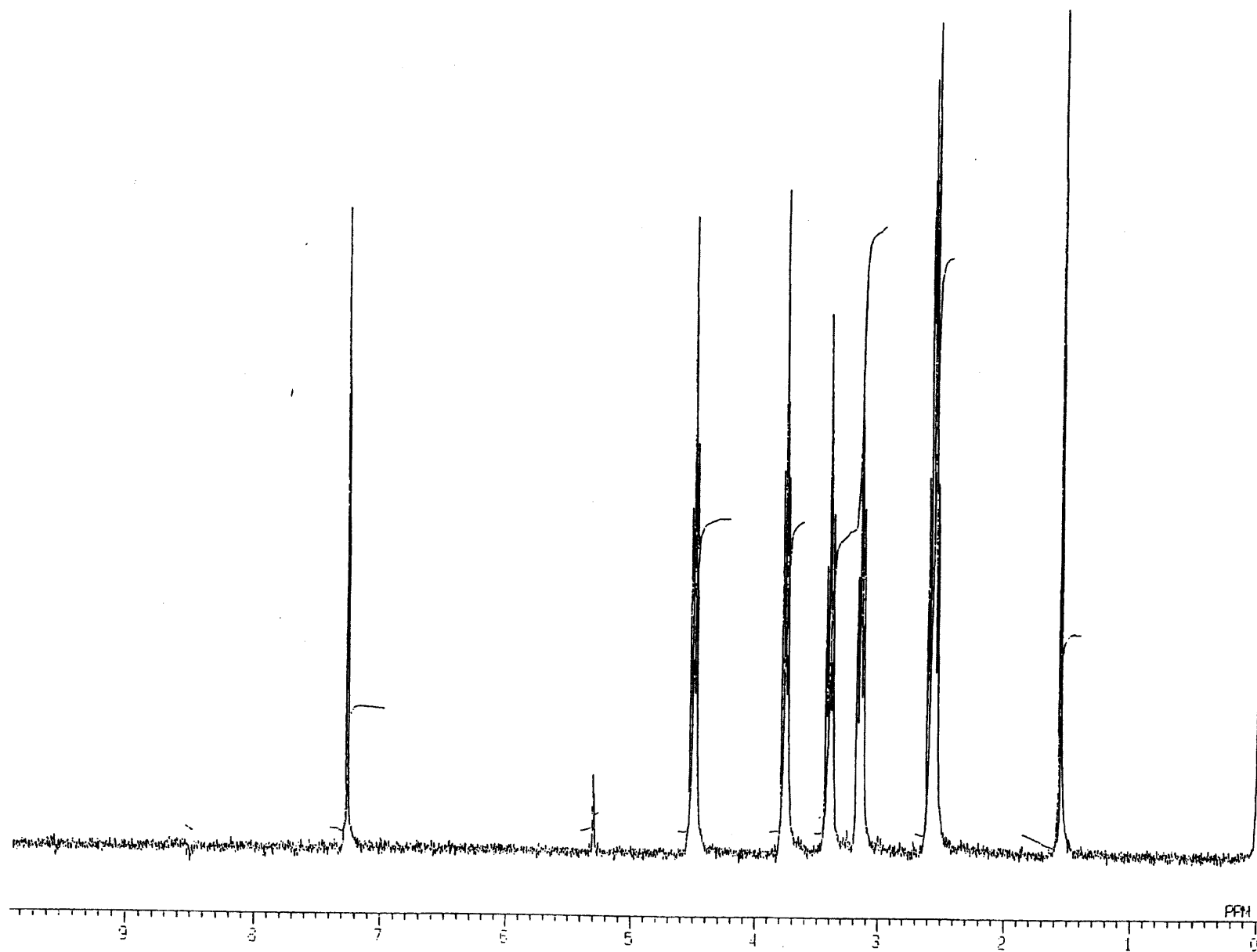


Fig.20 ^1H NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3b) (CDCl_3)

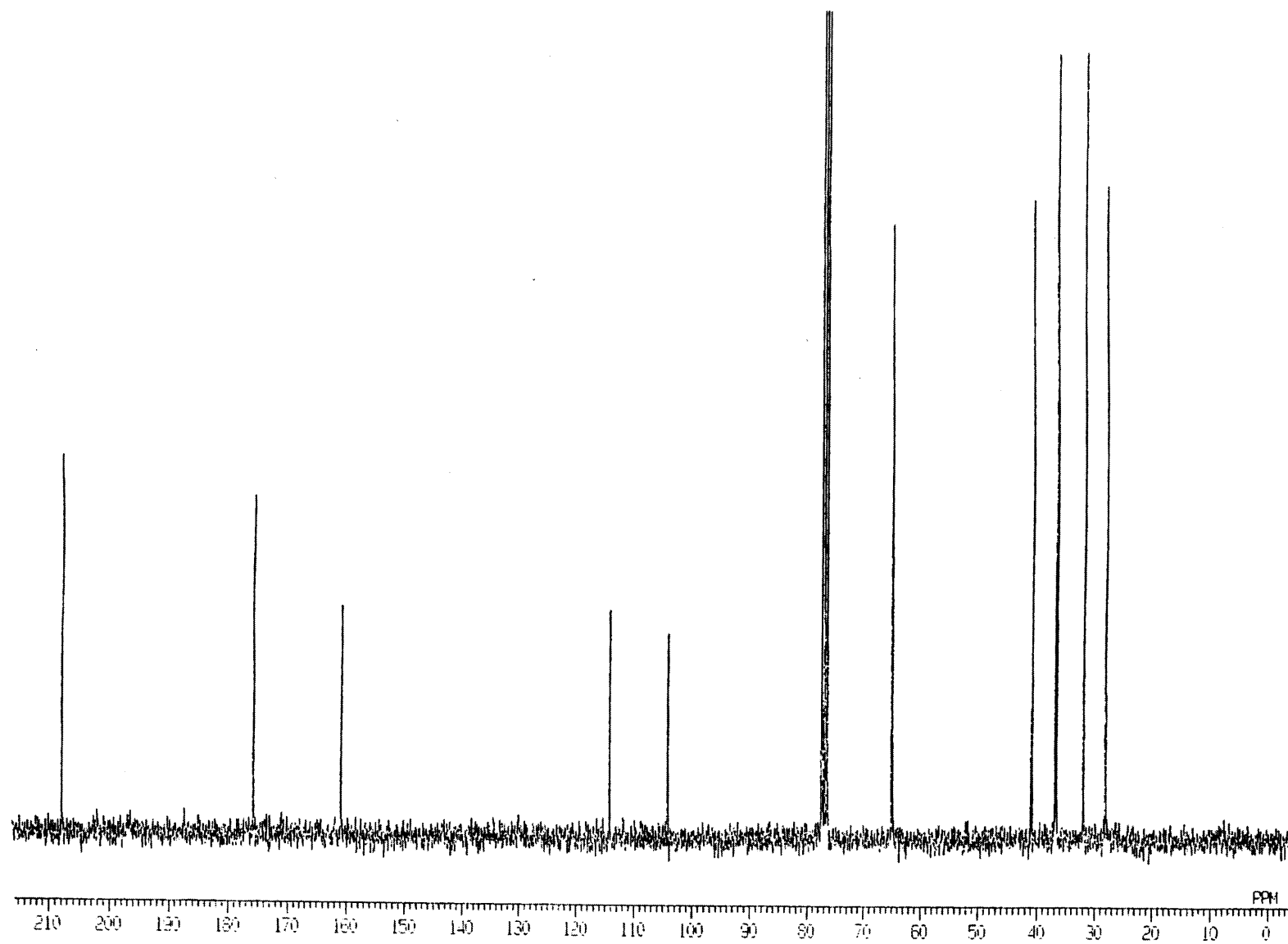


Fig.21 ^{13}C NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3b) (CDCl_3)

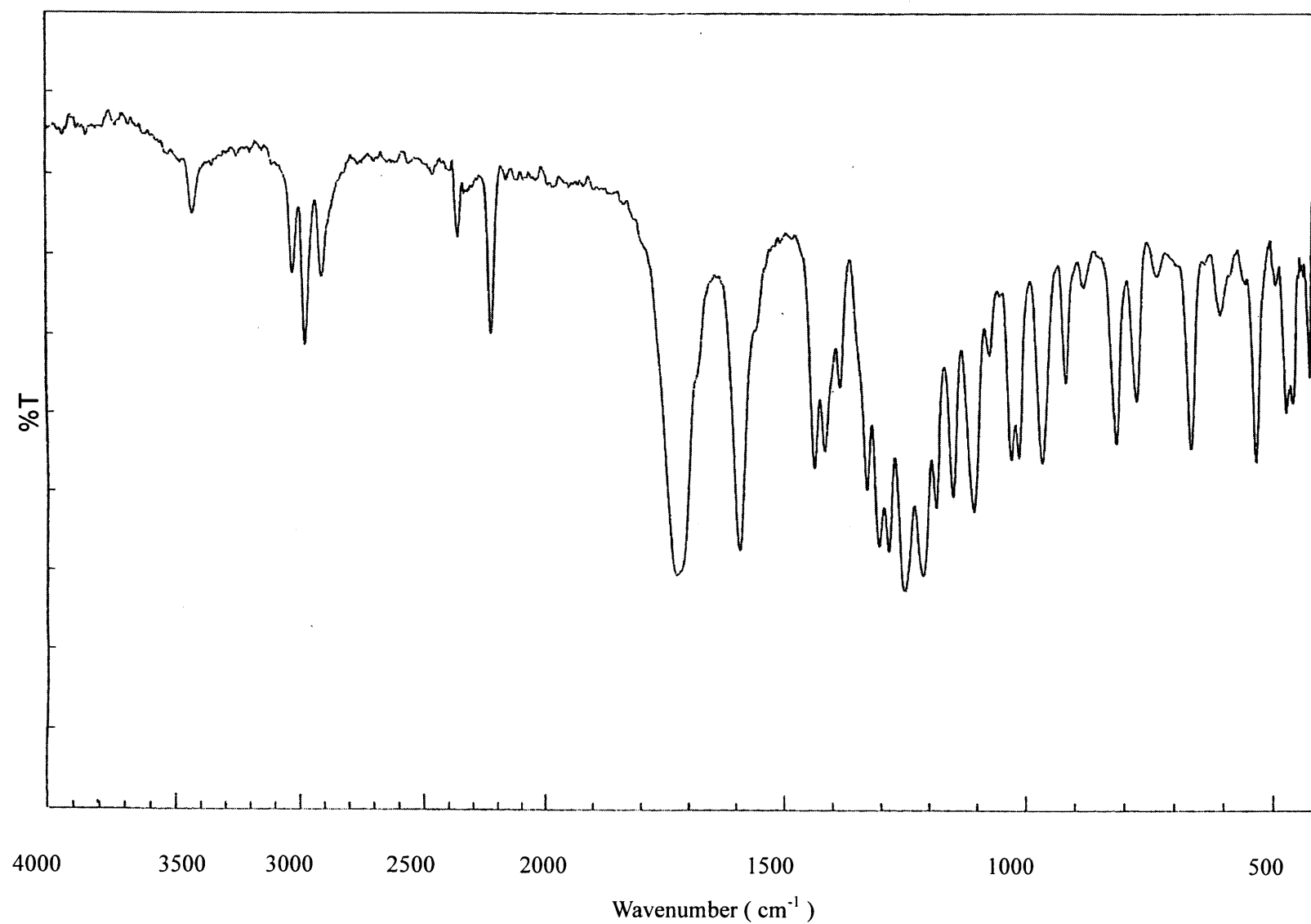


Fig.22 IR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-chloroethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3b) (KBr)

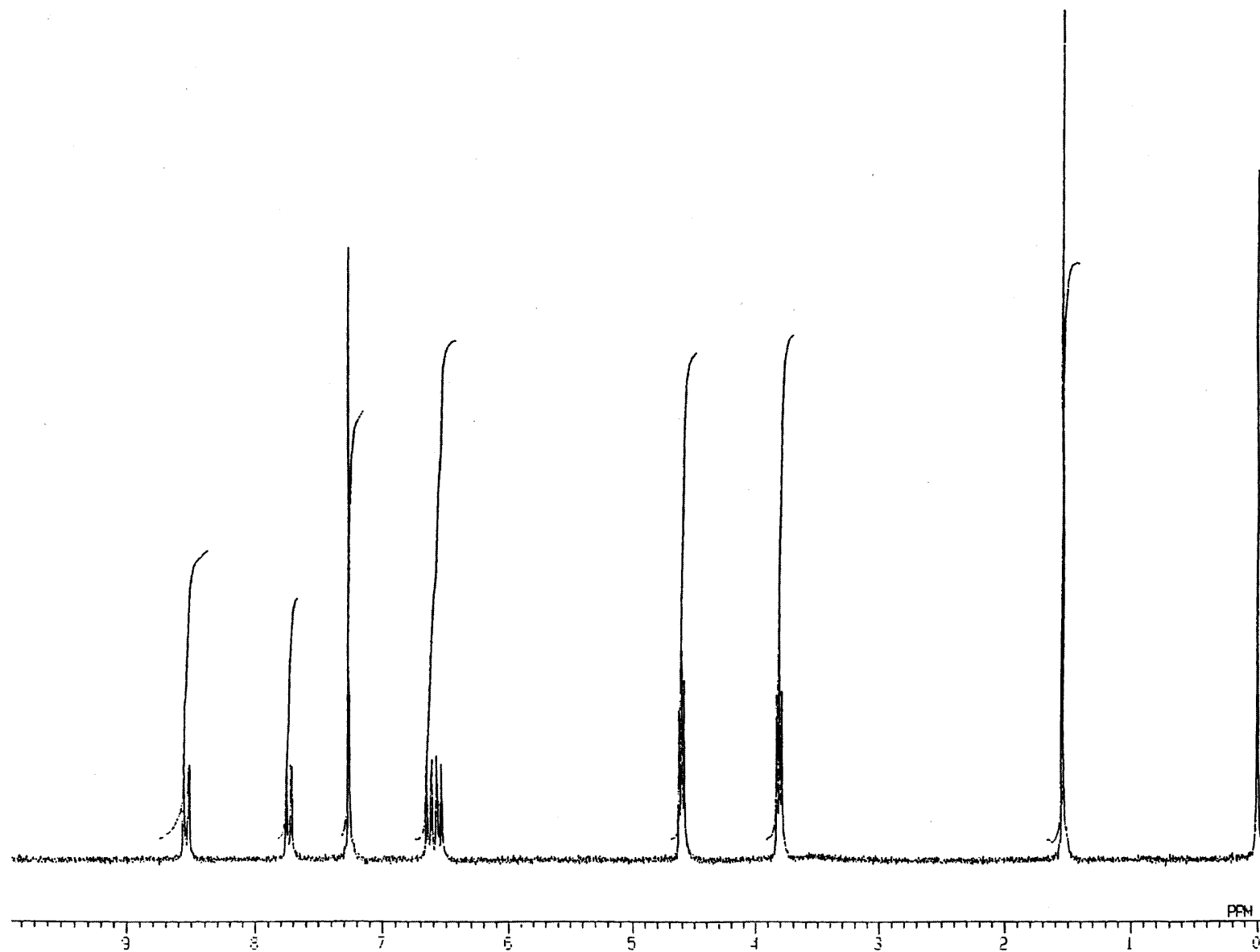


Fig.23 ^1H NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4b) (CDCl_3)

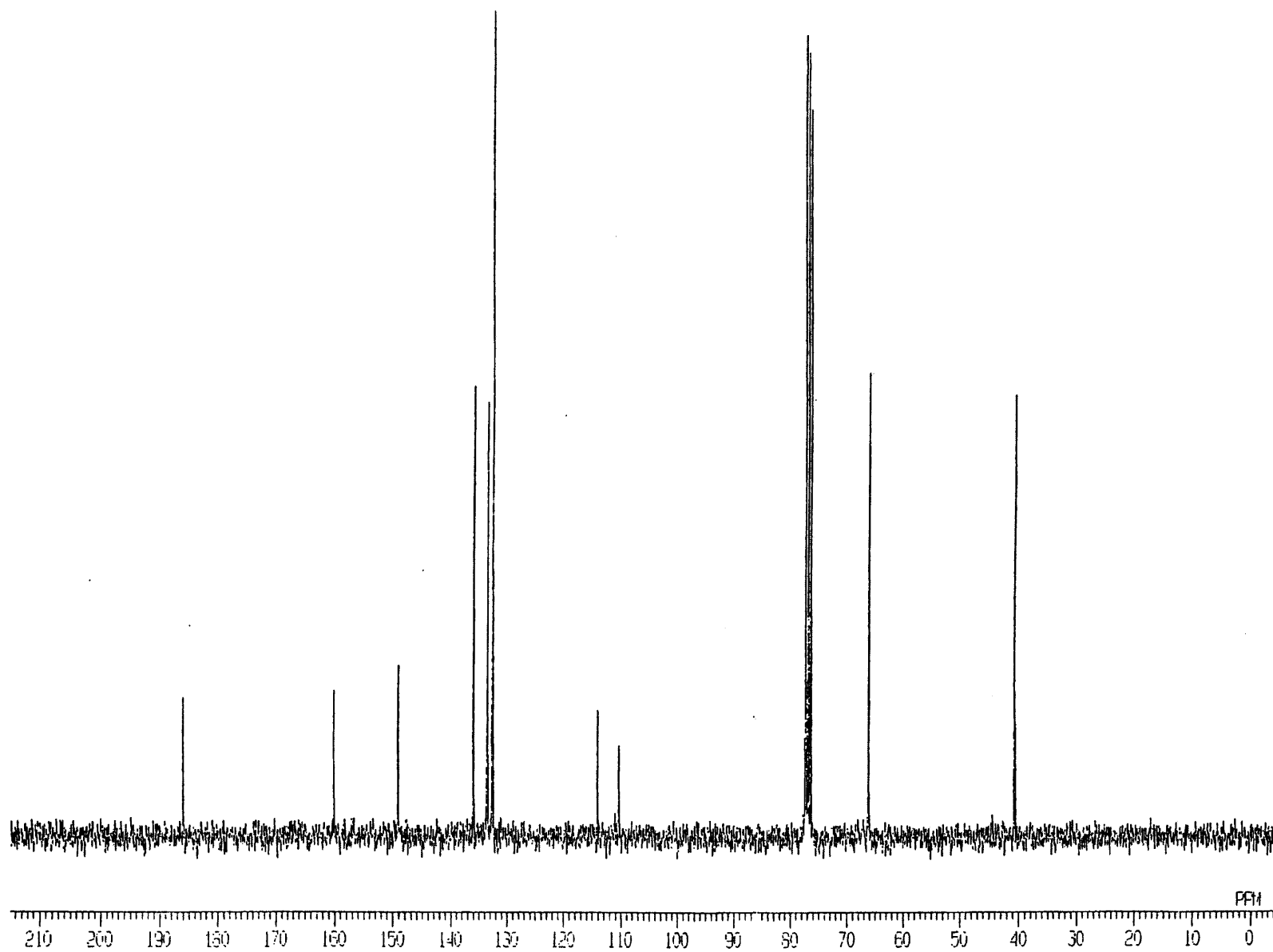


Fig.24 ^{13}C NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4b) (CDCl_3)

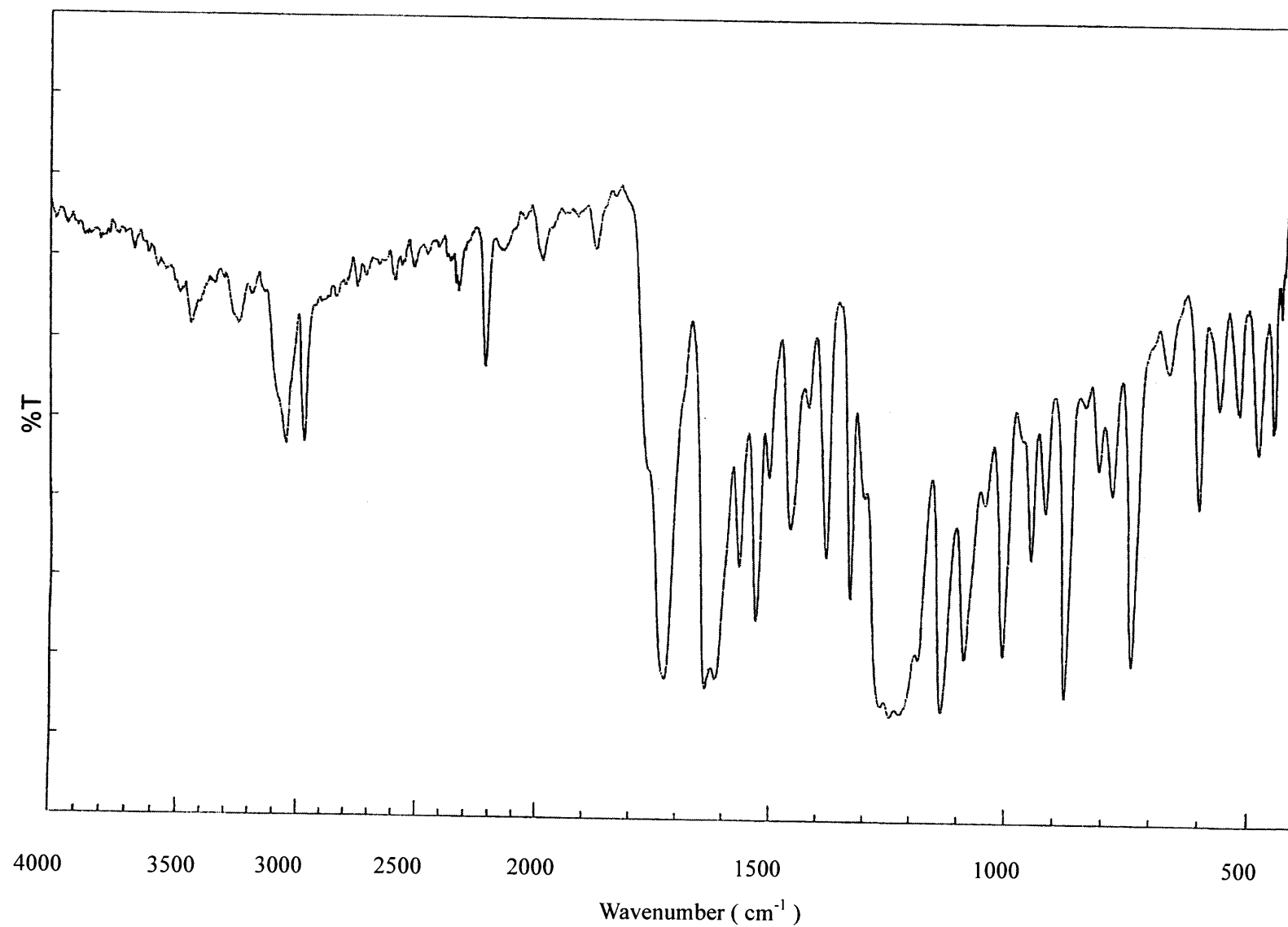


Fig.25 IR spectrum of 7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4b) (KBr)

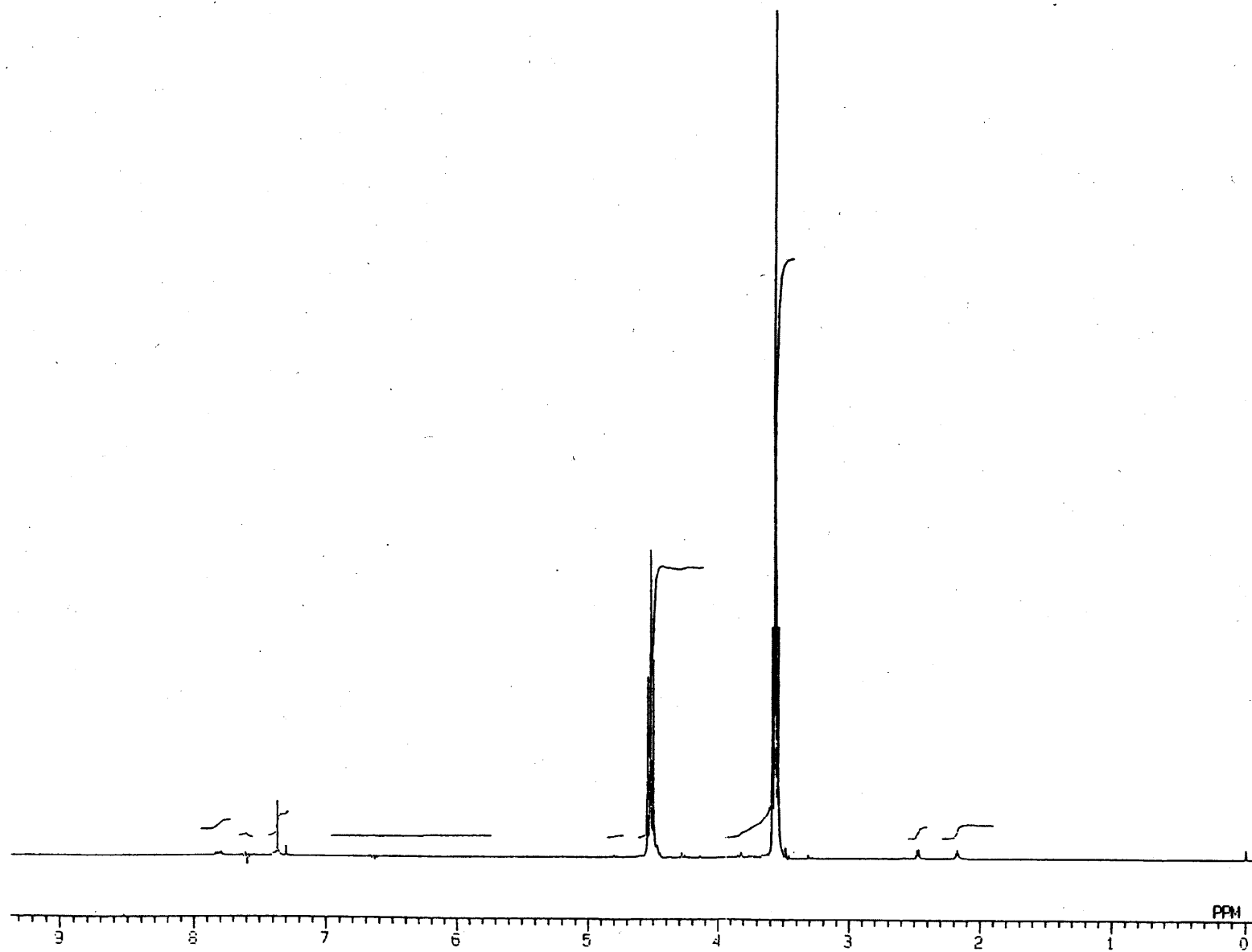


Fig.27 ^1H NMR spectrum of 2-Bromoethyl Cyanoacetate (1c) (CDCl_3)

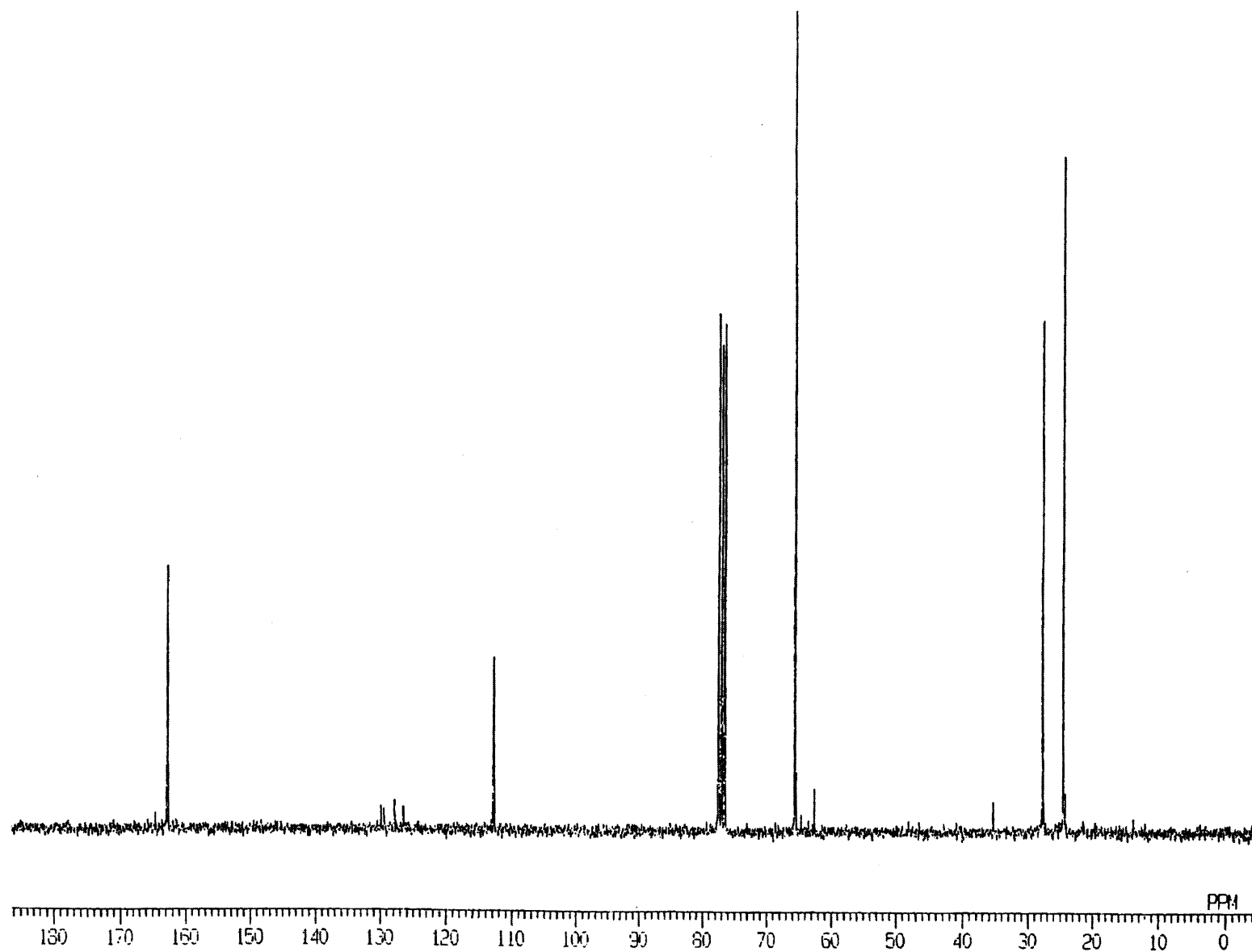


Fig.28 ^{13}C NMR spectrum of 2-Bromoethyl Cyanoacetate (1c) (CDCl_3)

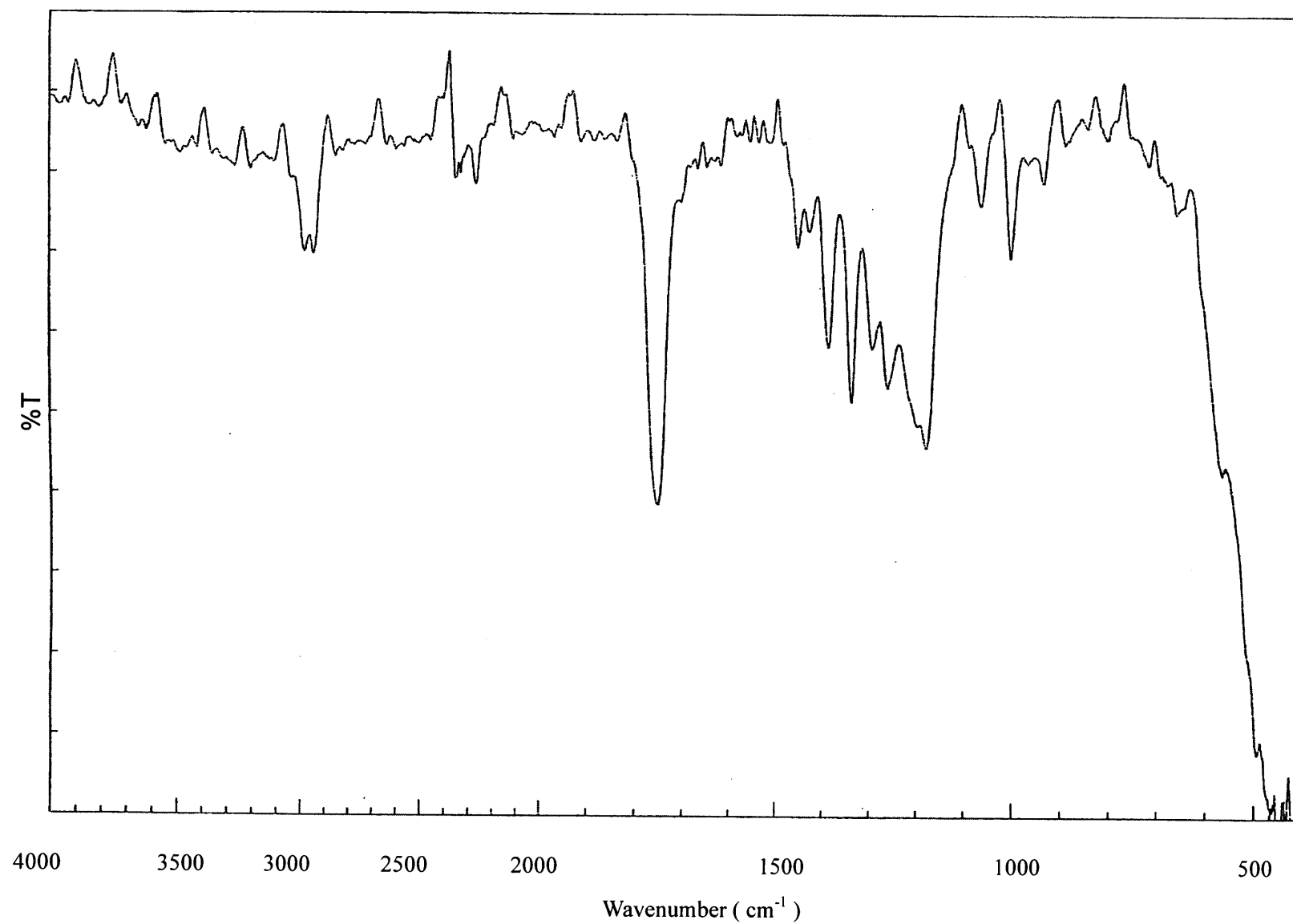


Fig.29 IR spectrum of 2-Bromoethyl Cyanoacetate (1c) (NaCl)

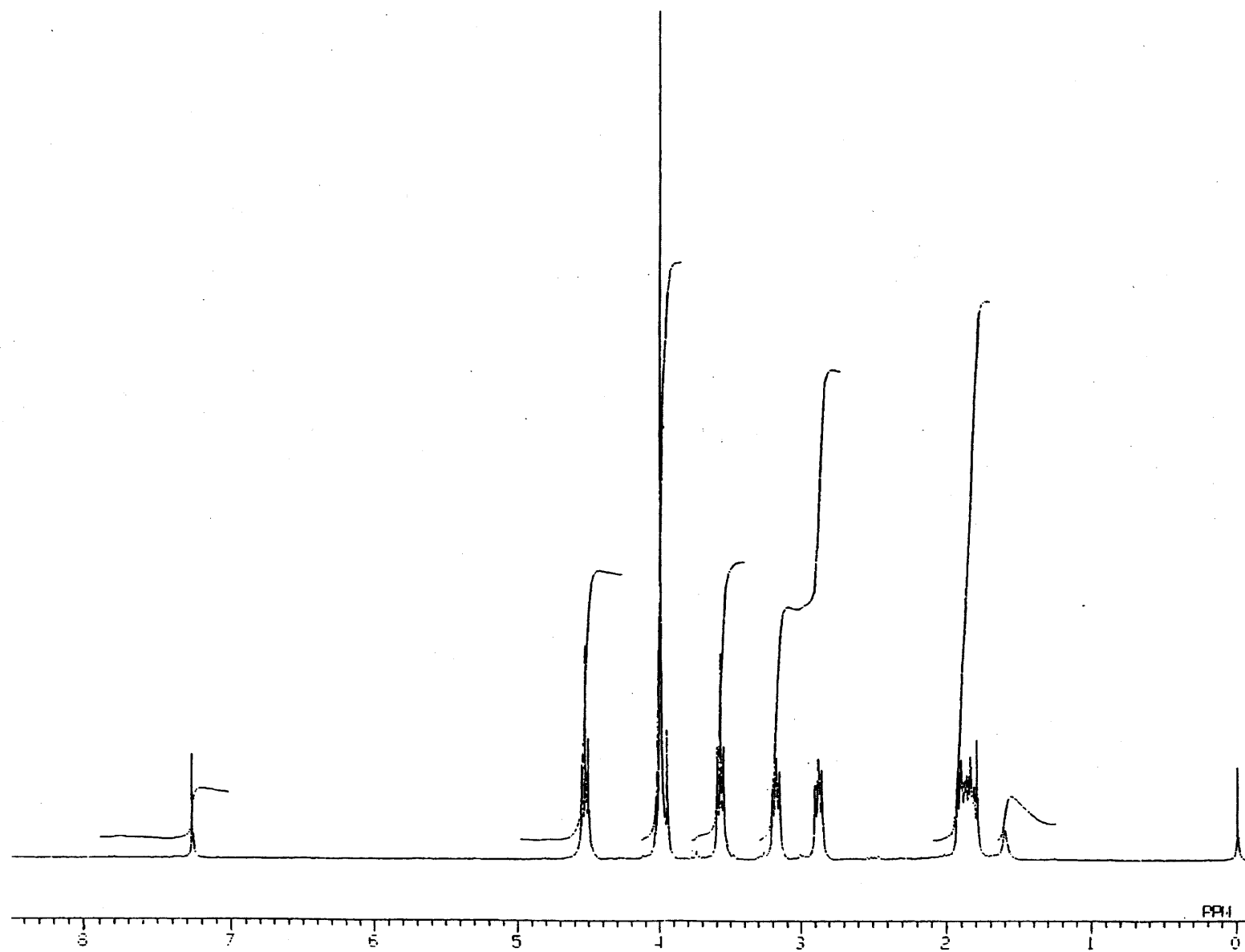


Fig.30 ^1H NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2c) (CDCl_3)

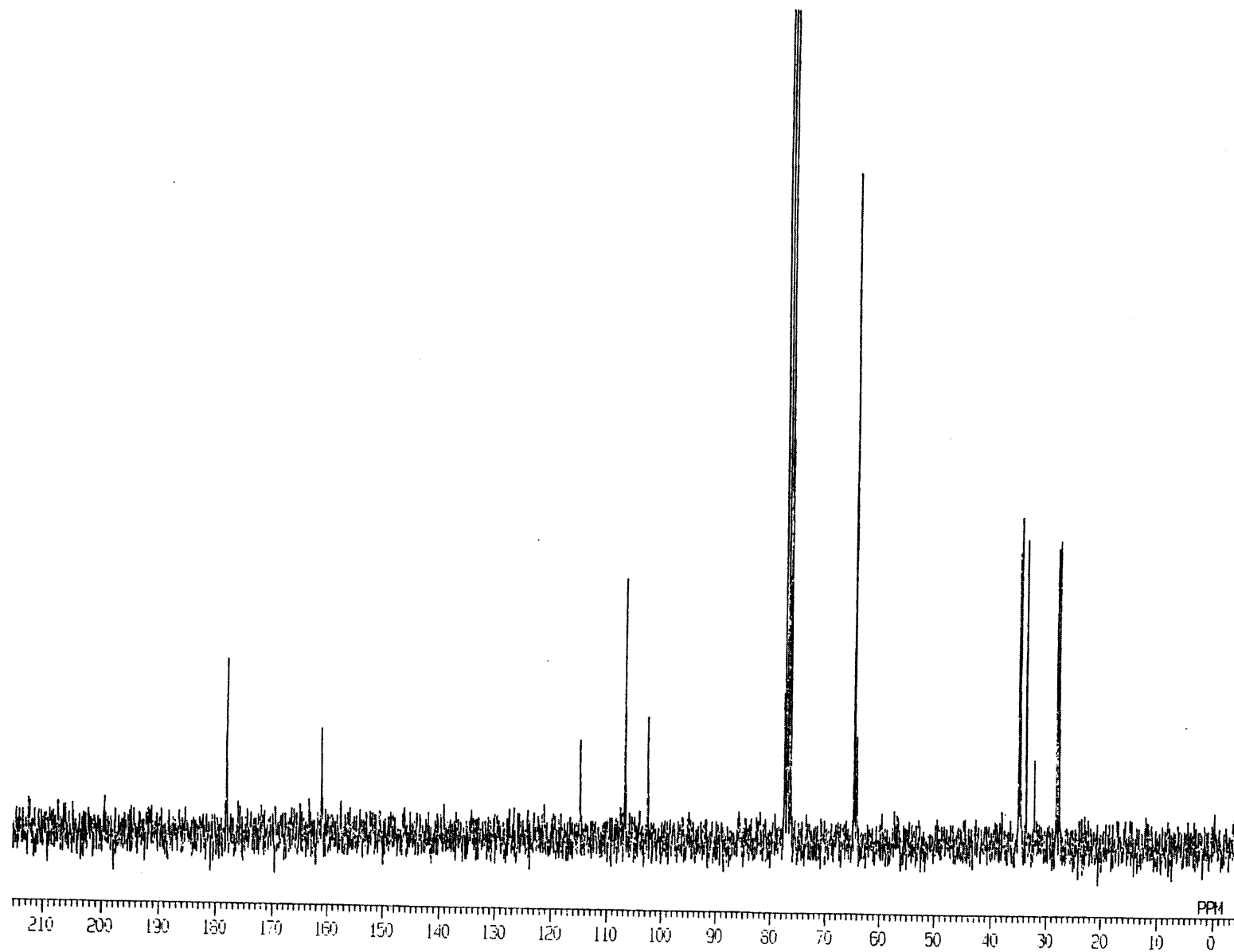


Fig.31 ^{13}C NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2c) (CDCl_3)

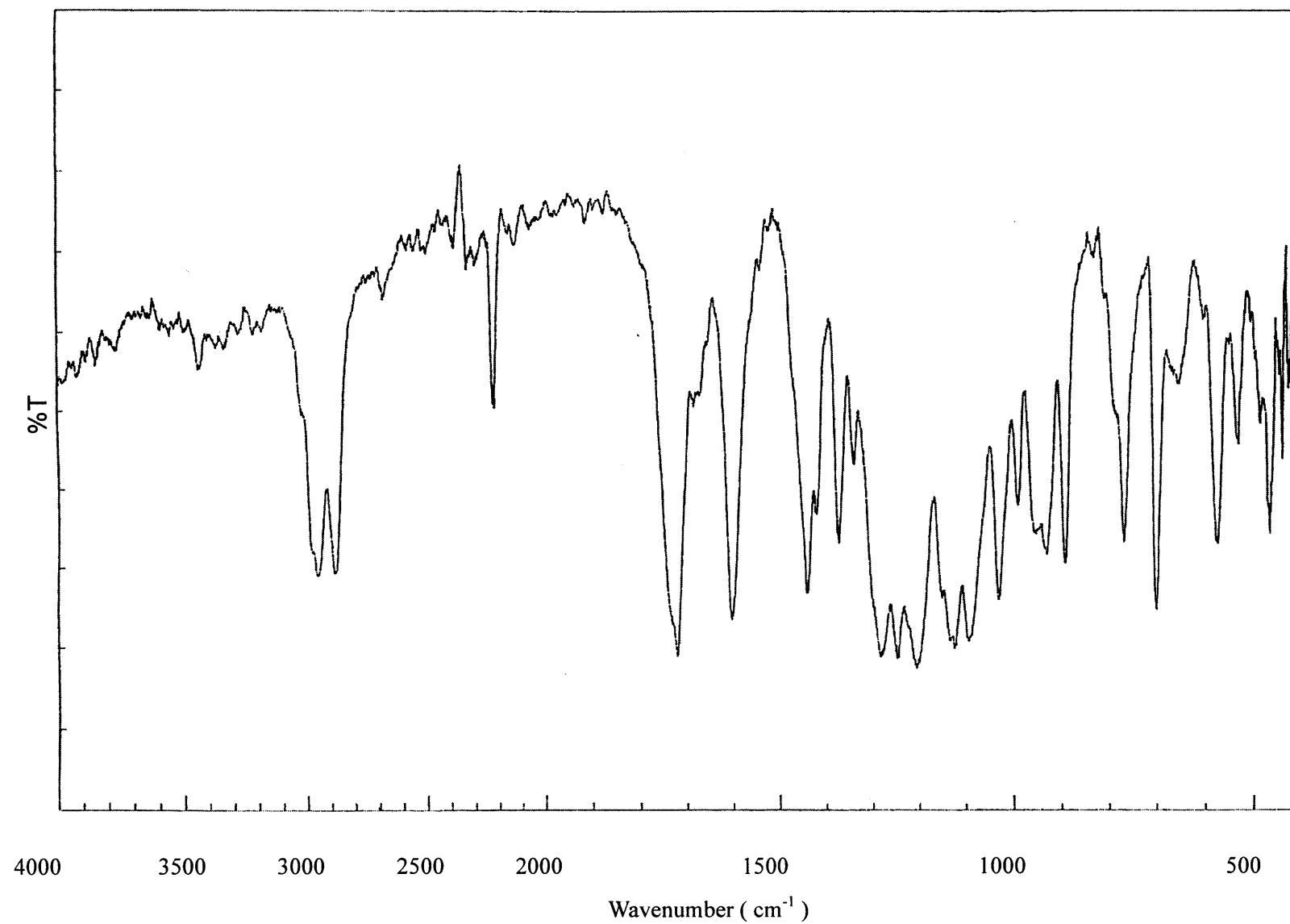


Fig.32 IR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2c) (KBr)

