

テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類と
TCNQ とのトポケミカル共重合

平成 22 年度
三重大学大学院 工学研究科
分子素材工学専攻
高分子設計化学講座
鈴木 達也

目次

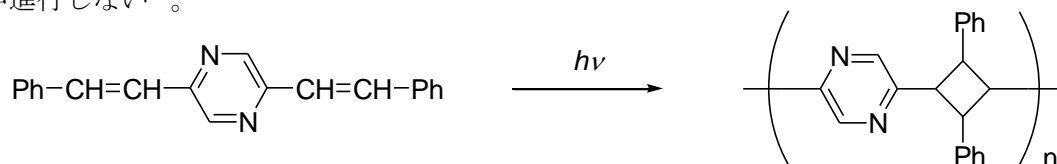
第一章	緒言	1
第二章	実験	6
2-1	7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン (3) の合成	9
2-2	示差走査熱量測定 (DSC)	25
2-3	熱重量測定 (TG-DTA)	25
2-4	重合方法	25
2-5	粉末 X 線回折測定 (XRD)	26
2-6	単結晶 X 線構造解析	26
2-7	UV-vis スペクトル測定	26
2-8	ESR 測定	26
2-9	試薬及び溶媒の精製	27
2-10	使用した装置	28
第三章	結果と考察	78
3-1	RCQ と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定	79
3-2	RCQ/TCNQ 共結晶の作製	85
3-3	RCQ/TCNQ 共結晶の光固相重合	88
3-4	粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)	89
3-5	光固相重合生成物の元素分析	93
3-6	RCQ/TCNQ 共結晶の熱固相重合反応性	94
3-7	示差走査熱量測定 (DSC 測定)	97
3-8	RCQ/TCNQ 共結晶の ESR 測定	99
3-9	単結晶 X 線構造解析	102
第四章	総括	118
	参考文献	120
	謝辞	121

第一章 緒言

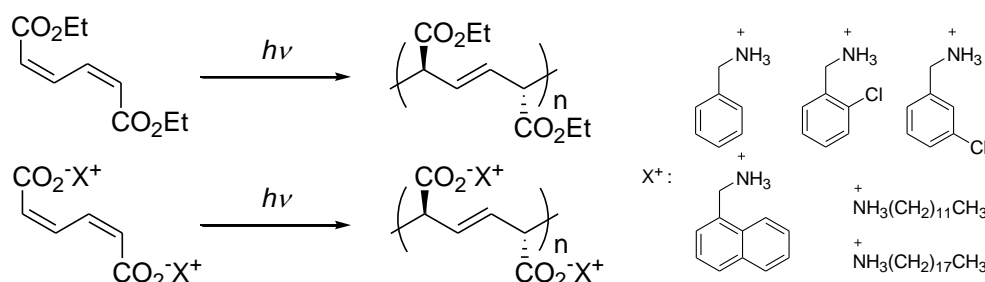
固相重合とは、固体のモノマーを固体状態のまま重合させる方法のことで、これまでに様々な例が報告されている。固相重合の中には、モノマー結晶格子に支配され重合が進行するトポクチック重合や対称性を維持したまま重合が進行するトポケミカル重合と呼ばれる特異的な重合様式があり、特にトポケミカル重合は、位置選択性や立体規則性などのポリマーの精密構造制御という観点から注目されている。しかし、その報告例は以下に挙げる数例に限られている。



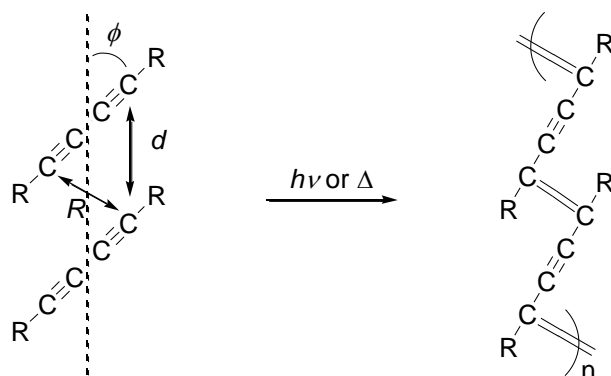
ジオレフィン化合物の重合では、結晶中でのモノマー分子の配列様式として、近接の二重結合との距離が約 3.7 Å で分子が点対称に位置している様式、近接の二重結合との距離が約 4.0 ± 0.1 Å で分子が線対称に位置している様式、近接の二重結合との距離が 4.7 Å 以内でない様式の 3 種類がある。前 2 者の様式では光固相重合が進行するが、最後の様式では光固相重合が進行しない¹⁾。



ムコン酸ジアルキルの重合では、ムコン酸ジアルキルの 3 種類の異性体、*cis,cis*-, *cis,trans*-, *trans,trans*-体の内 *cis,cis*-ムコン酸ジエチルだけが、UV 照射下で高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、*cis,cis*-モノマーの光重合に対し、ジラジカル種が生成する重合機構が提唱されており²⁾、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²⁾。最近では、ベンジル基などの芳香環のパッキング、及びアンモニウム塩形成による水素結合を利用してモノマーの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 4.2 Å 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していることが見出されている²⁾。



ジアセチレンの重合では、微結晶の単結晶ジアセチレンモノマーを光・放射線や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でほぼ同じ完全さの単結晶状で共役高分子であるポリジアセチレンが得られる³⁾。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 $d \sim 5 \text{ \AA}$ 、スタッキング軸に対するモノマーの傾き $\theta \sim 45^\circ$ 、反応炭素間距離 $R = 3.5 \sim 4.0 \text{ \AA}$ 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より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いる⁴⁾。さらに最近ではトリアセチレン誘導体へと展開されている⁵⁾。



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、トポケミカル重合が進行するのに必要なモノマー骨格のパッキング条件が次第に明らかになりつつある。しかし、必要な配置で結晶化するようにモノマー分子を設計することは現在のところ困難で、try and error に頼っているのが現状である。