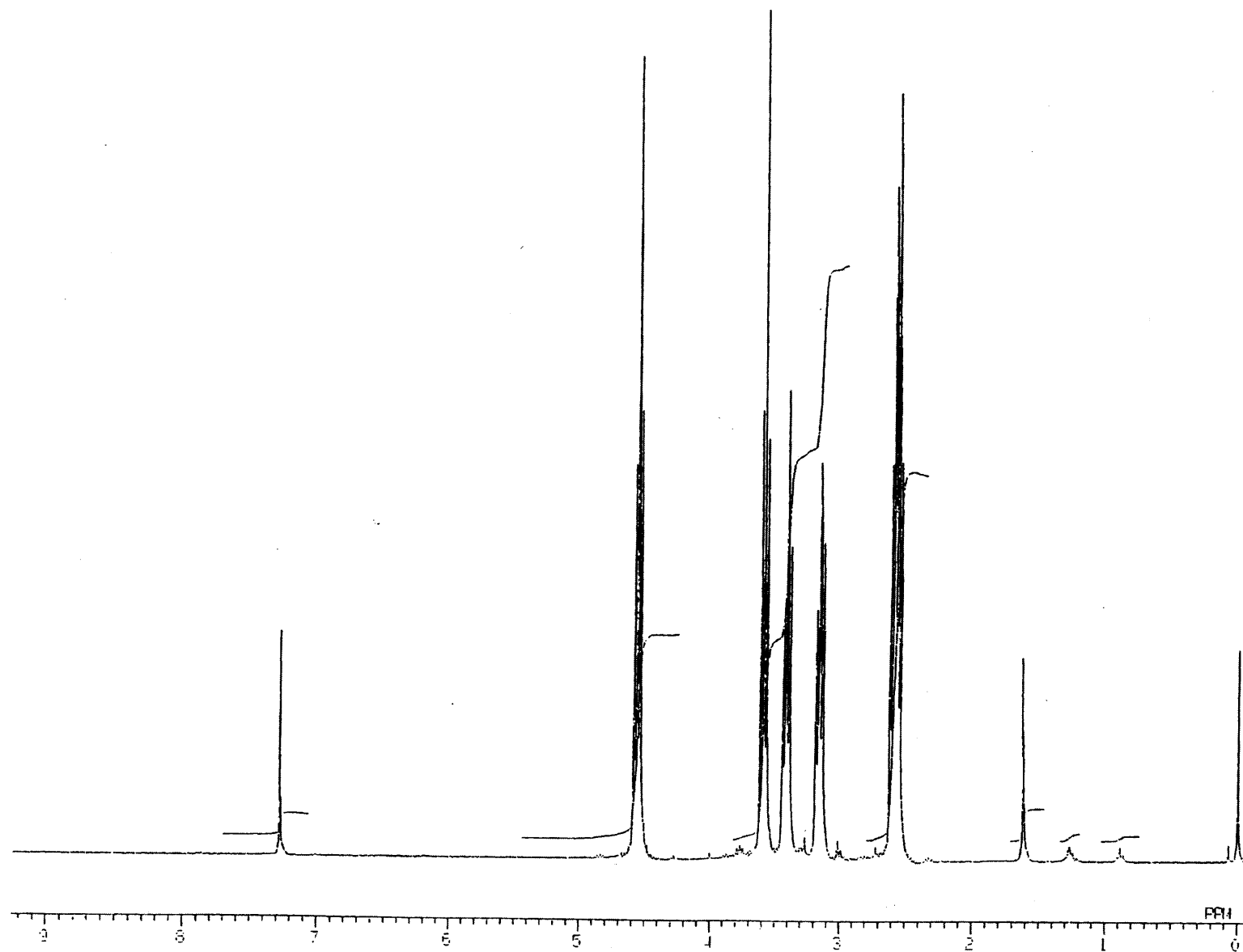


Fig.33 ^1H NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3c) (CDCl_3)

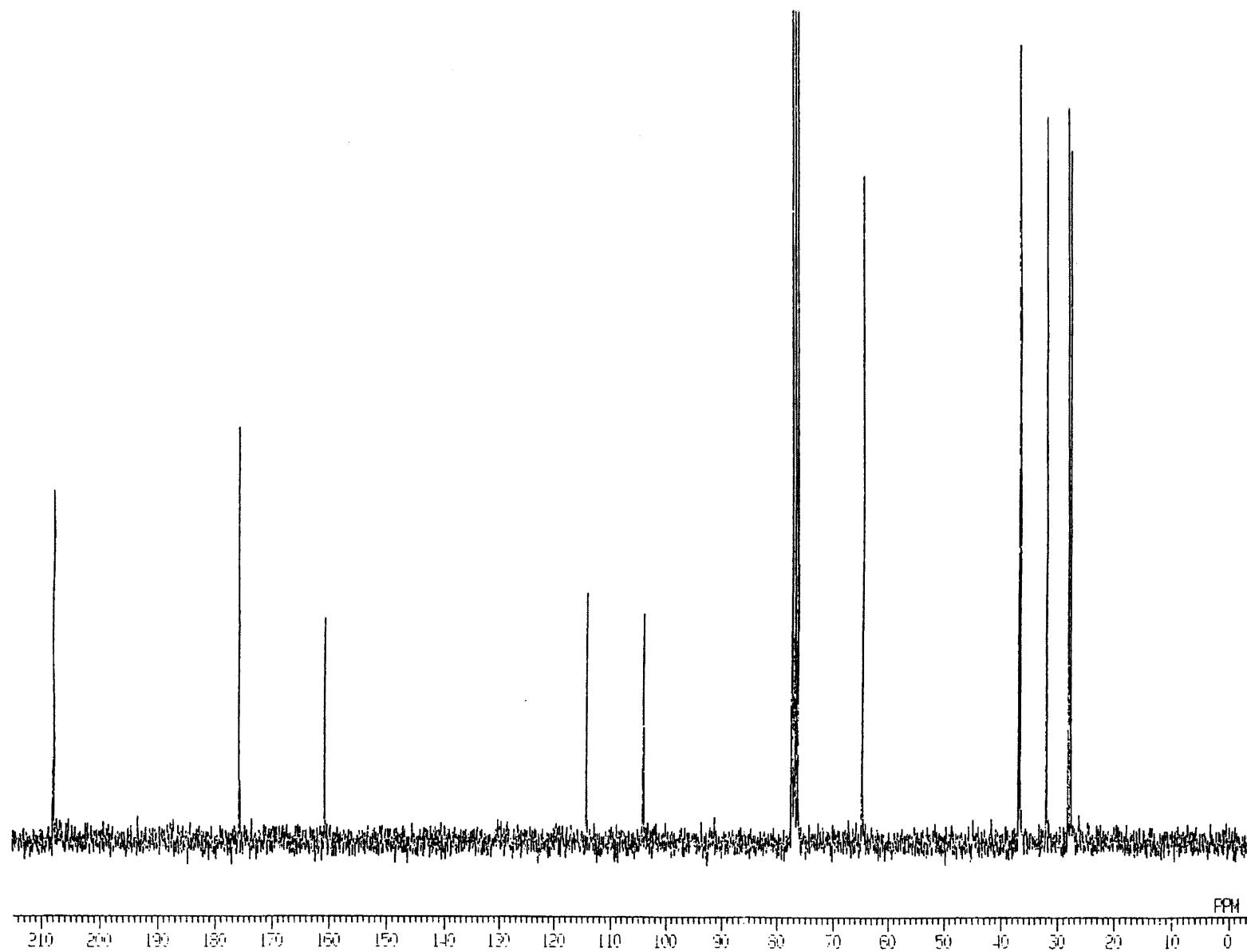


Fig.34 ^{13}C NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3c) (CDCl_3)

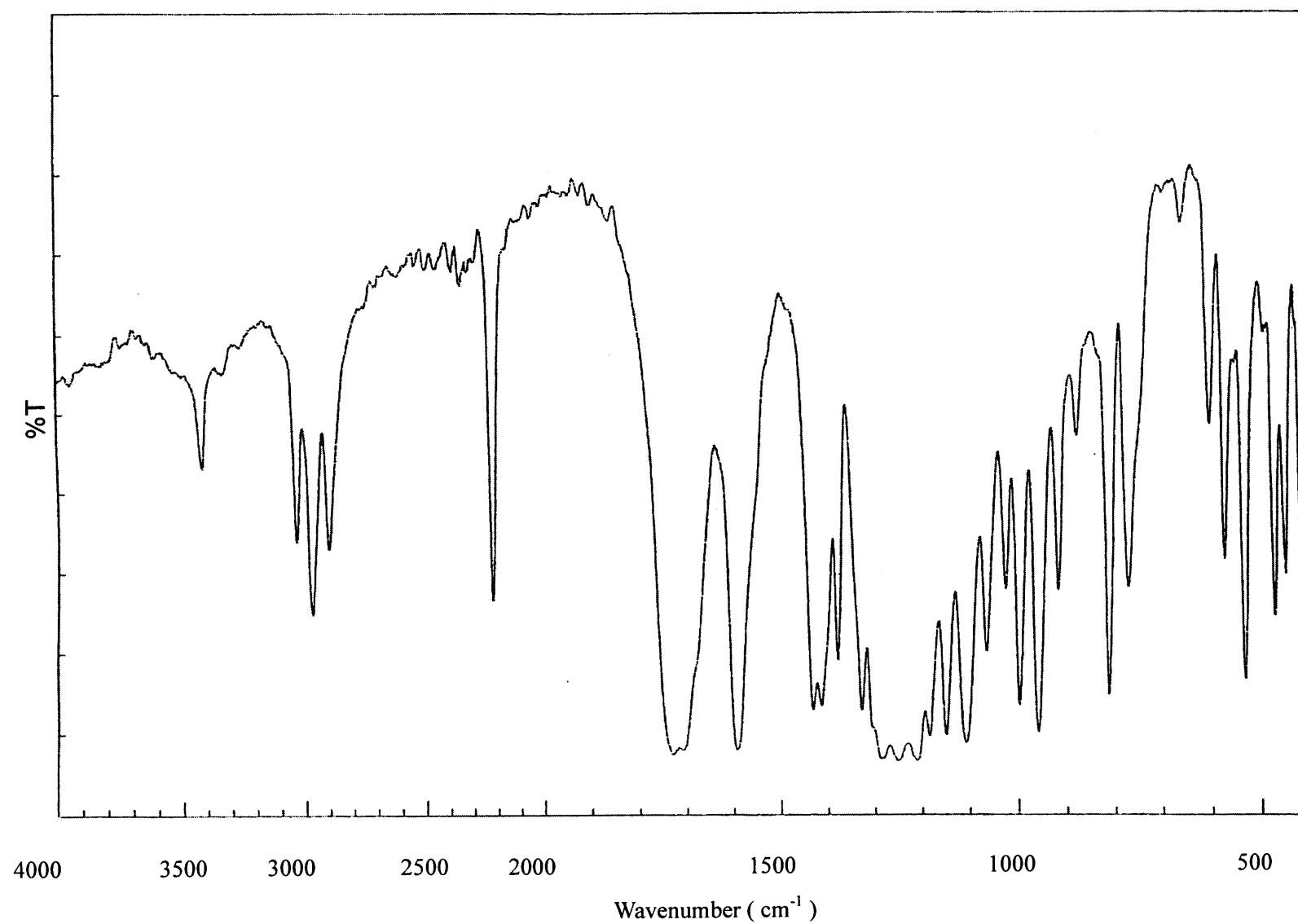


Fig.35 IR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-bromoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3c) (KBr)

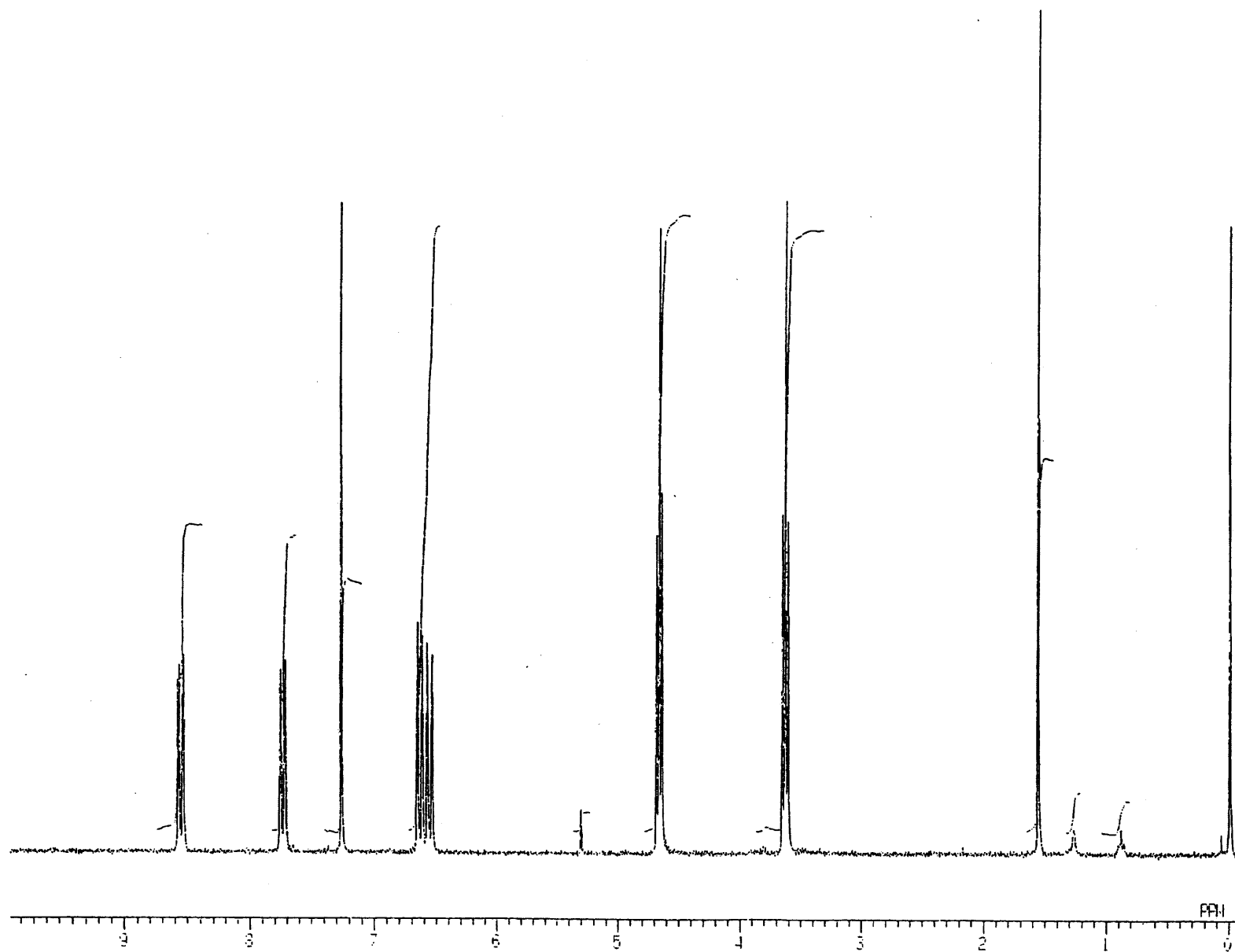


Fig.36 ^1H NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4c) (CDCl_3)

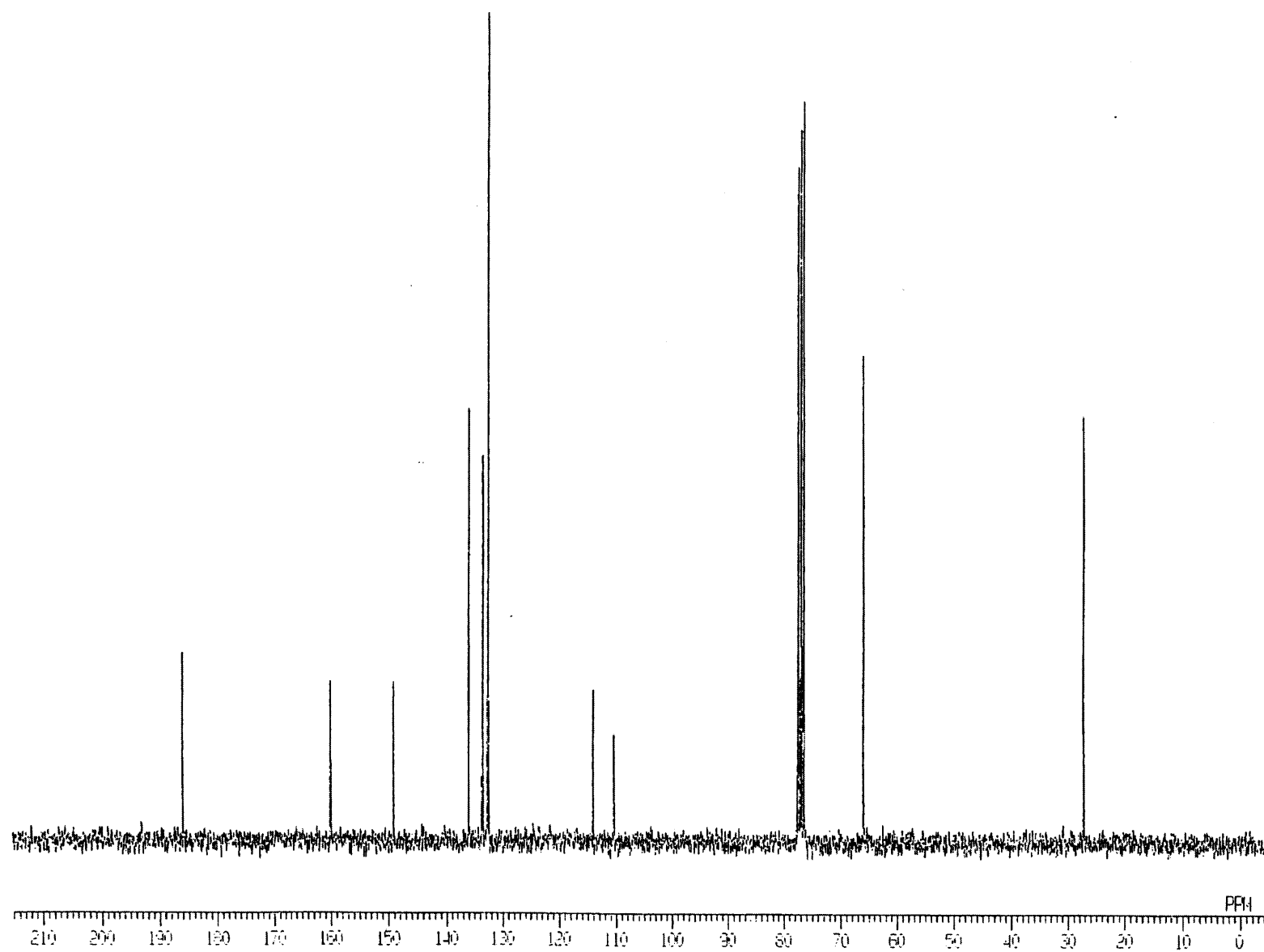


Fig.37 ^{13}C NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4c) (CDCl_3)

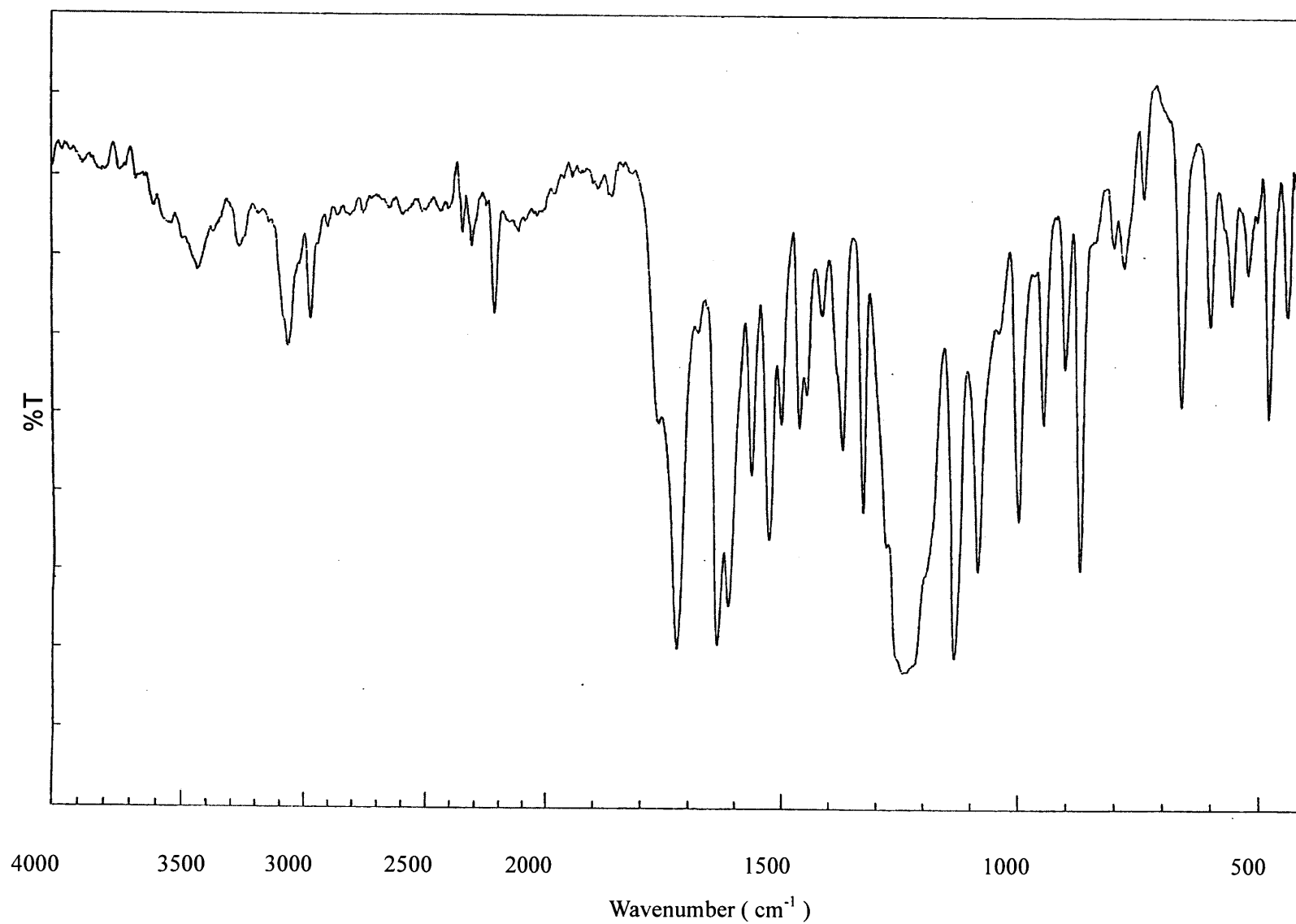


Fig.38 IR spectrum of 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4c) (KBr)

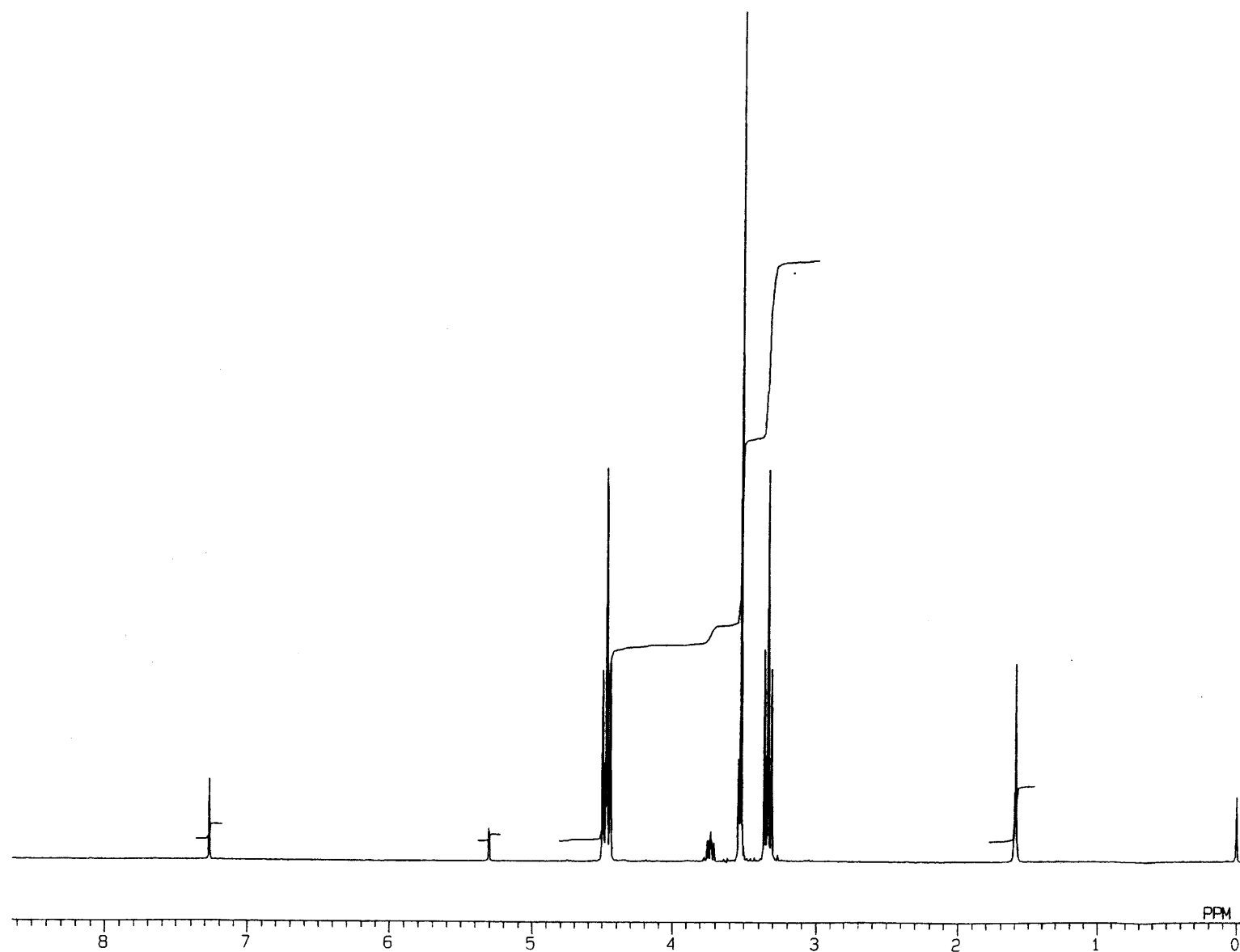


Fig.40 ^1H NMR spectrum of 2-Iodoethyl Cyanoacetate (1d) (CDCl_3)

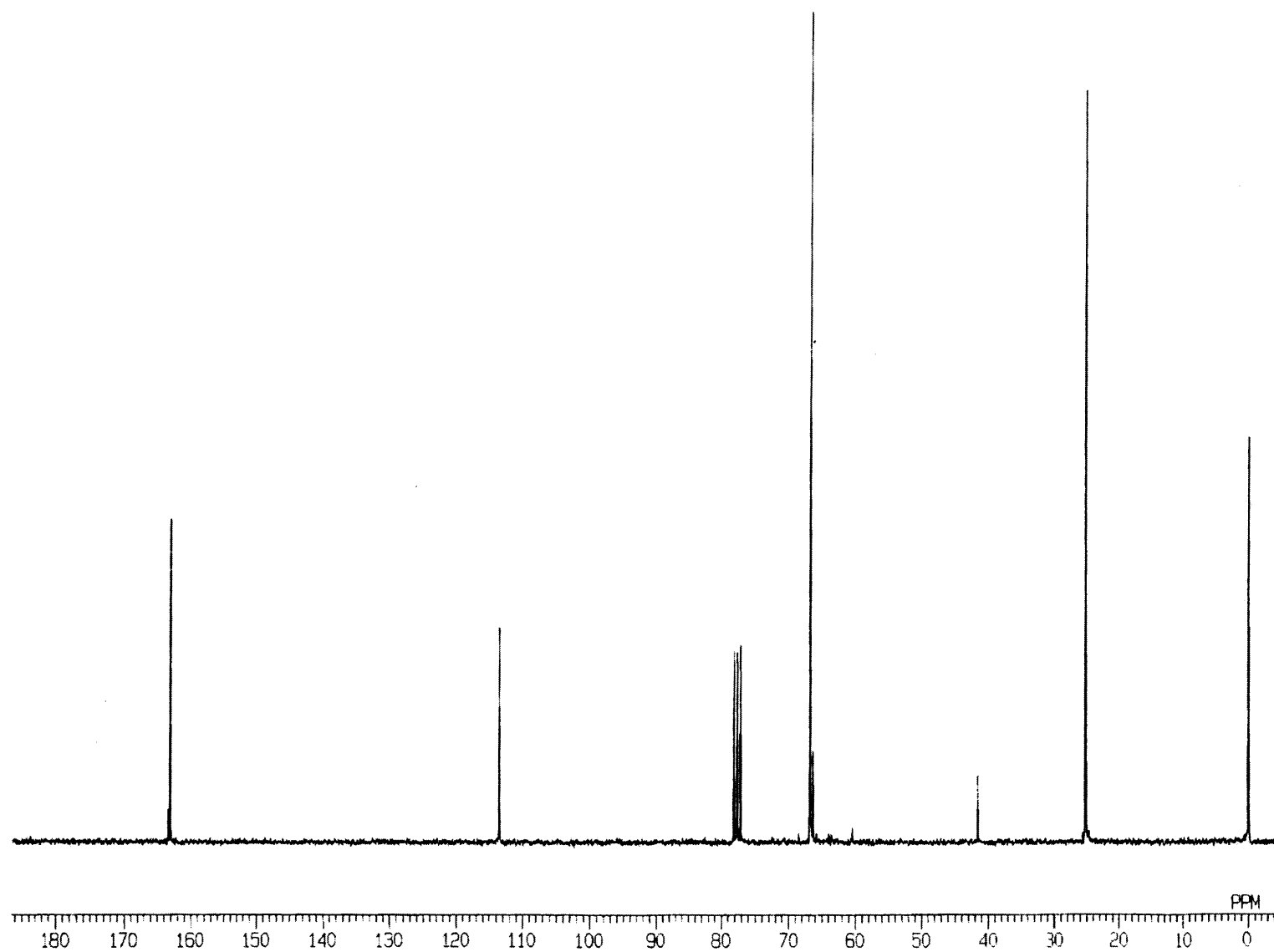


Fig.41 ^{13}C NMR spectrum of 2-Iodoethyl Cyanoacetate (1d) (CDCl_3)

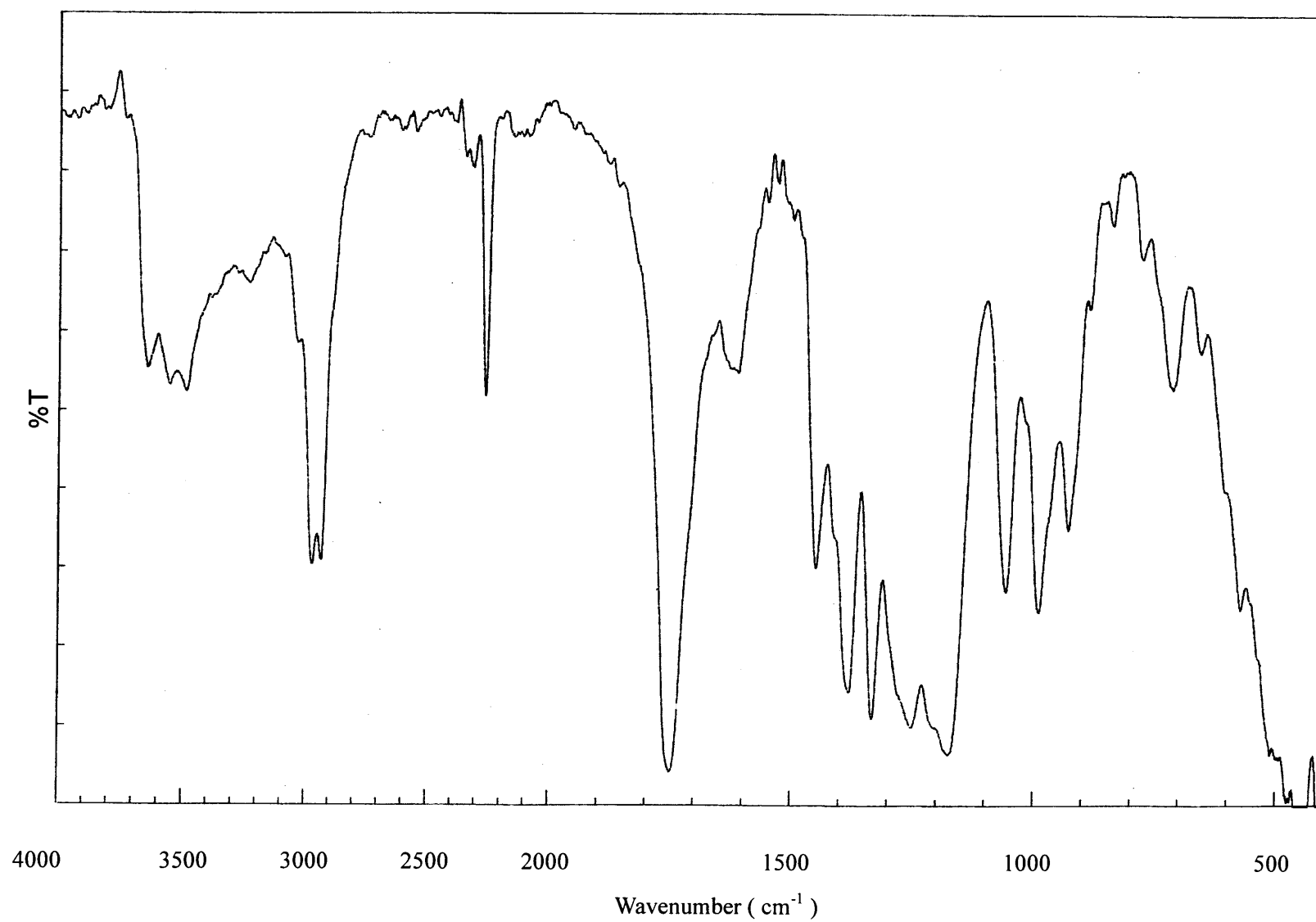


Fig.42 IR spectrum of 2-Iodoethyl Cyanoacetate (1d) (NaCl)

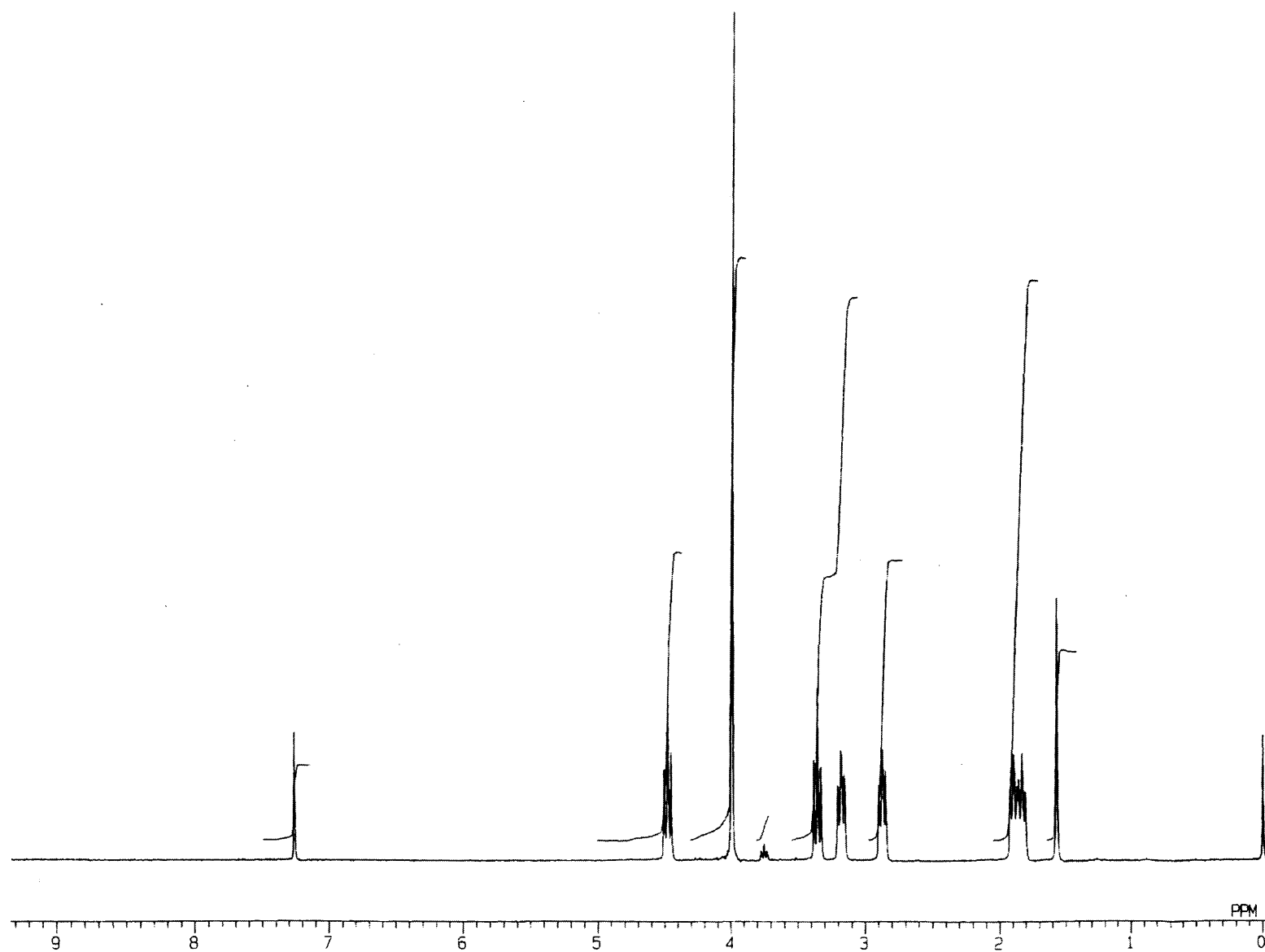


Fig.43 ^1H NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2d) (CDCl_3)

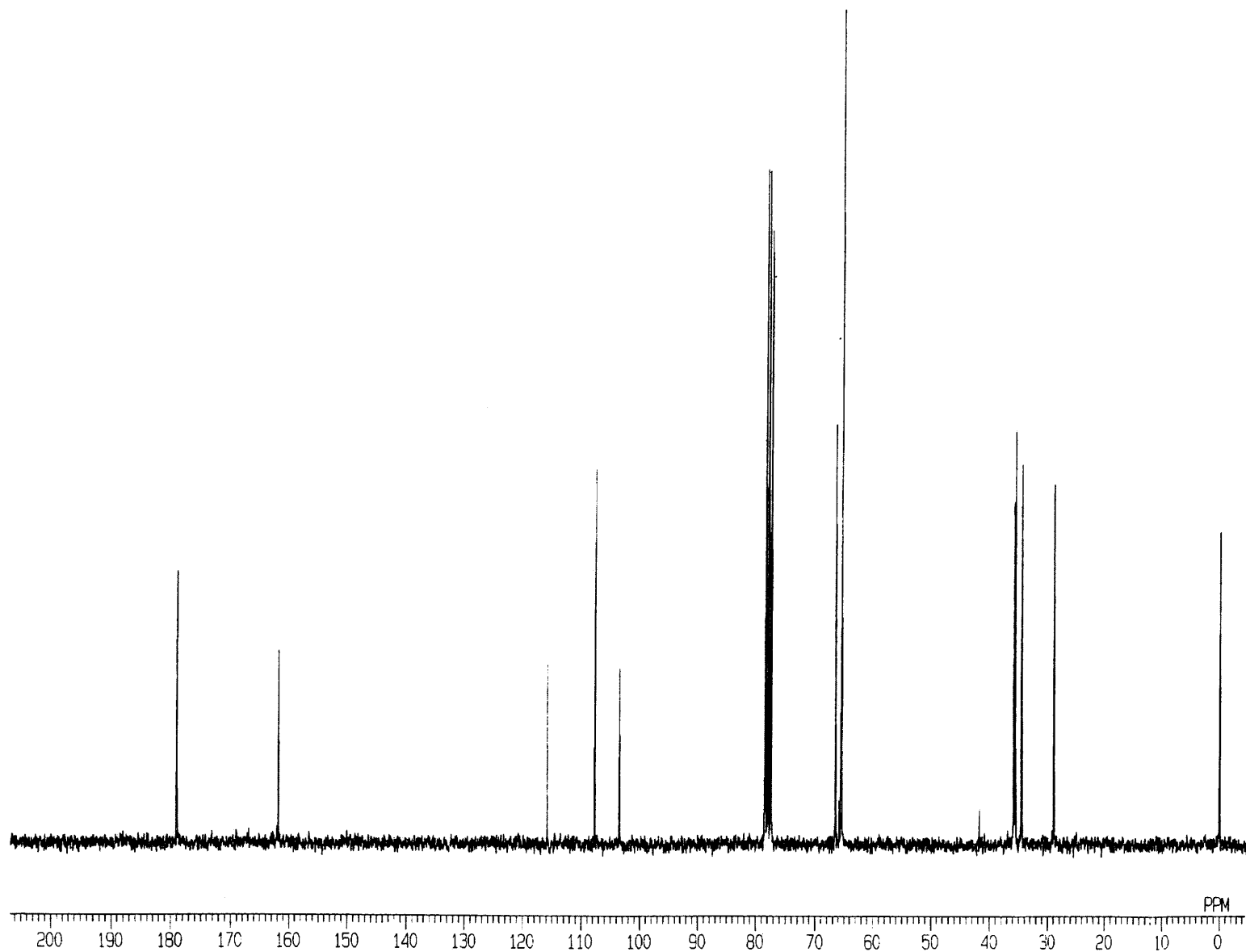


Fig.44 ^{13}C NMR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2d) (CDCl_3)

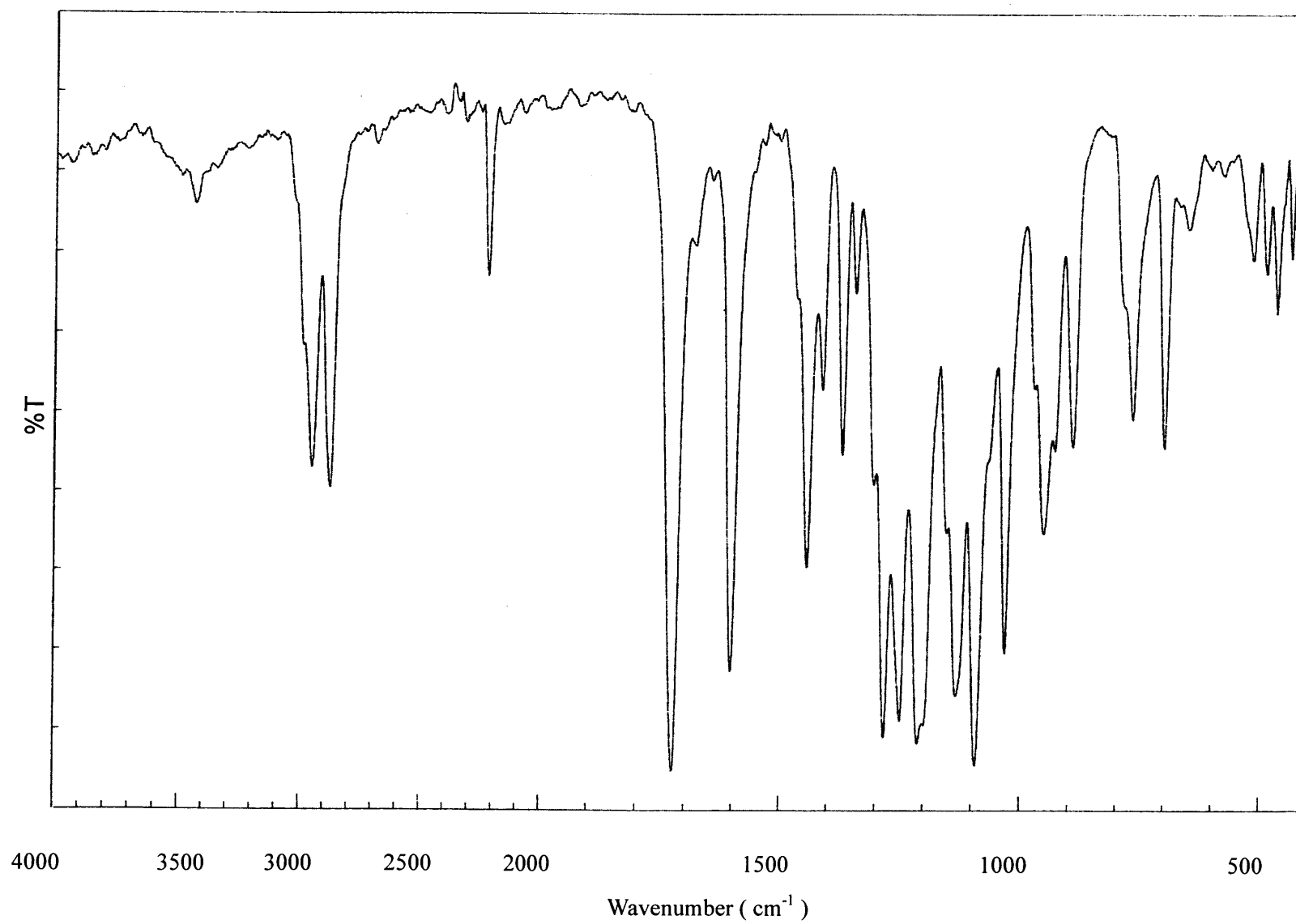


Fig.45 IR spectrum of 8-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (2d) (KBr)

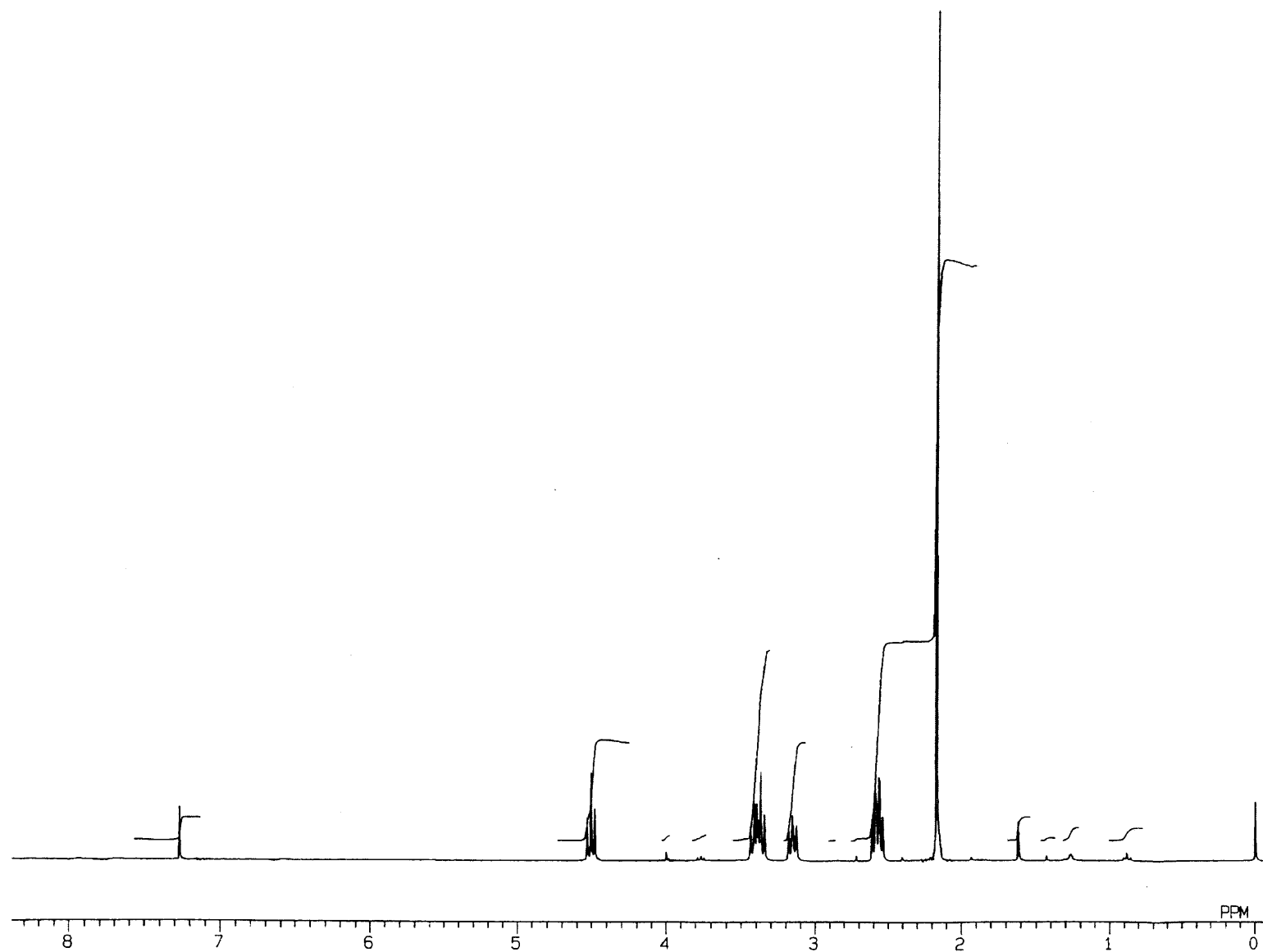


Fig.46 ^1H NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3d) (CDCl_3)

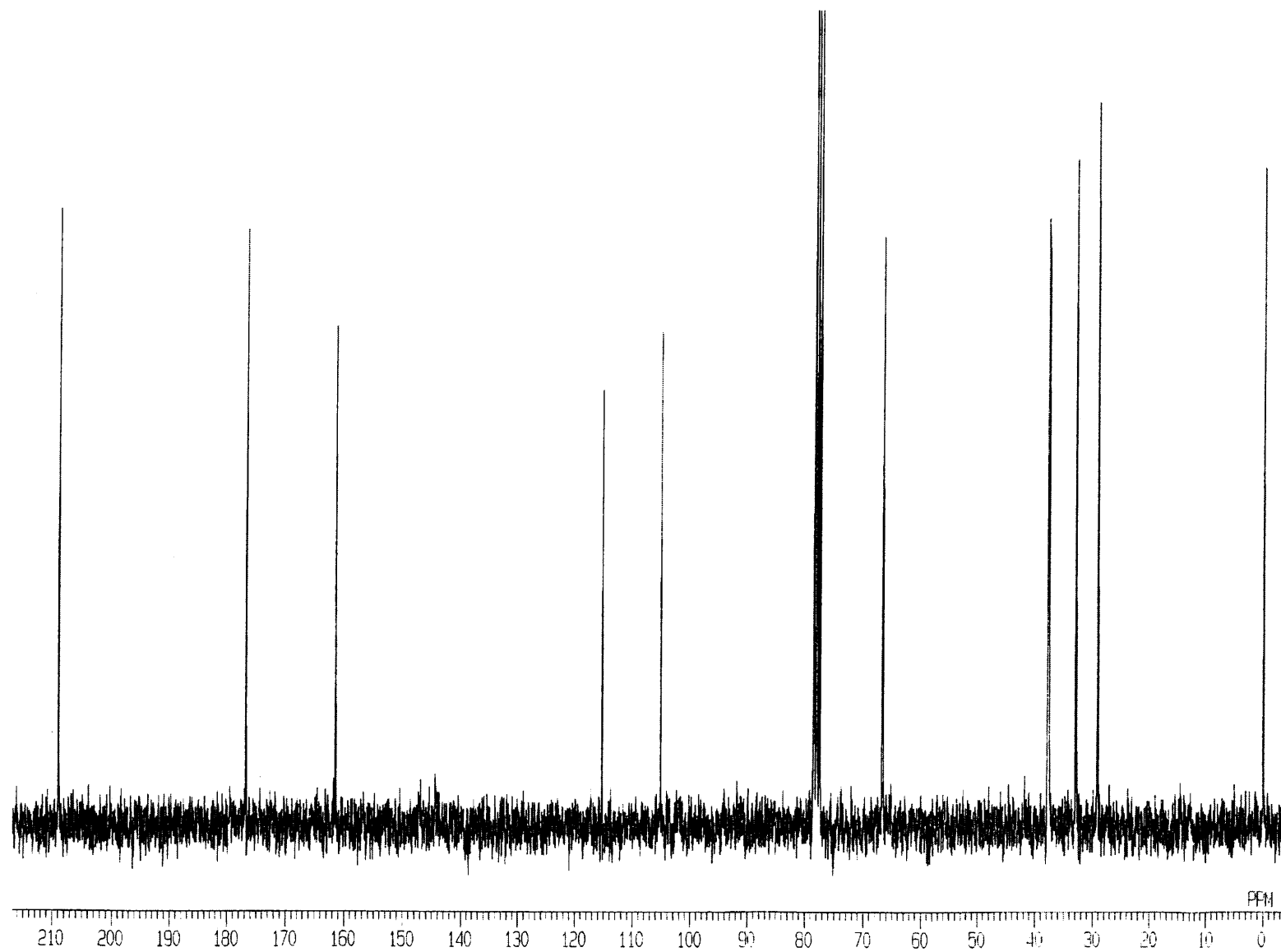


Fig.47 ^{13}C NMR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3d) (CDCl_3)

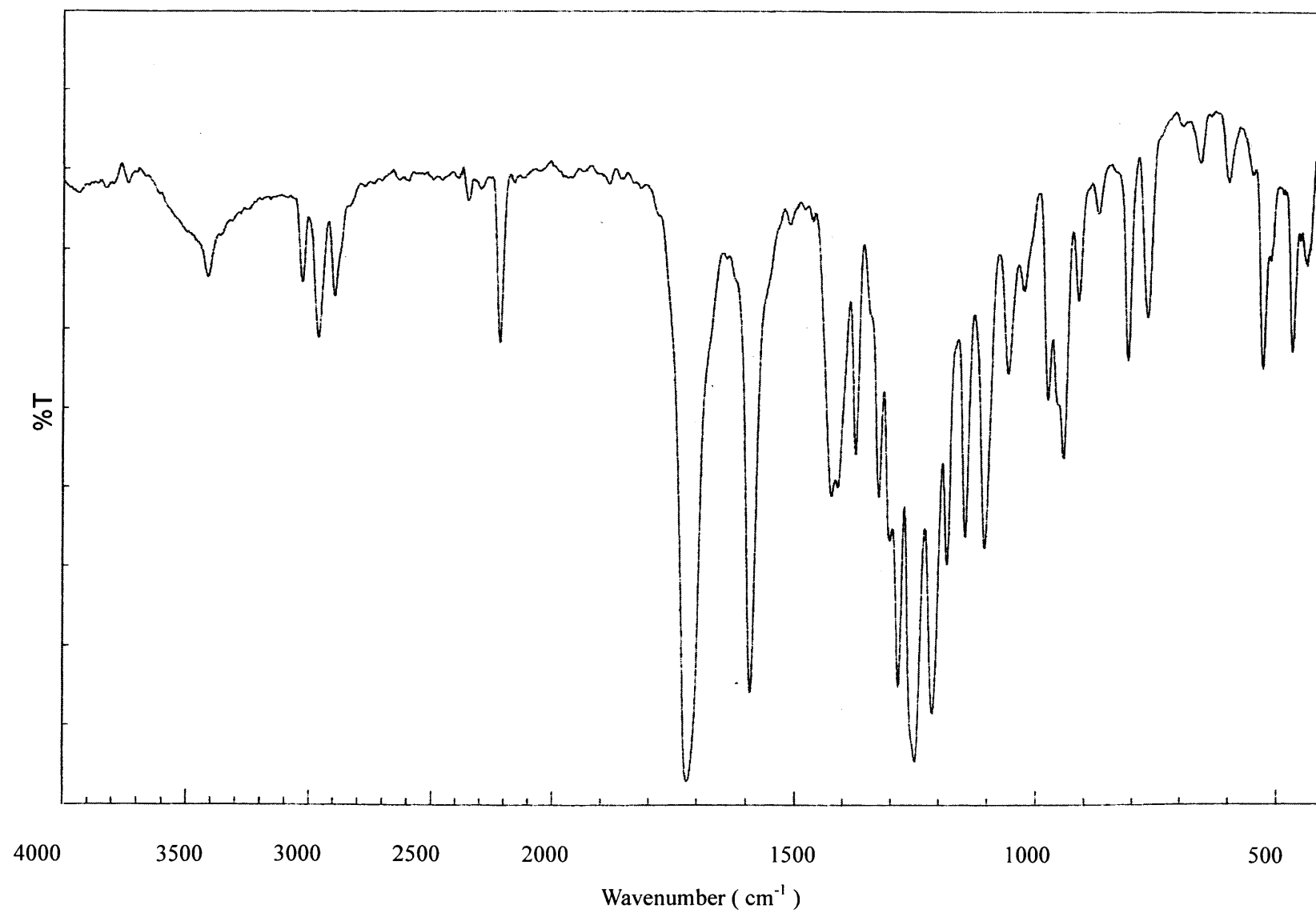


Fig.48 IR spectrum of 4-[1'-Cyano-1'-(2-iodoethoxycarbonyl)methylene]cyclohexanone (3d) (KBr)

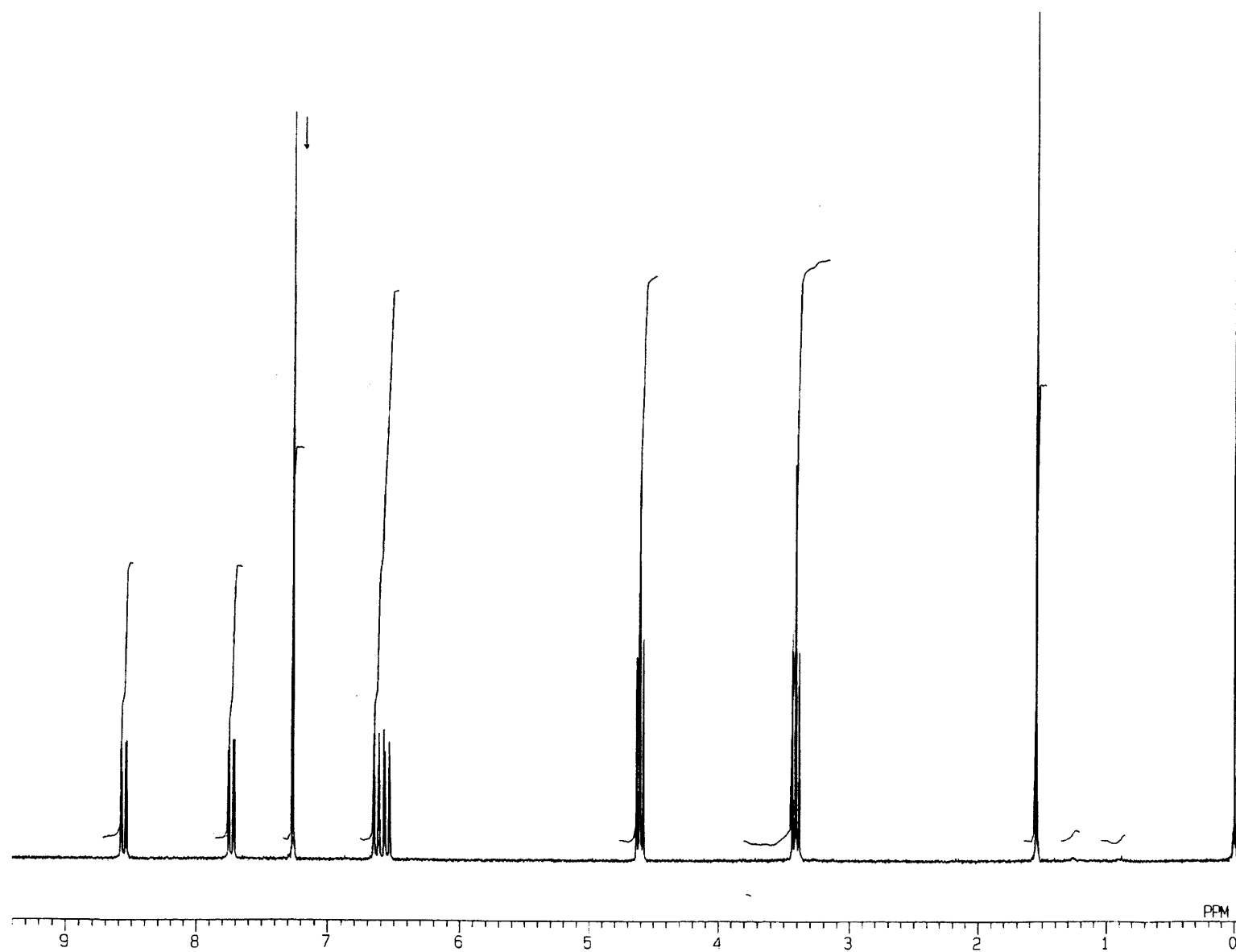


Fig.49 ^1H NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4d) (CDCl_3)

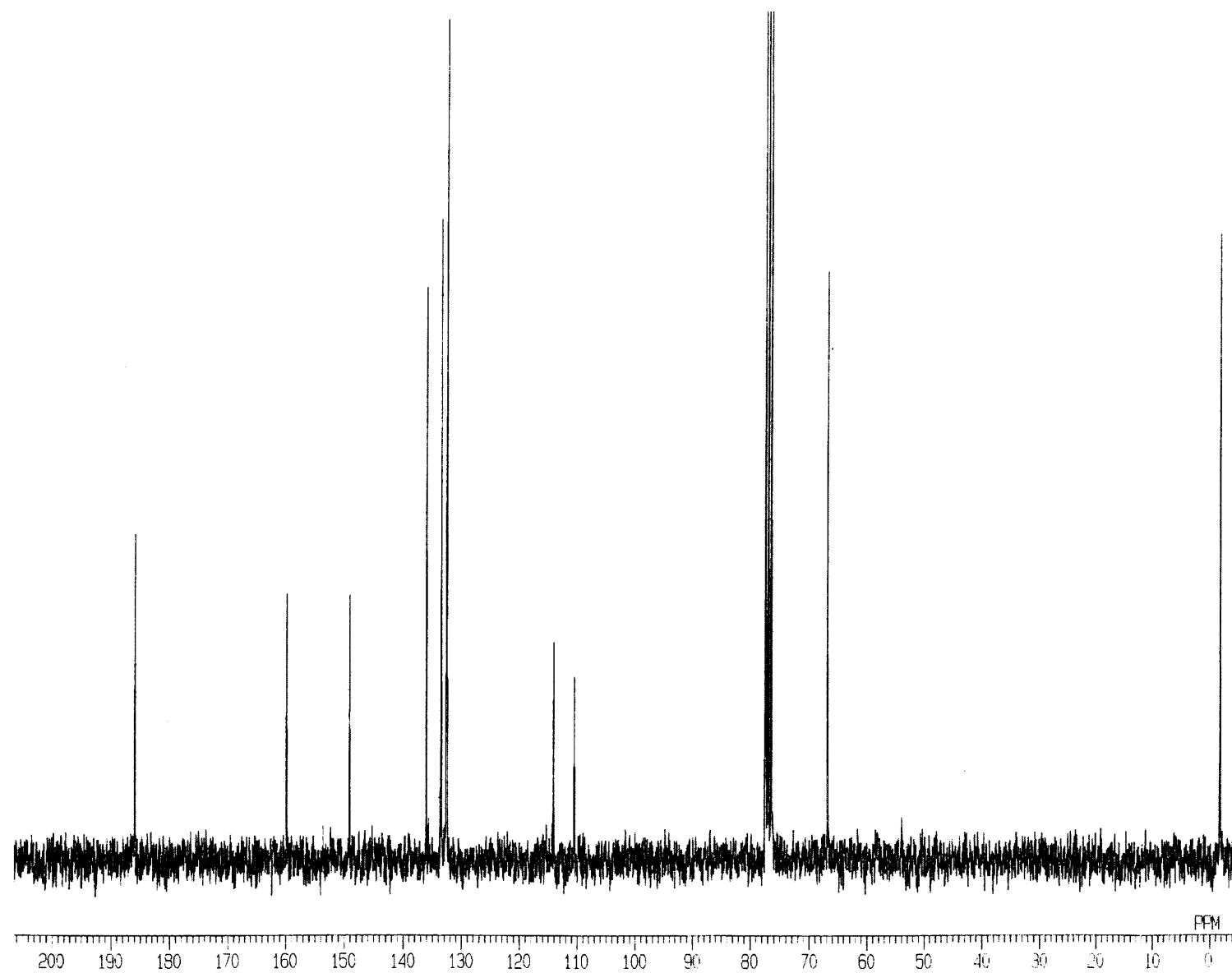


Fig.50 ^{13}C NMR spectrum of 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4d) (CDCl_3)

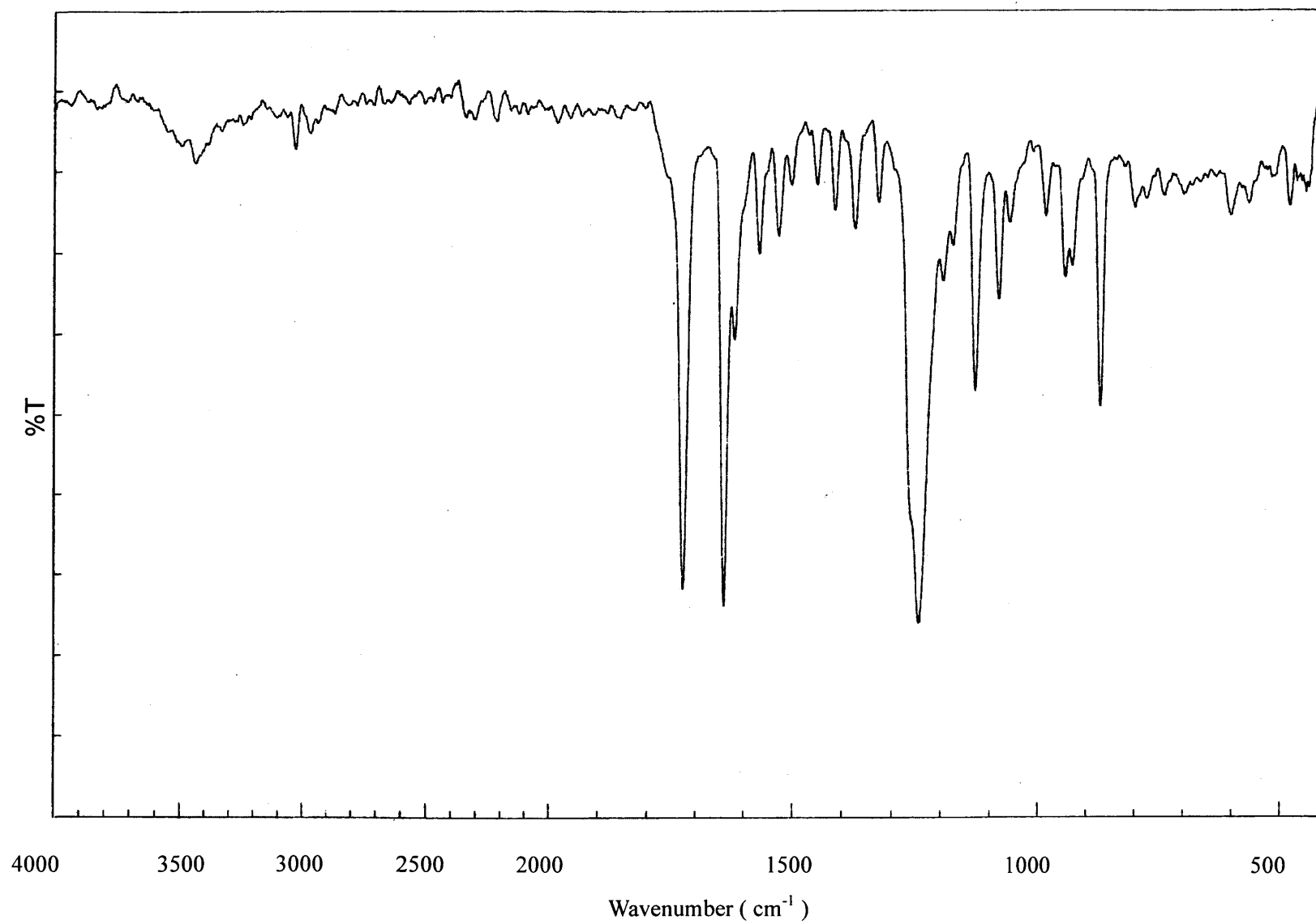


Fig.51 IR spectrum of 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (4d) (KBr)

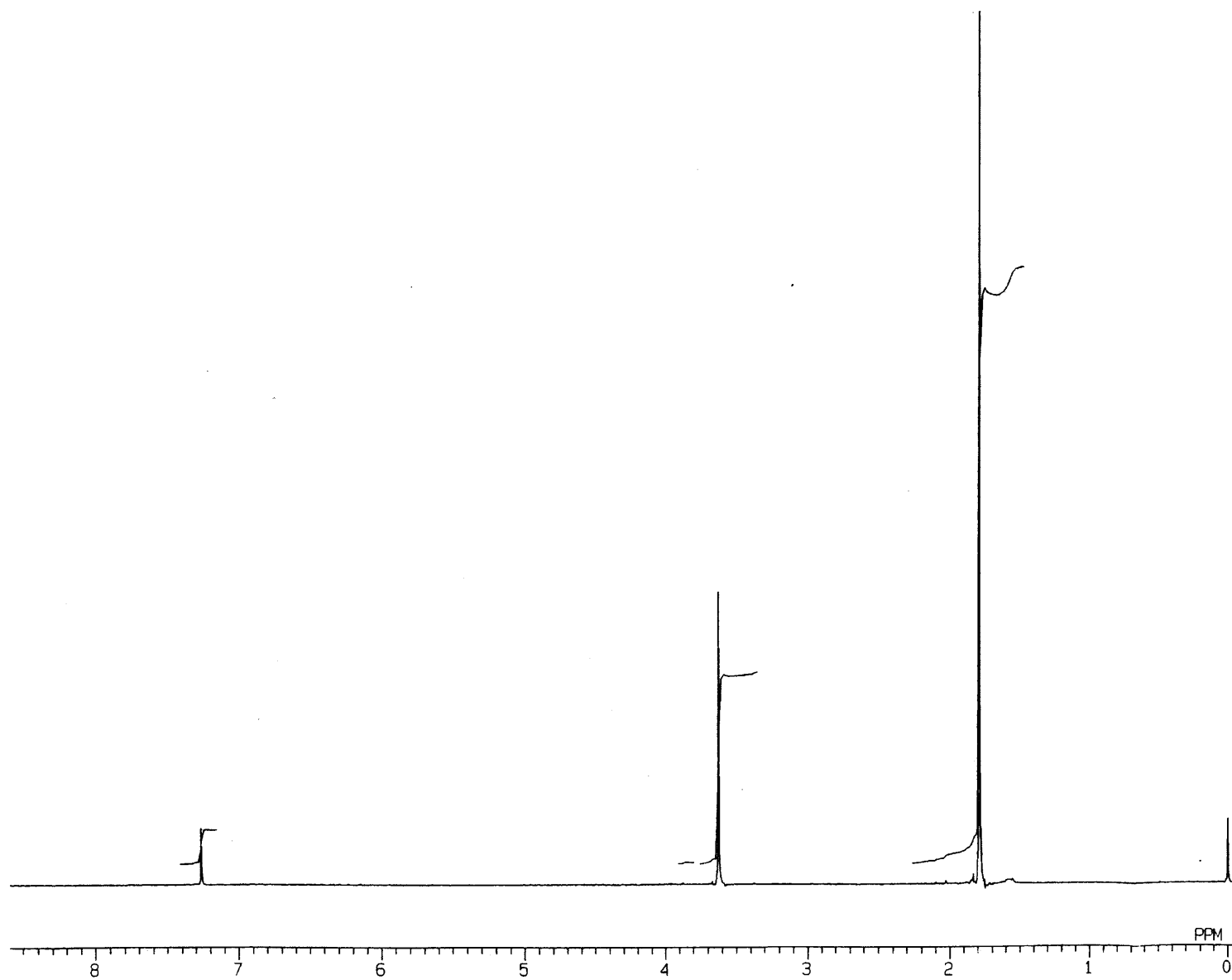


Fig.53 ^1H NMR spectrum of Meldram's acid (5) (CDCl_3)

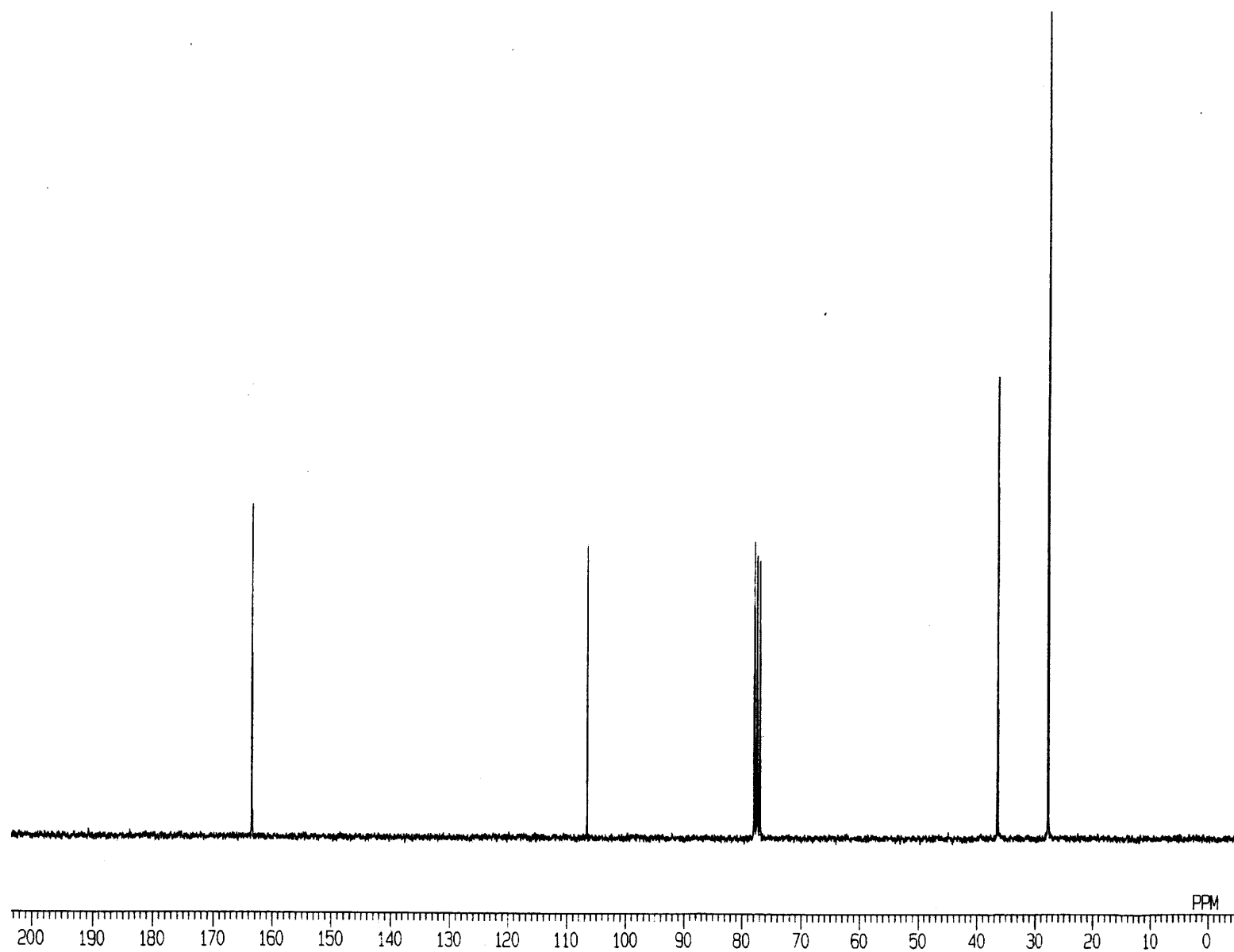


Fig.54 ^{13}C NMR spectrum of Meldram's acid (5) (CDCl_3)

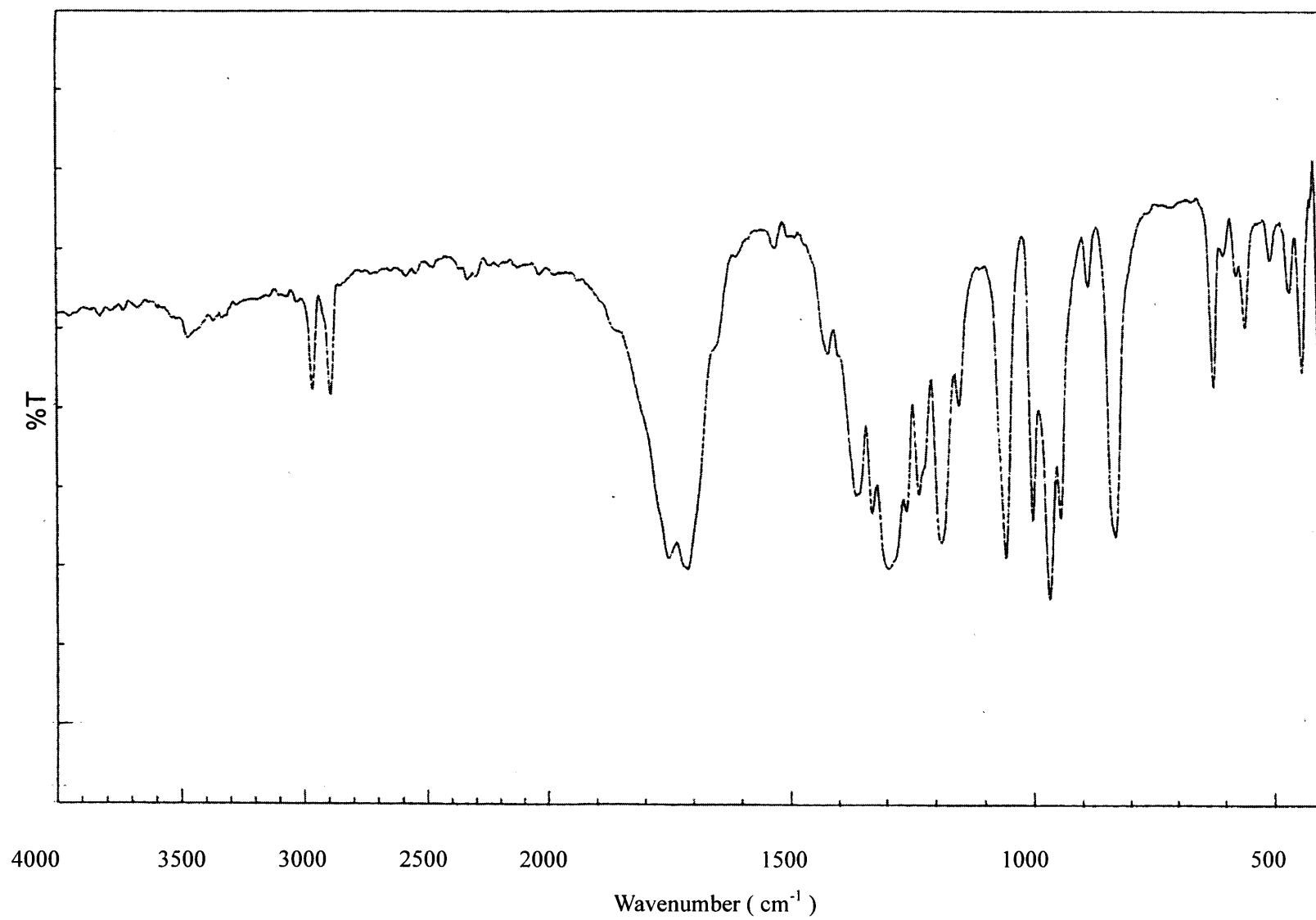


Fig.55 IR spectrum of Meldram's acid (5) (KBr)

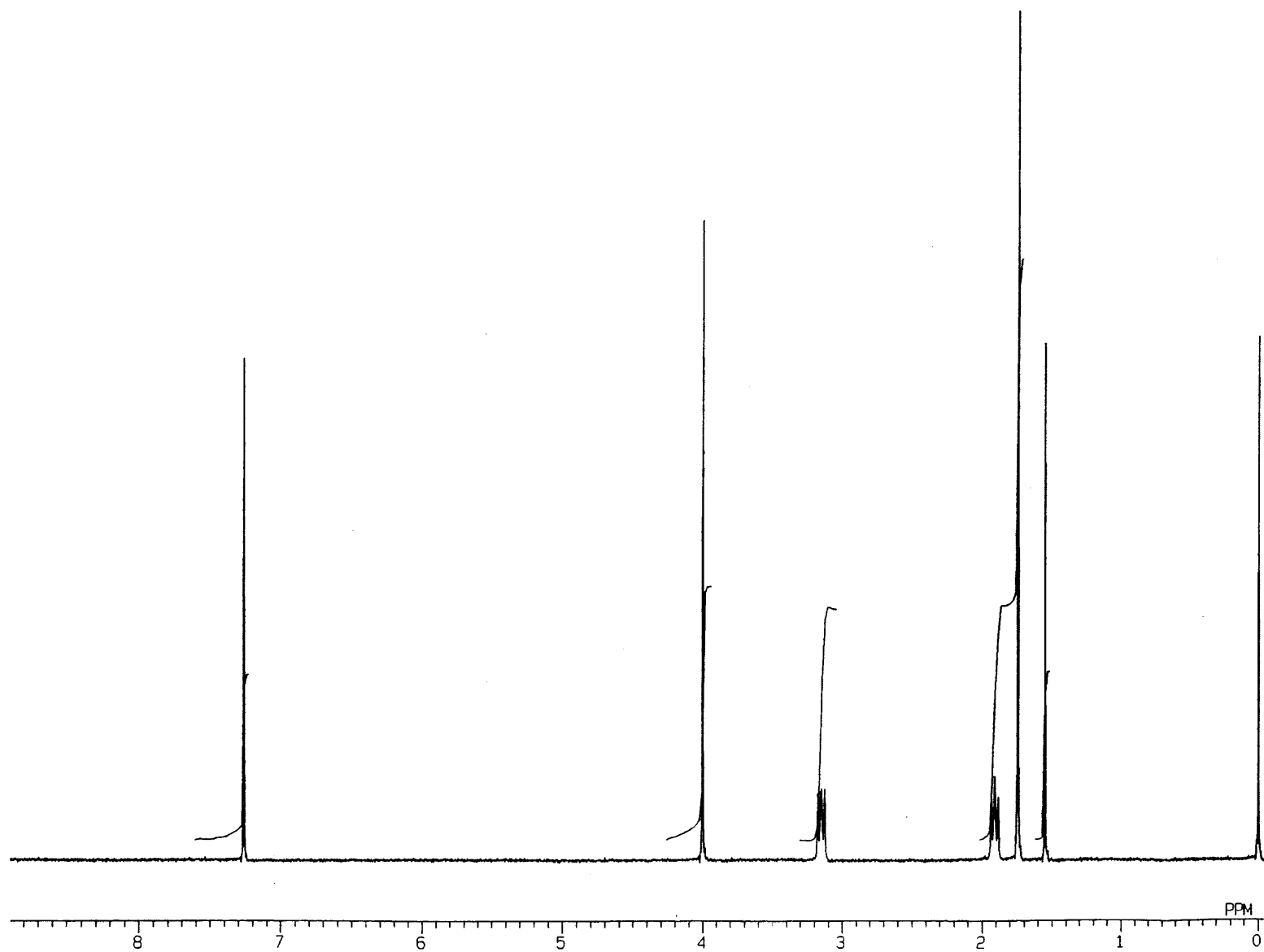


Fig.56 ^1H NMR spectrum of 8-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (6) (CDCl_3)

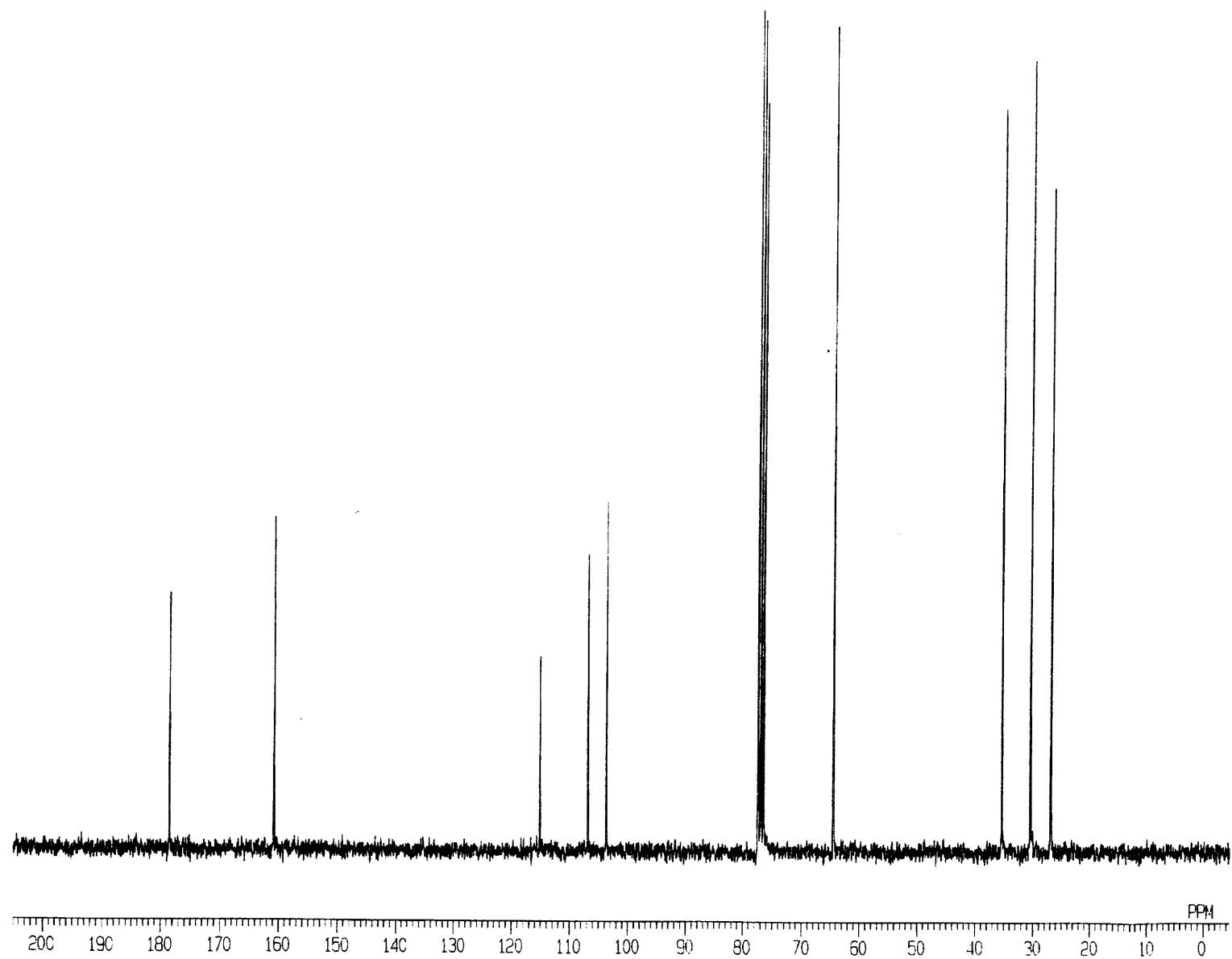


Fig.57 ^{13}C NMR spectrum of 8-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (6) (CDCl_3)

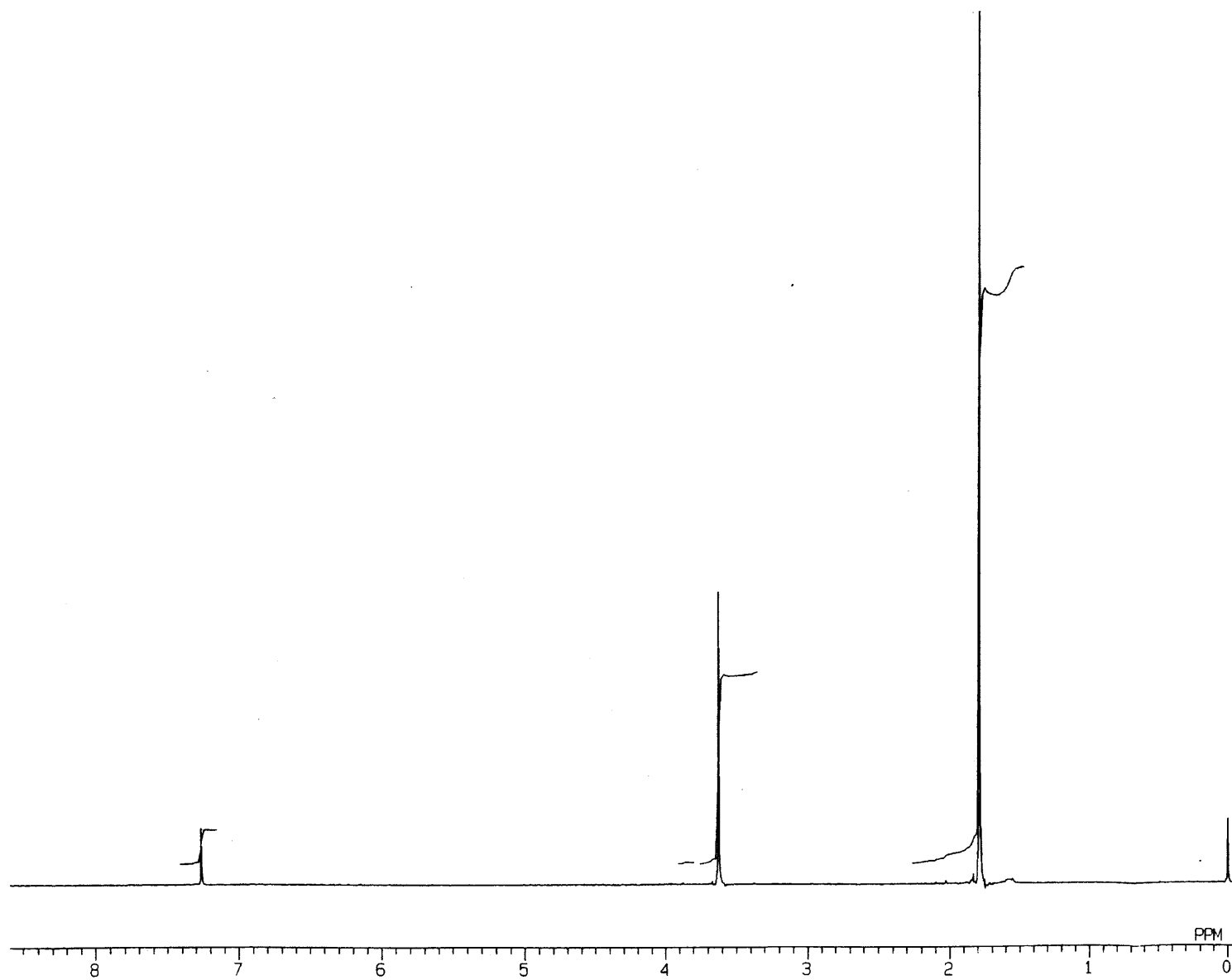


Fig.53 ^1H NMR spectrum of Meldram's acid (5) (CDCl_3)