いずれの重合でも、効率よく分子設計を進めるには、狙い通りの超分子構造を再現できる分子間相互作用を利用することが重要である。水素結合や配位結合のように比較的強くて結合の方向性が定まった相互作用と、芳香環スタッキング、CH/ π 、ハロゲン-ハロゲン、CH/O などの比較的弱い分子間相互作用の両方が利用される⁶⁾。

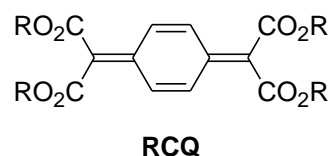
キノジメタンは高反応性で結晶として単離できないが、エキソ位炭素上に電子供与性あるいは電子受容性基を導入すると室温で結晶として単離できるようになる。伊藤、岩月らはこの単離可能な置換キノジメタン化合物の溶液重合を中心にした研究により、ビニル化合物にない特異な重合挙動を報告している。この単離可能な置換キノジメタンの中にも固相で重合する例が報告されている。例えば、Acker と Hertler は、7,7,8,8-テトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタン (**MeCQ**) の結晶は 175°C の熱、または光を照射することによって重合し、高い結晶性のある X 線パターンを示す生成物を与えることを報告している。さらに、鋭い分解点が存在すること、IR スペクトルは 1,4-置換のベンゼン環の存在を示すことから、ポリマーもしくは環状ダイマーの生成を指摘している⁷⁾。また、Hall らも **MeCQ** が大変容易に単独

重合し、散乱光中室温でさえも重合が進行すること、142–180 °C の熱をかけることにより完全に重合が進行することを報告している。当研究室でも 7,7,8,8-テトラキス(エトキシカルボニル)キノジメタン (**EtCQ**) の黄色針状結晶を 1 ヶ月室温に放置する、または 1 日 60 °C 以上で加熱すると白色針状固体が生成することを報告している⁸⁾。

そこで当研究室ではこれまでに、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**) の固相重合反応性について検討を行ってきた。その結果、いくつかの興味深い現象を見出している⁸⁻¹¹⁾。

1. 多形現象:**MeCQ**, **ⁱPrCQ**, **ClEtCQ**, **BrEtCQ**

は再結晶条件を変えることでモノマーのパッキングが異なる 2 種類の結晶を生成し、固相重合反応性が大きく異なる。

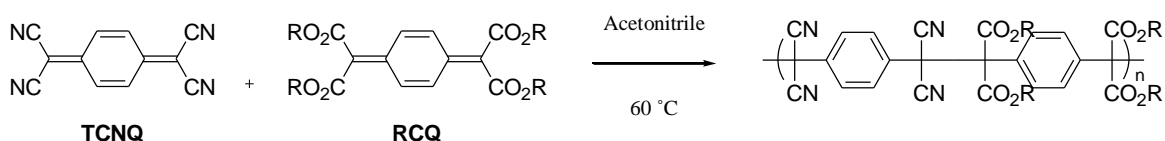


2. トポケミカル重合: **MeCQ** (柱状晶), **R =** CH₃(**MeCQ**), CH₂CH₃ (**EtCQ**), CH(CH₃)₂ (**ⁱPrCQ**), CH₂Pn (**BnCQ**), **ClEtCQ** (柱状晶), **BrEtCQ** (柱状晶) は UV 照射または加熱によりモノマー結晶と類似した高い結晶性を維持したポリマーを生成し、トポケミカル的に固相重合が進行する。

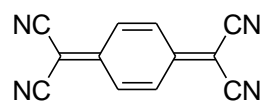
3. O₂ との共重合: **EtCQ** は O₂ 雰囲気下でのみ固相重合が進行し、結晶性の高い O₂ との交互共重合体を与える。

その中でも電子吸引性のハロゲンを有する **ClEtCQ**, **BrEtCQ** は、キノイド骨格のπ電子とハロエトキシ基の 2 位の水素原子とが C-H⋯πスタッキングし、モノマー分子がカラム状に斜めに並び、さらにハロゲンの分子間相互作用も効果的に作用してトポケミカル重合が進行するのに必要な条件を満たした結晶構造を形成したと考えられている¹²⁾。

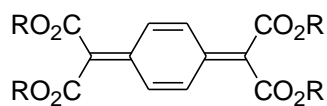
また、以前の研究で **RCQ** は電子受容性モノマーとして作用し電子供与性モノマーとアセトニトリル中で電荷移動錯体を形成し、無触媒で交互共重合することを見出している¹³⁻¹⁵⁾。一方、**RCQ** は 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (**TCNQ**) のような非常に電子受容性の強いモノマーともアセトニトリル中で電荷移動錯体を形成し、無触媒で交互共重合することが見出され、**RCQ** は電子受容性としても電子供与性としても作用する両性的な挙動をとるモノマーであるということが報告されている。



そこで本研究では、電荷移動相互作用を利用したトポケミカル重合に適した結晶構造の構築の可能性について検討することを目的に種々のアルコキシ基を有する **RCQ** と **TCNQ** の共結晶を作成し、その固相重合反応性と結晶構造について調査した。



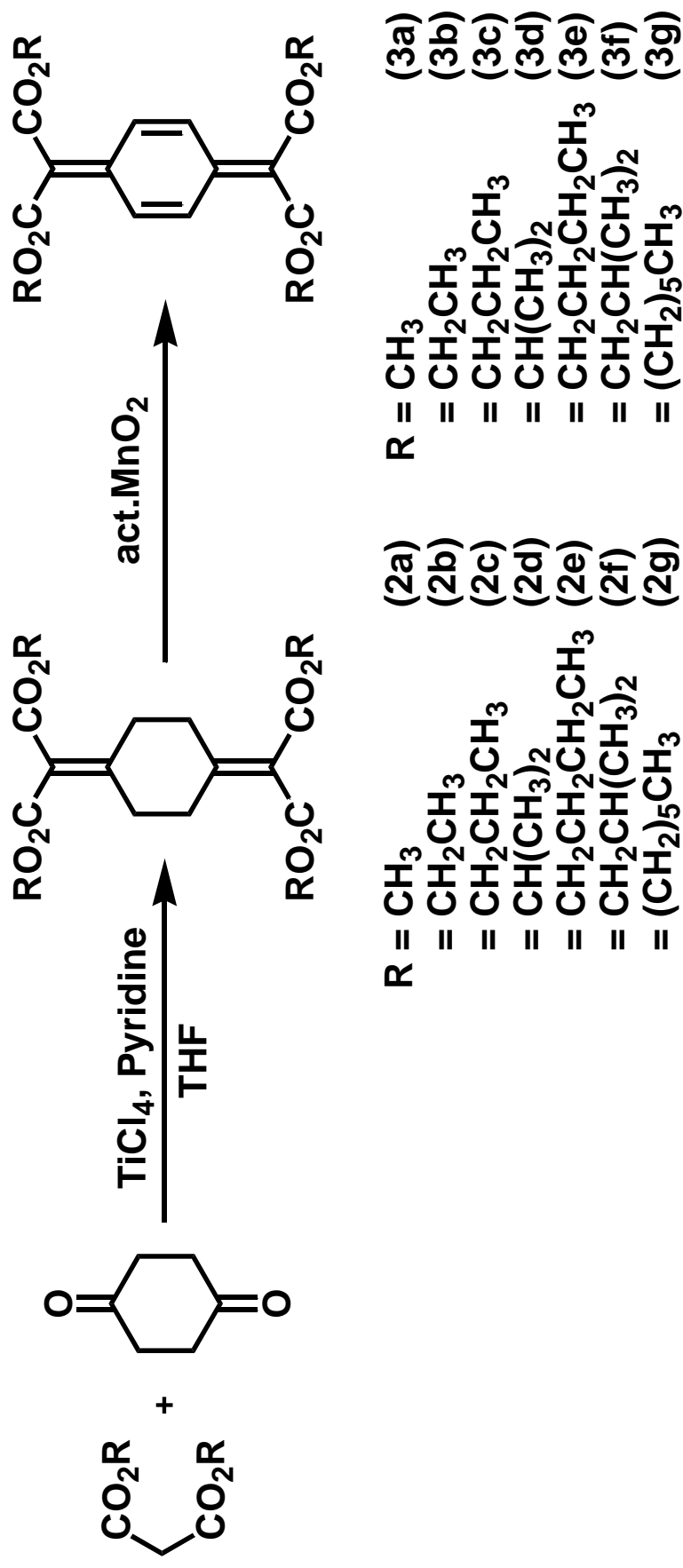
TCNQ



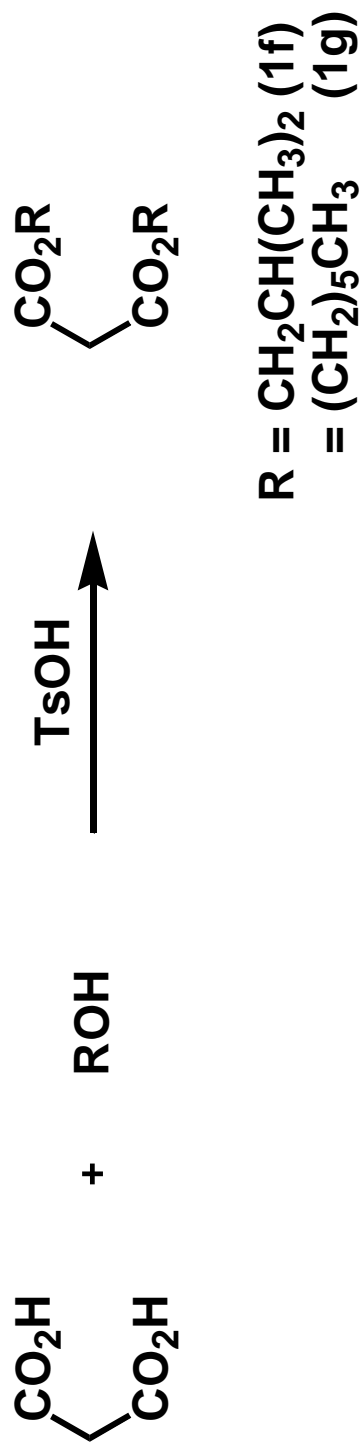
RCQ

R = = -CH₃ (**MeCQ**)
 -CH₂CH₃ (**EtCQ**)
 -(CH₂)₂CH₃ (**nPrCQ**)
 -CH(CH₃)₂ (**iPrCQ**)
 -(CH₂)₃CH₃ (**nBuCQ**)
 -CH₂CH(CH₃)₂ (**iBuCQ**)
 -(CH₂)₅CH₃ (**HexCQ**)

第二章 実験



Scheme 1



Scheme 2

2-1 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 (**3**) の合成

Scheme 1, 2 に示した経路で行った。

2-1-1-1 マロン酸ジイソブチル (**1f**) の合成

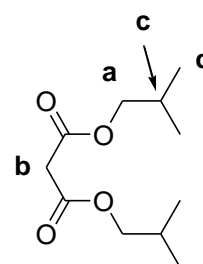
100 ml のナスフラスコにマロン酸 4.16 g (40.0 mmol)、2-メチル-1-プロパノール 7.40 g (100 mmol)、*p*-トルエンスルホン酸 0.0372 g (0.196 mmol) を取り、溶媒にベンゼン 20 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら還流させた。24 時間反応させ、飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、分液後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。ベンゼンを減圧留去し、淡黄色液体のマロン酸ジイソブチル (**1f**) を得た。

収量 8.28 g

収率 96%

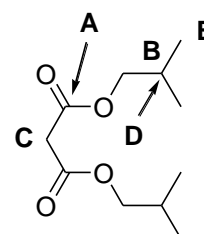
¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 1

(a)	3.93	(d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H)
(b)	3.40	(s, 2H)
(c)	1.92 - 2.00	(m, 2H)
(d)	0.95	(d, <i>J</i> = 9.0 Hz, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 2