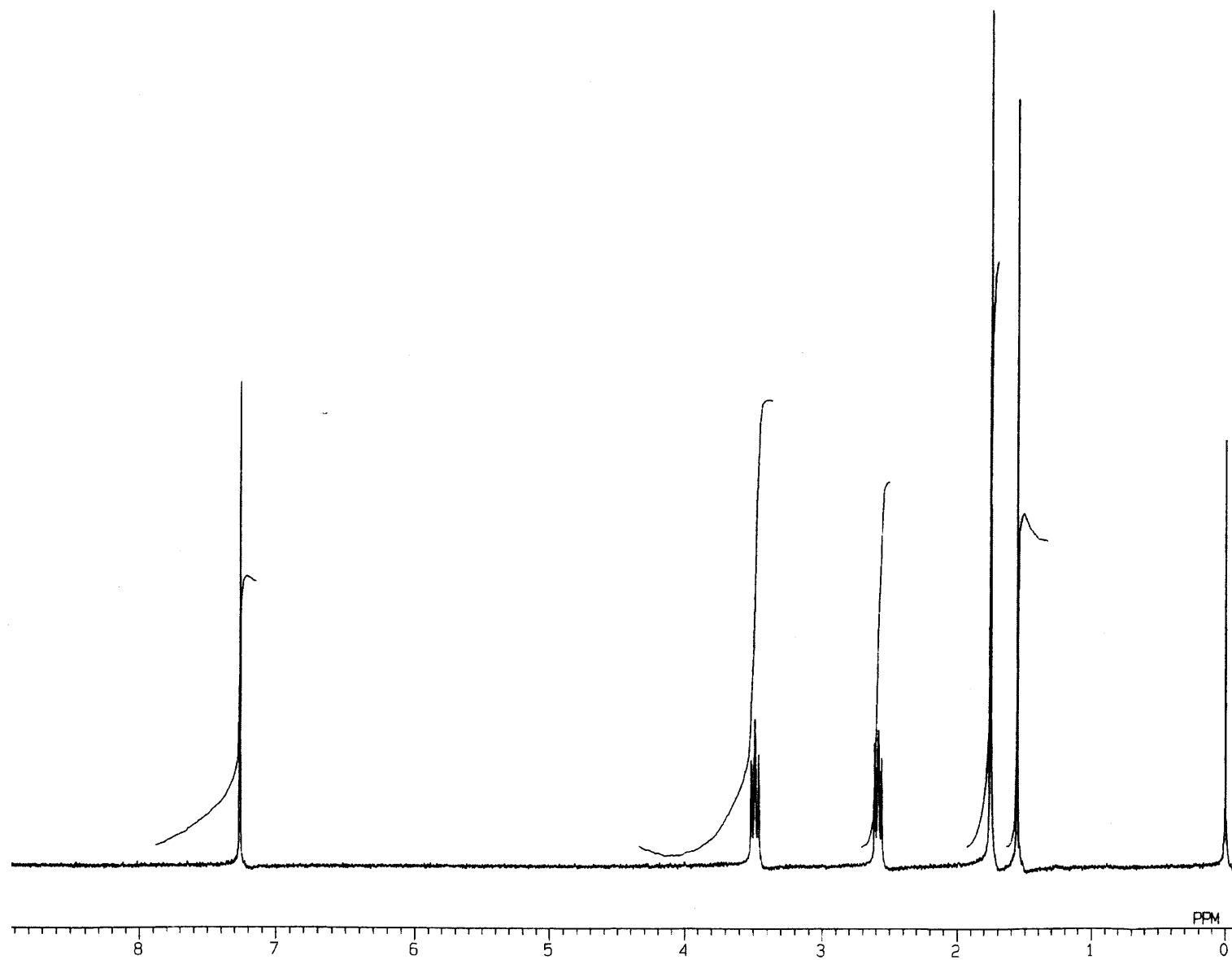


Fig.59 ^1H NMR spectrum of 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)cyclohexanone (7) (CDCl_3)

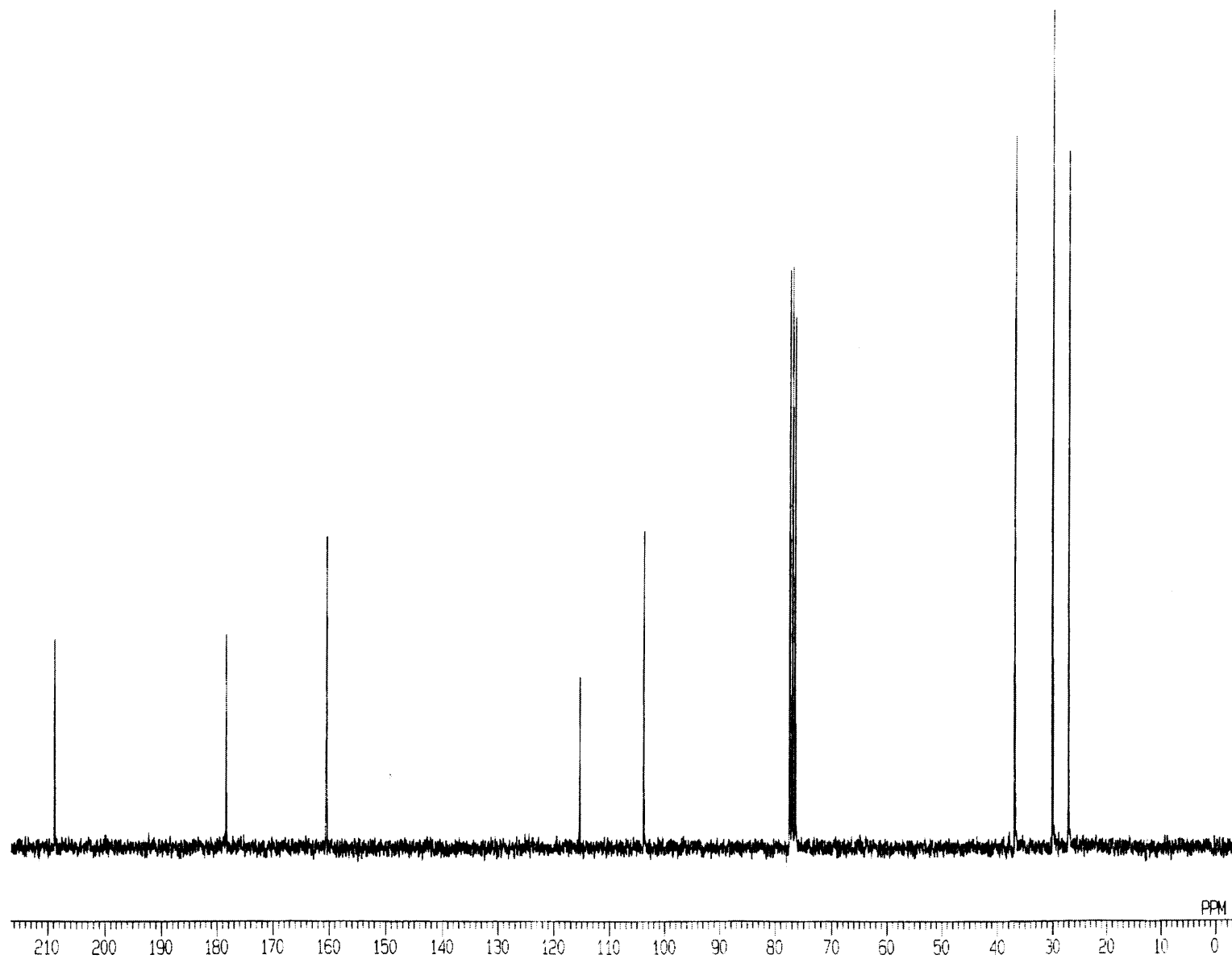


Fig.60 ^{13}C NMR spectrum of 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)cyclohexanone (7) (CDCl_3)

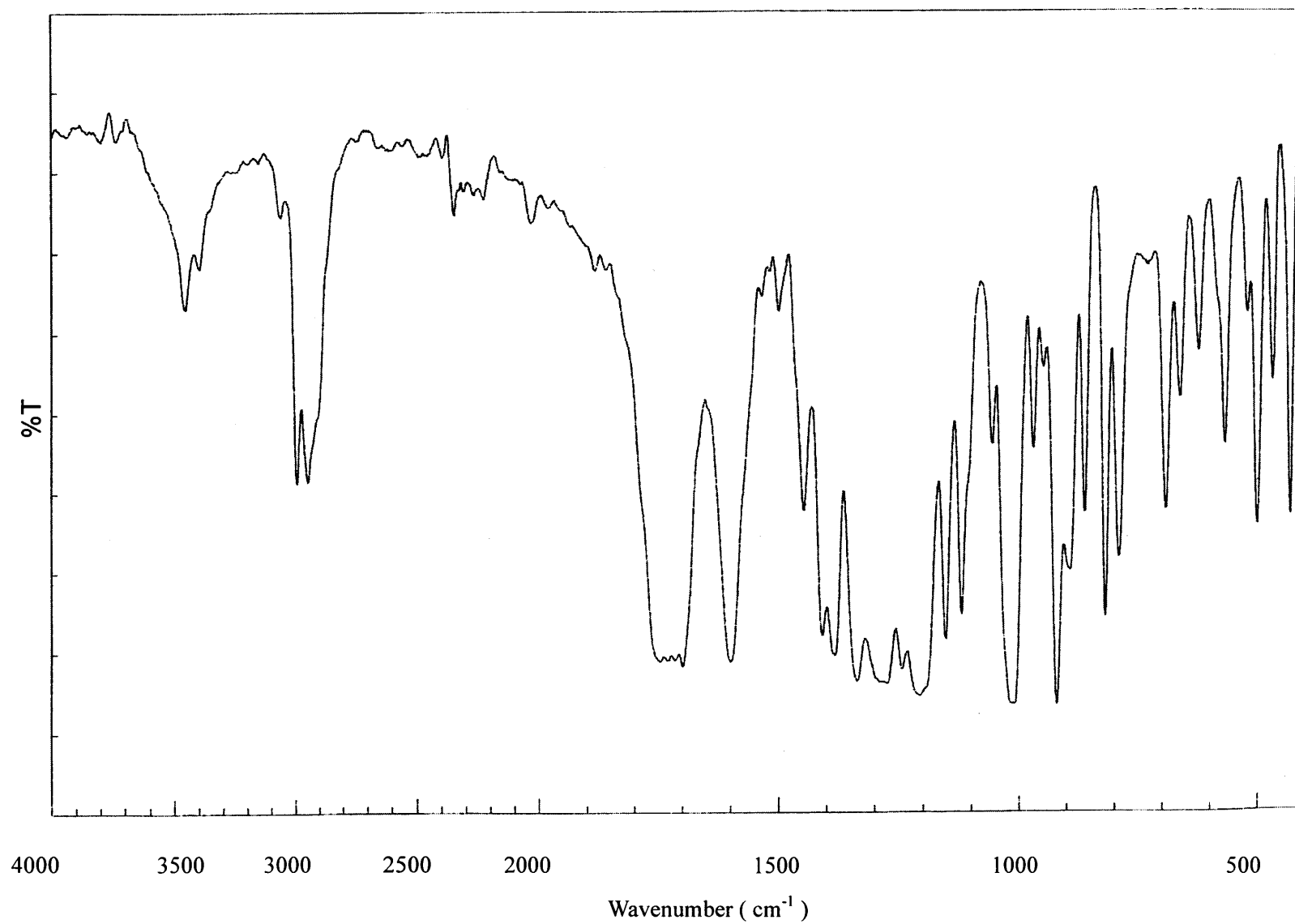


Fig.61 IR spectrum of 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)cyclohexanone (7) (KBr)

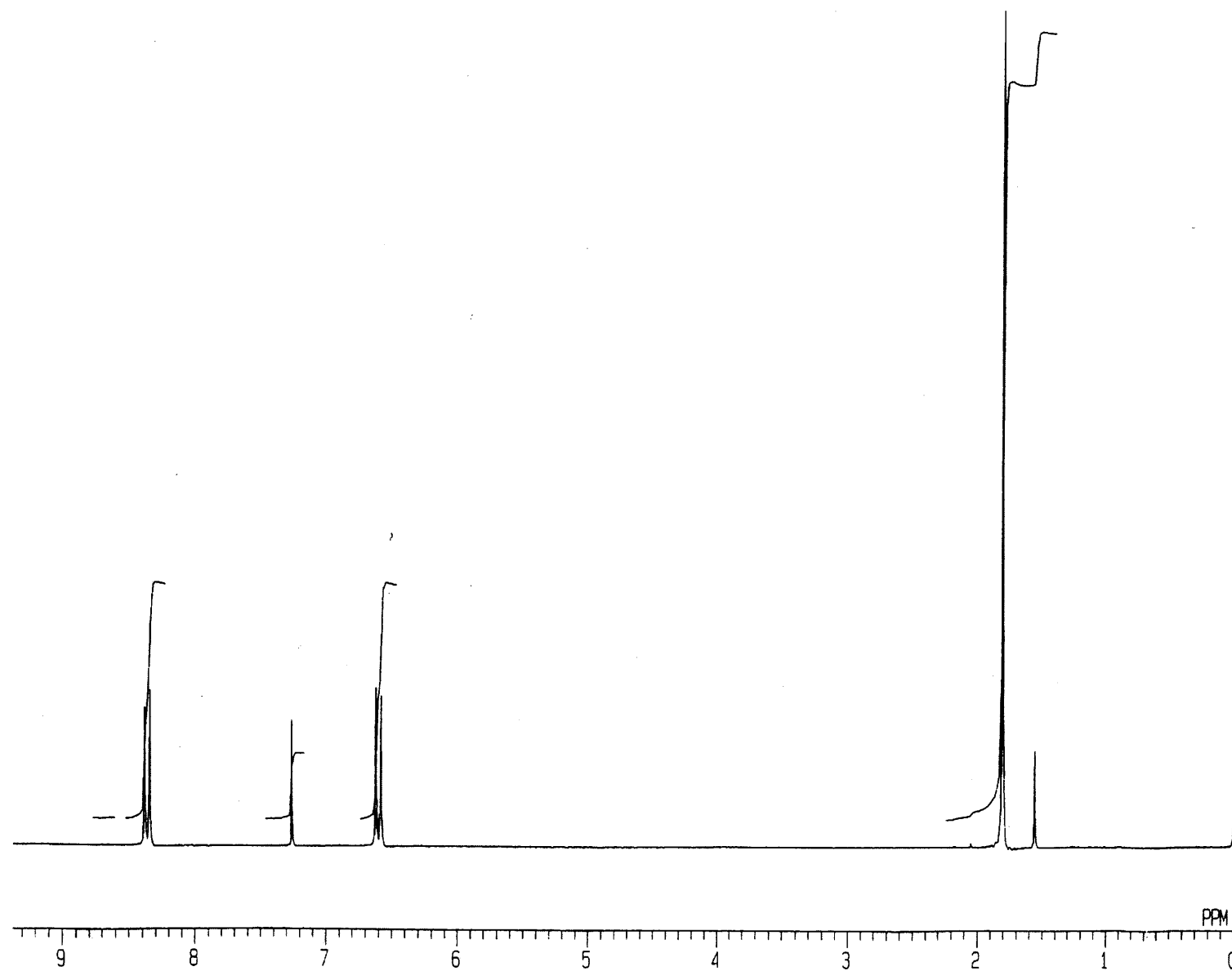


Fig.62 ^1H NMR spectrum of 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8) (CDCl_3)

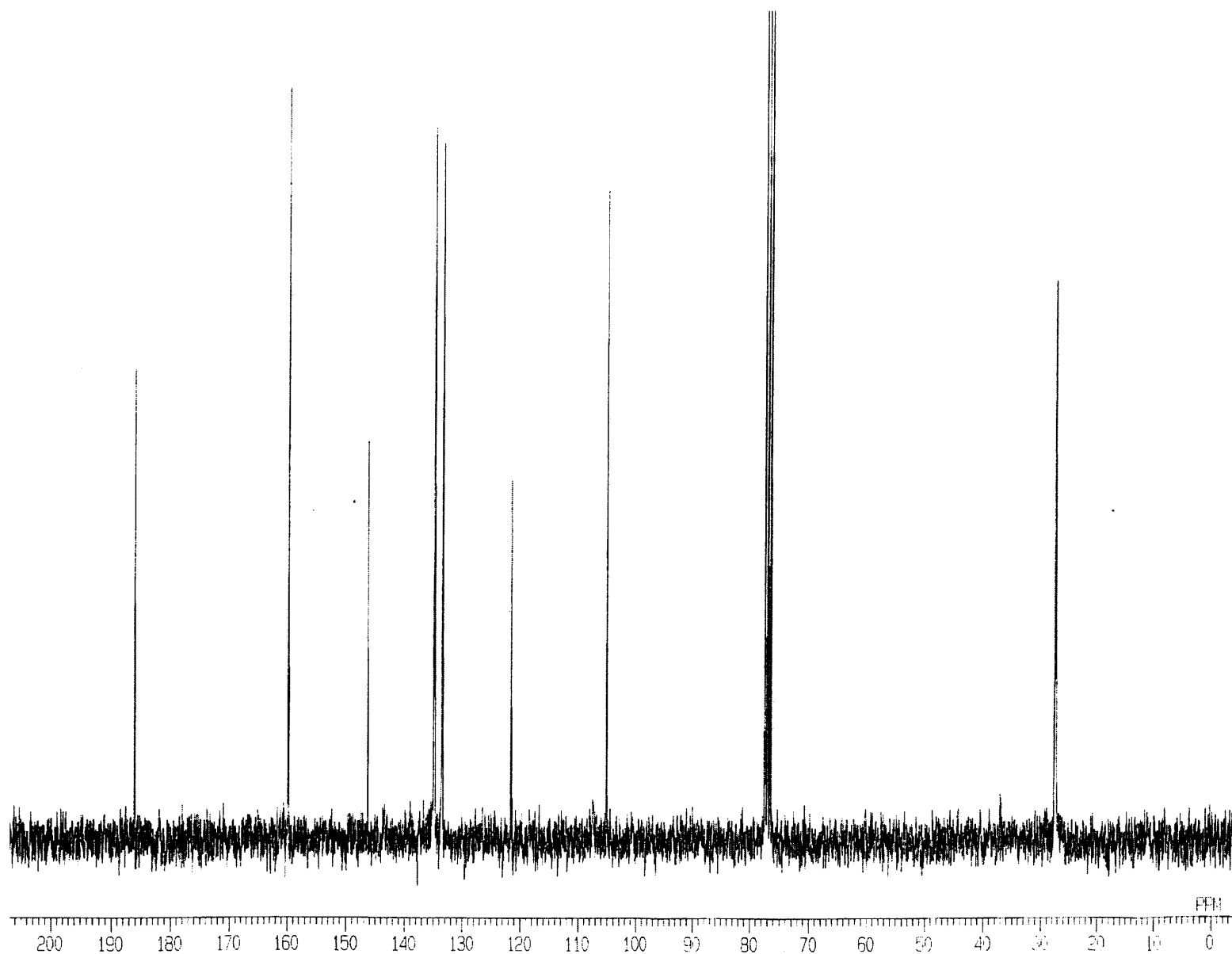


Fig.63 ^{13}C NMR spectrum of 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8) (CDCl_3)

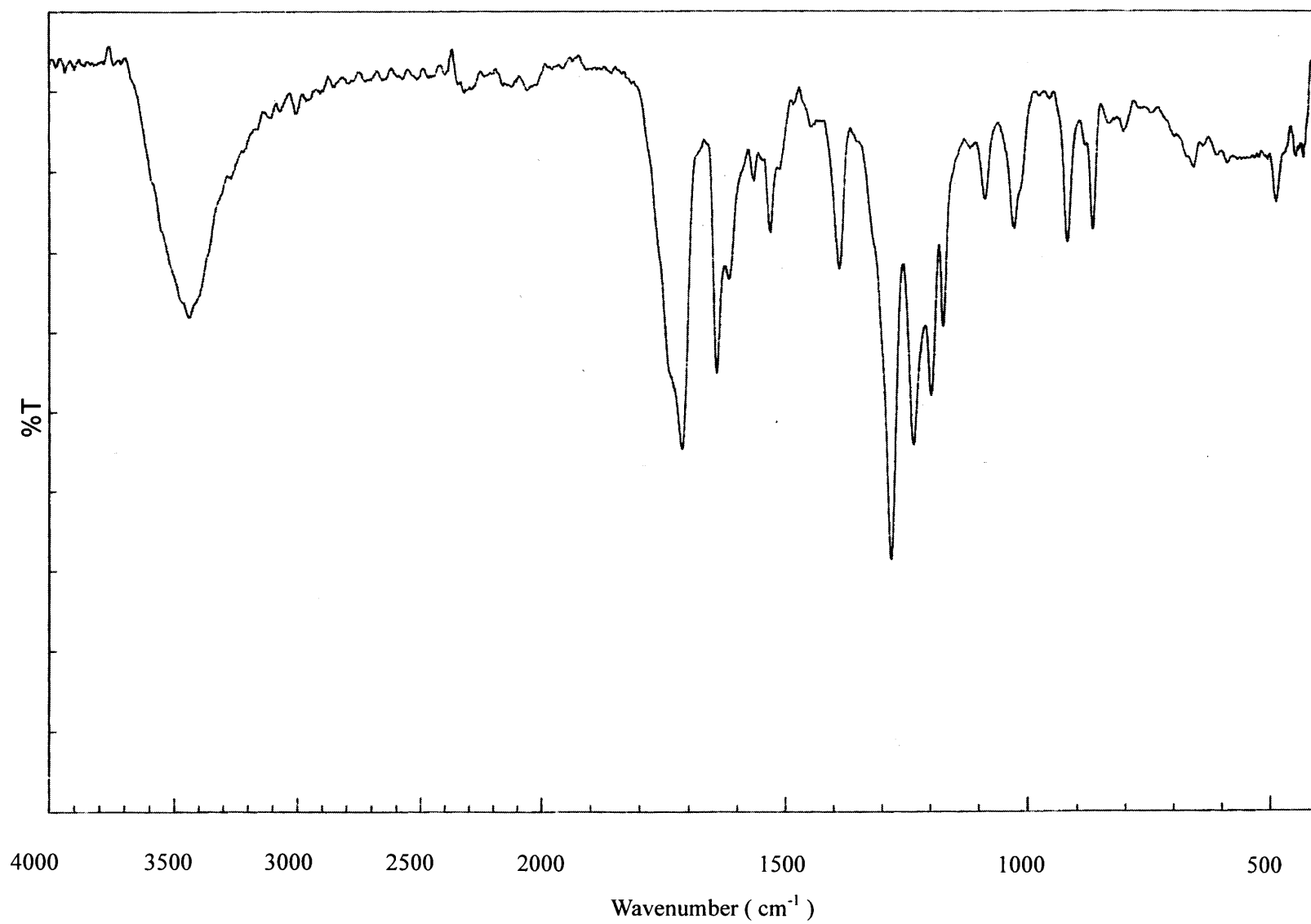


Fig.64 IR spectrum of 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8) (KBr)

2-6 重合方法

2-6-1 溶液重合

固相重合との比較のために溶液重合を行なった。パイレックス製のアンプル管にモノマー、開始剤 (AIBN)、溶媒 (トルエン) をそれぞれ所定量取った。このアンプル管を液体窒素を用いて freeze-thaw 法を 3 回行ない、脱気封管した。所定温度に設定した恒温槽にアンプル管を入れ重合した。所定時間経過後、アンプル管を開封した。アンプル管内容物を過剰のヘキサンに注ぎ遠心分離をしてポリマーを沈殿させた。上澄み液を取り除き、ヘキサンで数回洗浄後、ポリマーを乾燥させた。反応率はその重量から求めた。

2-6-2 熔融重合

固相重合との比較のため熔融重合を行った。パイレックス製のアンプル管にモノマー、開始剤 (AIBN) をそれぞれ所定量取った。このアンプル管を脱気封管した。モノマーの融点以上の温度に設定した恒温槽にアンプル管を入れ、重合した。所定時間経過後、アンプル管を開封した。アンプル管内容物をジクロロメタンに溶解させ、過剰のヘキサンに注ぎ遠心分離をしてポリマーを沈殿させた。上澄み液を取り除き、ヘキサンで数回洗浄後、ポリマーを減圧乾燥した。反応率はその重量から求めた。

2-6-3 熱固相重合

パイレックス製のアンプル管 (直径 10 mm、長さ 20 cm) にモノマーを所定量取り、脱気封管した。このアンプル管を所定温度に設定した恒温槽に入れ、重合した。所定時間経過後、アンプル管を開封した。アンプル管内容物をジクロロメタンに溶解させ、ヘキサンにより数回再沈殿を繰り返すことでポリマーを分離し、乾燥後その重量から反応率を求めた。

2-6-4 光固相重合

パイレックス製のアンプル管 (直径 10 mm、長さ 20 cm) にモノマーを所定量取り、脱気封管した。このアンプル管を 400 W 高圧 Hg ランプから 12 cm 離れたところに固定し、重合した。所定時間経過後、アンプル管を開封した。反応率は熱固相重合の場合と同様の方法で求めた。

2-6-5 アニオン重合

アンプル管にモノマーを所定量取り、脱気乾燥後に窒素雰囲気下とした。その後、溶媒を加え、所定温度に冷却した後、所定の開始剤を加える事で重合を開始した。所定時間後、過剰の無水酢酸を加えて室温で 2 時間攪拌することで重合を停止した。重合混合物を多量の IPE 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。これを数回繰り返して、IPE 不溶部としてポリマーを得た。得られたポリマーは減圧乾燥した。

2-7 粉末 X 線回折測定 (XRD)

固相状態で得られたポリマーの結晶性を評価するために、三重大学工学部分子素材工学科、武田研究室で粉末 X 線回折測定を行った。X 線源は、CuK α 線を用い、ヨコ型広角ゴニオメーターのソーラスリット、ダイバージェントスリット (DS) 1°に通してホルダー上の試料に照射した。それによって発生する回折線を、スキヤッタリングスリット (SS) 0.15 mm に通し、さらに熱分解グラファイトを使用した回折線湾曲モノクロメーターを用いて単色化を行ない、モノクロメーターレシービングスリット (RS) 0.6 mm を通して、NaI 単結晶を使用したシンチレーション計数管で測定した。測定は管電圧 40 kV、管電流 150 mA で作動させ、測定角 $2\theta = 5 - 60^\circ$ の範囲で行った。

2-8 単結晶 X 線構造解析

2-8-1 単結晶の作成

単結晶は溶媒としてクロロホルム、ジクロロメタン、ヘキサン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ベンゼン及びそれらの混合溶媒を用いてモノマーを溶解して、濾過した後、溶媒をゆっくりと自然蒸発させる溶媒濃縮法で再結晶を行った。溶媒、溶液濃度、蒸発速度を変えることで結晶の大きさの制御を試みた。

2-8-2 単結晶 X 線構造解析

大阪大学大学院工学研究科・宮田研究室で単結晶 X 線構造解析測定を行った。測定に用いる結晶は、透明でかつ滑らかで傷のないもの、またクラックなどが入ってなく枝分かれないもので、結晶面がハッキリとしているものが良い結晶である。中に溶媒を取り込んでしまっているような結晶は良くないものである。柱状のものなら、縦・横・高さが $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm の大きさが理想的である。また細い針状のものなら最小で縦・横・高さが $0.06 \times 0.1 \times 0.7$ mm ぐらいまで測定可能で、薄い板状のものは層方向に崩れやすいので 0.1 mm の幅が限界である。

2-9 示差走査熱量測定 (DSC)

融点、重合温度、相転移温度などの調査を目的に、DSC 測定を行なった。

試料ホルダーにはアルミニウムを使用し、昇温速度は $5^\circ\text{C} / \text{min}$ で -20°C から 200°C までの範囲で、測定はすべて窒素下で行なった。

2-10 熱重量測定 (Thermogravimetry : TG) と示差熱分析 (Differential Thermal Analysis : DTA) (TG-DTA)

融点、分解温度などの調査を目的に TG-DTA 測定を行った。

TG では熱天秤によって温度に対する物質の重量変化を連続的に測定し、温度-試料の重量変化曲線を得る。この曲線により、試料の重量増加、減少を分析することが可能となる。DTA では試料が物理的变化を起こすときに試料内に発生する熱変化を試料と参照物質との温度差の形で検出する。試料及び参照物質を熱的に均一な電気炉の中におき、電気炉によって試料及び参照物質を一定速度で加熱又は冷却する。試料と参照物質との温度差を熱電対で検出し、試料温度とともに記録され、DTA 曲線が得られる。

試料の重量 (約 10 mg) を測定した後、アルミ製の試料ホルダー (アルミパン) につめて測定を行った。昇温速度 5 °C / min で室温から 500 °C まで窒素気流下で測定を行った。

2-11 使用薬品

(1) 酢酸

市販の酢酸を精製せずに使用した。

(2) 酢酸アンモニウム

市販の酢酸アンモニウムを精製せずに使用した。

(3) 1,4-シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール

市販の 1,4-シクロヘキサンジオンモノエチレンケタールを精製せずに使用した。

(4) 活性化二酸化マンガ

市販の活性化二酸化マンガンを精製せずに使用した。

(5) p-トルエンスルホン酸

市販の p-トルエンスルホン酸を精製せずに使用した。

(6) シアノ酢酸

市販のシアノ酢酸を精製せずに使用した。

(7) エチレンフルオロヒドリン

市販のエチレンフルオロヒドリンを精製せずに使用した。

(8) エチレンクロロヒドリン

市販のエチレンクロロヒドリンを精製せずに使用した。

(9) エチレンブロモヒドリン

市販のエチレンブロモヒドリンを精製せずに使用した。

(10) エチレンヨードヒドリン

市販のエチレンヨードヒドリンを精製せずに使用した。

(11) マロン酸

市販のマロン酸を精製せずに使用した。

(12) 無水酢酸

市販の無水酢酸を精製せずに使用した。

(13) ジメチルアミノピリジン (DMAP)

市販の DMAP を精製せずに使用した。

(14) 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (WSCl)

市販の WSCI を精製せずに使用した。

(15) 四塩化チタン

市販の四塩化チタンを精製せずに使用した。

(16) n-Butyllithium (n-BuLi)

市販のヘキサン溶液をそのまま使用した。

(17) 4-Isopropylphenol (ⁱPrPhOH)

市販の ⁱPrPhOH をヘキサンから再結晶したものを使用した。

(18) N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA)

市販の TMEDA に水酸化カリウムを加え、2 時間還流した後、蒸留したものを使用した。

2-12 使用溶媒

(1) テトラヒドロフラン (THF)

市販の THF に金属ナトリウムとベンゾフェノンを加え、一晚還流し蒸留した。

bp 65 °C

(2) ピリジン

市販のピリジンに水酸化ナトリウムを加え攪拌後、ろ過し、水素化カルシウムを加え一晚還流し蒸留した。

bp 115 °C

(3) トルエン

重合溶媒に用いる場合は、市販の一般トルエンを濃硫酸処理した後、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

(4) ジクロロメタン

重合溶媒に用いる場合は、市販の一级ジクロロメタンを濃硫酸処理した後、水で順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて脱水後、水素化カルシウムから蒸留したものを使用した。

bp 40 °C

(5) クロロホルム

市販品をそのまま使用した。

(6) ヘキサン

市販品をそのまま使用した。

(7) ベンゼン

市販品をそのまま使用した。

(8) ジエチルエーテル

市販品をそのまま使用した。

(9) ジイソプロピルエーテル

市販品をそのまま使用した。

2-13 使用した装置

○ ^1H , ^{13}C NMR スペクトル測定

JEOL JMN-EX270 FT NMR 装置

○ IR スペクトル

JASCO IR-700 型赤外分光光度計

○ FT-IR スペクトル

JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計

○ 融点測定

Yanaco MP-S3 型融点測定装置

○ 元素分析

Yanaco CHN CORDER MT-5 型 元素分析装置

○ GPC 測定

高分子用 ポンプ : JASCO PU-1580

検出器 : TOSOH UV-8011

JASCO RI-930

カラム : TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M×2
eluent : THF standard : Polystyrene

低分子用 ポンプ : JASCO PU-2080
検出器 : TOSOH UV-8020
カラム : TOSOH TSKgel G2500H_g & G2000H_g
eluent : THF standard : Polystyrene

- 粉末 X 線回折測定 (XRD)
三重大学分子素材工学科・武田研究室で測定を行った。
RIGAKU ローターフレックス RU2000B 回転対陰極型 X 線装置
- 単結晶 X 線構造解析
大阪大学大学院工学研究科・宮田研究室に依頼した。
RIGAKU RAXIS-RAPID Imaging Plate
- 高圧 Hg ランプ
FUJI HB-400 型 光源 : FUJI HL-400
- 示差走査熱量測定 (DSC)
SII EXSTRAR6000 熱分析システム DSC6220
- TG-DTA 測定
SII EXSTRAR6000 熱分析システム TG-DTA6200
- UV-vis スペクトル測定
SIMADZU UV-2550 型 紫外・可視分光光度計

第 3 章 結果と考察

第1節 ハロゲンを有するキノンメチド類の合成と固相重合

3-1 モノマーの合成検討

3-1-1 シアノ酢酸エステル (1) の合成

・2-Fluoroethyl Cyanoacetate (1a) の合成検討

原料であるエチレンフルオロヒドリンの沸点が 103°C とベンゼンの沸点と近いと、p-トルエンスルホン酸を用いた脱水縮合反応ではなく、Scheme 1 に示す反応経路で合成した。反応条件を Table 1 に示す。

Table 1 1a の合成条件の検討

run	Cyanoacetic Acid g (mmol)	2-Fluoroethanol g (mmol)	CH ₂ Cl ₂ ml	WSCI g (mmol)	DMAP mg (mmol)	temp. °C	time h	crude g (%)
1	0.68 (7.95)	0.51 (8.00)	5	1.51 (7.88)	103 (0.84)	0°C→ rt	43	0.51 (48.9)
2	0.80 (9.41)	0.49 (7.69)	5	1.97 (10.3)	97 (0.79)	0°C→ rt	26.5	0.56 (55.4)
3	6.51 g (76.6)	4.05 g (63.2)	40	15.8 (82.5)	778 (6.37)	0°C→ rt	16	6.06 (73.1)

run 2 では run 1 よりシアノ酢酸と WSCI の mol 比をエチレンフルオロヒドリンの 1.2 倍にし、反応時間を約半分に短縮して反応を行った。その結果、収率がやや向上した。run 3 では run 2 のスケールを 8 倍にして反応を行ったところ、73.1% の収率で 1a が得られた。

・2-Chloroethyl Cyanoacetate (1b), 2-Bromoethyl Cyanoacetate (1c) の合成検討

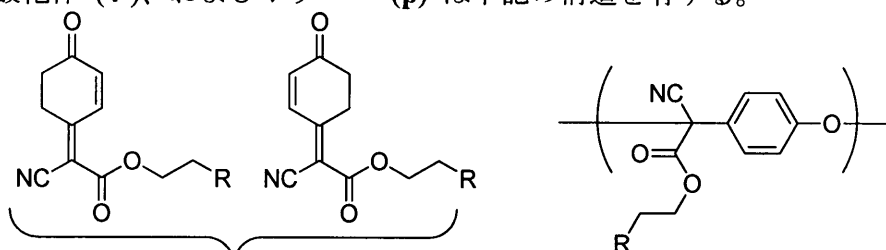
Scheme 2 に示す反応を用いた。1b, 1c 共に反応は定量的に進行し、収率 88.2 - 95.0% で目的のシアノ酢酸エステルが得られた。

・2-Iodoethyl Cyanoacetate (1d) の合成検討

Scheme 2 に示す反応を行ったところ、reflux によりヨウ素の遊離が観測されたため、Scheme 1 に示す反応を 1a と同じ条件 (Table 1, run 3) で行った。その結果、85.4% と高い収率で 1d が得られた。

3-1-2 7-シアノ-7-ハロエトキシカルボニルキノンメチド (4) の合成

溶媒に CHCl₃ を用いたモノマー前駆体 (3) の酸化条件検討を行った。Crude の ¹H NMR 測定より、前駆体 (3)、モノマー (4)、片側酸化体 (4')、およびポリマー (p) の生成比を求めた。なお、片側酸化体 (4')、およびポリマー (p) は下記の構造を有する。



・ 7-Cyano-7-(2-fluoroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4a**) の合成検討

Table 2 **3a** の酸化条件検討

run	3a mg (mmol)	MnO ₂ g (mmol)	MnO ₂ / 3a	CHCl ₃ ml	time min.	yield of 4a mg (%)
1	101 (0.45)	0.38 (4.37)	10	50	20	14.4 (14.5)
2	134 (0.60)	0.52 (5.95)	10	68	30	37.6 (28.5)
3	400 (1.78)	1.54 (17.8)	10	203	30	178 (45.4)

run 1 ではエチルエステルを有するキノンメチドと同様の条件で酸化を行った。酸化反応は進行したが、未反応の前駆体 (**3a**) が約 11%みられた。そこで酸化時間を 30 分に伸ばしたところ、未反応の **3a** はほとんど見られず、また片側酸化体 (**4a'**) やポリマー (**p**) の生成も見られず、**4a** の高い生成比が得られた (run 2)。run 2 の条件でスケールを 4 倍にして酸化を行ったところ、45.4%と高収率で **4a** が得られた (run 3)。

・ 7-Cyano-7-(2-chloroethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4b**) の合成検討

Table 3 **3b** の酸化条件検討

run	3b mg (mmol)	MnO ₂ g (mmol)	MnO ₂ / 3b	CHCl ₃ ml	time min.	crude yield mg (%)	3b : 4b : 4b' : p	yield of 4b mg (%)
1	101 (0.42)	0.36 (4.18)	10	50	20	83.6 (83.6)	2 : 55 : - : 42	
2	100 (0.41)	0.36 (4.18)	10	50	10	76.1 (77.1)	8 : 59 : 2 : 30	16.3 (5.49)
3	101 (0.42)	0.36 (4.18)	10	50	15	95.7 (96.5)	1 : 33 : 4 : 61	
4	104 (0.43)	0.37 (4.30)	10	50	20	81.3 (79.7)	3 : 60 : - : 36	54.9 (9.24)
5	501 (2.07)	1.80 (20.7)	10	240	20	445 (90.0)	- : 50 : - : 49	
6	1000 (4.14)	3.60 (41.4)	10	480	20	-	-	406 (41.3)

run 1 ではエチルエステルを有するキノンメチドと同様の条件で酸化を行った。ほぼ定量的に酸化反応は進行したが、ポリマーの生成が多く見られた。そこで酸化時間を短くして行ったが、ポリマーの生成比はあまり減少せず、未反応の前駆体 (**3b**) も見られた (run 2)。

run 3 では run 1 と 2 の間の反応時間で酸化を行ったが、run 1 よりも多くのポリマーの生成が見られた。これらの結果から、ポリマーは溶媒の減圧留去など、後処理の段階で生成していると考えられる。そこで、run 1 と同じ条件で再び酸化を行い、溶媒を減圧留去後すぐに ¹H NMR を測定した結果、最も高いモノマーの生成比が得られた (run 4)。

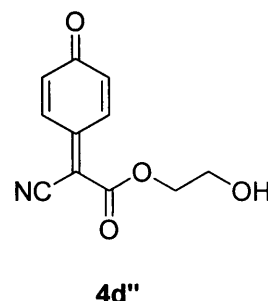
run 1 の条件でスケールを 10 倍にして酸化を行い、溶媒全てを減圧留去する前に CH₂Cl₂ / Hex 混合溶媒により再結晶を行ったところ、高収率で **4b** が得られた (run 6)。

・ 7-Cyano-7-(2-bromoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4c**) の合成検討

4b と同じ条件 (Table 3, run 1) で酸化反応を行ったところ、ほぼ同様の結果が得られた。

・ 7-Cyano-7-(2-iodoethoxycarbonyl)-1,4-benzoquinone Methide (**4d**) の合成検討

4a と同じ条件 (Table 2, run 2) で酸化反応を行ったところ、ほぼ同様の結果が得られた。しかし、得られた橙色固体にはヨウ素が遊離して生成したと考えられる **4d''** が約 10% 存在していたため、シリカゲルカラム (CHCl₃/AcOEt = 10/1) により精製を行い、第 1 橙色バンドを集め **4d** を単離した。



3-2 モノマーの示差走査熱量測定 (DSC 測定)

モノマー (**4a** - **4d**) の熱的挙動を調査するため、DSC を測定した。各モノマーに対し、室温 → 200 °C → -20 °C → 0 °C のサイクルで 5 °C / min で昇温、降温させた。

・ **4a** の DSC 測定

4a の DSC 測定の結果を Fig. 66 に示す。82.6 °C 付近に融点のピークを示し、180 °C 付近に発熱のピークが観測された。この発熱のピークは TG-DTA 測定 (Fig. 67) より熱による分解反応であることが示唆された。

・ **4b** の DSC 測定

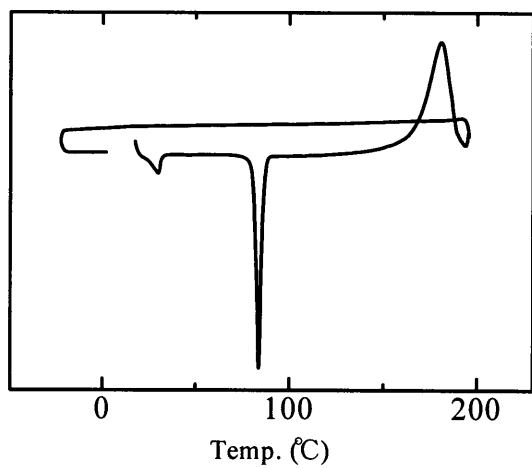
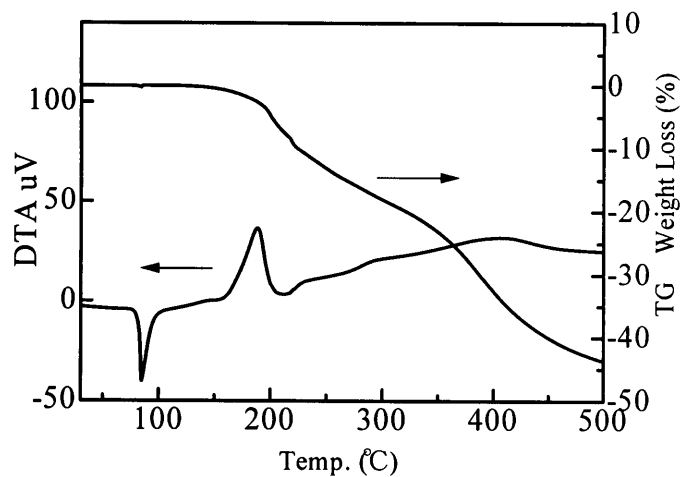
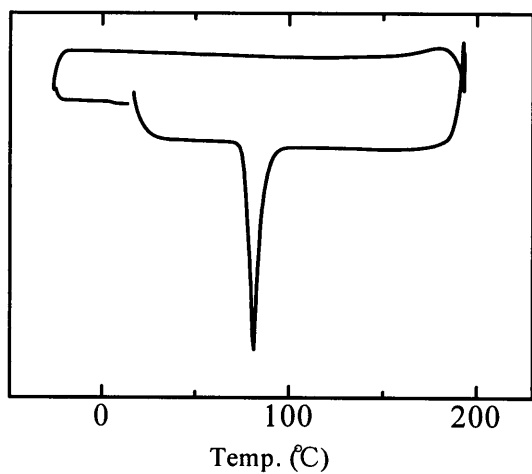
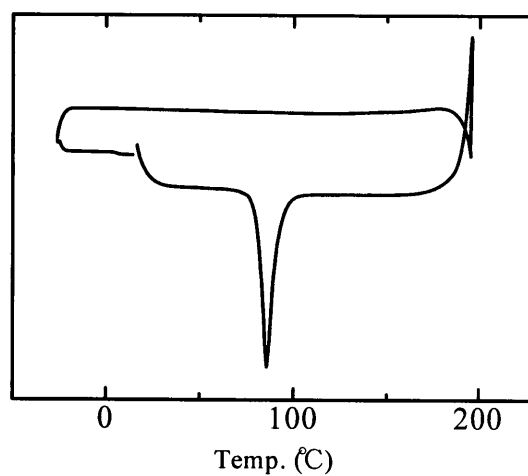
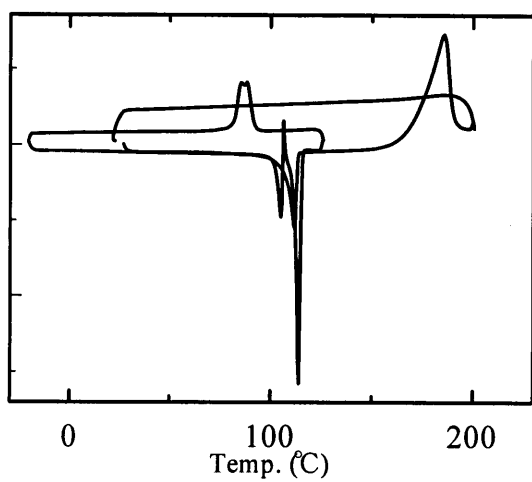
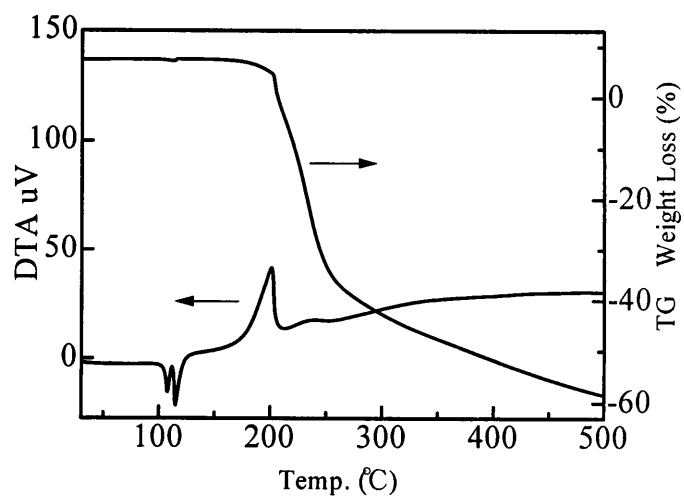
4b の DSC 測定の結果を Fig. 68 に示す。85.4 °C 付近に融点のピークを示した。