(A)	166.6	(B)	71.4		
(C)	41.6	(D)	27.6	(E)	18.9



IR (NaCl), cm⁻¹ Fig. 3

$\nu_{\text{C-H}}$	2964	$\nu_{\text{C=O}}$	1737	$\nu_{\text{C(=O)-O}}$	1273
--------------------	------	--------------------	------	------------------------	------

2-1-1-2 マロン酸ジヘキシル (**1g**) の合成

100 ml のナスフラスコにマロン酸 5.20 g (50.0 mmol)、1-ヘキサノール 10.2 g (100 mmol)、*p*-トルエンスルホン酸 0.0476 g (0.250 mmol) を取り、溶媒にベンゼン 25 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら還流させた。24 時間反応させ、飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、分液後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。ベンゼンを減圧留去し、淡黄色液体のマロン酸ジヘキシル (**1g**) を得た。

収量 13.3 g

収率 98%

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

(a) 4.14 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H)

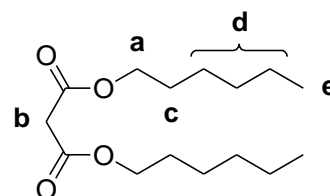
(c) 1.62 – 1.72 (m, 4H)

(e) 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)

Fig. 4

(b) 3.37 (s, 2H)

(d) 1.24 – 1.40 (m, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

(A) 166.6

(C) 41.6

(E) 28.4

(G) 22.4

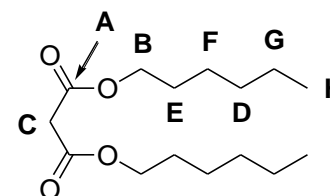
(B) 65.6

(D) 31.3

(F) 25.4

(H) 13.9

Fig. 5



IR (NaCl), cm⁻¹

$\nu_{\text{C-H}}$ 2957, 2932, 2860

$\nu_{\text{C(=O)-O}}$ 1271, 1148

Fig. 6

$\nu_{\text{C=O}}$ 1753, 1737

2-1-2-1 1,4-ビス[ジ(メトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2a**) の合成^{8b)}

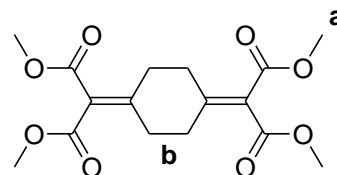
500 ml の三ツロフラスコに精製 THF 200 ml を入れ、0 °C 窒素下で撹拌しながら、TiCl₄ 19.8 ml (180 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサジエン 2.24 g (20.0 mmol) とマロン酸ジメチル 6.60 g (50.0 mmol) を THF 80 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分撹拌した後、精製ピリジン 22.6 ml (280 mmol) と精製 THF 50 ml の混合溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻し、さらに 32 時間撹拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、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黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム/酢酸エチル = 20/1) に通し、第一成分を集め溶離液を減圧留去して白色固体を得た。この固体をベンゼン/ヘキサンにより再結晶して白色針状結晶として 1,4-ビス[ジ(メトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2a**) を得た。

収量 3.48 g
 収率 51%
 mp 131 - 132 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

(a) 3.78 (s, 12H)
 (b) 2.75 (s, 8H)

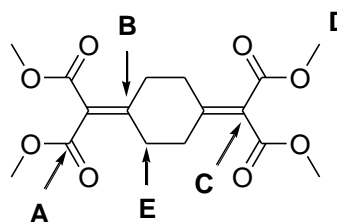
Fig. 7



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

(A) 165.5 (B) 158.4
 (C) 122.9 (D) 52.2
 (E) 29.4

Fig. 8



IR (KBr), cm⁻¹

ν_{C-H} 2954 ν_{C=O} 1731
 ν_{C=C} 1636 ν_{C(=O)-O} 1249

Fig. 9

Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₁₆ H ₂₀ O ₈	56.47	5.92
Found	55.08	6.05

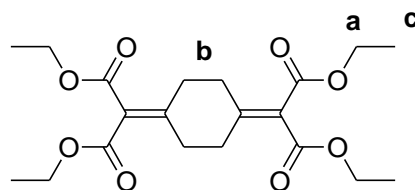
2-1-2-2 1,4-ビス[ジ(エトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2b**) の合成^{8b)}

500 ml の三ツロフラスコに精製 THF 200 ml を入れ、0 °C 窒素下で撹拌しながら、TiCl₄ 19.7 ml (180 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサジオン 2.30 g (20.5 mmol) とマロン酸ジエチル 8.02 g (50.1 mmol) を THF 80 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分撹拌した後、精製ピリジン 22.6 ml (280 mmol) と精製 THF 50 ml 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 32 時間撹拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、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黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム/酢酸エチル = 20/1) に通し、第一成分を集め溶離液を減圧留去して白色固体を得た。この固体をヘキサンにより再結晶して白色針状結晶として 1,4-ビス[ジ(エトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2b**) を得た。

収量 5.39 g
 収率 68%
 mp 55 - 56 °C

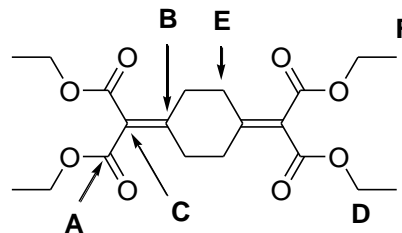
¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 10

(a)	4.26	(q, <i>J</i> = 7.2 Hz, 8H)
(b)	2.75	(s, 8H)
(c)	1.29	(t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 11

(A)	165.2	(B)	157.6
(C)	123.5	(D)	61.1
(E)	29.4	(F)	14.1



IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 12

ν _{C-H}	2986	ν _{C=O}	1727
ν _{C=C}	1645	ν _{C(=O)-O}	1249

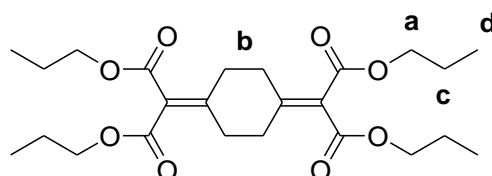
Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₀ H ₂₈ O ₈	60.59	7.12
Found	59.90	6.19