・ **4c** の DSC 測定

4c の DSC 測定の結果を Fig. 69 に示す。81.4 °C 付近に融点のピークを示した。

・ **4d** の DSC 測定

4d の DSC 測定の結果を Fig. 70 に示す。106.2 °C 付近に融点のピークが観測され、その後 114.6 °C 付近に再び吸熱のピークが、185 °C 付近に発熱のピークが観測された。125 °C まで昇温し、その後 -20 °C まで冷却したところ、31.4 °C と 30.8 °C 付近に発熱のピークが観測された。このことより、**4d** には二つの結晶形が存在 (多形) し、この結晶は可逆的に結晶化が起こるということがわかった。一方、185 °C 付近の発熱ピークは TG-DTA 曲線 (Fig. 71) より **4a** の場合と同様に、分解反応であることが示唆された。

Fig. 66 DSC chart of **4a**Fig. 67 TG-DTA chart of **4a**Fig. 68 DSC chart of **4c**Fig. 69 DSC chart of **4b**Fig. 70 DSC chart of **4d**Fig. 71 TG-DTA chart of **4d**

3-3 溶液重合

固相重合との比較のために **4b** および **4c** の溶液重合を行なった。freeze-thaw を数回行うことで十分に脱気し、酸素を除去した。開始剤には AIBN を用い、重合溶媒にはトルエンを用いた。結果を Table 4 に示す。

Table 4 **4b, 4c** の溶液ラジカル重合の結果

run	monomer mg	AIBN mg	[M]/[I]	toluene ml	temp. °C	time h	yield mg (%)
1	4b 101	69.0	1	1.4	60	24	93.8 (93.1)
2	100	69.6	1	1.4	60	48	108 (≥100)
3	99.6	1.72	20	1.4	60	48	11.2 (11.2)
4	4c 101	59.2	1	1.2	60	24	69.2 (68.4)
5	103	60.0	1	1.2	60	48	95.9 (94.7)
6	104	1.52	20	1.2	60	48	6.60 (6.3)

run 1 : モノマー溶液の色に変化は見られなかったが、24 時間で反応を停止した。CH₂Cl₂ / Hex で再沈殿を行い、白色固体を得た。¹H NMR (Fig. 72) を測定した結果、ポリマーとオリゴマーに帰属されるピークが観測された。GPC (低分子) を測定した結果、分子量 8,700 の高分子量体とオリゴマーのピークが観測された。しかし、そのほとんどがオリゴマーであり、高分子量体のみを単離することはできなかった。

run 2 : 反応時間を run 1 より長くして重合を行った。しかし、得られたもののほとんどがオリゴマーであった。

run 3 : 開始剤比を大きくして重合を行った。しかし、その収率は低く、run 1, 2 と同様にそのほとんどがオリゴマーであった。

run 4 : 反応終了後、CH₂Cl₂ / Hex で再沈殿を行い、薄橙色固体を得た。¹H NMR (Fig. 73) を測定した結果、ポリマーとオリゴマーに帰属されるピークが観測された。GPC (低分子) を測定した結果、分子量 14,800 の高分子量体とオリゴマーのピークが観測された。しかし、そのほとんどがオリゴマーであり、高分子量体のみを単離することはできなかった。

run 5 : 反応時間を run 4 より長くして重合を行った。しかし、得られたもののほとんどがオリゴマーであった。

run 6 : 開始剤比を大きくして重合を行った。しかし、その収率は低く run 4, 5 と同様にそのほとんどがオリゴマーであった。

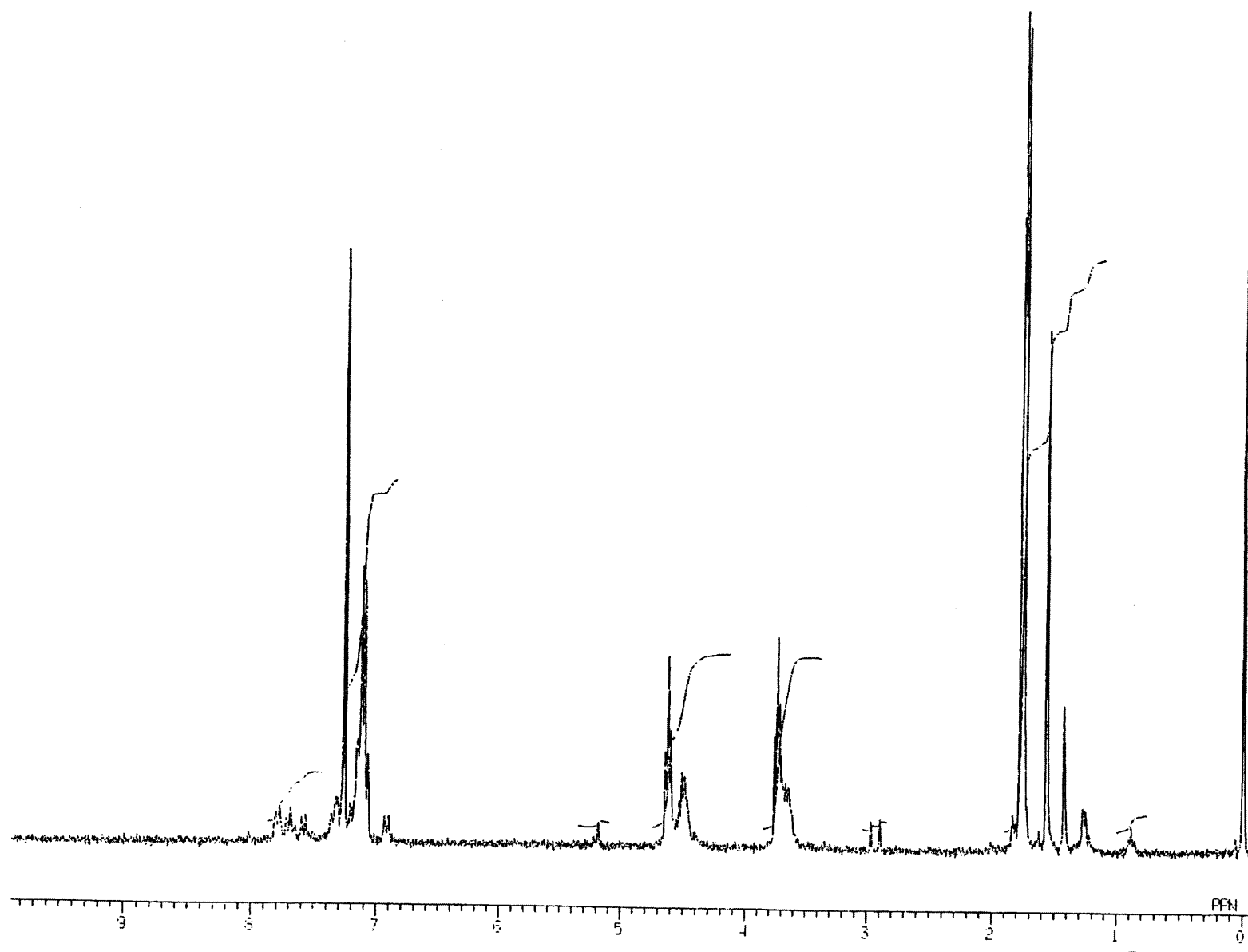


Fig.72 ^1H NMR spectrum of product(4b) obtained by solution polymerization at 60 °C (CDCl_3)

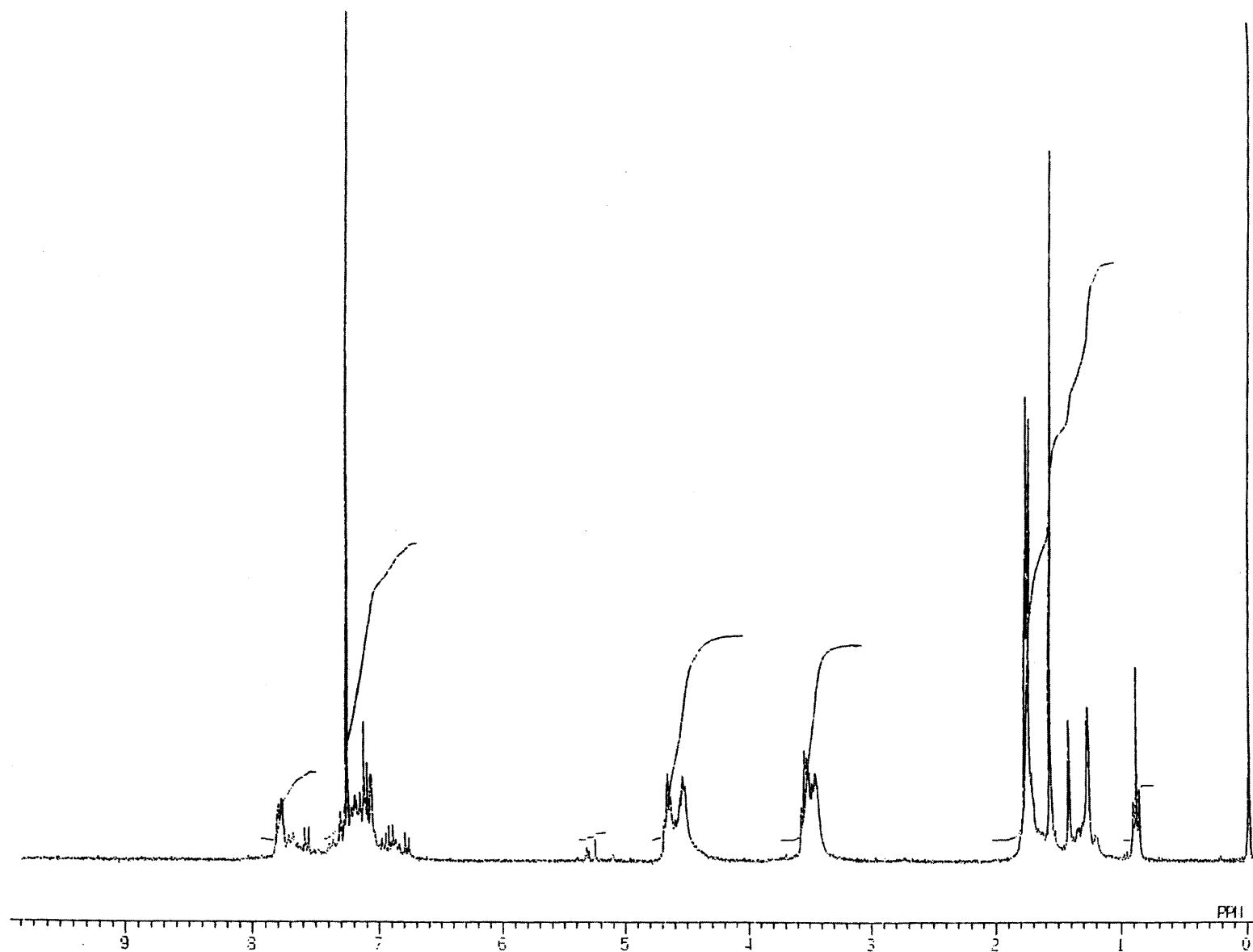


Fig.73 ^1H NMR spectrum of product(4c) obtained by solution polymerization at 60 °C (CDCl_3)

3-4 溶融重合

溶液重合では **4b**, **4c** のポリマーを得ることができなかったため、固相重合との比較のために開始剤に AIBN を用いた **4b** および **4c** の溶融重合を行なった。結果を Table 5 に示す。

Table 5 **4b**, **4c** の溶融ラジカル重合の結果

run	monomer mg	AIBN mg	[M]/[I]	temp. °C	time h	yield mg (%)	
1	4b	100	66.3	1	95	60	113 (≥ 100)
2	4c	100	58.1	1	95	60	110 (≥ 100)

CH₂Cl₂ / Hex により再沈殿を行い、ヘキサン不溶部の ¹H NMR を測定した結果、**4b**, **4c** 共に溶液重合で得られたものと同様のスペクトルであった。GPC (低分子) の測定結果も同様にポリマーの生成はごくわずかでオリゴマーのピークが強く見られた。

以上の結果から、**4b**, **4c** は液相でのラジカル重合反応性が低いことがわかった。

3-5 熱固相重合

3-5-1 熱固相重合反応

モノマー (**4a** - **4d**) の熱固相重合をそれぞれの融点より約 20 °C 低い温度で行った。コンバージョンは反応混合物の ¹H NMR スペクトルの積分比から算出した。結果を Table 6 に示す。

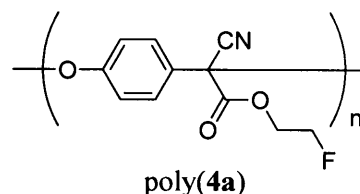
Table 6 **4a** - **4d** の熱固相重合の結果

run	monomer		mp	temp.	time	form	conv.	M _n / 10 ³
	mg		°C	°C	days		%	
1	4a	102	76.0-78.0	60	5	orange semisolid	60.0	11.0
2		151			31	orange semisolid	81.0	11.1
3	4b	102	79.0-80.0	60	7	orange needle	13.0	3.5
4		205			15	pale orange semisolid	32.0	5.6
5		102			30	yellow semisolid	93.0	10.0
6	4c	97.8	78.0-79.0	60	7	orange needle	7.1	6.2
7					12	pale orange semisolid	41.0	
8		101			28	pale orange semisolid	84.0	17.0
9	4d	103	103.0-105.0	80	5	orange semisolid	40.0	10.0
10		106			10	orange semisolid	68.0	10.0
11		149			30	black orange semisolid	—	7.7*

* THF 可溶部

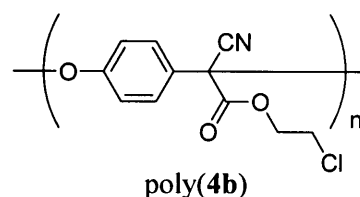
・ 4a の熱固相重合反応

熱固相重合により半固体の形状をした生成物が得られた。CHCl₃ / Hex で再沈殿を行い、分子量が約 10,000 の白色固体を得た。その ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR スペクトルをそれぞれ Fig. 74, 75, 76 に示す。¹H NMR スペクトルから 7.2 ppm, 7.9 ppm 付近にポリマー由来の *p*-置換ベンゼンプロトンのピークが見られた。このことより単独重合体であることが示唆された。また、¹³C NMR から 80 ppm 付近に 4 級炭素に帰属されるピークも確認できた。さらに元素分析値 (C, 59.15%; H, 3.61%; N, 6.25%) も理論値 ((C₁₁H₈FNO₃)_n: C, 59.73%; H, 3.65%; N, 6.33%) と良く一致していた。これらのことよりこの生成物は図中に示した単独重合体であることが確認された。



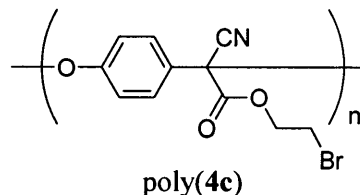
・ 4b の熱固相重合反応

重合時間が長くなるにつれてモノマーの橙色が薄くなり、反応時間 1 ヶ月では、黄色の半固体の形状をした生成物が得られた。CH₂Cl₂ / Hex で再沈殿を行い、分子量が 3,500 - 10,000 の白色固体を得た。その ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR スペクトルをそれぞれ Fig. 77, 78, 79 に示す。¹H-NMR スペクトルのそれぞれのピークは図中に示した構造式中の各プロトンに帰属でき、¹³C-NMR スペクトルのそれぞれのピークも図中に示した構造式中の各炭素に帰属できた。また、元素分析値 (C, 54.73%; H, 3.21%; N, 5.76%) も理論値 ((C₁₁H₈ClNO₃)_n: C, 55.60%; H, 3.39%; N, 5.89%) と良く一致していた。これらのことよりこの生成物は図中に示した単独重合体であることが確認された。



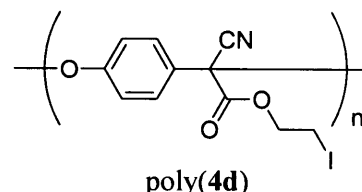
・ 4c の熱固相重合反応

重合時間が長くなるにつれてモノマーの色があせて薄い橙色に変化した半固体の形状をした生成物が得られた。CH₂Cl₂ / Hex で再沈殿を行い、分子量が 6,200 - 17,000 の淡黄色固体を得た。その ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR スペクトルをそれぞれ Fig. 80, 81, 82 に示す。¹H-NMR スペクトルのそれぞれのピークは図中に示した構造式中の各プロトンに帰属でき、¹³C-NMR スペクトルのそれぞれのピークも図中に示した構造式中の各炭素に帰属できた。また、元素分析値 (C, 46.96%; H, 2.70%; N, 5.01%) も理論値 ((C₁₁H₈BrNO₃)_n: C, 46.84%; H, 2.86%; N, 4.97%) と良く一致していた。これらのことよりこの生成物は図中に示した単独重合体であることが確認された。



・ 4d の熱固相重合反応

熱固相重合により半固体の形状をした生成物が得られた。CHCl₃ / Hex で再沈殿を行い、分子量が 10,000 の白色固体を得た。その ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR スペクトルをそれぞれ Fig. 83, 84, 85 に示す。¹H-NMR スペクトルのそれぞれのピークは図中に示した構造式中の各プロトンに帰属でき、¹³C-NMR スペクトルのそれぞれのピークも図中に示した構造式中の各炭素に帰属できた。また、元素分析値 (C, 40.14%; H, 2.40%; N, 4.25%) も理論値 ((C₁₁H₈INO₃)_n: C, 40.15%; H, 2.45%; N, 4.26%) と良く一致していた。これらのことよりこの生成物は図中に示した単独重合体であることが確認された。



しかし、反応時間 20 日目あたりからヨウ素の遊離が観測され、反応時間約 1 ヶ月では、クロロホルム、DMSO に不溶、THF に一部可溶な黒みがあった橙色半固体となった (run 3)。THF に可溶な部分を THF / Hex により再沈殿を行い、分子量が 7,700 の薄い黄色固体をわずかに得た。そのため、その他のキャラクタリゼーションはできなかった。

3-5-2 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)

モノマー (4a - 4d) と熱固相重合反応混合物の粉末 X 線回折測定を行なった。また、結晶性を比較するため、モノマーと熱固相重合反応混合物を並べて Fig.86 - 89 に示し、得られたデータを Table 7 - 10 に示す。

4a - 4d の熱固相重合反応混合物は、コンバージョンが高くなるにつれてブロードなピークとなった。この結果はモノマーの結晶性が崩れ、アモルファスとなったことを示す。つまり、重合が進行するにつれて、結晶構造は大きく崩れ、結晶性を有しないアモルファスポリマーが生成したといえる。

以上、モノマー (4a - 4d) の熱固相重合の結果をまとめると、全てのモノマーにおいて半固体の形状をした生成物が得られた。4a と 4d は反応時間 5 日でそれぞれコンバージョンが 60%, 40%と比較的早い速度で高分子量体得られた。一方、4b と 4c は 1 週間の重合ではほとんどポリマーは生成しなかったが、反応時間を約 1 ヶ月に延ばすと、重合が進行した。粉末 XRD 測定よりいずれのモノマーも重合の進行に伴い結晶性が失われる様子が観測された。これらの結果から熱固相重合反応は進行するが、生成するポリマーは結晶性を有しないアモルファスポリマーであり、熱によるトポケミカル重合は進行しないことがわかった。

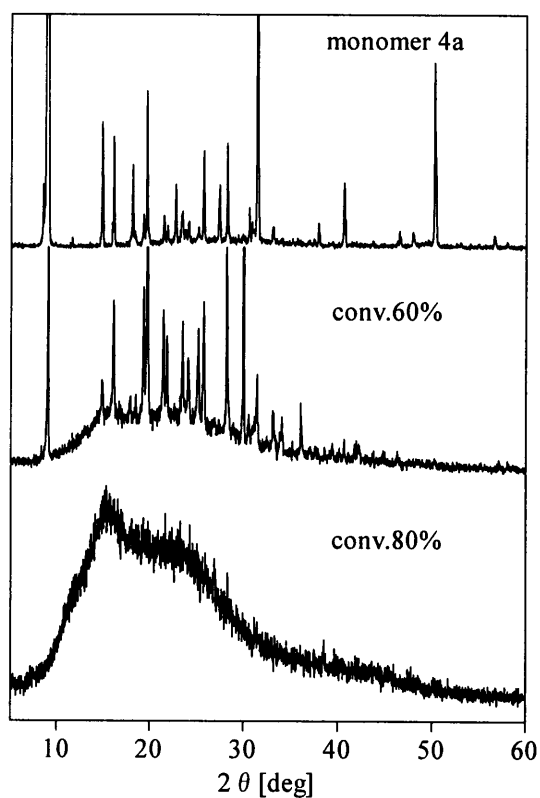


Fig. 86 X-ray diffraction patterns of 4a

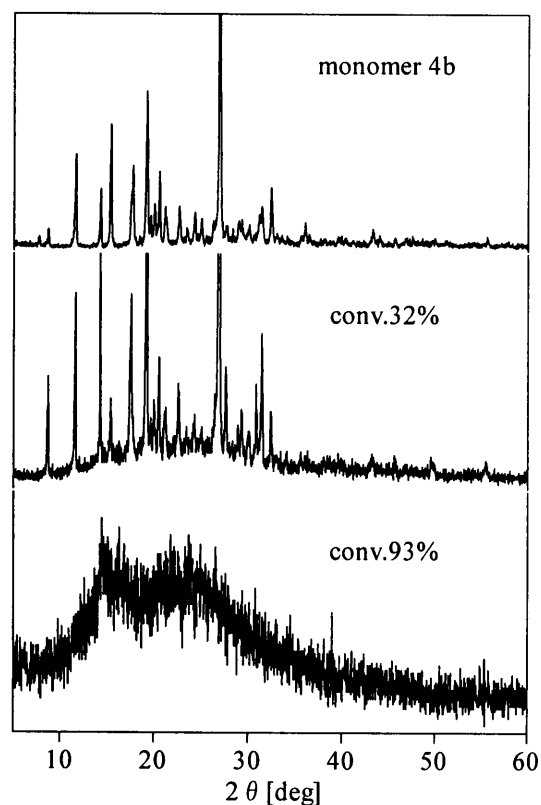


Fig. 87 X-ray diffraction patterns of 4b

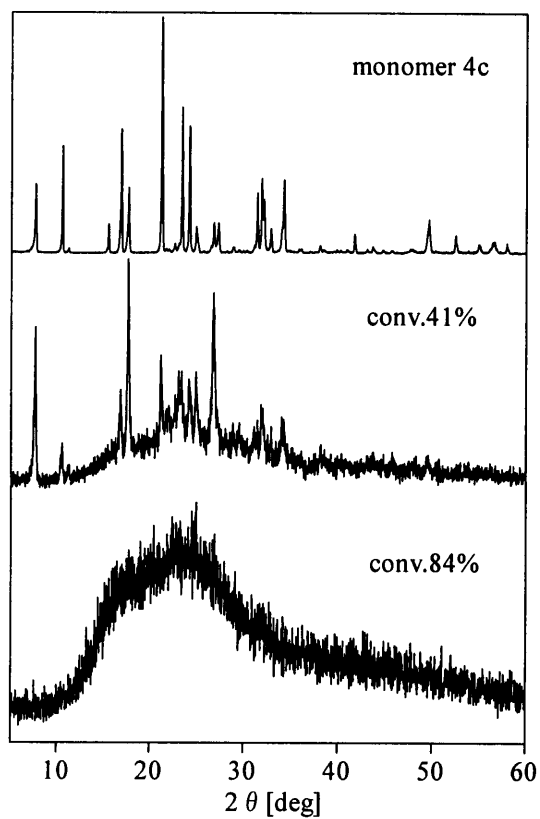


Fig. 88 X-ray diffraction patterns of 4c

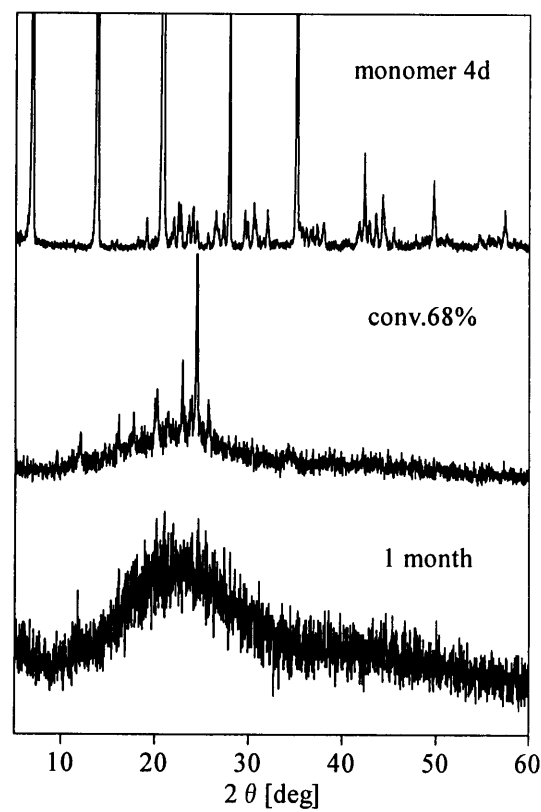


Fig. 89 X-ray diffraction patterns of 4d

Table 7 monomer 4a とその熱固相重合生成物の粉末 X 線回折における主なピーク

monomer 4a				thermal polymerization product of 4a (conv.60%)				thermal polymerization product of 4a (conv.80%)			
2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)
9.020	9.7959	40404	(100)	9.020	9.7959	890	(56)	15.320	5.7788	402	(100)
14.840	5.9646	2258	(6)	16.080	5.5073	617	(39)	15.800	5.6043	383	(95)
16.090	5.5073	2000	(5)	19.300	4.5952	663	(41)	16.580	5.3424	379	(94)
19.640	4.5164	2808	(7)	19.680	4.5073	1522	(95)	19.340	4.5857	347	(86)
22.740	3.9072	1158	(3)	21.420	4.1449	584	(37)	19.820	4.4757	341	(85)
23.460	3.7889	688	(2)	21.800	4.0735	496	(31)	21.680	4.0958	354	(88)
25.720	3.4609	1746	(4)	23.480	3.7857	546	(34)	23.280	3.8178	341	(85)
27.400	3.2524	1150	(3)	24.060	3.6957	416	(26)	24.280	3.6628	335	(83)
28.200	3.1619	1879	(5)	25.160	3.5366	521	(33)				
31.380	2.8483	5604	(14)	25.720	3.4609	613	(38)				
31.460	2.8413	5367	(13)	28.160	3.1663	843	(53)				
40.620	2.2192	1188	(3)	29.940	2.9820	1598	(100)				
50.200	1.8158	3317	(8)	30.020	2.9742	800	(50)				
50.320	1.8118	1646	(4)	31.420	2.8448	366	(23)				

Table 8 monomer **4b** とその熱固相重合生成物の粉末 X 線回折における主なピーク

monomer 4b				thermal polymerization product of 4b (conv.32%)				thermal polymerization product of 4b (conv.93%)			
2θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2θ	d 値 Å	強度	(相対強度)
11.62	7.6092	1679	(25)	8.700	10.1555	191	(15)	14.460	6.1205	371	(100)
14.28	6.1972	1079	(16)	11.620	7.6092	332	(26)	15.080	5.8702	338	(91)
15.36	5.7638	2212	(33)	14.240	6.2146	413	(32)	16.300	5.4335	354	(96)
17.72	5.0012	1479	(22)	17.560	5.0464	330	(26)	16.860	5.2543	325	(88)
19.18	4.6236	2792	(41)	19.180	4.6236	689	(54)	18.220	4.8650	300	(81)
19.62	4.5209	608	(9)	19.960	4.4447	150	(12)	20.560	4.3163	308	(83)
20.00	4.4359	812	(12)	20.520	4.3246	223	(17)	21.760	4.0809	342	(92)
20.52	4.3246	1379	(20)	22.560	3.9380	179	(14)	23.700	3.7511	342	(92)
21.14	4.1992	767	(11)	26.900	3.3117	1283	(100)	24.960	3.5645	3325	(88)
22.62	3.9277	775	(11)	27.600	3.2292	207	(16)	26.560	3.3533	321	(87)
24.30	3.6598	667	(10)	30.840	2.8970	178	(14)				
25.02	3.5561	562	(8)	31.440	2.8430	2640	(21)				
26.90	3.3117	6767	(100)								
29.00	3.0764	521	(8)								
29.28	3.0477	546	(8)								
31.38	2.8483	771	(11)								
32.38	2.7626	1104	(16)								

Table 9 monomer 4c とその熱固相重合生成物の粉末 X 線回折における主なピーク

monomer 4c				thermal polymerization product of 4c (conv.41%)				thermal polymerization product of 4c (conv.84%)			
2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)
7.620	11.5922	5542	(29)	7.640	11.5619	954	(71)	19.000	4.6670	579	(84)
10.54	8.3864	8608	(46)	16.840	5.2605	604	(45)	20.420	4.3456	625	(90)
15.52	5.7048	2350	(13)	17.620	5.0293	1346	(100)	22.400	3.9657	650	(94)
16.88	5.2481	9942	(53)	17.660	5.0180	1325	(98)	23.240	3.8243	638	(92)
17.66	5.0180	5296	(28)	17.720	5.0012	1075	(80)	24.480	3.6333	667	(96)
21.22	4.1835	18796	(100)	21.140	4.1992	800	(59)	24.980	3.5617	692	(100)
23.40	3.7985	11704	(62)	23.080	3.8504	708	(53)				
24.18	3.6777	10183	(54)	23.380	3.8017	708	(53)				
24.92	3.5701	2175	(12)	24.140	3.6837	662	(49)				
26.80	3.3238	2479	(13)	24.900	3.5729	704	(52)				
27.28	3.2664	2462	(13)	24.940	3.5673	688	(51)				
31.40	2.8466	4883	(26)	26.780	3.3262	1154	(86)				
31.88	2.8048	6046	(32)	31.820	2.8099	521	(39)				
32.10	2.7861	4375	(23)	32.000	2.7945	500	(37)				
32.86	2.7233	2038	(11)								
34.24	2.6167	5942	(32)								
49.62	1.8357	2771	(15)								

Table 10 monomer **4d** とその熱固相重合生成物の粉末 X 線回折における主なピーク

monomer 4d				thermal polymerization product of 4d (10days (conv.68 %))				thermal polymerization product of 4d (1month)			
2θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2θ	d 値 Å	強度	(相対強度)
6.820	12.9501	4516	(64)	16.100	5.5005	100	(28)	18.900	4.6915	80	(87)
13.740	6.4396	5281	(75)	17.660	5.0180	103	(29)	20.140	4.4054	89	(97)
20.720	4.2833	7066	(100)	20.180	4.3967	131	(37)	20.980	4.2308	92	(100)
27.760	3.2110	663	(9)	22.860	3.8870	168	(47)	21.920	4.0515	87	(95)
34.900	2.5678	997	(14)	23.860	3.7263	124	(35)	24.580	3.6187	89	(97)
42.220	2.1387	213	(3)	24.360	3.6509	357	(100)	25.380	3.5064	84	(91)
44.180	2.0483	126	(2)	25.620	3.4741	119	(33)				
49.720	1.8322	155	(2)								

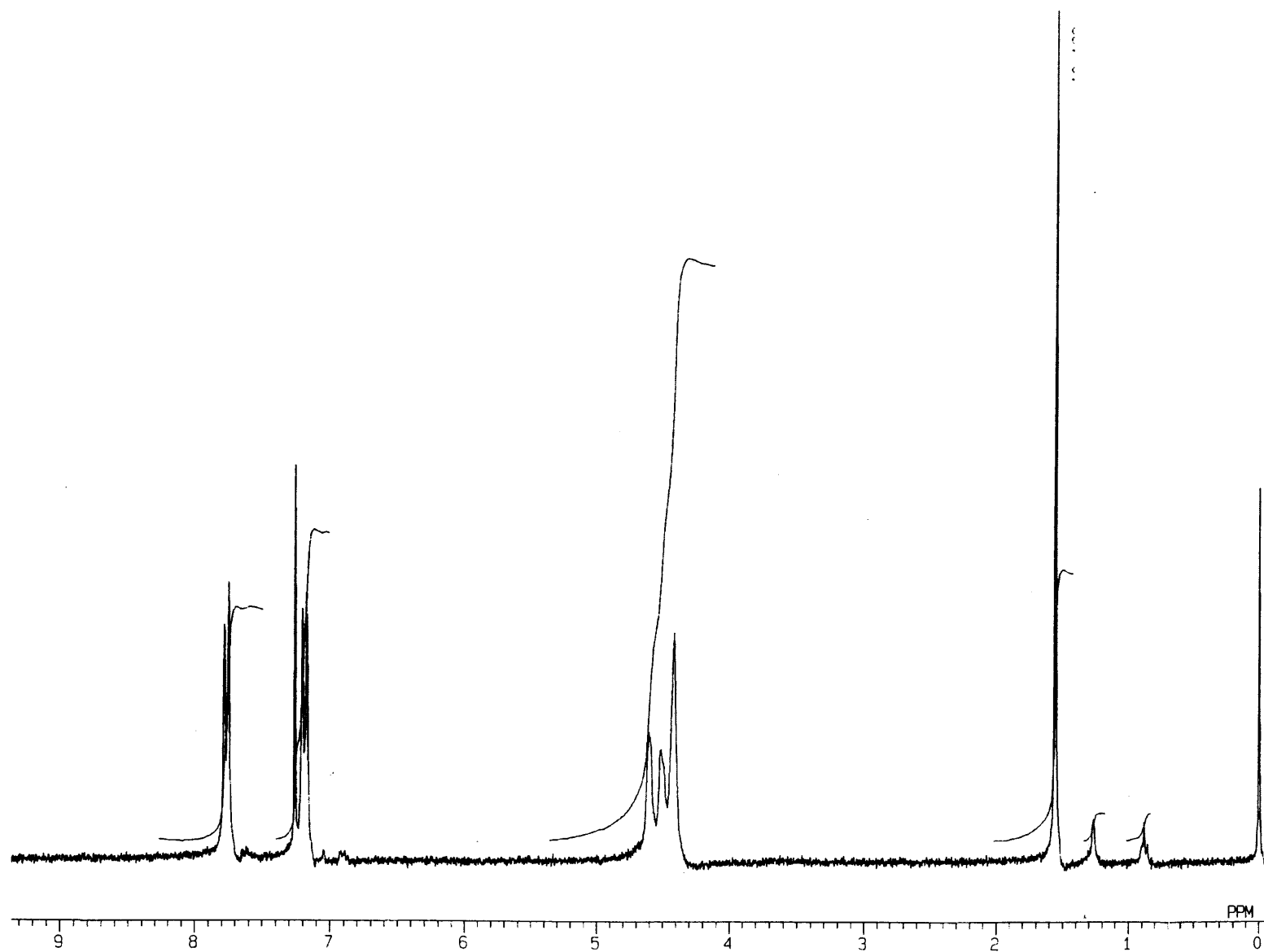


Fig.74 ^1H NMR spectrum of polymer(4a) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

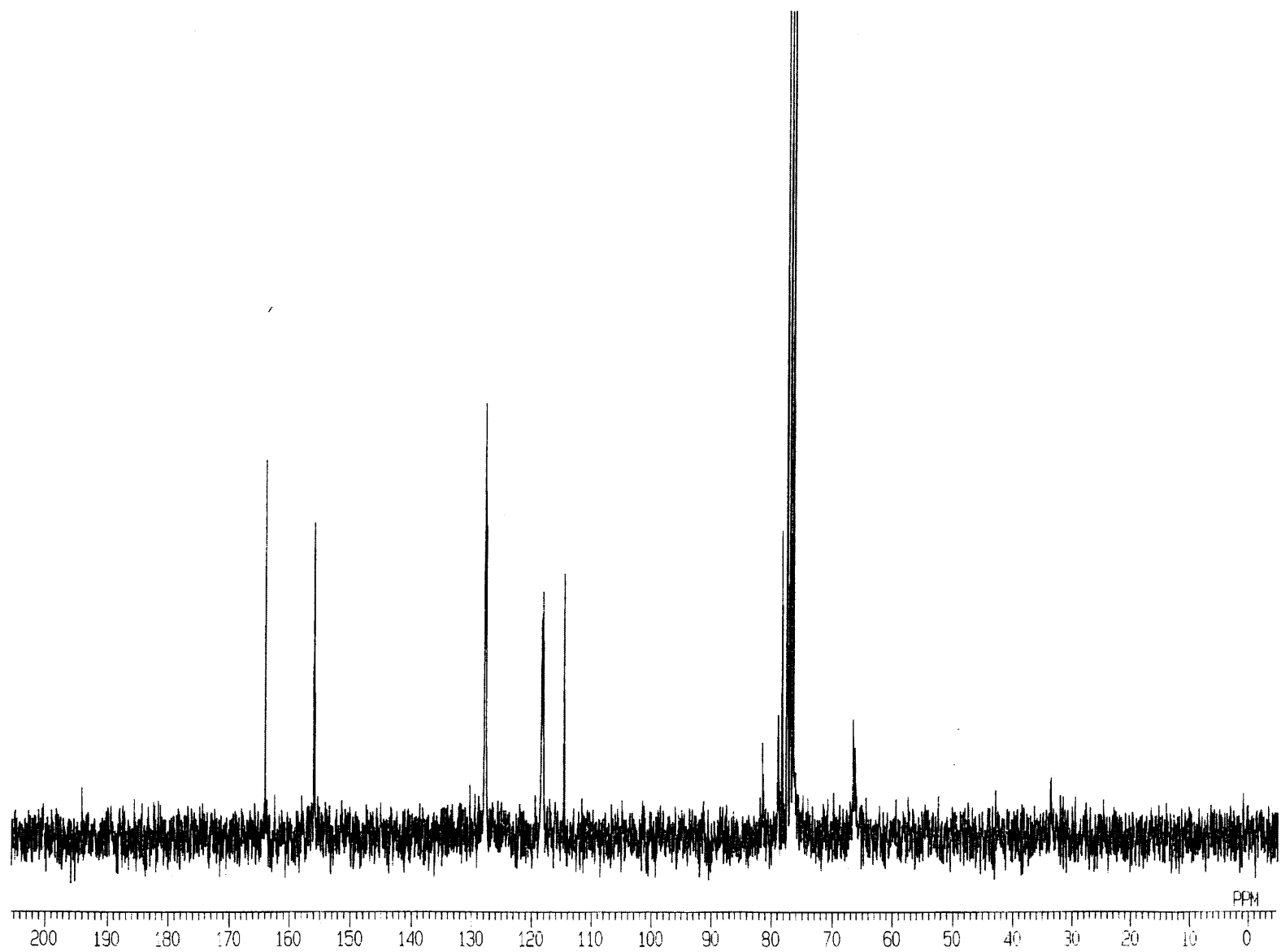


Fig.75 ^{13}C NMR spectrum of polymer(4a) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

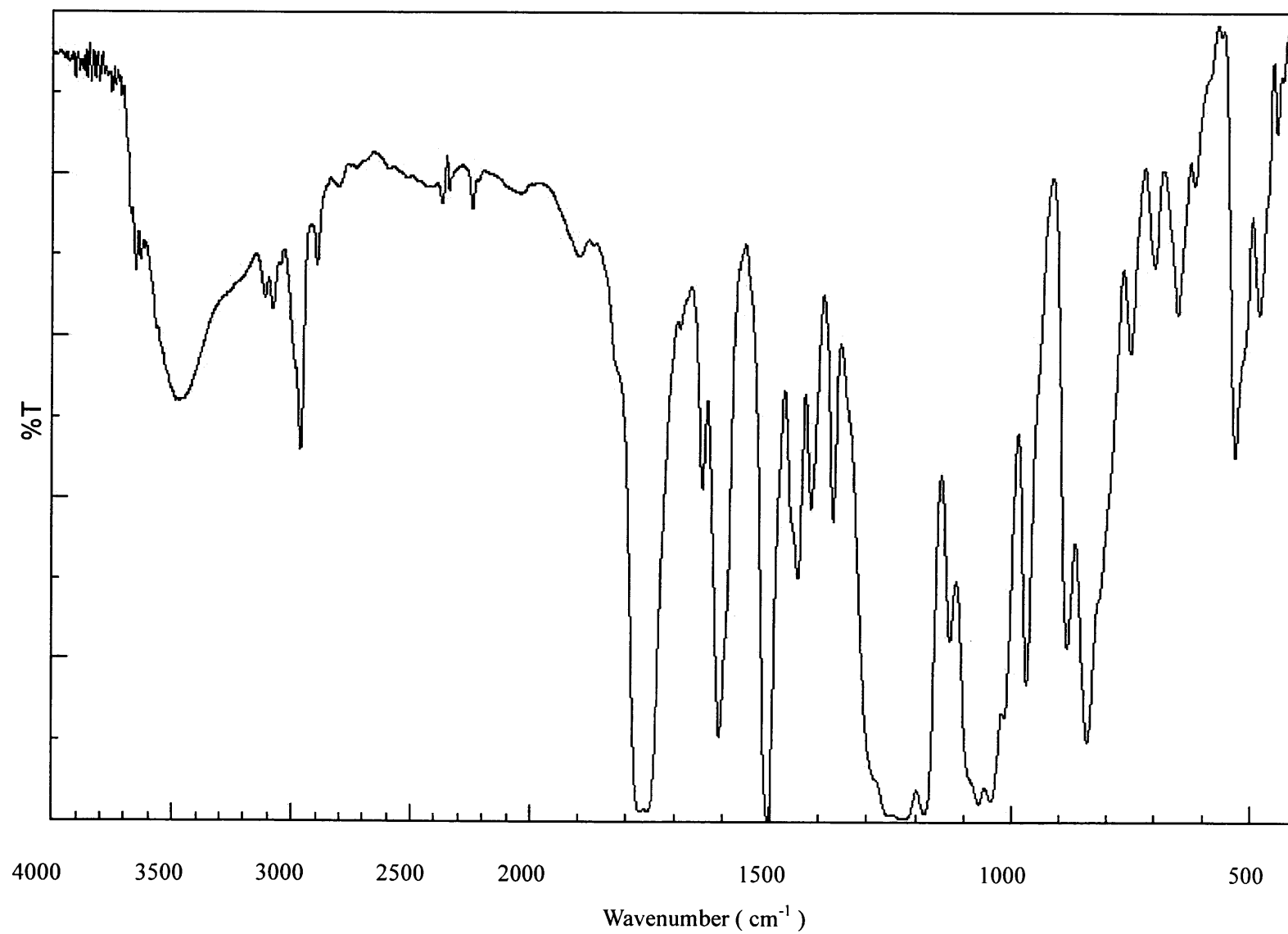


Fig.76 IR spectrum of polymer(4a) obtained by thermal solid-state polymerization (KBr)

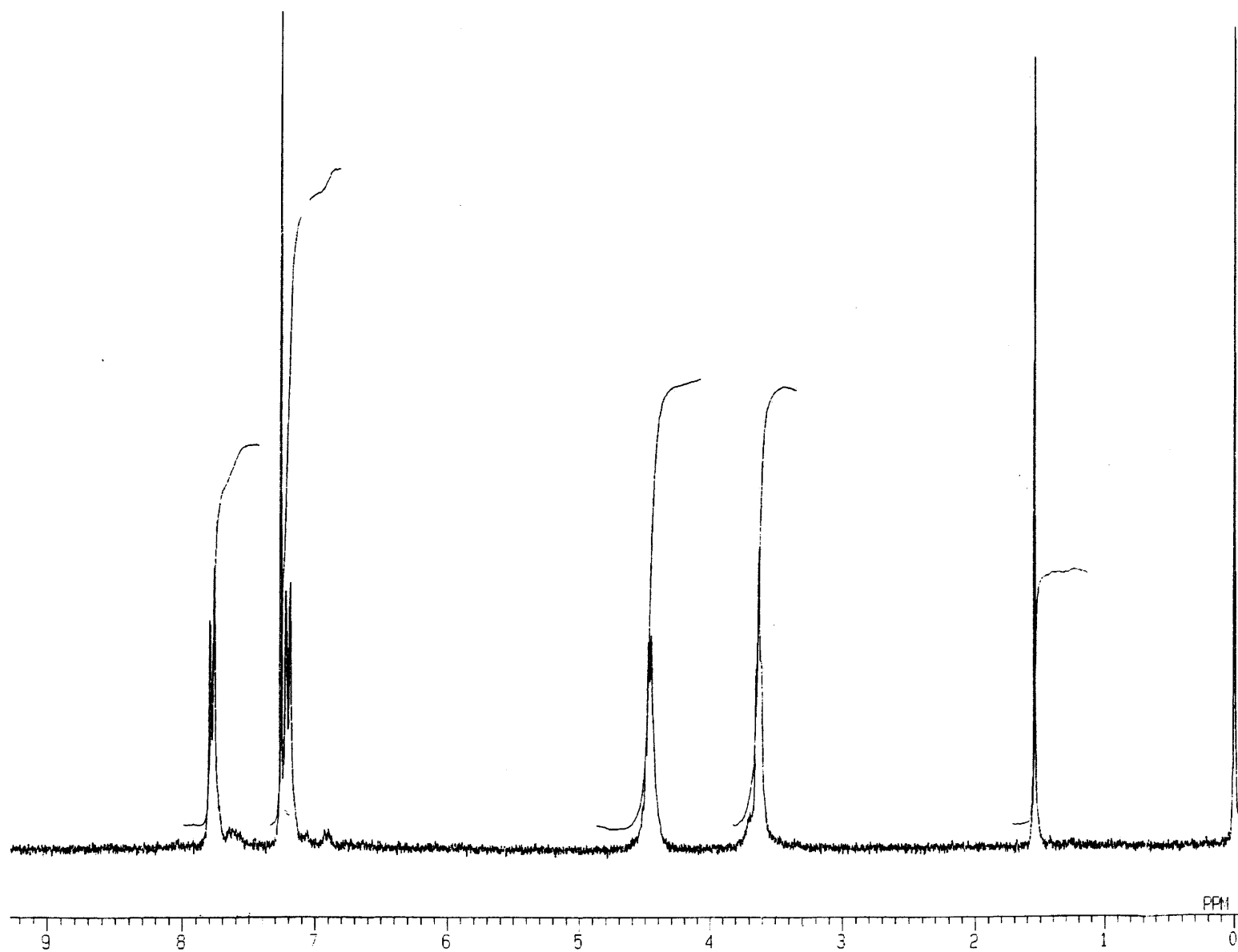


Fig.77 ^1H NMR spectrum of polymer(4b) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