2-1-2-3 1,4-ビス[ジ(プロポキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2c**) の合成

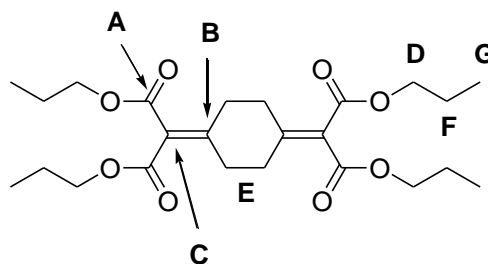
300 ml の三ツロフラスコに精製 THF 100 ml を入れ、0 °C 窒素下で攪拌しながら、TiCl₄ 10.0 ml (91.2 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサンジオン 1.15 g (10.0 mmol) とマロン酸ジプロピル 3.99 g (21.2 mmol) を THF 40 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分攪拌した後、精製ピリジン 11.3 ml (140 mmol) と精製 THF 25 ml の混合溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻し、さらに 24 時間攪拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、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黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム/酢酸エチル = 20/1) に通し、第一成分を集め溶離液を減圧留去して白色固体を得た。この固体をクロロホルム/ヘキサンにより再結晶して白色針状結晶として 1,4-ビス[ジ(プロポキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2c**) を得た。

収量 3.17 g
 収率 70%
 mp 44 - 45 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 13
(a) 4.16 (t, <i>J</i> = 5.4 Hz, 8H)	
(b) 2.76 (s, 8H)	
(c) 1.75 – 1.60 (m, 8H)	
(d) 0.97 (t, <i>J</i> = 8.1 Hz, 12H)	



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 14
(A) 165.3 (B) 157.5	
(C) 123.6 (D) 66.7	
(E) 29.5 (F) 21.9	
(G) 10.4	



IR (KBr), cm ⁻¹	Fig. 15
ν _{C-H} 2970 ν _{C=O} 1732	
ν _{C=C} 1645 ν _{C(=O)-O} 1243	

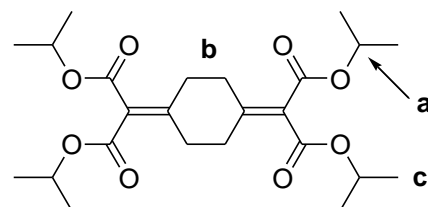
Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₄ H ₃₆ O ₈	63.70	8.02
Found	63.18	5.89

2-1-2-4 1,4-ビス[ジ(イソプロポキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2d**) の合成 ^{8b)}

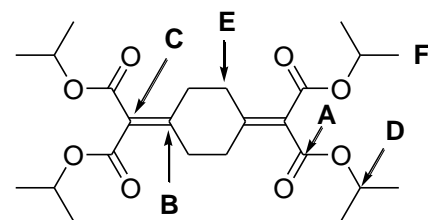
300 ml の三ツロフラスコに精製 THF 100 ml を入れ、0 °C 窒素下で撹拌しながら、TiCl₄ 9.9 ml (90.0 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサジオン 1.15 g (10.0 mmol) とマロン酸ジイソプロピル 3.99 g (21.2 mmol) を THF 40 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分撹拌した後、精製ピリジン 11.3 ml (140 mmol) と精製 THF 25 ml の混合溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻し、さらに 24 時間撹拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、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黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム/酢酸エチル = 20/1) に通し、第一成分を集め溶離液を減圧留去して白色固体を得た。この固体をヘキサンにより再結晶して白色針状結晶として 1,4-ビス[ジ(イソプロポキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2d**) を得た。

収量 1.72 g
 収率 38%
 mp 111 – 112 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 16
(a) 5.11	(sept, <i>J</i> = 6.2 Hz, 4H)
(b) 2.75	(s, 8H)
(c) 1.27	(d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 24H)



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 17
(A) 164.8	(B) 156.9
(C) 124.1	(D) 68.6
(E) 29.3	(F) 21.7



IR (KBr), cm ⁻¹	Fig. 18
ν _{C-H} 2984	ν _{C=O} 1713
ν _{C=C} 1635	ν _{C(=O)-O} 1251

Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₄ H ₃₆ O ₈	63.70	8.02
Found	62.01	6.65

2-1-2-5 1,4-ビス[ジ(ブトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2e**) の合成

300 ml の三ツロフラスコに精製 THF 100 ml を入れ、0 °C 窒素下で撹拌しながら、TiCl₄ 10.0 ml (91.2 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサジオン 1.15 g (10.0 mmol) とマロン酸ジブチル 4.58 g (21.2 mmol) を THF 40 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分撹拌した後、精製ピリジン 11.3 ml (140 mmol) と精製 THF 25 ml 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 24 時間撹拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、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黄色液体を得た。この液体をシリカゲルカラム (eluent : ベンゼン/ヘキサン = 2/1) に通し、第二成分を集め溶離液を減圧留去して淡黄色液体として 1,4-ビス[ジ(ブトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2e**) を得た。

収量 2.14

収率 42%

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 19

(a)	4.18	(t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 8H)
(b)	2.75	(s, 8H)
(c)	1.59 – 1.69	(m, 8H)
(d)	1.32 – 1.46	(m, 8H)
(e)	0.94	(t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 12H)

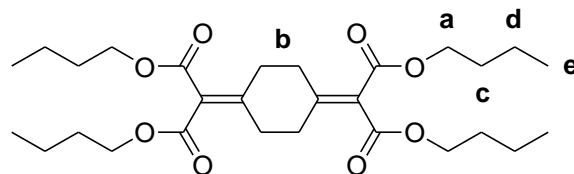
¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 20

(A)	165.1	(B)	157.4
(C)	123.4	(D)	64.8
(E)	30.4	(F)	29.4
(G)	18.9	(H)	13.5

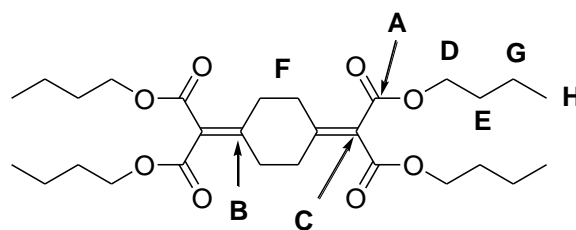
IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 21