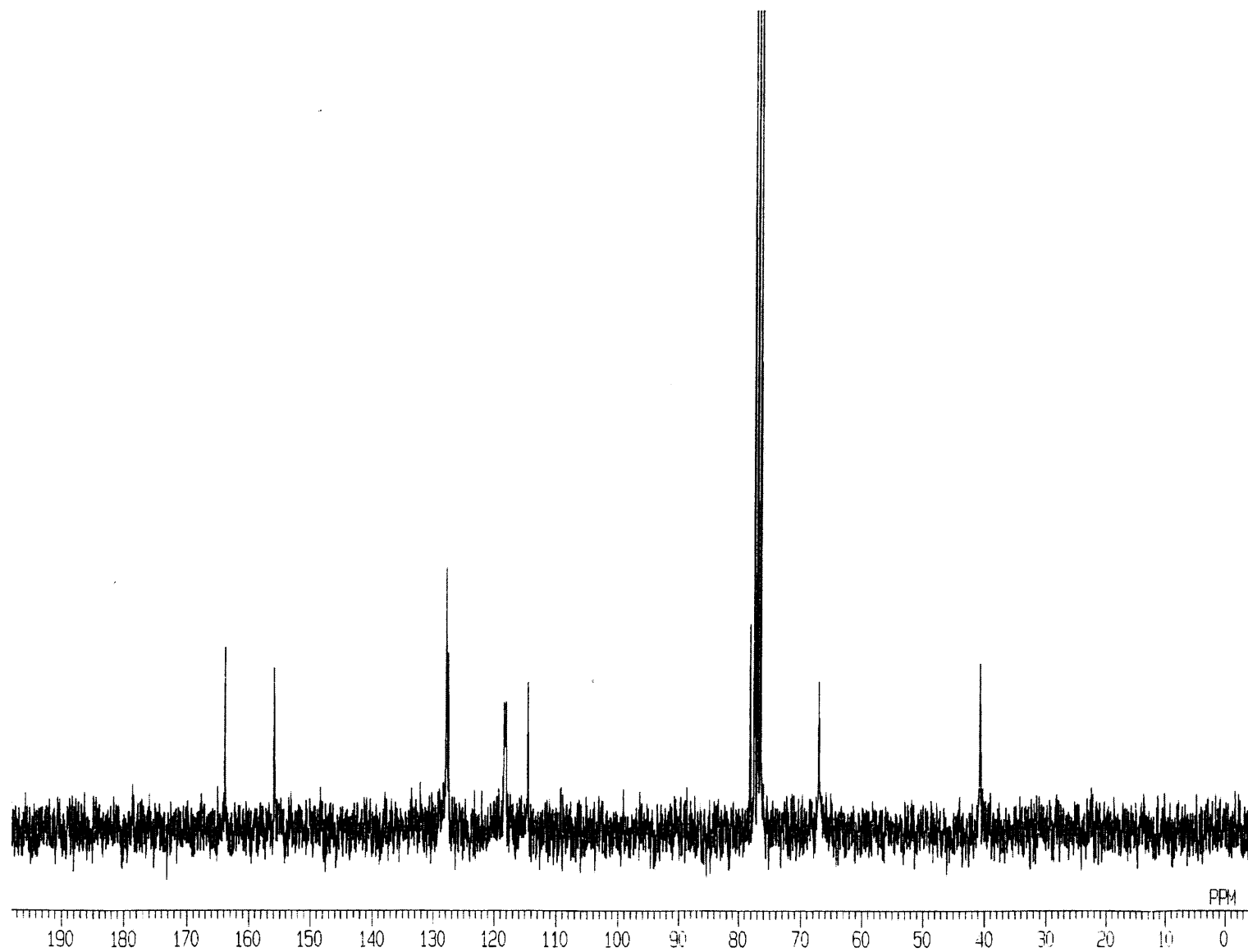


Fig.78 ^{13}C NMR spectrum of polymer(4b) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

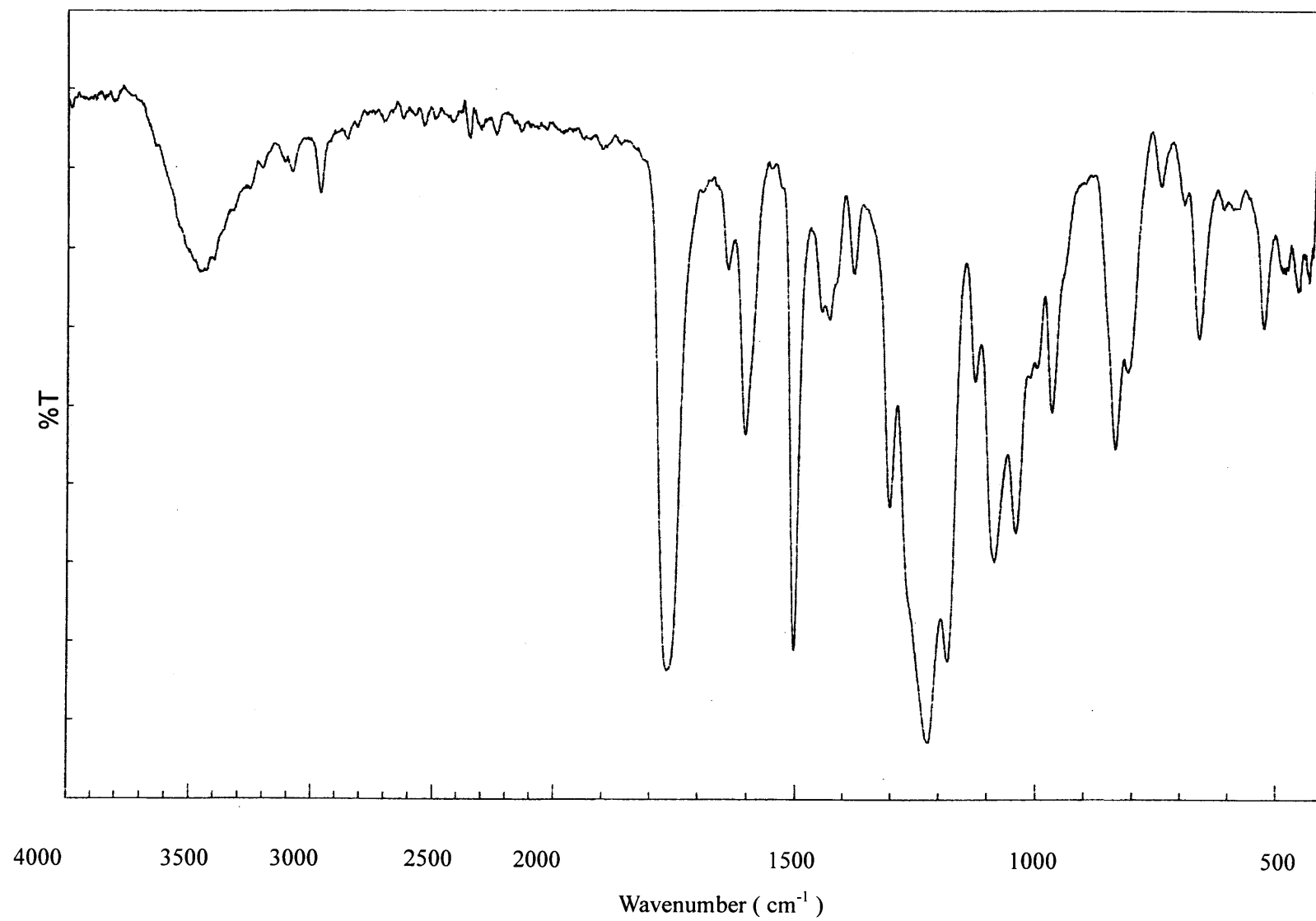


Fig.79 IR spectrum of polymer(4b) obtained by thermal solid-state polymerization (KBr)

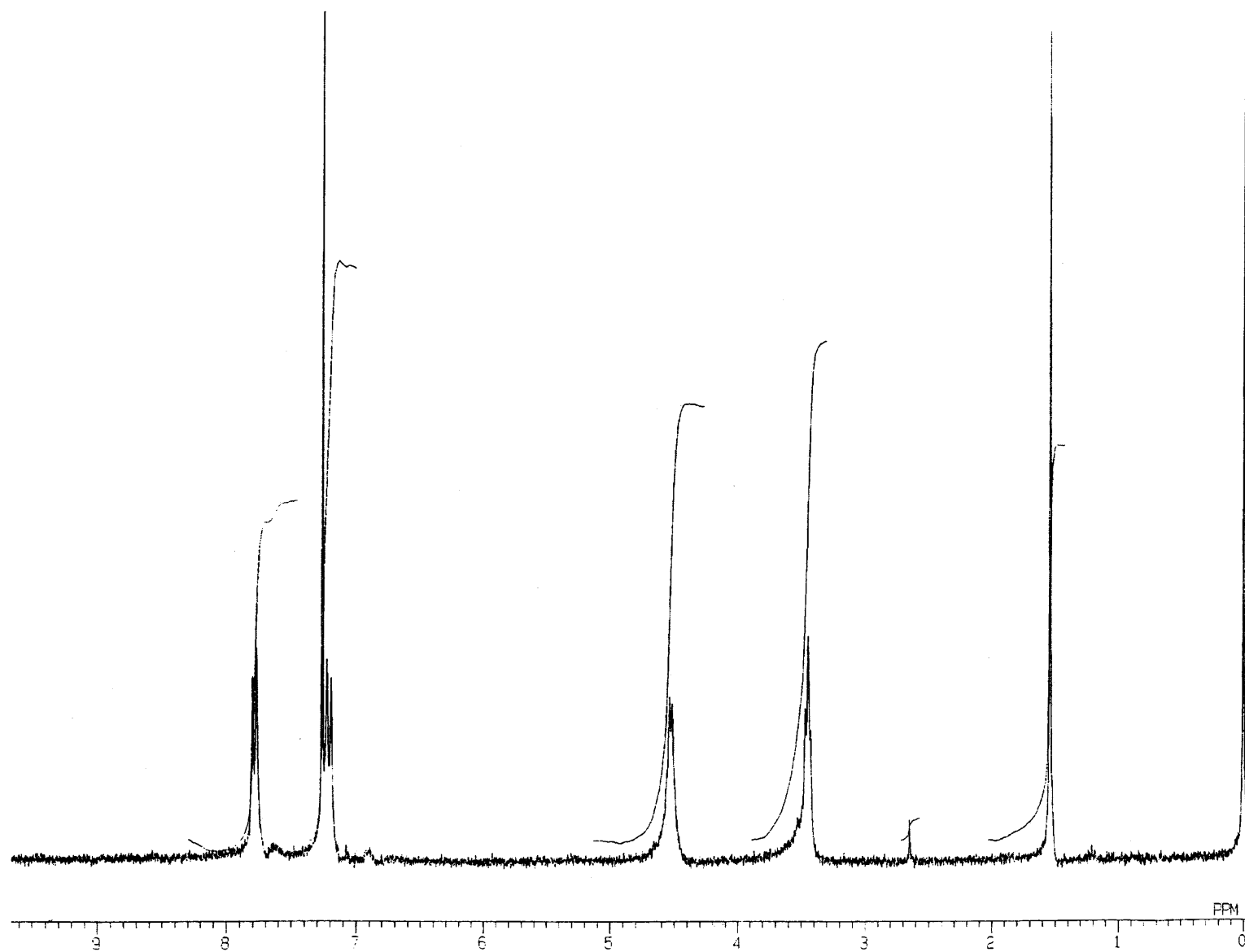


Fig.80 ^1H NMR spectrum of polymer(4c) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

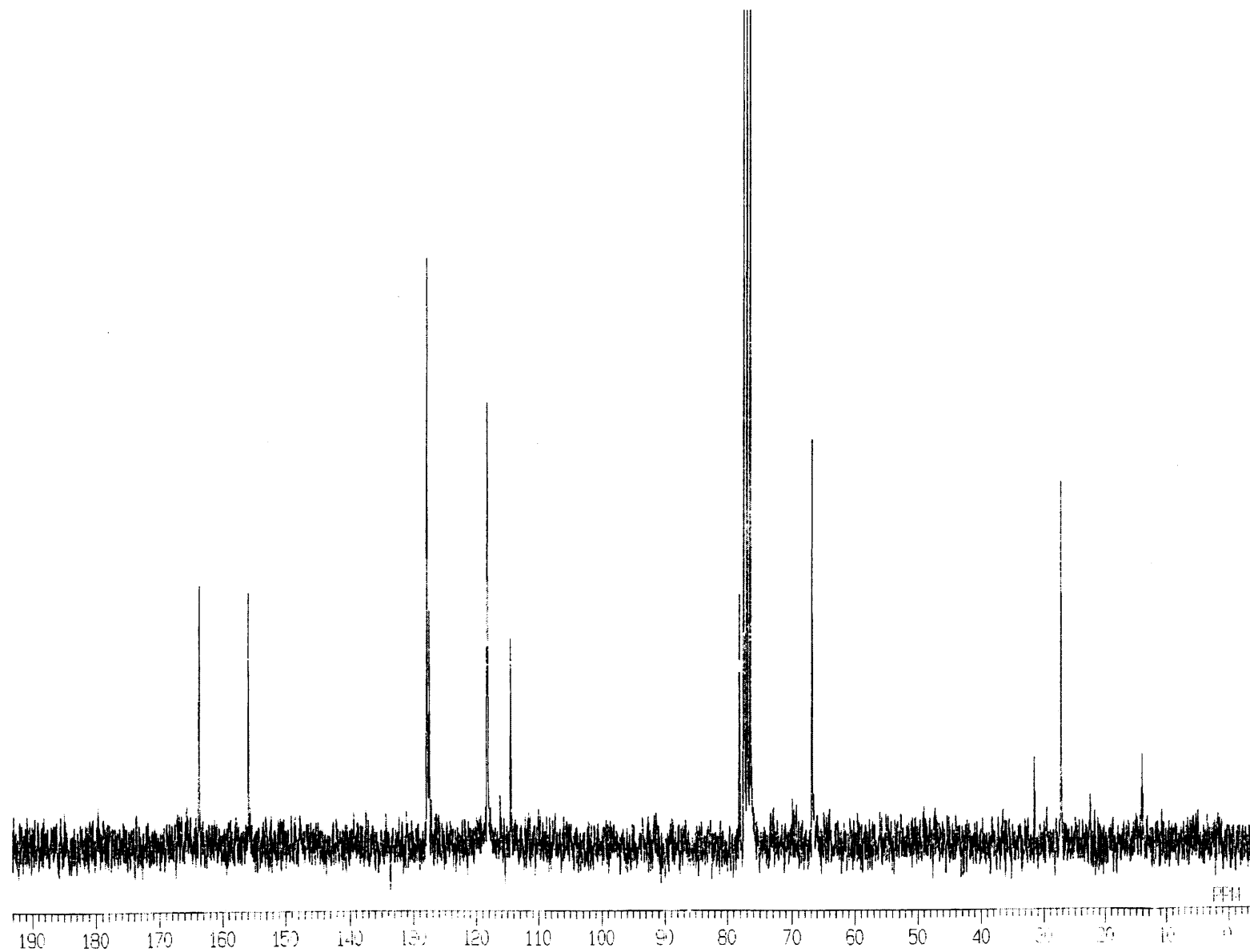


Fig.81 ^{13}C NMR spectrum of polymer(4c) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

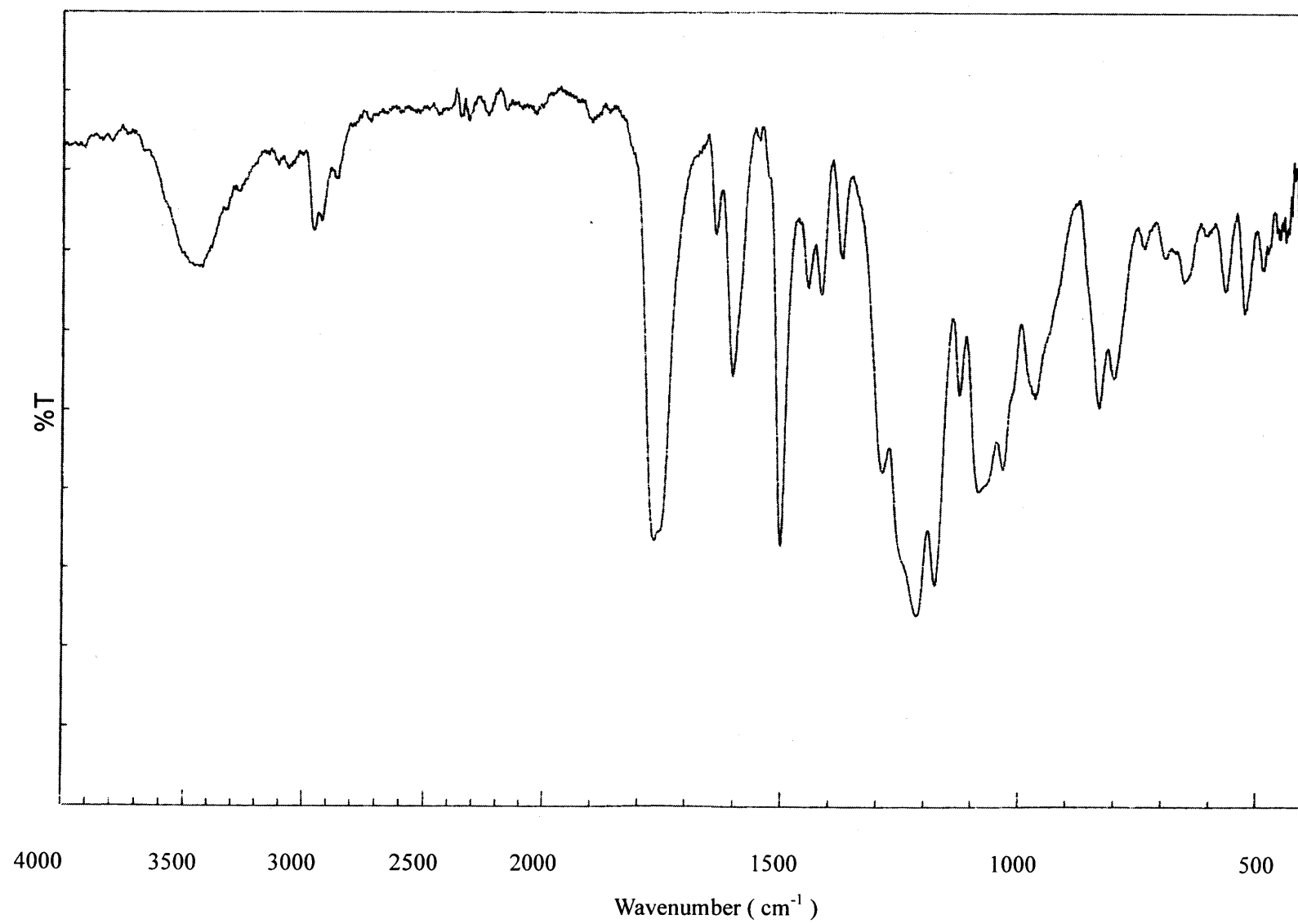


Fig.82 IR spectrum of polymer(4c) obtained by thermal solid-state polymerization (KBr)

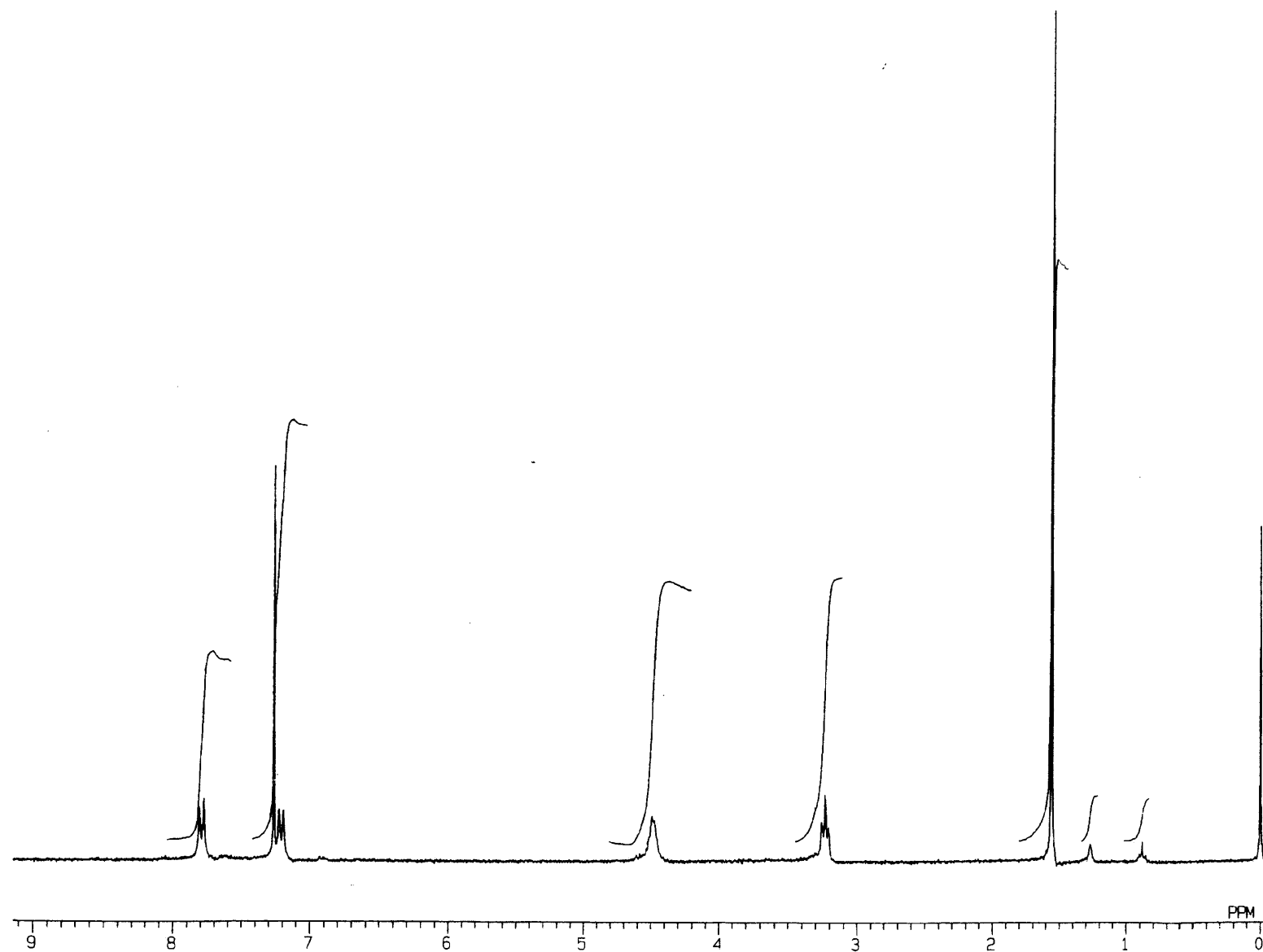


Fig.83 ^1H NMR spectrum of polymer(4d) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

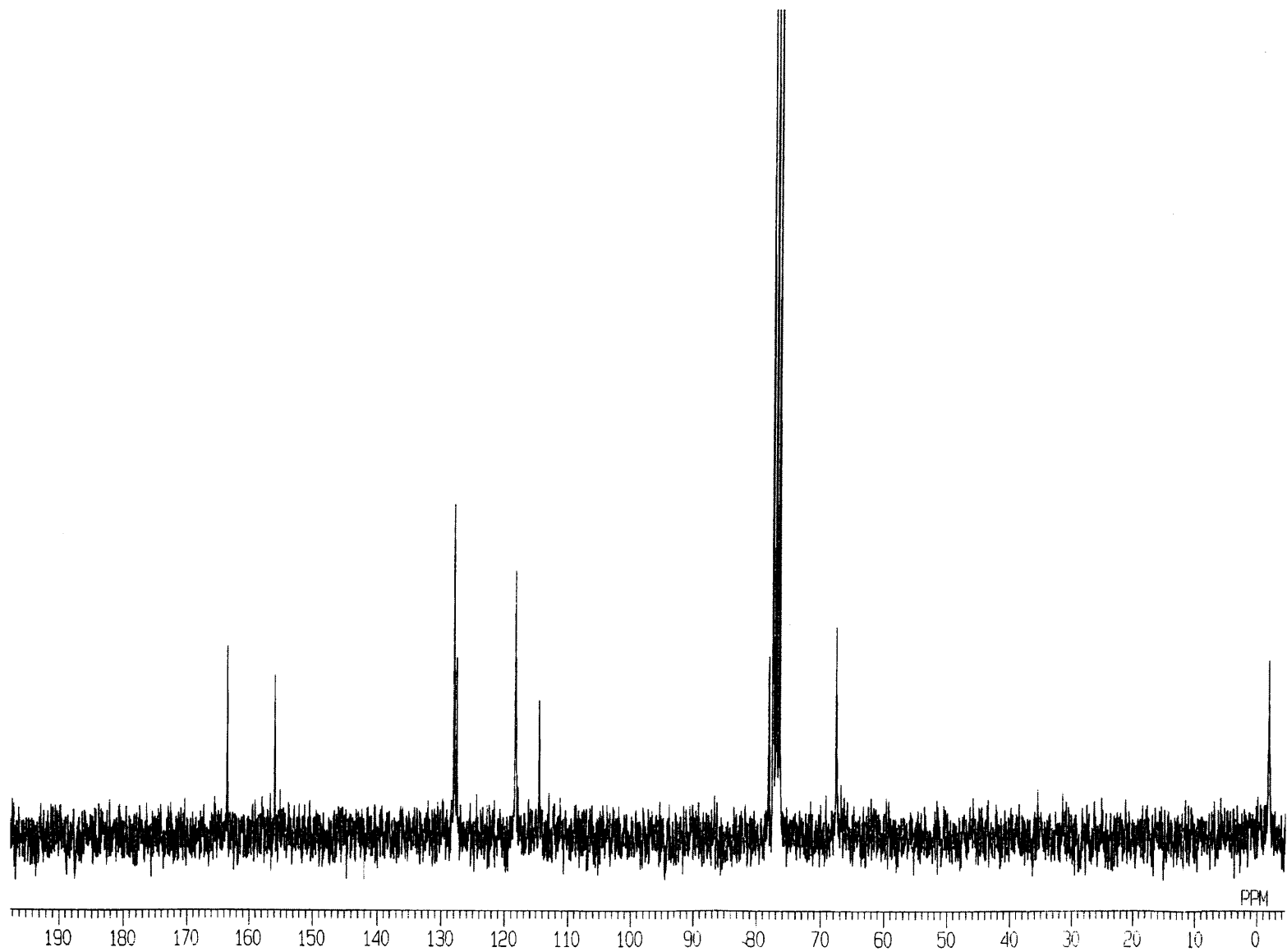


Fig.84 ^{13}C NMR spectrum of polymer(4d) obtained by thermal solid-state polymerization (CDCl_3)

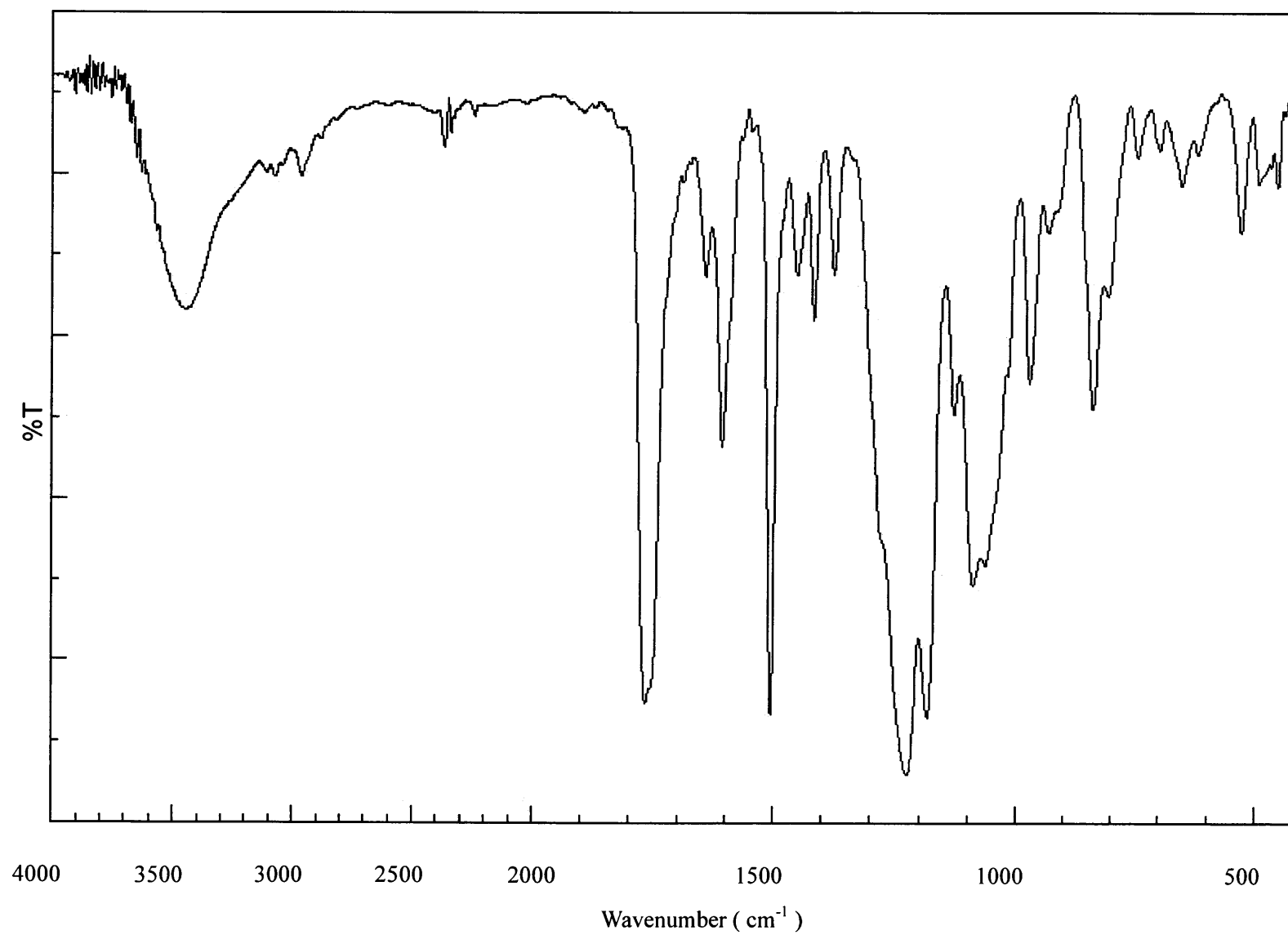


Fig.85 IR spectrum of polymer(4d) obtained by thermal solid-state polymerization (KBr)

3-6 光固相重合

3-6-1 光固相重合反応

モノマー (**4a** - **4d**) の光固相重合を 30°C で 400W 高圧 Hg ランプを用いて行なった。結果を Table 11 に示す。

Table 11 **4a** - **4d** の光固相重合の結果

run	monomer mg	time days	form	yield %	Mn
1	4a 58.4	4.5	deep orange needle	0.0	—
2	99.9	37	deep orange needle	0.0	—
3	4b 104	7	orange needle	5.9	540
4	100	25	orange needle	8.3	1,000
5	4c 100	4	faded orange needle	77.7	540
6	101	8	faded orange needle	74.3	540
7	103	59	faded orange needle	88.0	540
8	103	90	faded orange needle	82.0	540
9	4d 51.1	1	orange powder	7.2	2,500
10	51.2	10	brown orange solid	28.0	1,300

・ **4a** の光固相重合反応

モノマーの形状に変化は見られなかったが、モノマーの橙色が次第に濃くなった。この濃橙色針状結晶の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、**4a** と同じであり、また GPC (低分子) からも **4a** のピークのみが観測され、反応は進行していなかった。モノマーの色が変化したことから結晶形の変化が示唆された。そこで粉末 X 線回折測定を行ったが、**4a** と同じ回折パターンであり、結晶形に変化は起こっていないことが分かった。

約 1 ヶ月に UV 照射時間を延ばしても run1 と同様に全く反応は進行しなかった (run 2)。

・ **4b** の光固相重合反応

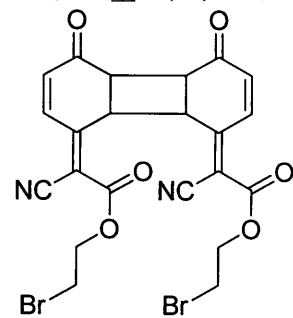
反応時間 7 日間ではほとんど反応は進行せず、 CH_2Cl_2 / Hex で再沈殿を行い Hex 不溶部として得た黄色粉末は高分子量体の生成は見られず、オリゴマーのみだった。反応時間を約 1 ヶ月にしても収率はほとんど変化せず、オリゴマーがわずかに得られるのみであった。

・ **4c** の光固相重合反応

橙色針状結晶であったモノマーの形状を保ったまま徐々に褪色し、くすんだ橙色へと変化した。 CH_2Cl_2 / Hex で再沈殿を行い、Hex 不溶部として黄色粉末を高収率で得た。GPC (低分子) を測定した結果、高分子量の成分はなく、分子量がモノマーの約 2 倍の成分とごくわず

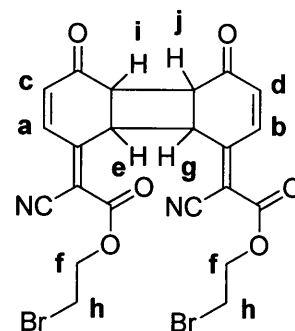
かにオリゴマーが観測された。反応時間を 2 ヶ月、3 ヶ月と延ばして反応を行ったが、収率は約 80%前後で変化せず、生成物の分子量にも変化は見られなかった。

CH_2Cl_2 / Hex で再沈殿を行い精製した **4c** の UV 照射生成物の ^1H NMR スペクトルを Fig.90 に示す。モノマーと類似しているが同一ではないピーク (a, b, c, d, f, h) の他にモノマーには見られないそれぞれ 1H 分のピーク (e, g, i, j) が観測され、さらにブromoエチル基のメチレンプロトンが 4H 分観測された。 ^1H NMR スペクトルの結果と分子量がモノマーの約 2 倍であることから、**4c** が [2+2] 付加環化した二量体 (**4c'**) であることが予想された。Fig.91, 92 に示した ^{13}C NMR, IR スペクトルの各ピークも、図中に示した **4c'** の構造に帰属でき、さらに元素分析値 (C, 47.0%; H, 2.95%; N, 4.84%) も **4c'** の理論値 ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$: C, 46.8%; H, 2.86%; N, 4.97%) と良く一致し、**4c** の光固相重合により、[2+2] 付加環化した二量体 (**4c'**) が生成していることが示唆された。

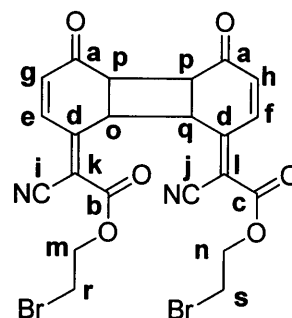


[2+2]cycloaddition dimer (**4c'**)

• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm		Fig. 90
a) 8.59 (d, $J = 10.88$ Hz, 1H)	b) 7.78 (d, $J = 10.56$ Hz, 1H)	
c) 6.69 (d, $J = 10.56$ Hz, 1H)	d) 6.57 (d, $J = 10.56$ Hz, 1H)	
e) 5.28 (dd, $J = 8.57, 8.57$ Hz, 1H)	f) 4.52 - 4.61 (m, 4H)	
g) 4.39 - 4.50 (m, 1H)	h) 3.58 (t, $J = 5.28$ Hz, 4H)	
i) 3.35 (d, $J = 8.25$ Hz, 1H)	j) 3.27 (d, $J = 8.90$ Hz, 1H)	



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm		Fig. 91	
a) 195.2	b) 160.8	c) 158.2	d) 158.1
e) 140.2	f) 137.2	g) 136.6	h) 135.0
i) 114.9	j) 113.1	k) 109.0	l) 106.5
m) 65.6	n) 47.6	o) 45.7	p) 45.4
q) 43.2	r) 27.7	s) 27.3	



• IR (KBr), cm^{-1}		Fig. 92
$\nu_{\text{C-H}}$ 2966	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2222	
$\nu_{\text{C=O}}$ 1728	$\nu_{\text{C=C}}$ 1678	
$\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1247	$\nu_{\text{C-O}}$ 1146	
$\nu_{\text{C-Br}}$ 664		

実際に得られた二量体生成物の単結晶をベンゼン / ヘキサン混合溶媒から作成し、その X 線構造解析を行った (単結晶作製条件 Table 13, 結晶データ Table 15)。その結果、 ^1H NMR スペクトルや ^{13}C NMR スペクトルから予想された[2+2]付加環化した二量体 (**4c'**) の構造であることが確認できた (Fig. 99)。詳細は次の 3-7 単結晶 X 線構造解析 で述べる。

4c の UV 照射により[2+2]環化付加した二量体 (**4c'**) が生成する機構について検討するために、**4c** の光固相重合反応混合物の ^1H NMR スペクトルから算出した Time-Conversion プロットを Fig.93 に示す。コンバージョンは 24 時間で約 90%に達し、それ以後はほとんど変化しないことがわかった。つまり、**4c** の光固相重合では、反応のごく初期に、ほとんどのモノマーが二量体へと変化していることがわかった。

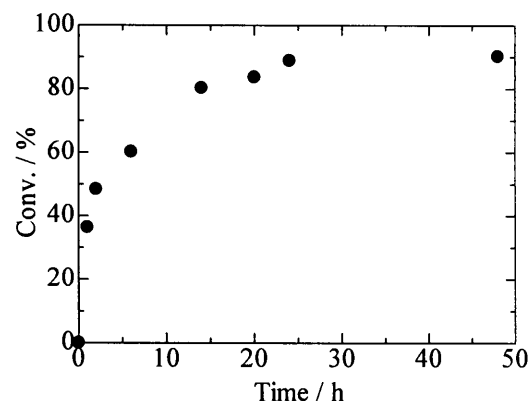


Fig.93 Time-conversion plot of UV irradiation of **4c**

次に、**4c** 53 mg をトルエン 0.4 ml に溶解させた溶液に UV を 4 日間照射し、溶液状態での光反応を試みた。UV 照射によりトルエン溶液の橙色は徐々に褪色し、濃橙色の沈殿物の生成が見られた。4 日間、UV 照射を行なった後、 CH_2Cl_2 / Hex で再沈殿を行い、Hex 不溶部として淡黄色粉末を 82.3%の収率で得た。その ^1H NMR スペクトル (Fig. 94) を測定した結果、[2+2]付加環化した二量体 (**4c'**) に帰属されるピークはまったく見られなかった。反応生成物の GPC 測定において、**4c'** と同じ溶出時間の成分は存在せず、 $M_n=5,100$ の高分子であることがわかった。

以上の結果から、**4c** の UV 照射における[2+2]付加環化反応は、固相状態に特有の反応であり、その反応速度は速いことが分かった。

・ **4d** の光固相重合反応

モノマーの形状に変化は見られなかったが、モノマーの橙色がくすみ、褐色になった。 CHCl_3 / Hex で再沈殿を行い、Hex 不溶部としてオリゴマー程度の分子量の白色粉末化合物が少量得られた。また、UV 照射時間が長くなるにつれてヨウ素の遊離が見られ、 ^1H NMR スペクトルには帰属不明の複数のピークが観測された。

以上、モノマー (**4a** - **4d**) の光固相重合の結果をまとめると、熱固相重合の場合とは異なり、UV 照射ではモノマーによりそれぞれ特徴的な反応性を示した。**4a** は全く重合が進行せず、**4b** からはわずかなオリゴマー、**4c** からは[2+2]付加環化した二量体が比較的高いコンバージョンで生成し、**4d** からはヨウ素の脱離を伴う様々な生成物が得られることが明らかとなった。また、**4c** で得られた[2+2]付加環化体は、溶液状態では得られず、固体状態での特有の反応、すなわちトポロジカルな反応であることも明らかとなった。

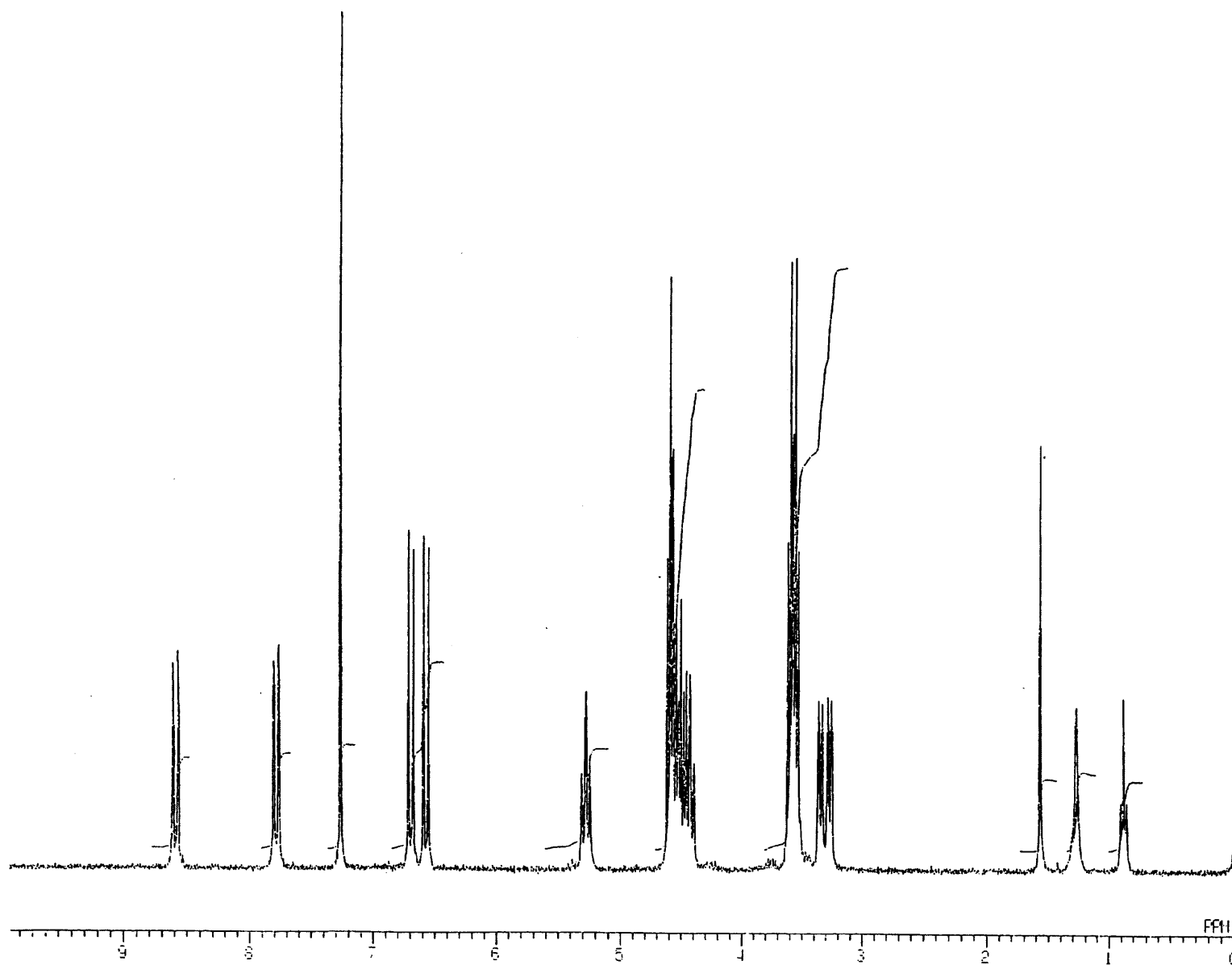


Fig.90 ^1H NMR spectrum of product obtained by UV irradiation of 4c in solid-state (4c') (CDCl_3)

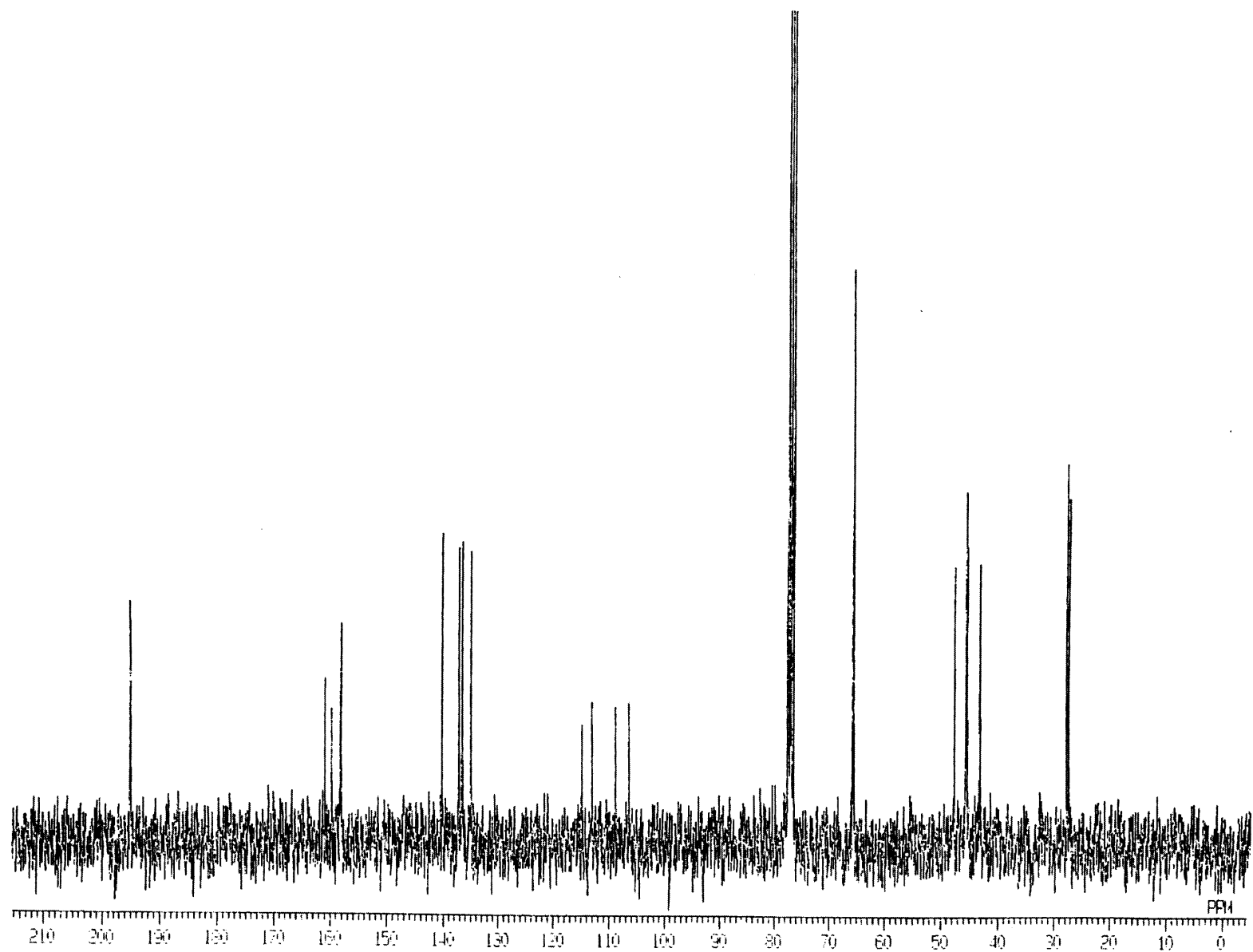


Fig.91 ^{13}C NMR spectrum of product obtained by UV irradiation of 4c in solid-state (4c') (CDCl_3)

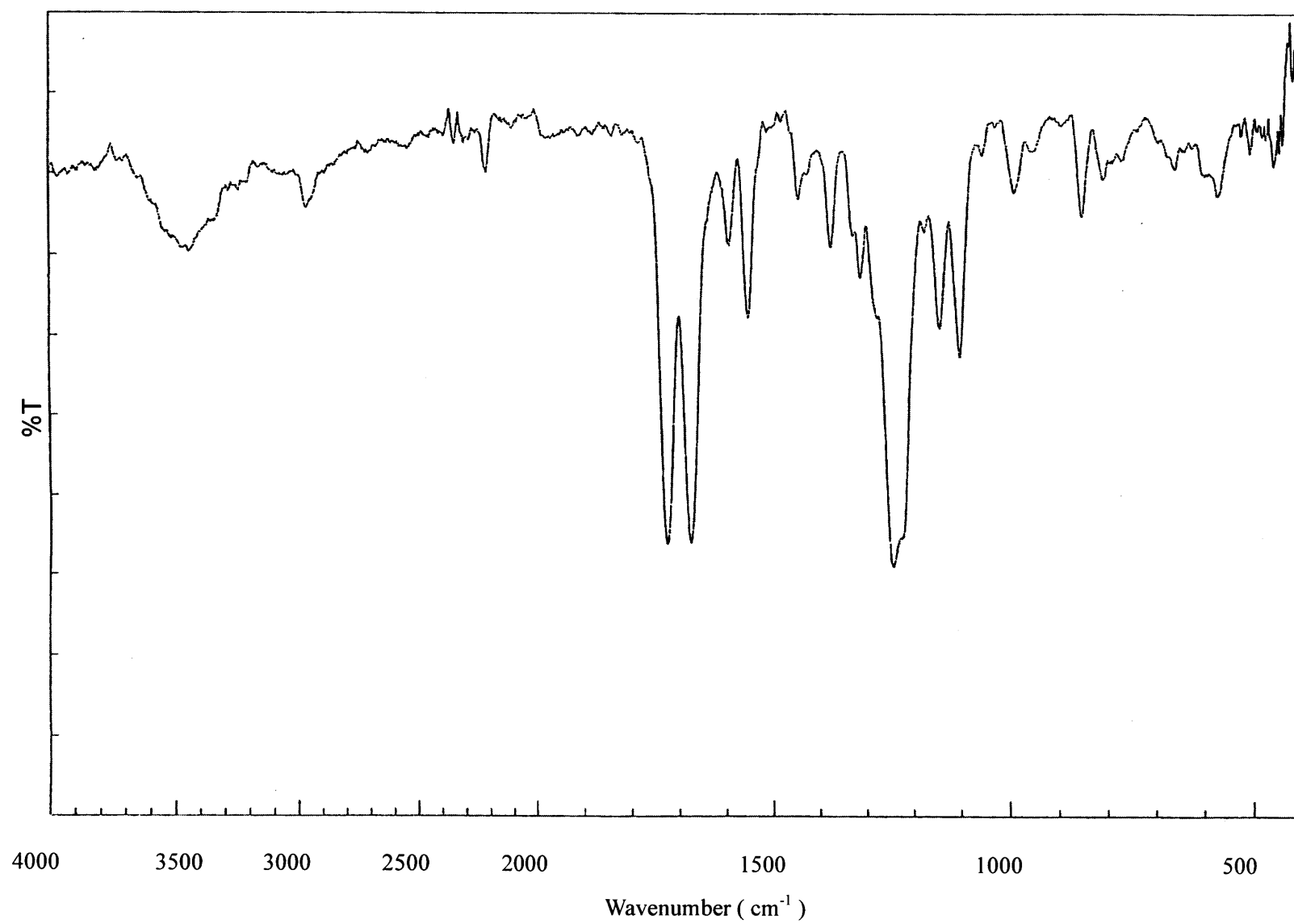


Fig.92 IR spectrum of product obtained by UV irradiation of 4c in solid-state (4c') (KBr)

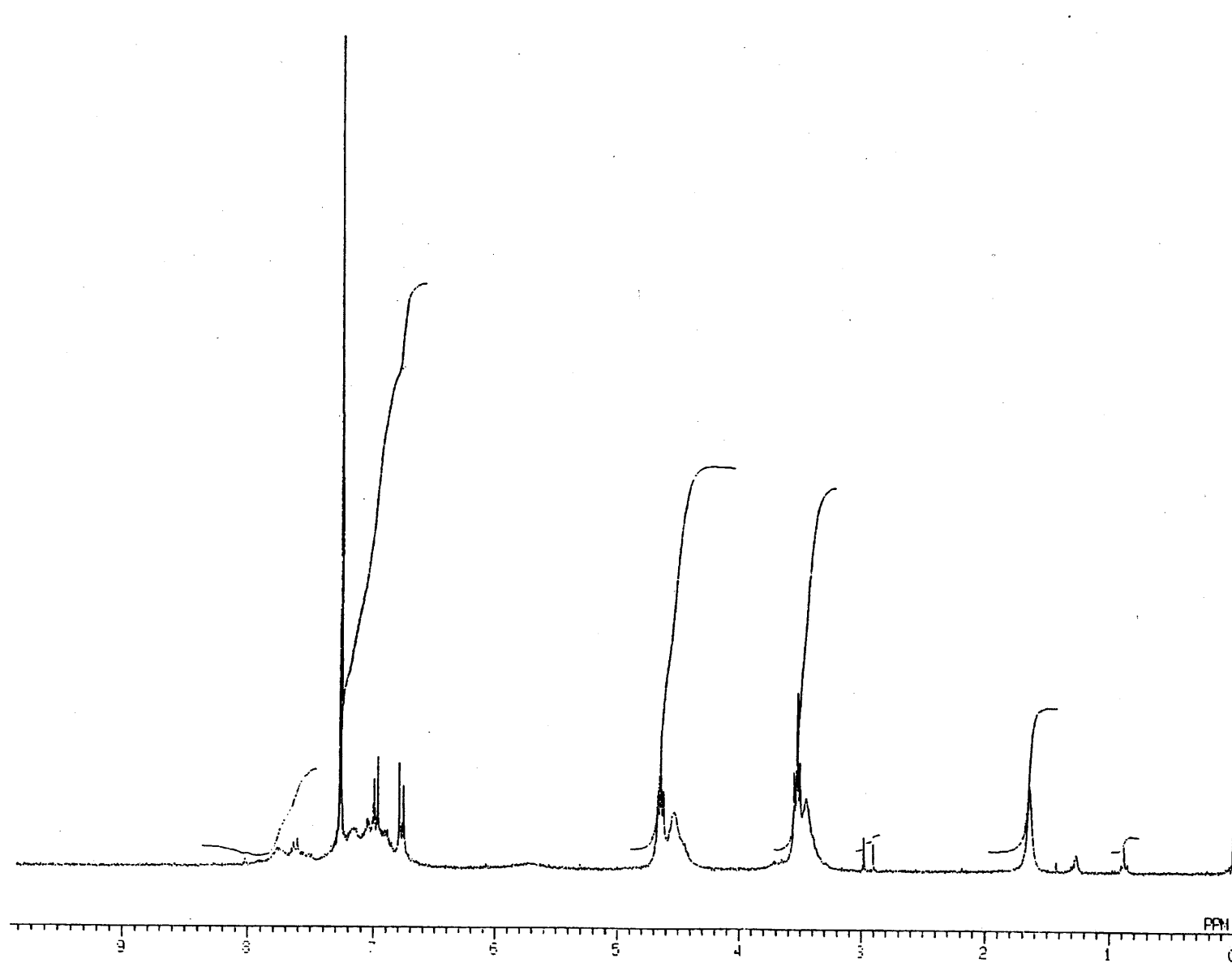


Fig.94 ^1H NMR spectrum of product obtained by photopolymerization of 4c in solution (CDCl_3)

3-7 単結晶 X 線構造解析

固相状態の UV 照射において **4a - 4d** は大きく異なる反応性を示した。この様な反応性の違いを明らかにするため、それぞれのモノマーの単結晶 X 線構造解析を行った。

3-7-1 単結晶の作製

X 線構造解析には、針状晶で縦・横・高さが $0.06 \times 0.1 \times 0.7$ mm 以上、板状晶で幅 0.1 mm 以上の結晶が必要である。従って、X 線測定可能な結晶を得るために種々の条件で再結晶を行った。その結果を Table 12 - 13 に示す。

モノマー (**4a - 4d**) および **4c'** を溶解して濾過した溶液をサンプル瓶の 8 分目あたりまで注ぎ、ゆっくりと溶媒を蒸発させた。濃度は定量的にわからないので飽和溶液か、濃い溶液、薄い溶液として示す。また、モノマーの単結晶作成の蒸発温度は全て室温で行った。

Table 12 **4a - 4d** の単結晶作製条件

monomer	solvent (v / v)	concentration	powder paper (sheet)	form
4a	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/3	飽和	1, 4	クラックが生成
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/10	飽和	2	分岐した結晶が生成
	CHCl ₃ /Hex = 1/3	飽和	3	針状結晶
	CHCl ₃ /Hex = 1/5	飽和	3, 4	クラックが生成
	CHCl ₃ /Hex = 1/10	飽和	3, 4	フィルム状に張り付く
	Ether	飽和	1, 2	細かく汚い結晶
4b	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/1	飽和	3, 4	フィルム状に張り付く
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/2	飽和	3, 4	フィルム状に張り付く
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/3	飽和	3, 4	透明な橙色針状 or 柱状結晶
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/4	飽和	3, 4	細かい分岐した結晶が生成
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/5	飽和	3, 4	透明な橙色針状 or 柱状結晶
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/10	飽和	3, 4	針状結晶
	Ether	飽和	3, 4	透明な橙色板状結晶
4c	IPE	飽和	2, 1	フィルム状に張り付く
	CH ₂ Cl ₂	薄い	3, 4	フィルム状に張り付く
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/1	飽和	3, 4	フィルム状に張り付く
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/2	飽和	3, 4	フィルム状に張り付く
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/3	飽和	3, 4	透明な橙色針状 or 柱状結晶
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/4	飽和	3, 4	細かい分岐した結晶が生成
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/5	飽和	3, 4	透明な橙色針状 or 柱状結晶
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/10	飽和	3, 4	細かい分岐した結晶が生成
	Ether	飽和	3, 4	フィルム状に張り付く

	IPE	飽和	2, 1	フィルム状に張り付く
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/1	飽和	1, 2	板状結晶
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/2	飽和	2	細かい結晶が生成
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/3	飽和	1, 2	分岐した結晶が生成
	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/5	飽和	2	分岐した結晶が生成
4d	CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/10	飽和	1, 2	分岐した結晶が生成
	CHCl ₃ /Hex = 1/1	飽和	1, 1+穴	板状結晶
	CHCl ₃ /Hex = 1/2	飽和	1	クラックが生成
	Ether	飽和	1	汚い板状結晶
	Ether/Hex = 1/2	飽和	1	フィルム状に張り付く

Table 13 4c' (4c の二量体) の単結晶作製条件

solvent (v / v)	concentration	powder paper (sheet)	temp.	form
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/1	飽和	3	室温	細かい結晶が生成
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/2	飽和	3, 4	室温	
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/3	飽和	3, 4	室温	
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 1/5	飽和	3	室温	
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 2/1	濃い	3, 4	室温	フィルム状に張り付く
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 3/1	薄い	3, 4	室温	
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 4/1	薄い	3, 4	室温	
CH ₂ Cl ₂ /Hex = 5/1	薄い	3, 4	室温	
CH ₂ Cl ₂ /Hex	※	3	室温	細かい結晶が生成
Ether	飽和	3, 4	室温	
Ether /Hex = 1/1	飽和	4	室温	
Ether /Hex = 1/5	飽和	4	室温	
IPE	飽和	2, 1	室温	フィルム状に張り付く
CHCl ₃	濃い	3	冷蔵庫	
CH ₂ Cl ₂	薄い	3, 4	室温	
	濃い	1, 3	冷蔵庫	
Bz/Hex	※	1, 2, 3	室温	針状 or 柱状結晶

※ 少量の CH₂Cl₂, Bz に 4c' を溶解させ、そこへ Hex を 4c' 溶液がにごるまで加え、ろ紙 2 枚でろ過した。

3-7-2 単結晶 X 線構造解析

・ 4a の単結晶 X 線構造解析

CHCl₃ / Hex 混合溶液からの溶媒濃縮法により再結晶して得られた結晶を用いた。その結果を Fig. 95 に示す。結晶サイズは 0.20×0.20×0.10 mm、晶系は monoclinic、空間群は P2₁/c (#14)、格子定数は $a = 10.072 \text{ \AA}$, $b = 5.665 \text{ \AA}$, $c = 17.929 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 103.34^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 995.3 \text{ \AA}^3$ でモノマー4 分子を含む。モノマーは b 軸に対してカラム状に並び、このカラム内での最近接モノマー間のエキソメチレン炭素とエキソ酸素の距離 $R = 6.859 \text{ \AA}$ 、スタッキング距離 $d = 5.665 \text{ \AA}$ であることがわかった。

・ 4b の単結晶 X 線構造解析

CH₂Cl₂ / Hex 混合溶液からの溶媒濃縮法により再結晶して得られた結晶を用いた。その結果を Fig. 96 に示す。結晶サイズは 0.30×0.20×0.10 mm、晶系は monoclinic、空間群は P2₁/a (#14)、格子定数は $a = 9.396 \text{ \AA}$, $b = 11.516 \text{ \AA}$, $c = 9.933 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 97.59^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 1065.4 \text{ \AA}^3$ でモノマー4 分子を含む。モノマーは隣接モノマーと並進スタッキングで並んでおらず、 b 軸に沿ってシート状に並んでいた。最近接モノマーはシート間の分子であり、そのエキソ炭素と酸素の距離 $R = 3.519 \text{ \AA}$ であることがわかった。

・ 4c の単結晶 X 線構造解析

CH₂Cl₂ / Hex 混合溶液からの溶媒濃縮法により再結晶して得られた結晶を用いた。その結果を Fig. 97 に示す。結晶サイズは 0.50×0.20×0.10 mm、晶系は triclinic、空間群は P-1 (#2)、格子定数は $a = 4.108 \text{ \AA}$, $b = 11.388 \text{ \AA}$, $c = 11.496 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.34^\circ$, $\beta = 94.58^\circ$, $\gamma = 90.96^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 535.0 \text{ \AA}^3$ でモノマー2 分子を含む。モノマーは a 軸に対してカラム状に並び、このカラム内での最近接モノマー間のエキソメチレン炭素とエキソ酸素の距離 $R = 6.412 \text{ \AA}$ 、スタッキング距離 $d = 4.108 \text{ \AA}$ であることがわかった。

・ 4d の単結晶 X 線構造解析

CHCl₃ / Hex 混合溶液からの溶媒濃縮法により再結晶して得られた結晶を用いた。その結果を Fig. 98 に示す。結晶サイズは 0.40×0.40×0.30 mm、晶系は triclinic、空間群は P-1 (#2)、格子定数は $a = 8.222 \text{ \AA}$, $b = 9.279 \text{ \AA}$, $c = 15.434 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.01^\circ$, $\beta = 90.05^\circ$, $\gamma = 96.42^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 1170.1 \text{ \AA}^3$ でモノマー4 分子を含む。モノマーは a 軸に対してカラム状に並び、このカラム内での最近接モノマー間のエキソメチレン炭素とエキソ酸素の距離 $R = 7.490 \text{ \AA}$ 、スタッキング距離 $d = 8.222 \text{ \AA}$ であることがわかった。

モノマー (4a - 4d) のさらに詳細な結晶データについては以下の Table 14 に示す。

Table 14 Crystallographic Data for Crystal of 4a - 4d

monomer	4a	4b	4c	4d
formula	C ₁₁ H ₈ FNO ₃	C ₁₁ H ₈ ClNO ₃	C ₁₁ H ₈ BrNO ₃	C ₁₁ H ₈ INO ₃
formula weight	221.19	237.64	282.09	329.09
crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic
space group	P2 ₁ /c (#14)	P2 ₁ /a (#14)	P-1 (#2)	P-1 (#2)
a (Å)	10.072(2)	9.396(2)	4.108(1)	8.222(3)
b (Å)	5.665(1)	11.516(2)	11.388(2)	9.279(3)
c (Å)	17.929(3)	9.933(1)	11.496(2)	15.434(7)
α (deg)	90	90	93.34(2)	90.01(1)
β (deg)	103.34 (2)	97.59(1)	94.58(2)	90.05(3)
γ (deg)	90	90	90.96(2)	96.42(3)
V (Å ³)	995.3(3)	1065.4(3)	535.0(2)	1170.1 (8)
Z	4	4	2	2
D _c (g/cm ³)	1.476	1.481	1.751	1.868
unique reflections	1778	1912	1803	4157
No. obsd reflections	10288	11614	5727	4157
R ₁	0.080	0.051	0.067	0.150
R ; R _w	0.141 ; 0.231	0.098 ; 0.133	0.101 ; 0.213	; 0.488
GOF	0.93	0.72	1.9	4.8
2θ _{max} (deg)	136.4	136.5	136.5	136.5
temp, °C	-180	-180	-180	-180

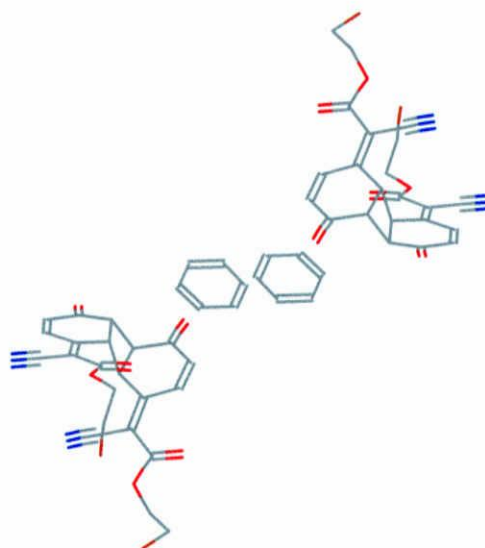
・ 4c' (4c の二量体) の単結晶 X 線構造解析

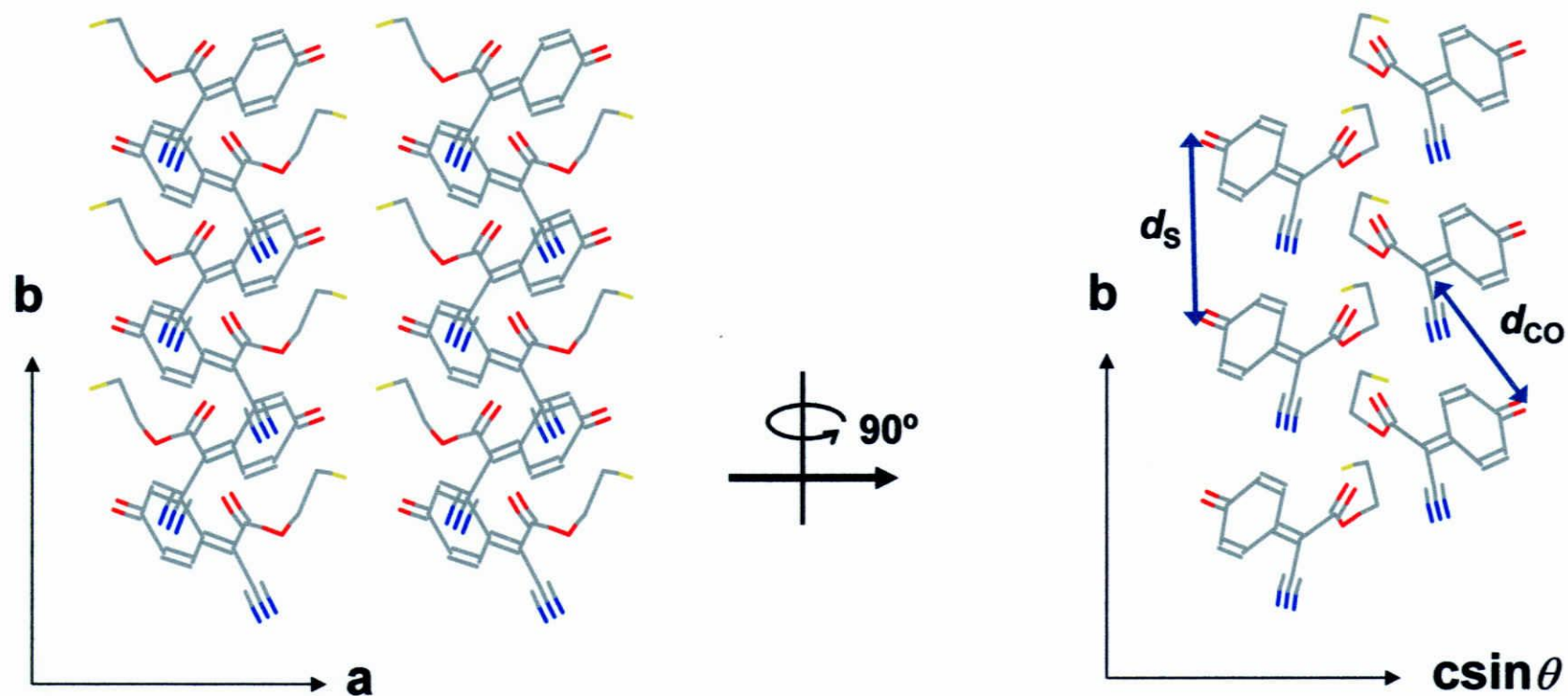
Bz / Hex 混合溶液からの溶媒濃縮法により再結晶して得られた結晶を用いた。その結果を Fig. 99 に示す。結晶サイズは 0.50×0.40×0.40 mm、晶系は triclinic、空間群は P-1 (#2)、格子定数は a=7.821 Å, b=11.178 Å, c=17.083 Å, α=72.91°, β=89.72°, γ=76.71°であった。1 ユニットあたりの体積は、V = 1386.0 Å³ で 4c' 2 分子を含み、ベンゼン 2 分子を包接したラセミ体であることがわかった。

4c' のさらに詳細な結晶データについては以下の Table 15 に示す。

Table 15 Crystallographic Data for Crystal of **4c'**

compound	4c'
formula	$C_{28}H_{22}Br_2N_2O_6$
formula weight	642.30
crystal system	triclinic
space group	P-1 (#2)
<i>a</i> (Å)	7.821(1)
<i>b</i> (Å)	11.178(2)
<i>c</i> (Å)	17.083(3)
α (deg)	72.91(2)
β (deg)	89.72 (2)
γ (deg)	76.71(2)
<i>V</i> (Å ³)	1386.0(5)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> (g/cm ³)	1.539
unique reflections	4654
No. obsd reflections	13615
<i>R</i> ₁	0.078
<i>R</i> ; <i>R_w</i>	0.108 ; 0.228
GOF	1.91
$2\theta_{max}$ (deg)	136.5
temp, °C	-60

Fig. 99 Crystal structure of **4c'**



Monoclinic : $P 2_1/c$

$a=10.072$ $\alpha = 90.00$

$b= 5.665$ $\beta =103.34$

$c=17.929$ $\gamma = 90.00$

$d_{co} = 6.9 \text{ \AA}$

$d_s = 5.7 \text{ \AA}$

Fig. 95 crystal structure of 4a

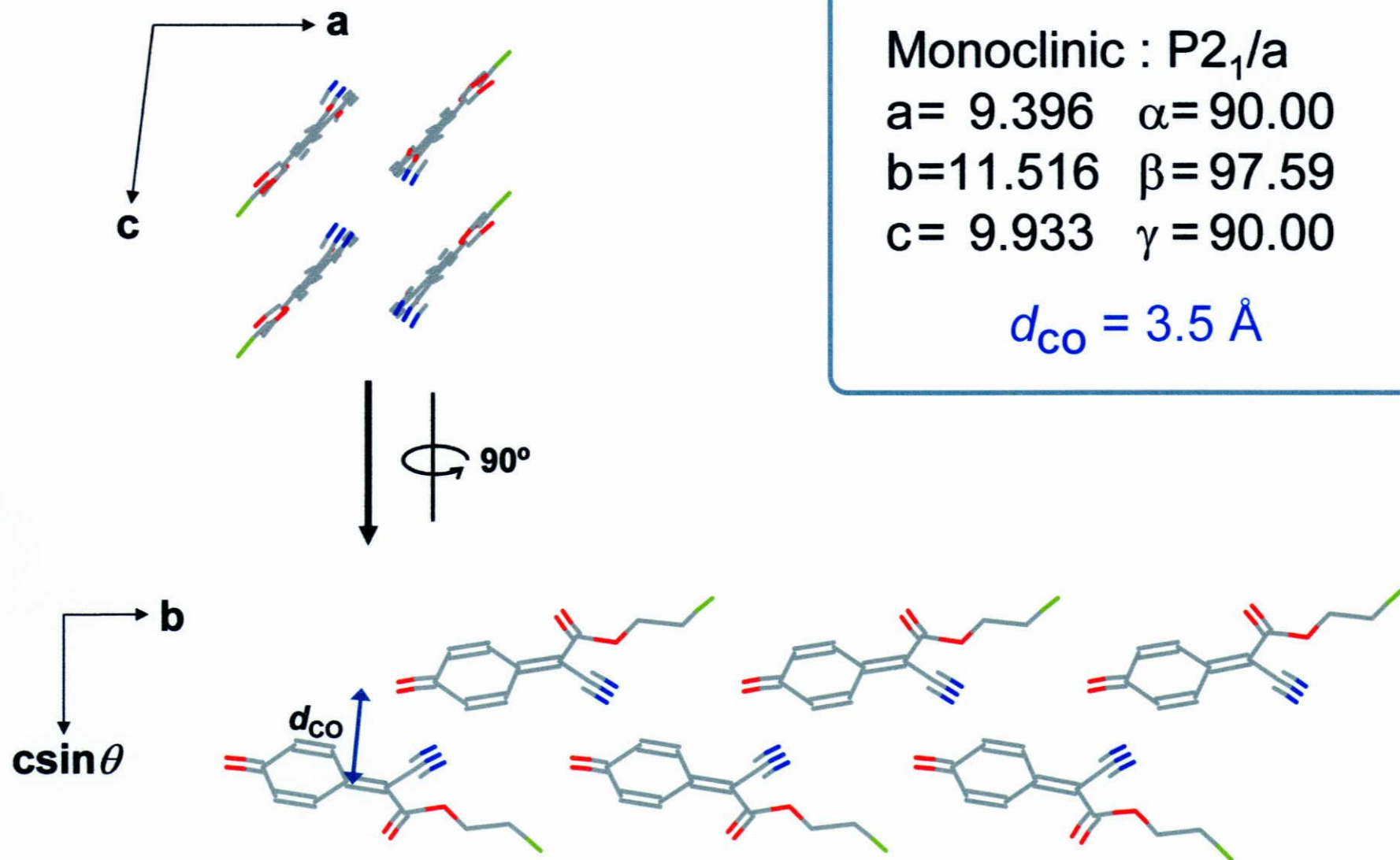
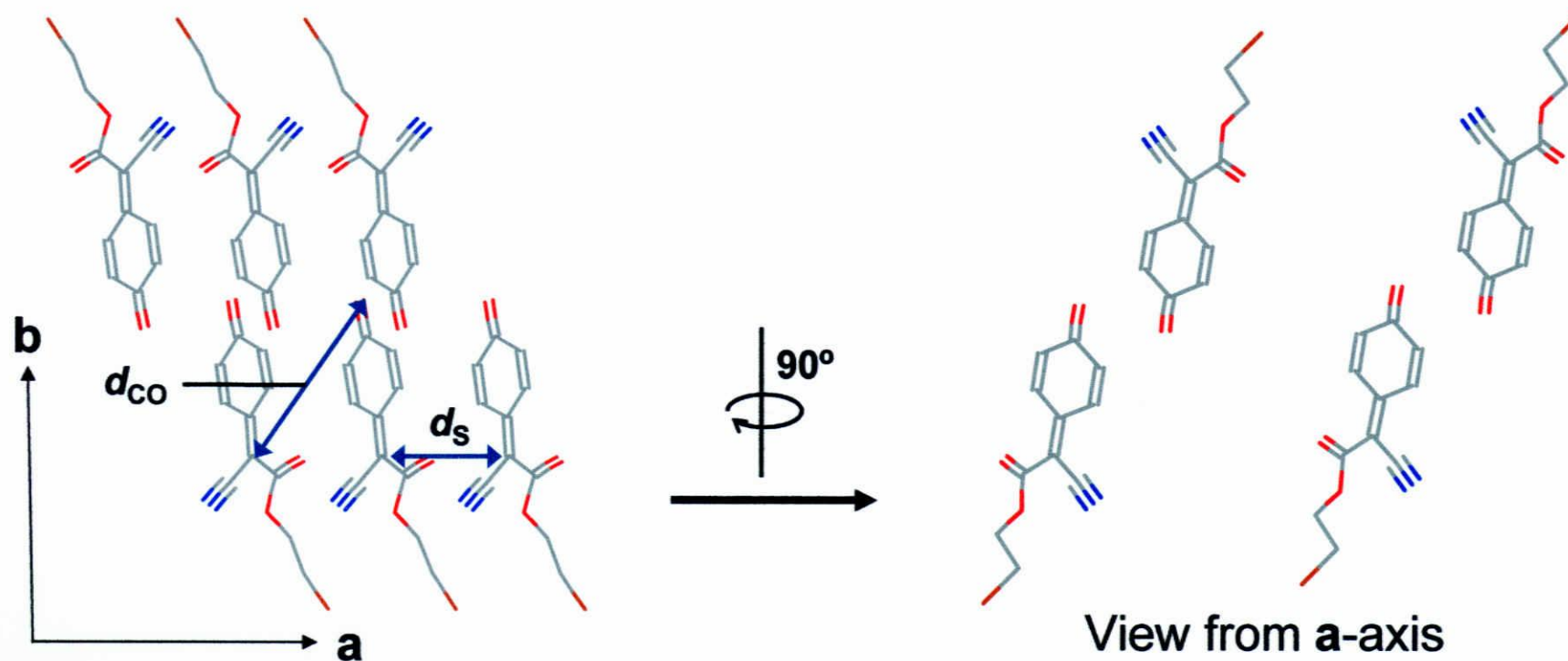


Fig. 96 crystal structure of **4b**



Triclinic : $P 1^-$

$a = 4.108$ $\alpha = 93.34$

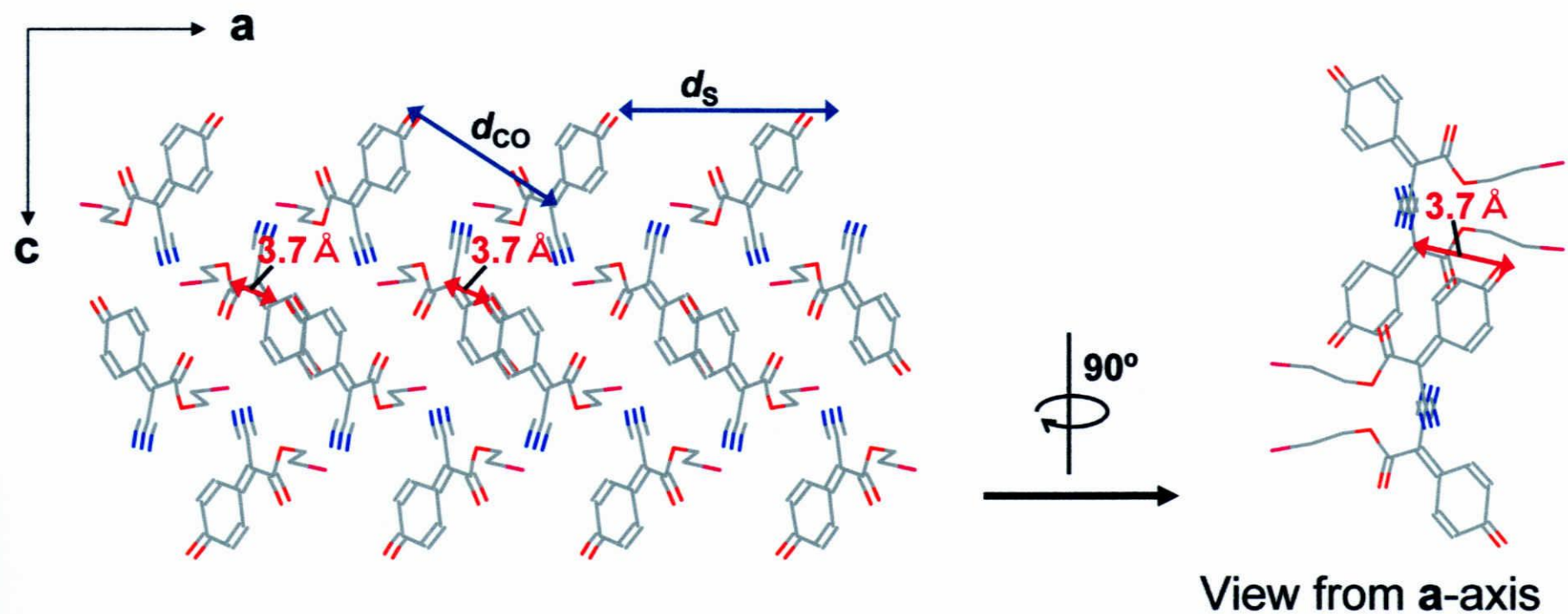
$b = 11.388$ $\beta = 94.58$

$c = 11.496$ $\gamma = 90.96$

$d_{co} = 6.4 \text{ \AA}$

$d_s = 4.1 \text{ \AA}$

Fig. 97 crystal structure of **4c**



Triclinic : $P\bar{1}$

$a = 8.222$ $\alpha = 90.01$

$b = 9.279$ $\beta = 90.05$

$c = 15.434$ $\gamma = 96.42$

$d_{co} = 7.5 \text{ \AA}$

$d_s = 8.2 \text{ \AA}$

Fig. 98 crystal structure of 4d

3-8 結晶構造と固相重合反応性

3-8-1 結晶パラメータの定義

- ・ キノンメチド骨格における各パラメータの定義

キノンメチド化合物 **4a** – **4d** の結晶構造と固相重合反応性の相関について検討するため、結晶内での分子配列をキノジメタンにも用いられているジエンモノマーのスタッキング様式でパラメータ化した。

反応点であるエキソ炭素と酸素の距離が最も近い分子同士の関係をパラメータ化することにし、その分子間の重心を結んだカラム軸とキノンメチド平面の長軸がなす角を θ_1 、短軸がなす角を θ_2 、反応点であるエキソ炭素と酸素間距離を d_{co} 、積み重なったモノマー間の距離（スタッキング距離）を d_s と定義した (Fig. 100)。以前に光固相重合により定量的にアモルファスポリマーが得られた 7-cyano-7-propoxycarbonyl-1,4-benzoquinone methide (**nPrQM**)²³⁾と **4a** – **4d** 各結晶のパラメータのそれぞれの値を Table 16 に示す。

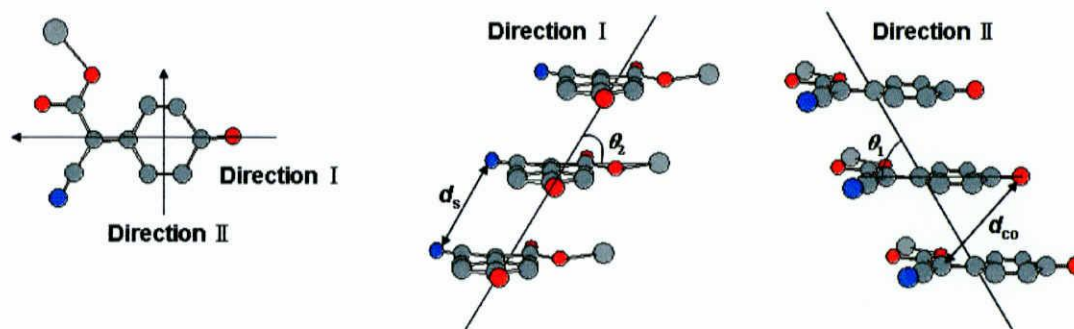
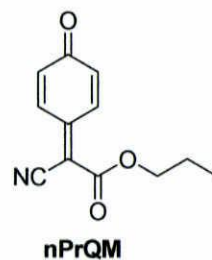


Fig. 100 キノンメチドモノマーのスタッキング構造とパラメータの定義

d_{co} : 隣接エキソ炭素と酸素間距離、 d_s : 隣接モノマーの面間隔

θ_1 : 長軸方向から見たときのカラム軸とモノマー平面角

θ_2 : 短軸方向から見たときのカラム軸モノマー平面角

Table 16 キノンメチドモノマーのスタッキングパラメータ

monomer	θ_1 (°)	θ_2 (°)	d_{co} (Å)	d_s (Å)
nPrQM	76	49	6.3	4.8
4a	76	34	6.9	5.7
4b	—	—	3.5	—
4c	83	57	6.4	4.1
4d	63	64	7.5	8.2

・ キノジメタン骨格における各パラメータの定義

ここで、現在までにトポケミカル重合が進行することが明らかになっているキノジメタン化合物、7,7,8,8-テトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタン (**MeCQ**), 7,7,8,8-テトラキス(2-ブロモエトキシカルボニル)キノジメタン (**BrEtCQ**), 7,7,8,8-テトラキス(2-クロロエトキシカルボニル)キノジメタン (**ClEtCQ**) の各パラメータ (Fig. 101, Table 17) を示し、キノジメタン類のトポケミカル重合に必要な条件を挙げる。

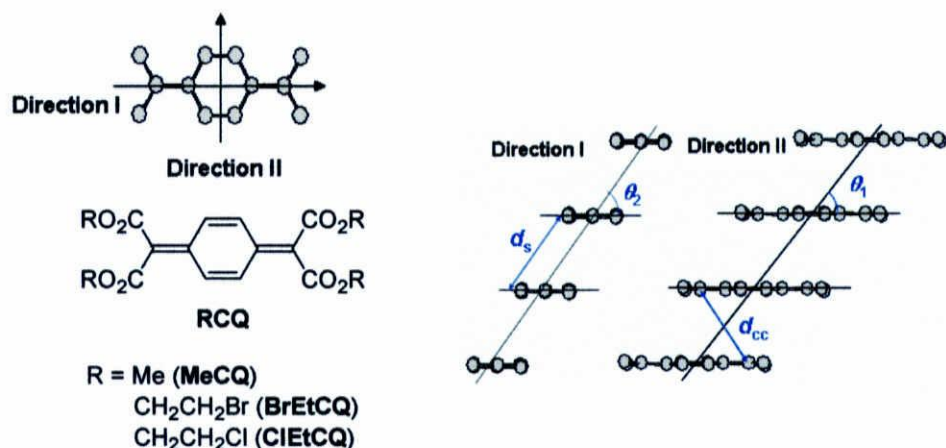


Fig. 101 キノジメタンモノマーのスタッキング構造とパラメータの定義

Table 17 キノジメタンモノマーのスタッキングパラメータ

monomer	θ_1 (°)	θ_2 (°)	d_s (Å)	d_{cc} (Å)
MeCQ	30	89	7.6	3.9
BrEtCQ	33	89	7.0	3.8
ClEtCQ	34	88	6.9	3.8

① モノマーの配列

モノマーがカラム状にスタッキングしていること。

② スタッキング軸の傾き (θ_1, θ_2)

結晶内でスタッキングしたモノマー分子が最小限の移動 (エネルギー) で新たな結合を生じるためには、並進移動せず、スタッキング軸を保ったまま回転移動することが理想的であると考えられる。キノジメタン化合物の場合、軸に対してキノジメタン骨格ができるだけ平面をとるよう短軸方向の傾きは 90° をとり、長軸方向にはスタッキング距離から考えるとかなり傾いている状態でパッキングしていることが適しているといえる。

③ 反応点間距離 (d_{cc})

反応点間距離が長すぎる場合、重合の進行にはモノマー分子の大きな移動が必要であり、大きなエネルギーを要し、さらに結晶構造が壊れてしまうため、トポケミカル重合が進行

しないと考えられる。これまでにトポケミカル重合の進行が報告されている MeCQ, BrEtCQ, ClEtCQ の反応点間距離は 4.0 Å 前後である。これらのことから、キノジメタン化合物において、 d_{cc} が 4.0 Å 前後であることが、トポケミカル重合に必要なであると考えられる。

④ スタッキング距離 (d_s)

緒言で述べたように、スタッキング距離 d_s が生成するポリマーの繰返し周期とほぼ同じであるとトポケミカル重合が進行すると報告されている。キノジメタン化合物の予想されるポリマーの繰返し周期を chem3D, MM2 を使って計算したところ、末端の置換基の種類によって多少異なるもののポリマーの繰返し周期は約 7.3 Å であった。トポケミカル重合性を示した MeCQ, BrEtCQ, ClEtCQ の d_s は、それぞれ 7.6 Å、7.0 Å、7.6 Å であり、ポリマーの繰返し周期 (7.3 Å) とほぼ一致し、キノジメタン化合物においても、 d_s とポリマーの繰返し周期が一致する場合に、トポケミカル重合が進行すると考えられる。

3-8-2 固相重合反応性

先に述べたキノジメタン類のトポケミカル重合に必要な4つの条件を参考にして **4a** – **4d** の結晶構造と固相重合反応性の相関について検討する。

4a はモノマー分子が **b** 軸に対してカラム状にスタッキングしていた。しかし、反応点であるエキソメチレン炭素とエキソ酸素の最短距離 d_{co} は 6.9 Å だった。この距離は反応が進行するには長すぎると考えられる。また、スタッキング軸の傾きも θ_1 は 76° と大きく、 θ_2 は 34° と小さく、理想の値とは大きく異なっていた。これらのことから約 1 ヶ月の UV 照射においても反応が全く進行しなかったと考えられる。

4b は反応点である近接したモノマーの最短 d_{co} は 3.5 Å と短く、結合が形成されるには適した距離である。しかし、モノマー分子はカラム状にパッキングはしておらず、**b** 軸に沿ってシート状に並んでいる。3.5 Å の最短 d_{co} はこのシート間の分子間距離である。そのため、固相重合反応がほとんど進行しなかったと考えられる。

4c はモノマー分子が **a** 軸に対してカラム状にスタッキングし、**nPrQM** と同様の並びであった。そこで、**4c** と **nPrQM** の結晶パラメータの比較を行った。**4c** は **a** 軸方向に、**nPrQM** は **c** 軸方向にモノマー分子がカラム状にスタッキングし、 θ_1 と θ_2 の値には大きな違いはなかった。しかし、 d_{co} および d_s が大きく異なり、**4c** では **nPrQM** に比べて d_{co} が大きく、 d_s が小さい値であった。そのために、固相重合反応性が極めて低くなったと考えられる。

しかし、**4c** の隣接するモノマーのキノノイド骨格の二重結合間の距離は、3.5 Å と短く、結合を形成しやすい距離であると考えられる。また、これはオレフィン類の光二量化でシクロブタン誘導体を与える場合、「オレフィンが平行に位置し、その反応中心間の距離が 4.2 Å 以下でなければならない」という Schmidt 則を満たしている²⁴⁾。そのため、[2+2]付加環化反応

が進行し、高収率で2量体 (**4c'**) が生成したと考えられる。また、[2+2]付加環化反応が進行し生成した **4c'** はひずみの大きなシクロブタン構造をとるため2量体反応により二量体間の距離が離れてしまう、と同時に二重結合が平行には位置しなくなり、それ以上の付加環化反応が進行しないと考えられる (Fig. 102)。

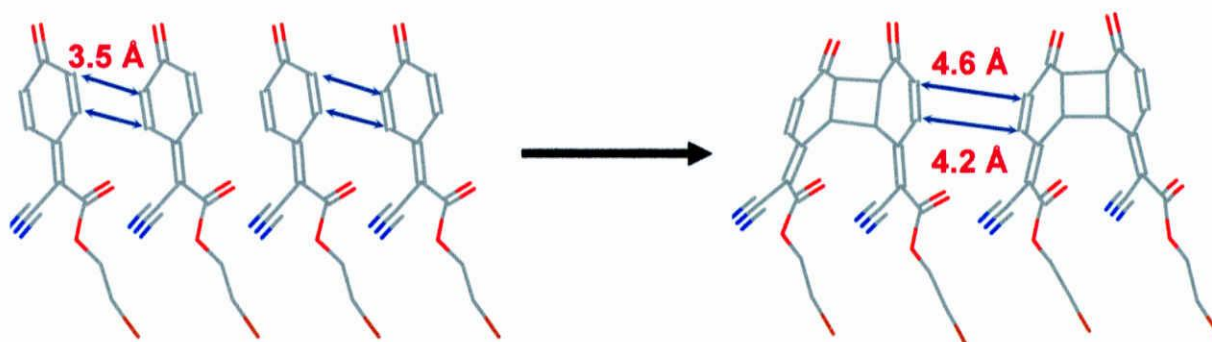


Fig.102 [2+2]cycloaddition of

4d はモノマー分子が *a* 軸に対してカラム状にスタッキングしており、反応点である最短 d_{co} は 7.5 Å だった。この距離は **4a**, **4c** と同様に反応が進行するには長すぎる距離だった。しかし、近接するカラム間でのエキソメチレン炭素とエキソ酸素の距離 d_{co}' は 3.7 Å と短い距離であった。そのためこの部分での反応がきっかけとなり、オリゴマー程度の複数の生成物が得られたと考えられた。