ν _{C-H}	2958	ν _{C=O}	1724
ν _{C=C}	1635	ν _{C(=O)-O}	1234

2-1-2-6 1,4-ビス[ジ(イソブトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2f**) の合成

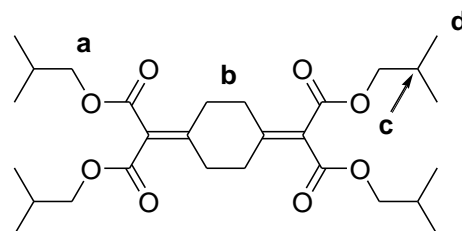
300 ml の三ツロフラスコに精製 THF 120 ml を入れ、0 °C 窒素下で撹拌しながら、TiCl₄ 13.5 ml (123 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサジオン 1.54 g (13.7 mmol) とマロン酸ジイソブチル (**1f**) 6.28 g (29.0 mmol) を THF 50 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分撹拌した後、精製ピリジン 15.5 ml (192 mmol) と精製 THF 40 ml の混合溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻し、さらに 33 時間撹拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、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黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム/酢酸エチル = 20/1) に通し、第一成分を集め溶離液を減圧留去して白色固体を得た。この固体をヘキサンにより再結晶して白色針状結晶として 1,4-ビス[ジ(イソブトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2f**) を得た。

収量 3.72

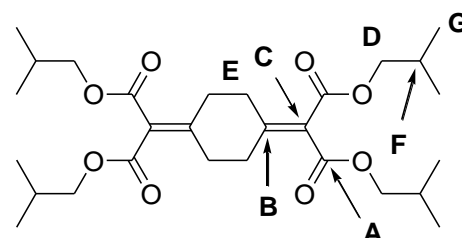
収率 53%

mp 60 – 61 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 22
(a) 3.95	(d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 8H)
(b) 2.76	(s, 8H)
(c) 1.92 – 2.00	(m, 4H)
(d) 0.94	(d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 24H)



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 23
(A) 165.2	(B) 157.4
(C) 123.5	(D) 71.2
(E) 29.5	(F) 27.6
(G) 19.0	



IR (KBr), cm ⁻¹	Fig. 24
ν _{C-H} 2964, 2876	ν _{C=O} 1725
ν _{C=C} 1647	ν _{C(=O)-O} 1244, 1186

Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₈ H ₄₄ O ₈	66.12	8.72
Found	64.81	6.59

2-1-2-7 1,4-ビス[ジ(ヘキシルカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2g**) の合成

300 ml の三ツロフラスコに精製 THF 100 ml を入れ、0 °C 窒素下で撹拌しながら、TiCl₄ 10.0 ml (90.0 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサジエン 1.15 g (10.0 mmol) とマロン酸ジヘキシル (**1g**) 5.80 g (21.2 mmol) を THF 40 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分撹拌した後、精製ピリジン 11.3 ml (140 mmol) と精製 THF 25 ml 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 48 時間撹拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、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黄色液体を得た。この液体をシリカゲルカラム (eluent : ベンゼン) に通し、第二成分を集め溶離液を減圧留去して淡黄色液体として 1,4-ビス[ジ(ヘキシルカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2g**) を得た。

収量 3.22

収率 52%

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 25

(a)	4.17	(t, <i>J</i> = 8.9 Hz, 8H)
(b)	2.75	(s, 8H)
(c)	1.56 – 1.80	(m, 8H)
(d)	1.18 – 1.48	(m, 24H)
(e)	0.89	(t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 24H)

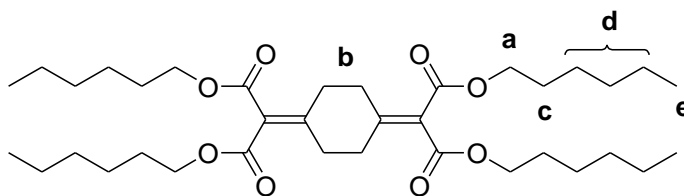
¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 26

(A)	165.2	(B)	157.4
(C)	123.5	(D)	65.1
(E)	31.3	(F)	29.4
(G)	28.4	(H)	25.5
(I)	22.4	(J)	13.9

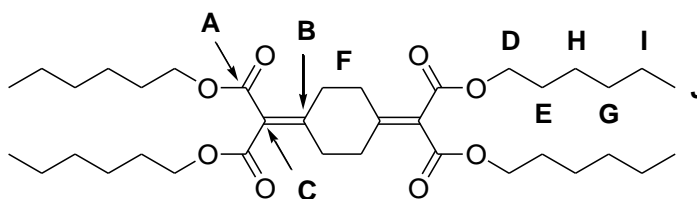
IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 27

ν _{C-H}	2956	ν _{C=O}	1721	ν _{C=C}	1636	ν _{C(=O)-O}	1237
------------------	------	------------------	------	------------------	------	----------------------	------

2-1-3-1 7,7,8,8-テトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタン (**3a**) の合成^{8b)}

500 ml の三ツロフラスコにベンゼン 300 ml と活性化二酸化マンガン 4.09 g (47.0 mmol) を加え還流し、(**2a**) 344 mg (1.01mmol) をベンゼン 50 ml に溶解した溶液を一気に加え、1 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色固体を得た。この操作を 10 回繰り返して、集めた固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をヘキサンから再結晶して黄色針状結晶及び黄色板状結晶として 7,7,8,8-テトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタン (**3a**) を得た。

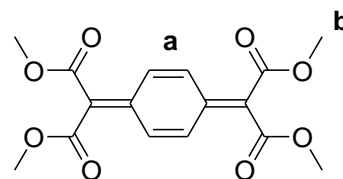
収量 1036 mg

収率 30%

mp 針状結晶 142 - 143 °C
板状結晶 139 - 140 °C

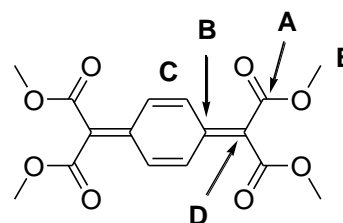
¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 28

(a)	7.45	(s, 4H)
(b)	3.86	(s, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 29

(A)	165.0	(B)	139.2
(C)	130.1	(D)	125.5
(E)	52.7		



IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 30

ν_{C-H}	2958	$\nu_{C=O}$	1726, 1711
$\nu_{C=C}$	1572	$\nu_{C(=O)-O}$	1258, 1227

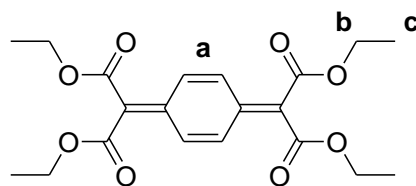
Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₁₆ H ₁₆ O ₈	57.14	4.80
Found	56.28	5.05

2-1-3-2 7,7,8,8-テトラキス(エトキシカルボニル)キノジメタン (**3b**) の合成^{8b)}

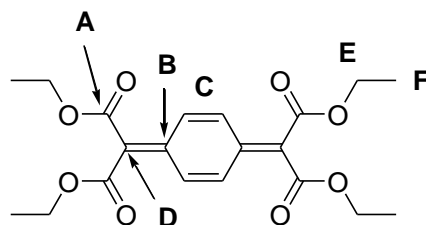
3aと同様の反応を行い、活性化二酸化マンガン 5.42 g (62.3 mmol) と (**2b**) 678 mg (1.71mmol) で、2 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色固体を得た。この操作を 2 回繰り返す、集めた固体をシリカゲルカラム (eluent: クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をヘキサンから再結晶して黄色針状結晶として7,7,8,8-テトラキス(エトキシカルボニル)キノジメタン (**3b**) を得た。

収量 421 mg
 収率 31%
 mp 87 - 88 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 31
(a) 7.45 (s, 4H)	
(b) 4.32 (q, <i>J</i> = 7.3 Hz, 8H)	
(c) 1.33 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 12H)	



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 32
(A) 164.7 (B) 138.9	
(C) 130.0 (D) 126.1	
(E) 61.7 (F) 14.1	



IR (KBr), cm ⁻¹	Fig. 33
ν _{C-H} 2984 ν _{C=O} 1726, 1671	
ν _{C=C} 1572 ν _{C(=O)-O} 1259, 1219	

Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₀ H ₂₄ O ₈	61.22	6.16
Found	60.66	6.39

2-1-3-3 7,7,8,8-テトラキス(プロポキシカルボニル)キノジメタン (**3c**) の合成

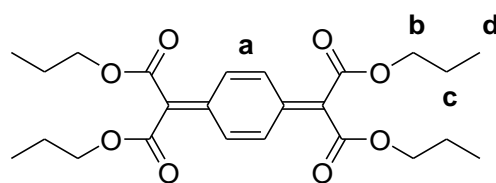
3a と同様の反応を行い、活性化二酸化マンガン 4.00 g (46.0 mmol) と **2c** 500 mg (1.10 mmol) で、2 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色固体を得た。この操作を 6 回繰り返し、集めた固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をヘキサンから再結晶して淡黄色針状結晶として 7,7,8,8-テトラキス(プロポキシカルボニル)キノジメタン (**3c**) を得た。

収量 1280 mg

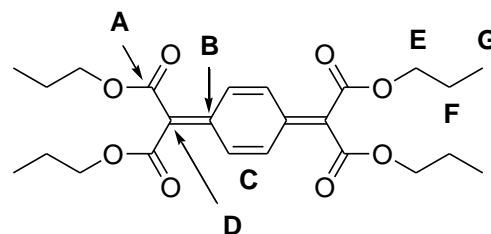
収率 43%

mp 39 - 40 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 34
(a) 7.45 (s, 4H)	
(b) 4.22 (t, <i>J</i> = 5.4 Hz, 8H)	
(c) 1.79 – 1.66 (m, 8H)	
(d) 0.97 (t, <i>J</i> = 8.1 Hz, 12H)	



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 35
(A) 164.8 (B) 138.8	
(C) 130.0 (D) 126.1	
(E) 67.0 (F) 21.8	
(G) 10.3	



IR (KBr), cm ⁻¹	Fig. 36
ν _{C-H} 2970 ν _{C=O} 1714	
ν _{C=C} 1578 ν _{C(=O)-O} 1211	

Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₄ H ₃₂ O ₈	64.27	7.19
Found	65.14	6.45

2-1-3-4 7,7,8,8-テトラキス(イソプロポキシカルボニル)キノジメタン (**3d**) の合成^{8b)}

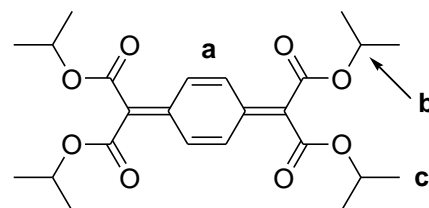
3a と同様の反応を行い、活性化二酸化マンガン 4.00 g (46.0 mmol) と **2d** 500 mg (1.10 mmol) で、2 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色固体を得た。この操作を 5 回繰り返す、集めた固体をシリカゲルカラム (eluent: クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をヘキサンから再結晶して黄色針状結晶として 7,7,8,8-テトラキス(イソプロポキシカルボニル)キノジメタン (**3d**) を得た。

収量 458 mg

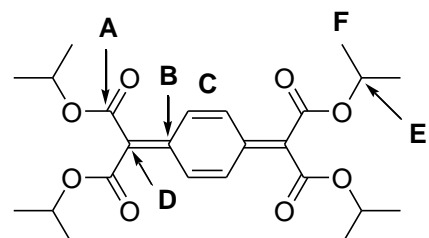
収率 19%

mp 110 - 112 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm		Fig. 37
(a)	7.45	(s, 4H)
(b)	5.19	(sept, <i>J</i> = 6.2 Hz, 4H)
(c)	1.31	(d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 24H)