トポケミカル重合ではないが **4a** - **4d** 全てのモノマーにおいて熱固相重合が進行したことに関しては、かなりの高温を加えたことにより分子運動が活性化され、反応点間距離が比較的離れていても重合が進行したと思われる。しかし、重合のためにモノマー分子が大きく移動しなければならないことから、結晶の崩壊が起き、XRD 測定結果が示すように、結晶性を失いアモルファスポリマーとなったと考えられる。

3-8-3 [2+2]付加環化反応性

4c モノマーでのみ反応が進行した[2+2]付加環化反応について更に検討を行った。**4a**, **4d** も **4c** と同様に近接するモノマー間のキノノイド骨格の二重結合間距離 d_{cc} はそれぞれ 3.9, 3.7 Å と反応が進行するのに適した距離をしていた。しかし、キノノイド骨格の二重結合間の重なりを角度で表すと、[2+2]付加環化反応の進行に理想と考えられる 90° より **4a** は約 30° 外側に、**4d** は約 20° 内側にずれていた (Table 18)。また、近接するモノマーの並びを真横から見ると Fig. 103 に示すように、**4a** と **4d** は二つのモノマーのキノノイド骨格の二重結合は前後にもずれていることが分かった。このように **4a** と **4d** は理想と考えられる 90° からのずれが大きいため、[2+2]付加環化反応は進行しなかったと考えられる。

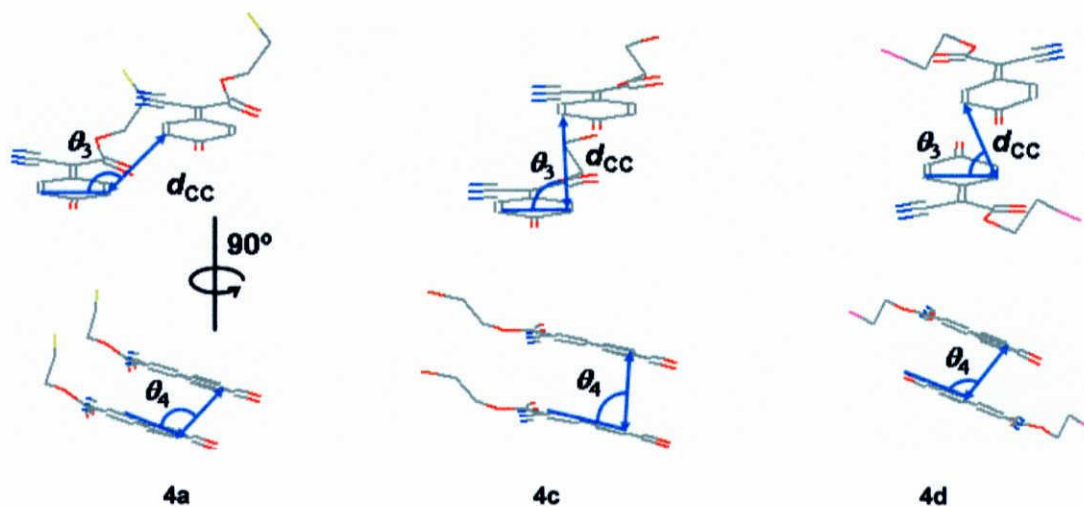
Fig.103 [2+2]cycloaddition reactivity of **4a** and **4d** in comparison with **4c**

Table 18 [2+2]付加環化反応性の比較

monomer	$\theta_3 (^\circ)$	$\theta_4 (^\circ)$	$d_{cc} (\text{\AA})$
4a	125	111	3.9
4c	85	81	3.5
4d	74	103	3.7

第 2 節

4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (8)

の合成と固相重合

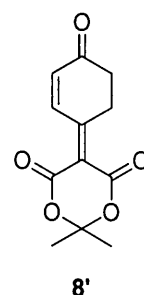
3-9 4-(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)cyclohexanone (7) の酸化条件検討

溶媒に CHCl_3 を用いたモノマー前駆体 (7) の酸化条件検討を行った。Crude の ^1H NMR 測定より、前駆体 (7)、モノマー (8)、片側酸化体 (8')、およびポリマーの生成比を求めた。その結果を Table 19 に示す。

Table 19 7 の酸化条件検討

run	7 mg (mmol)	MnO_2 g (mmol)	$\text{MnO}_2/7$	CHCl_3 ml	time min.	crude yield mg (%)
1	99 (0.42)	0.35 (4.00)	10	50	20	66.8 (68.6)
2	105 (0.44)	0.38 (4.37)	10	50	40	79.5 (77.4)
3	181 (0.76)	0.66 (7.60)	10	97	60	102 (57.3)

run 1 ではクロロエチル基を有するキノンメチド (4b) と同様の条件で酸化を行った。酸化反応は進行したが、未反応の前駆体 (7) が約 20%、片側酸化体 (8') が約 10%存在していた。そこで反応時間を 40 分に伸ばして酸化を行ったが、未反応の 7 が約 10%、8' が約 4%存在していた (run 2)。さらに反応時間を伸ばして 1 時間酸化を行ったところ、未反応の 7, 8' はなくなり、8 の高い生成比が得られた (run 3)。以上の検討の結果から、run 3 の条件を最適条件とした。



3-10 モノマー (8) の示差走査熱量測定 (DSC 測定)

モノマー (8) の熱的挙動を調査するため、DSC を測定した。モノマーに対し、 -20°C から 200°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、降温させた。その結果を Fig. 104 に示す。

163.3°C と 188.9°C に発熱のピークが観測され、融点に由来する吸熱ピークは観測されなかった。

DSC 曲線で観測された二つの発熱ピークを明らかにするために 8 の TG 測定を 20°C から 300°C の測定範囲で $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で行った。その結果を Fig. 105 に示す。 154°C 付近に分解温度が観測され、その重量減少から、メルドラム酸部位の分解によるアセトンの脱離とそれに引き続く脱炭酸が起きていることが示唆された。この結果から DSC で観測された発熱ピークは重合によるものではなく、分解によるものであることがわかった。

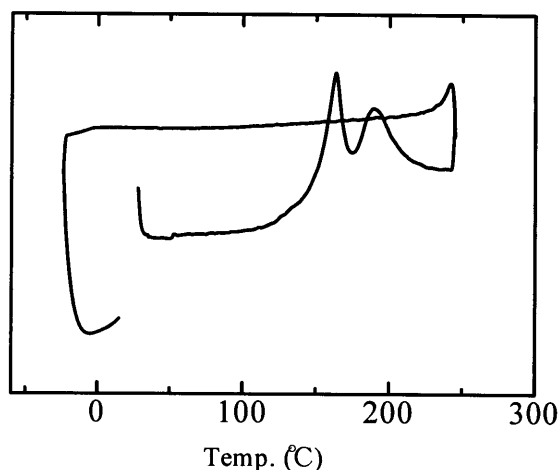


Fig. 104 DSC chart of 8

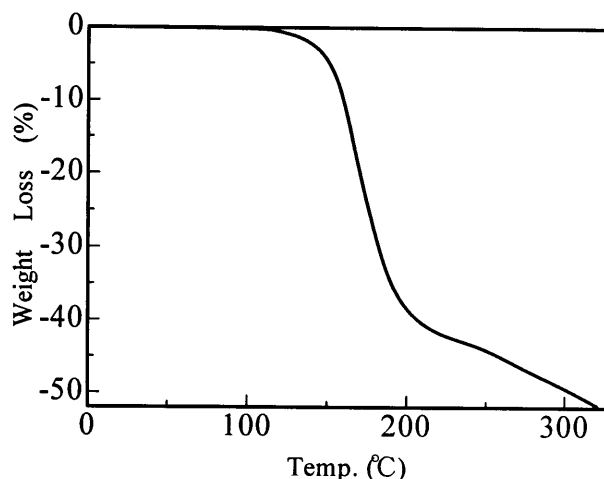


Fig. 105 TG chart of 8

3-11 溶液重合

固相重合との比較のために溶液重合を行った。freeze-thaw を数回行うことで十分に脱気し、酸素を除去した。開始剤には AIBN を用い、重合溶媒にはトルエンを用いた。結果を Table 20 に示す。

Table 20 8 の溶液ラジカル重合の結果

run	8 mg (mmol)	AIBN mg (mmol)	[M]/[I]	toluene ml	temp °C	time h	yield mg (%)
1	50.3 (0.22)	12.0 (0.07)	3	5.0	60	66	11.1 (22.1)
2	49.5 (0.21)	35.5 (0.22)	1	1.4	60	48	29.0 (58.6)

run 1 : 反応時間経過後、モノマー溶液の橙色は若干退色していた。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ で再沈殿を行い、淡橙色固体を得た。得られた沈殿物の GPC (低分子) を測定した結果、 $M_n=1000$ 程度のピークの他に、二量体程度のピークが観測された。 ^1H NMR スペクトルには、帰属不明な複数のベンゼン環のピークが見られた。

run 2 : run 1 で Hex 不溶部の収率が低かったため、開始剤量を増やし、濃度を濃くして重合を行った。モノマー溶液の色は濃くなり、褐色になった。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ で再沈殿を行い、得られた淡褐色固体の ^1H NMR スペクトルと GPC (低分子) を測定した結果、run 1 とほぼ同じ結果であった。

以上の結果からラジカル重合では帰属不明な複数の化合物が生成し、単独重合体を得ることはできなかった。

3-12 アニオン重合

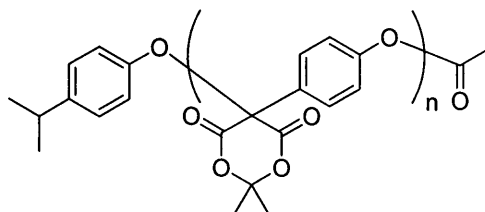
ラジカル重合では単独重合体を得ることができなかったため、アニオン重合を行った。開始剤には isopropylphenoxy lithium と N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) の錯体を用い、重合溶媒には CH_2Cl_2 とトルエンの混合溶媒を用いた。結果を Table 21 に示す。

Table 21 8 のアニオン重合の結果

run	8 mg (mmol)	[M]/[I]	CH_2Cl_2 ml	toluene ml	temp. °C	time h	yield mg (%)
1	51.0 (0.22)	13	0.75	0.25	-78	24	26.0 (51.0)

所定時間経過後、無水酢酸により重合を停止させ、 CHCl_3/IPE による再沈殿を行い、黄緑色固体を得た。GPC (低分子) を測定した結果、 $M_n=1600$ 程度の単峰性のピークが観測された。 ^1H NMR スペクトルには非常にブロードなベンゼン環のピークと多数のメチル基に帰属されるピーク、さらに 3 - 4 ppm 付近に帰属不明なピークが観測された。また、NMR サンプル (CD_3OD) 溶液は時間の経過とともに薄緑色から濃緑色に変化し、何らかの電荷移動が起きていることが示唆された。

以上の結果から、アニオン重合においても右記の構造の単独重合体は生成しておらず、8 の液相での重合は困難であることがわかった。



3-13 熱固相重合

モノマー (8) の熱固相重合を所定の温度で行った。結果を Table 22 に示す。

Table 22 8 の熱固相重合の結果

run	8 mg	atmosphere	temp. °C	time day	form
1	32.4	vacuo	120	1	reddish brown solid
2	30.7	vacuo	60	1	orange solid
3	38.0	vacuo		7	orange solid
4	50.1	vacuo	90	7	reddish brown solid
5	20.0	vacuo		1	reddish brown solid

run 1 : 熱による分解が起こる少し前の 120°C での脱気下熱固相重合を行った。モノマーの形状に変化は見られなかったが、モノマーの橙色が黒っぽい海老茶色になった。得られた海老茶色粉末は CHCl_3 , MeOH, DMSO に不溶であった。

run 2, 3 : 反応温度を下げ、 60°C での脱気下熱固相重合を行った。run 1 と同様に 1 日で反応を停止したが、モノマーの形状、色どちらも変化はなく、GPC (低分子) を測定した結

果、モノマーのピークのみであり、 ^1H NMR スペクトルもモノマーと同じであった。反応時間を伸ばしたが、反応は進行せず、反応温度 60°C では熱固相重合は進行しないことがわかった。

- これらの結果から、 120°C と 60°C の間の温度で脱気下熱固相重合反応を行うことにした。

run 4 : モノマーの形状に変化は見られなかったが、モノマーの橙色がくすみ、7日目には run 1 と同様の黒っぽい橙色に変化した。 CHCl_3 , MeOH に不溶な部分があり、GPC (低分子) を測定したところ、モノマーの他にオリゴマー程度のピークと少量の高分子量体のピークが観測された。 ^1H NMR スペクトル (DMSO-d_6) を測定したところ、アセトンのピークとモノマーには観測されない帰属不明な複数のピークが観測され、熱によるメルドラム酸部位の分解が示唆された。

run 5 : run 4 でメルドラム酸部位からのアセトンの脱離が示唆されたため、 N_2 下で重合を行ったが、run 4 と同様の生成物が得られ、重合雰囲気には影響を受けないことがわかった。

- 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)

モノマー 8 と 90°C , 120°C での熱固相重合反応混合物の粉末 X 線回折測定を行った。

反応混合物の結晶性をモノマーと比較するため、モノマーと熱固相重合反応混合物を並べて Fig. 106 に示し、得られたデータを Table 23 に示す。

90°C では未反応モノマーのピークが少し観測されたが、 120°C の場合では明らかにブロードなピークになっており、熱固相重合により得られた生成物はアモルファスであることがわかった。

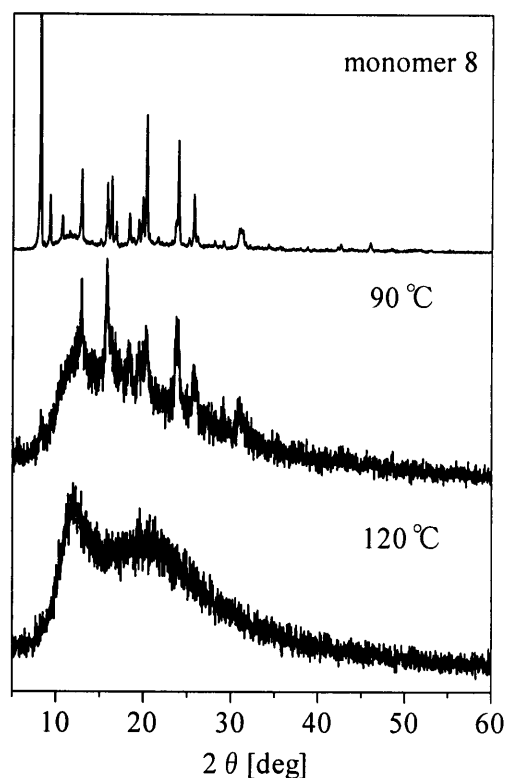


Fig. 106 X-ray diffraction patterns of 8

以上、熱固相重合の結果をまとめると、低温では反応は進行しないが、 90°C 以上の温度では、メルドラム酸部位の分解が起こり、一般の有機溶媒に不溶な生成物が得られた。また、その粉末 X 線回折測定より得られた生成物は結晶性を有しないアモルファスな物質であり、トポケミカルな反応は進行していないことがわかった。

Table 23 monomer 8 とその熱固相重合反応混合物 (90 °C, 120 °C) の粉末 X 線回折における主なピーク

monomer 8				thermal polymerization mixture of 8 (90 °C)				thermal polymerization mixture of 8 (120 °C)			
2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)	2 θ	d 値 Å	強度	(相対強度)
8.180	10.7998	4198	(100)	10.989	8.0513	1100	(57)	10.340	8.5481	183	(73)
9.280	9.5220	736	(18)	12.860	6.8782	1792	(92)	11.940	7.4060	251	(100)
10.680	8.2767	474	(11)	15.220	5.8165	1083	(56)	12.880	6.8675	241	(96)
12.880	6.8675	1056	(25)	15.760	5.6184	1958	(100)	13.400	6.6022	217	(86)
15.800	5.6043	870	(21)	16.940	5.2296	1108	(57)	19.540	4.5392	221	(88)
16.300	5.4335	968	(23)	18.380	4.8230	1083	(56)	20.680	4.2915	213	(85)
16.820	5.2667	403	(10)	19.400	4.5717	1250	(64)	21.320	4.1641	211	(84)
18.320	4.8387	506	(12)	20.220	4.3881	1308	(67)	27.600	3.2292	142	(57)
19.380	4.5764	430	(10)	20.340	4.3625	1333	(69)				
19.840	4.4713	714	(17)	23.860	3.7263	1283	(66)				
20.280	4.3753	1739	(41)								
20.580	4.3121	259	(6)								
23.880	3.7232	1417	(34)								
25.660	3.4688	750	(18)								
30.800	2.9006	323	(8)								
30.980	2.8842	326	(8)								
31.220	2.8626	297	(7)								

3-14 光固相重合

モノマー (8) の脱気下光固相重合を 30°C で 400W 高圧 Hg ランプを用いて行なった。結果を Table 24 に示す。

Table 24 8 の光固相重合の結果

run	8 mg	atmosphere	time days	form	yield %
1	51.5	vacuo	1	brown	22.9
2	51.2	vacuo	7	brown	—

run 1 : モノマーの形状に変化は見られなかったが、橙色から茶色に変化した。反応混合物の GPC (低分子) を測定したところ、モノマーのピークの他にダイマー程度のピークやオリゴマーのピークも観測されたが、CHCl₃ に不溶な部分も見られた。CHCl₃/Hex により再沈殿を行い、Hex 不溶部として薄褐色固体を得た。GPC (低分子) 測定から、得られた固体の分子量は Mn=800, 400 の二峰性であることがわかった。¹H NMR スペクトルは、帰属不明なブロードなピークとモノマーではないシャープなピークが観測された。

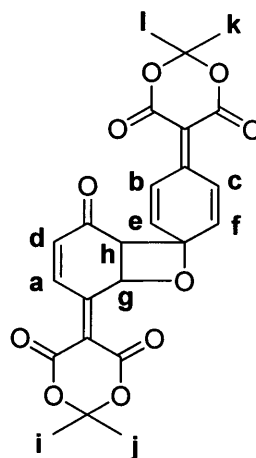
run 2 : 反応時間を伸ばして重合を行った。モノマーの橙色はさらに濃い褐色になり、CHCl₃, MeOH, THF に不溶な部分が多くなった。¹H NMR スペクトル (DMSO-d₆) を測定したところ、反応時間 1 日で観測されたシャープなピークは観測されず、熱固相重合の場合と同様にアセトンのピークとモノマーには観測されない帰属不明な複数のピークが観測され、UV 照射によってもメルドラム酸部位の分解が起こることが示唆された。

反応時間 1 日の ¹H NMR スペクトルに観測されたモノマーではないシャープなピークを示す生成物を特定するためにモノマー 8 に、2, 4, 6, 8, 16, 24, 36, 48, 72 時間 UV を照射したものの ¹H NMR スペクトルを測定した。その結果、シャープなピークは 2 時間で生成し始め、少しずつ増加していくが、8 時間が最高でその後は増えずに徐々に減少し、帰属不明の複数のピークへと変化していくことがわかった。

そこで、シャープなピークの積分比が最も大きかった UV 照射 8 時間の反応混合物を CHCl₃/Hex により再沈殿を行い、白色固体として分子量がモノマーの約 2 倍 (Mn=500) の生成物を単離した。得られた白色固体の ¹H NMR スペクトルを Fig. 107 に示す。わずかな未反応モノマーのピークの他に、1H 分のピークが 8 種類、メチル基のプロトンが 4 種類観測された。分子量がモノマーの約 2 倍であることから、非対称な構造を有するダイマーであることが示唆された。さらに、シアノ基とプロモエトキシカルボニル基を有するキノンメチド (4c) では、UV 照射により [2+2] 付加環化したダイマーが生成したことから、この生成物はキノンメチド骨格の C=C 二重結合とカルボニル基との間で [2+2] 付加環化した、下図のようなオキセタン構造を含む二量体であると考えられる。

• ^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm Fig. 107

- a) 8.64 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H)
- b) 7.37 (dd, $J = 10.5, 3.0$ Hz, 1H)
- c) 7.24 (dd, $J = 10.5, 3.0$ Hz, 1H)
- d) 6.83 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H)
- e) 6.39 (dd, $J = 10.5, 1.5$ Hz, 1H)
- f) 6.34 (dd, $J = 10.5, 1.5$ Hz, 1H)
- g) 5.64 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H)
- h) 4.32 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H)
- i) 1.72 (s, 3H)
- j) 1.70 (s, 3H)
- k) 1.67 (s, 3H)
- l) 1.37 (s, 3H)



• 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)

モノマー **8** と UV 照射 7 日間の反応混合物の粉末 X 線回折測定を行った。

反応混合物の結晶性をモノマーと比較するため、モノマーと光固相重合反応混合物を並べて Fig. 108 に示し、得られたデータを Table 25 に示す。

モノマーと比較するとモノマーの結晶性を少し有するブロードなピークが観測された。このことから UV 照射により結晶性が崩れ、アモルファスな生成物が得られることがわかった。

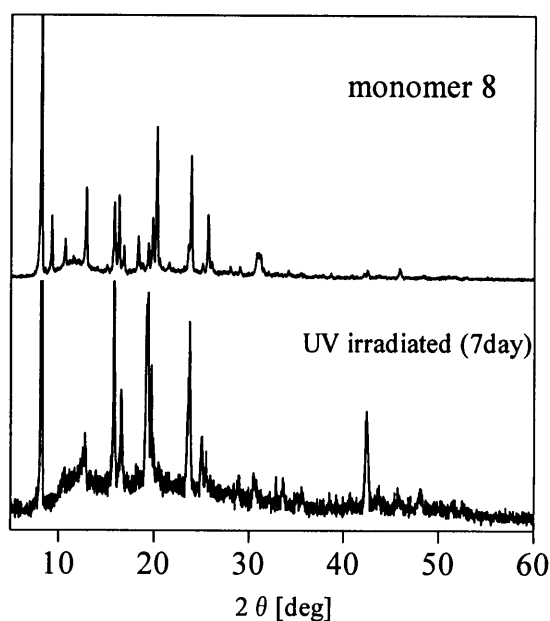


Fig. 108 X-ray diffraction patterns of **8**

Table 25 monomer 8 の光固相重合反応混合物 (7 days) の粉末 X 線回折における主なピーク

Photo polymerization product of 8			
2θ	d 値 Å	強度	(相対強度)
8.200	10.7735	8250	(95)
8.260	10.6954	8717	(100)
15.820	5.5973	3058	(36)
16.540	5.3552	1700	(20)
19.160	4.6284	2125	(25)
19.180	4.6236	2492	(29)
19.260	4.6046	2692	(31)
19.320	4.5904	2583	(30)
19.380	4.5764	2867	(33)
19.700	4.5027	1783	(21)
23.720	3.7479	2517	(29)

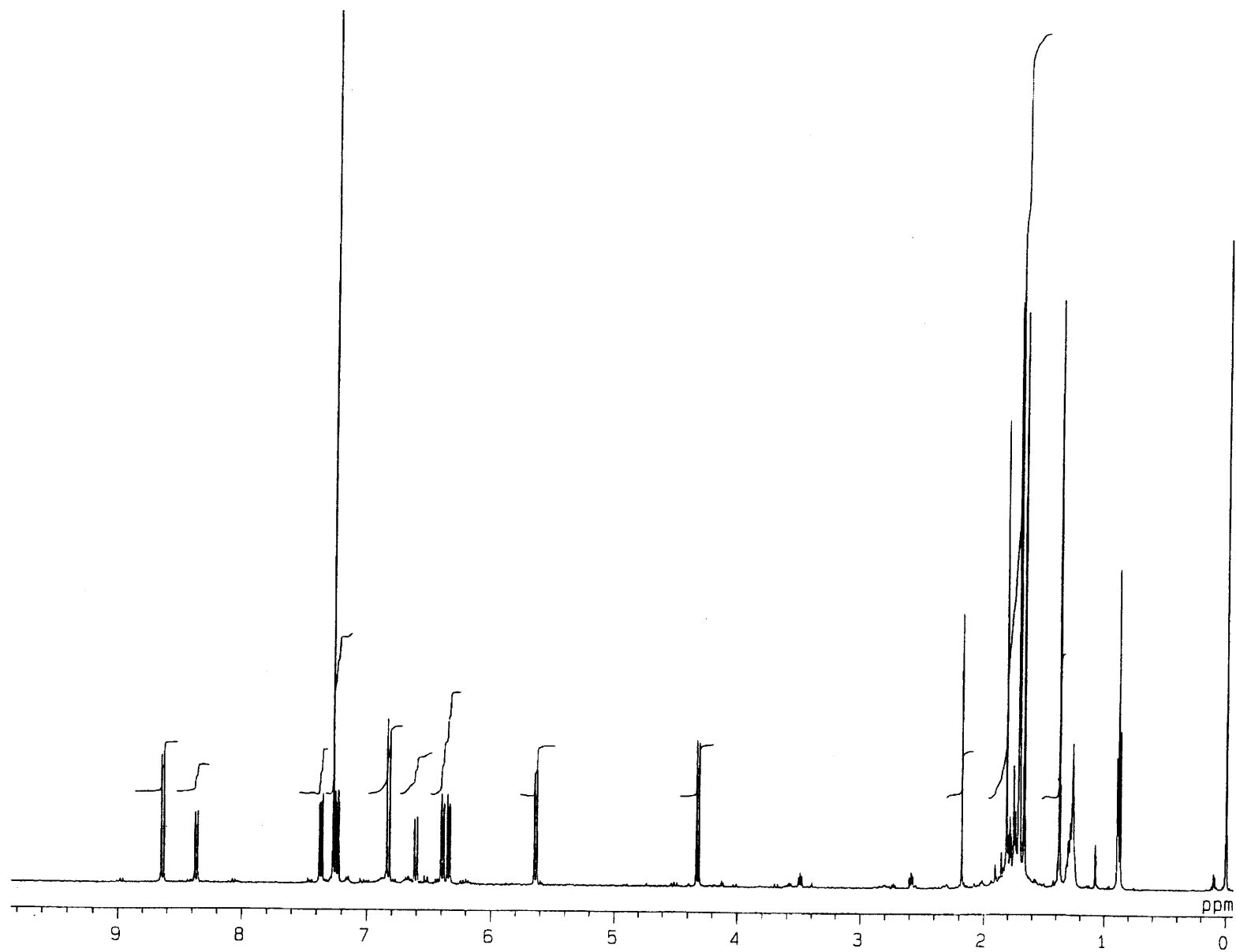


Fig.107 ^1H NMR spectrum of product obtained by photopolymerization of 8 (CDCl_3)

3-15 単結晶 X 線構造解析

3-15-1 単結晶の作製

X 線構造解析には、針状晶で縦・横・高さが $0.06 \times 0.1 \times 0.7$ mm 以上、板状晶で幅 0.1 mm 以上の結晶が必要である。従って、X 線測定可能な結晶を得るために種々の条件で再結晶を行った。その結果を Table 26 に示す。濃度は定量的にわからないので飽和溶液か、濃い溶液、薄い溶液として示す。また、モノマーの単結晶作成の蒸発温度は全て室温で行った。

Table 26 8 の単結晶作製条件

solvent (v / v)	concentration	powder paper (sheet)	form
CHCl ₃ / Hex = 1 / 10	飽和	2	周りに張り付く
		3	
CHCl ₃ / Hex = 1 / 5	飽和	1	細かい汚い結晶、少し重合
		2	周りに張り付き、少し重合
		3	周りに張り付く
CHCl ₃ / Hex = 1 / 3	飽和	1	周りに張り付き、少し重合
		2	汚い板状っぽい結晶
		3	周りに張り付く
CHCl ₃ / Hex = 1 / 2	飽和	2	底にフィルム状に張り付き、重合
		3	
CH ₂ Cl ₂ / Hex = 1 / 5	飽和	1	細かい汚い結晶
		1+穴	周りに張り付く
		2	板状 or 柱状結晶
		3	
CH ₂ Cl ₂ / Hex = 1 / 3	飽和	1	板状っぽい結晶
		1+穴	クラックの入った板状っぽい結晶
		2	
		3	周りに張り付く
CH ₂ Cl ₂ / Hex = 1 / 2	飽和	1	針状 or 柱状結晶
		1+穴	
		2	底に細かく汚い針状結晶
		3	底にフィルム状に張り付く
CH ₂ Cl ₂ / Hex = 1 / 1	飽和	1	底にフィルム状に張り付く
		1+穴	板状結晶
		2	周りに張り付く
Et ₂ O	飽和	2	周りに張り付く
		3	
IPE	飽和	2	小さく汚い黄色板状結晶と黒い塊
		3	小さく汚い黄色板状結晶

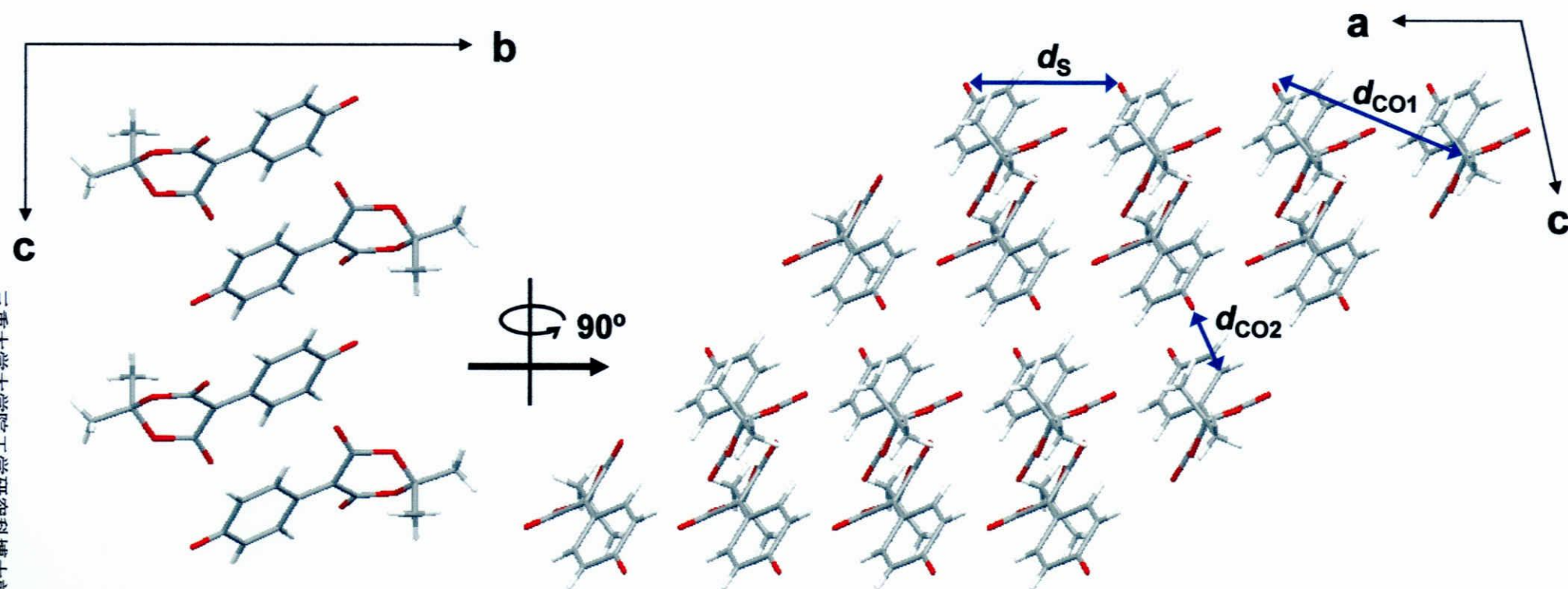
3-15-2 単結晶 X 線構造解析

CH₂Cl₂ / Hex 混合溶液からの溶媒濃縮法により再結晶して得られた結晶を用いた。その結果を Fig. 109 に示す。結晶サイズは 0.60×0.50×0.10 mm、晶系は monoclinic、空間群は P2₁/n、格子定数は $a = 5.9046 \text{ \AA}$, $b = 21.0398 \text{ \AA}$, $c = 9.0152 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 102.286^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 1094.32 \text{ \AA}^3$ でモノマー4 分子を含む。モノマーは a 軸に対してカラム状に並び、このカラム内での最近接モノマー間のエキソメチレン炭素とエキソ酸素の距離 $R = 6.842 \text{ \AA}$ 、スタッキング距離 $d = 5.897 \text{ \AA}$ であることがわかった。

さらに詳細な結晶データについては以下の Table 26 に示す。

Table 26 Crystallographic Data for Crystal of 8

monomer 8			
formula	C ₁₂ H ₁₀ O ₅	$V (\text{\AA}^3)$	1094.32 (7)
formula weight	234.20	Z	4
crystal system	monoclinic	$D_c (\text{g/cm}^3)$	1.421
space group	P2 ₁ /n	unique reflections	1967
$a (\text{\AA})$	5.9046 (2)	No. obsd reflections	10950
$b (\text{\AA})$	21.0398 (8)	R_1	0.078
$c (\text{\AA})$	9.0152 (4)	$R ; R_w$; 0.248
$\alpha (\text{deg})$	90.00	GOF	1.0
$\beta (\text{deg})$	102.286 (2)	$2\theta_{\text{max}} (\text{deg})$	136.4
$\gamma (\text{deg})$	90.00	temp, °C	-60



Monoclinic : $P2_1/n$
 $a = 5.905$ $\alpha = 90.00$
 $b = 21.040$ $\beta = 102.29$
 $c = 9.015$ $\gamma = 90.00$

$d_{co1} = 6.8 \text{ \AA}$
 $d_{co2} = 3.5 \text{ \AA}$
 $d_s = 5.9 \text{ \AA}$

Fig. 109 crystal structure of 8

3-16 結晶構造と固相重合反応性

第1章 3-8 でキノンメチド化合物の結晶構造と固相重合反応性の相関について検討するため、結晶内での分子配列をパラメータ化した。そこで定義したパラメータに従ってモノマー 8 の結晶のそれぞれの値を求めた。その結果を Table 27 に示す。

Table 27 モノマー 8 のスタッキングパラメータ

monomer	θ_1 (°)	θ_2 (°)	d_{co1} (Å)	d_s (Å)	d_{co2} (Å)	d_{cc} (Å)
8	74	38	6.8	5.9	3.5	3.6

モノマー 8 は a 軸に対してカラム状にスタッキングしていた。しかし、このカラム内での最短反応点間距離 d_{co1} は 6.842 Å と長かった。

一方、隣接するカラム間でのキノノイド骨格の C=C 二重結合とカルボニル基間の距離 d_{co2} , d_{cc} は 3.514 Å, 3.600 Å と短く、モノマー 4c の場合 ($d_{cc} = 3.472$ Å) と同様に [2+2] 付加環化反応が進行するのに適した距離であった。また、Fig. 110 に示すように、近接するモノマーの C=C 二重結合とカルボニル基との重なりを角度 (θ_3) で表すと 99° であり、真横から見た角度 (θ_6) も 76° と、[2+2] 付加環化反応に理想と考えられる 90° に近い角度であった。そのため、[2+2] 付加環化反応が進行し、オキセタン構造を含む二量体が生成したと考えられる。しかしながら、この二量体は非常に歪みの大きな化合物であるため、長時間 UV 照射を続けると徐々に分解し、それがきっかけとなり、トポケミカル的ではない複数の反応が進行したと考えられる。

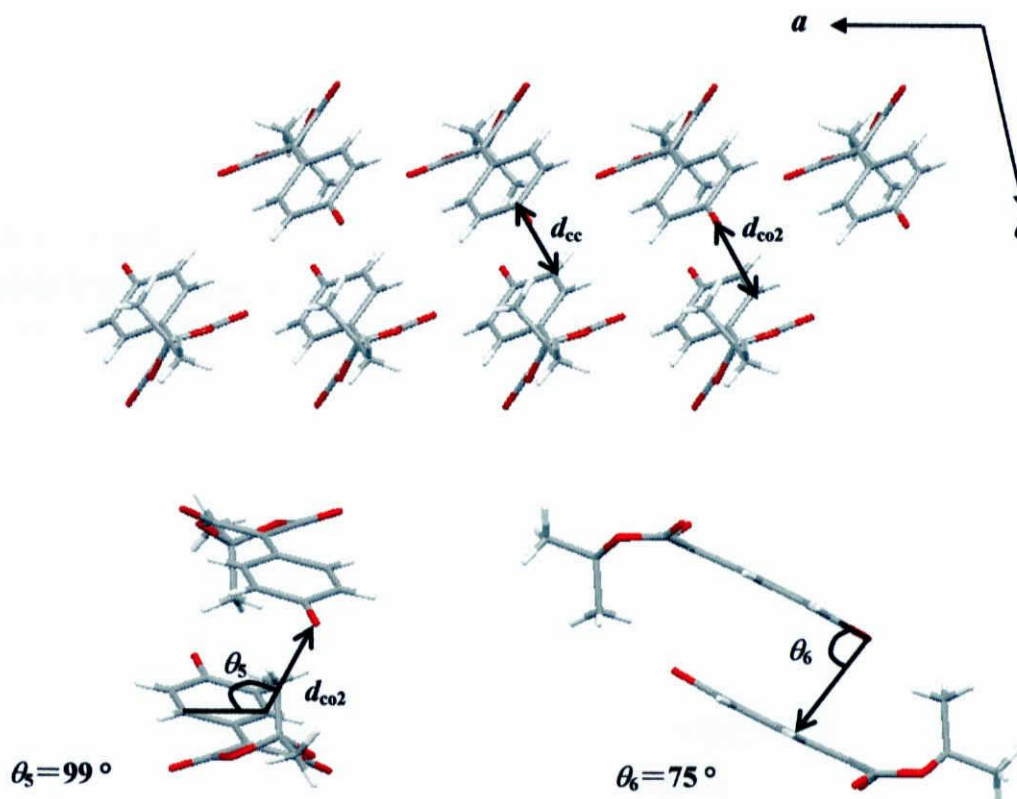


Fig. 110 モノマー 8 の [2+2] 付加環化反応性

三重大学大学院工学研究科博士前期課程

第 4 章 総括

総括

第1節では、末端にハロゲンを有する置換基を導入した 7-シアノ-7-ハロエトキシカルボニルキノンメチド (**4a** - **4d**) を新規に合成し、各モノマーの固相重合および結晶構造解析を行ない、結晶構造と固相重合反応性との関連について調査した。

・ 熱固相重合反応性

全てのモノマーにおいて半固体の形状をした生成物が得られた。**4a** と **4d** は比較的早い速度で高分子量体を得られた。一方、**4b** と **4c** は反応速度は遅いが、反応時間を長くすると、重合が進行した。粉末 XRD 測定よりいずれのモノマーも重合の進行に伴い結晶性が失われる様子が観測された。これらの結果から熱固相重合反応は進行するが、生成するポリマーは結晶性を有しないアモルファスポリマーであり、熱によるトポケミカル重合は進行しないことがわかった。

・ 光固相重合反応性

UV 照射では各モノマーにおいてそれぞれ異なった反応性を示すことがわかった。**4a** は全く重合が進行せず、**4b** からはごくわずかなオリゴマーが得られ、**4d** からはヨウ素の脱離を伴う様々な生成物が得られた。一方、**4c** からはトポケミカル重合は進行しないものの、結晶構造を維持したまま分子量がモノマーの約 2 倍である化合物が高収率で得られた。この生成物の ^1H , ^{13}C NMR、元素分析、および単結晶 X 線構造解析を行った結果からキノノイド骨格の二重結合間で[2+2]付加環化した二量体であることがわかった。さらに、この[2+2]付加環化反応は、溶液状態では進行しない固体状態に特有のトポロジカルな反応であることも明らかとなった。

・ 結晶構造と固相重合反応性

結晶構造解析から、**4a**, **4c**, **4d** はモノマー分子がカラム状にスタッキングしており、重合に適した並びをしていたが、いずれも最短反応点間距離 d_{co} は反応が進行するには長すぎる距離をしていた。そのためトポケミカル重合は進行しなかったと考えられる。

4b は、最短 d_{co} は 3.5 Å と反応が進行するのに適した距離をしていたが、モノマー分子がカラム状に並進にパッキングしておらず、b 軸に沿ってシート状に並んでいたため、光固相重合ではオリゴマーしか得られなかったと考えられる。一方、**4c** は隣接するモノマーのキノノイド骨格の二重結合間の距離は 3.5 Å と比較的短く、結合を形成しやすい距離であり、[2+2]付加環化反応が進行し、高収率で二量体が生成することがわかった。

このように **4a** - **4d** それぞれの反応性をその結晶構造から合理的に説明することができた。

第 2 節では、4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione-5-ylidene)-2,5-cyclohexadiene-1-one (**8**) を新規に合成し、その固相重合反応性と結晶構造について調査した。

- ・ 熱固相重合反応性

低温では反応は進行しないが、90 °C 以上の温度では、メルドラム酸部位の分解が起こり、一般の有機溶媒に不溶な生成物が得られた。また、その粉末 X 線回折測定より得られた生成物は結晶性を有しないアモルファスな物質であり、トポケミカルな反応は進行ないことがわかった。

- ・ 光固相重合反応性

短時間でキノンメチド骨格の C=C 二重結合とカルボニル基との間で[2+2]付加環化した、オキセタン構造を含む二量体が生成することがわかった。しかし、この二量体は非常に歪みの大きな化合物であるため、長時間 UV 照射を続けると徐々に分解し、それがきっかけとなり、トポケミカル的ではない複数の反応が進行することが示唆された。

- ・ 結晶構造と固相重合反応性

結晶構造解析から、モノマー **8** は a 軸に対してカラム状にスタッキングしていることがわかったが、このカラム内での最短反応点間距離 d_{co1} は 6.8 Å と長かった。そのため、熱条件下、UV 照射ともに重合が進行しなかったと考えられた。

一方、隣接するカラム間でのキノノイド骨格の C=C 二重結合とカルボニル基間の距離 d_{co2} , d_{cc} は 3.5 Å, 3.6 Å と短く、反応が進行するのに適した距離であった。そのため、**4c** の場合と同様に [2+2]付加環化反応が進行し、オキセタン構造を含む 2 量体が生成することがわかった。

引用・参考文献

- 1). M. Hasegawa, Y. Suzuki, *Polym. Lett.*, **5**, 813 (1967)
- 2). M. Hasegawa, *Chem. Rev.*, **83**, 507, (1983)
- 3). R. Franke, *Chem. Ber.*, **38**, 3727 (1905).
- 4). G. Wegner, *Z. Naturforsch. B*, **24**, 824 (1969).
- 5). 笠井均, 片木秀行, 飯田理恵子, 岡田修司, 及川英俊, 松田宏雄, 中西八郎, 日本化学会誌, No5, 309 (1997).
- 6). G. Wenger, *Makromol. Chem.*, **145**, 85, (1971).
- 7). A. Matsumoto, Y. Matsumura, S. Aoki, *Macromolecules*, **29**, 423 (1996).
- 8). A. Matsumoto, K. Yokoi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 3147 (1998).
- 9). A. Matsumoto, T. Odani, M. Chikada, K. Sada, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11122 (1999).
- 10). T. Odani, A. Matsumoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 40, (2000).
- 11). A. Matsumoto, S. Nagahama, and T. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9109 (2000).
- 12). S. Nagahama, and A. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12176 (2001).
- 13). A. Matsumoto, T. Tanaka, T. Yubouchi, K. Tashiro, S. Saragai, and S. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8891 (2002).
- 14). A. Matsumoto, K. Sada, K. Tashiro, M. Miyata, T. Tsubouchi, T. Tanaka, T. Odani, S. Nagahama, T. Tanaka, K. Inoue, S. Saragai, S. Nakamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2502 (2002).
- 15). J. Xiao, M. Yang, J. W. Lauher, and F. W. Fowler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2132 (2000).
- 16). T. Hoang, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10656 (2002).
- 17). T. Itoh, and S. Iwatsuki, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **198**, 1997 (1997).
- 18). D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962).
- 19). H. K. Hall Jr., J. H. Bentley, *Polym. Bull.*, **3**, 203 (1980).
- 20). S. Iwatsuki, T. Itoh, I. Yokotani, *Macromolecules*, **16**, 1817 (1983).
- 21). T. Itoh, S. Nomura, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, and M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4306 (2002).
- 22). S. Nomura, T. Itoh, H. Nakasho, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2035 (2004).
- 23). T. Itoh, S. Nomura, N. Saitoh, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, and M. Miyata, *Macromolecules*, **37**, 7938 (2004).
- 24). 木村勝, 戸田英三夫, 境野芳子, 山下敬郎, 有機固体化学

謝辞

本研究の機会を与えてくださり、数々の有益な御指導を与えてくださいました 伊藤教授 久保助教授 宇野助手に深甚なる謝意を表します。特に、実験指導など、直接御助力をいただきました宇野助手に心から感謝いたします。

さらに、X 線構造解析を行っていただき、有益な御助言を賜りました大阪大学大学院教授 宮田先生、粉末 X 線構造回折装置を快く貸してくださいました武田教授に感謝いたします。雑用、実験の相談などしていただいた技官の田村さん、そして一緒に実験をしてきた高分子化学研究室のみなさんに深くお礼申し上げます。

最後にこの研究を行うにあたり、陰ながら応援してくれた私の両親と兄に深く感謝します。

舘野恭子