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm		Fig. 38
(A)	164.3	(B) 138.6
(C)	129.9	(D) 126.6
(E)	69.5	(F) 21.7



IR (KBr), cm ⁻¹		Fig. 39
ν _{C-H}	2984	ν _{C=O} 1711
ν _{C=C}	1575	ν _{C(=O)-O} 1257, 1221

Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₄ H ₃₂ O ₈	64.27	7.19
Found	63.75	6.82

2-1-3-5 7,7,8,8-テトラキス(ブトキシカルボニル)キノジメタン (**3e**) の合成

3a と同様の反応を行い、活性化二酸化マンガン 3.42 g (39.3 mmol) と **2e** 500 mg (0.983 mmol) で、2 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色液体を得た。この操作を 8 回繰り返し、集めた液体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色液体として 7,7,8,8-テトラキス(ブトキシカルボニル)キノジメタン (**3e**) を得た。

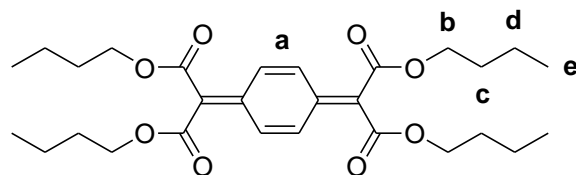
収量 1130 mg

収率 28%

^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm

Fig. 40

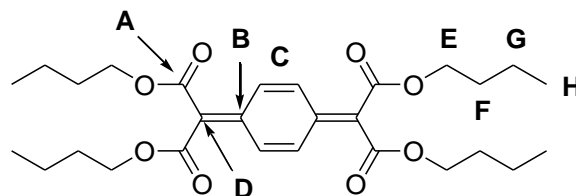
(a)	7.45	(s, 4H)
(b)	4.26	(t, $J = 6.8$ Hz, 8H)
(c)	1.62 – 1.72	(m, 8H)
(d)	1.34 – 1.47	(m, 8H)
(e)	0.94	(t, $J = 7.3$ Hz, 12H)



^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm

Fig. 41

(A)	164.8	(B)	138.8
(C)	130.0	(D)	126.1
(E)	65.6	(F)	30.5
(G)	19.0	(H)	13.6



IR (NaCl), cm^{-1}

Fig. 42

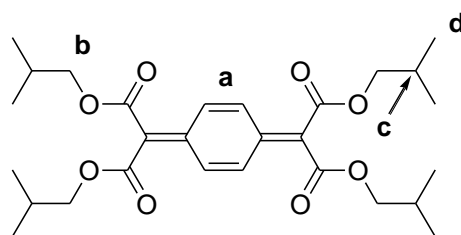
$\nu_{\text{C-H}}$	2960, 2874	$\nu_{\text{C=O}}$	1731
$\nu_{\text{C=C}}$	1577	$\nu_{\text{C(=O)-O}}$	1207

2-1-3-6 7,7,8,8-テトラキス(イソブトキシカルボニル)キノジメタン (**3f**) の合成

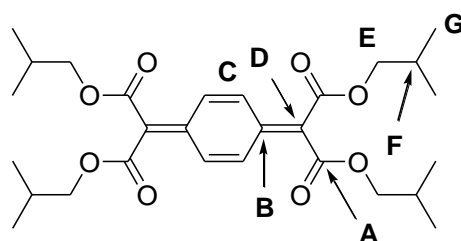
3a と同様の反応を行い、活性化二酸化マンガン 3.42 g (39.3 mmol) と **2f** 500 mg (0.983 mmol) で、3 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色液体を得た。この操作を 7 回繰り返し、集めた液体をシリカゲルカラム (eluent: クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をヘキサンから再結晶して淡黄色板状結晶として 7,7,8,8-テトラキス(イソブトキシカルボニル)キノジメタン (**3f**) を得た。

収量 784 mg
 収率 23%
 mp 73 - 74 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 43
(a) 7.46 (s, 4H)	
(b) 4.04 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 8H)	
(c) 1.95 – 2.05 (m, 4H)	
(d) 0.96 (d, <i>J</i> = 4.3 Hz, 24H)	



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm	Fig. 44
(A) 164.8 (B) 138.9	
(C) 130.0 (D) 126.1	
(E) 71.8 (F) 27.7	
(G) 19.0	



IR (KBr), cm ⁻¹	Fig. 45
ν _{C-H} 2962 ν _{C=O} 1721	
ν _{C=C} 1577 ν _{C(=O)-O} 1257, 1211	

Elemental analysis	C%	H%
Calcd for C ₂₈ H ₄₀ O ₈	66.65	7.99
Found	67.46	6.17

2-1-3-7 7,7,8,8-テトラキス(ヘキシルオキシカルボニル)キノジメタン (**3g**) の合成

3a と同様の反応を行い、活性化二酸化マンガン 2.80 g (32.2 mmol) と **2g** 500 mg (0.805 mmol) で、2 時間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色液体を得た。この操作を 3 回繰り返す、集めた液体をシリカゲルカラム (eluent: ベンゼン) に通し、黄色の第一成分を得た。ベンゼンを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をヘキサンから再結晶して淡黄色板状結晶として 7,7,8,8-テトラキス(ヘキシルオキシカルボニル)キノジメタン (**3g**) を得た。

収量 376 mg

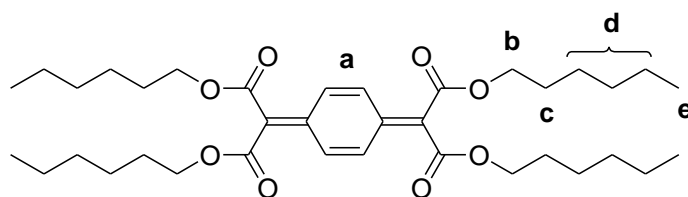
収率 25%

mp 58 - 59 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 46

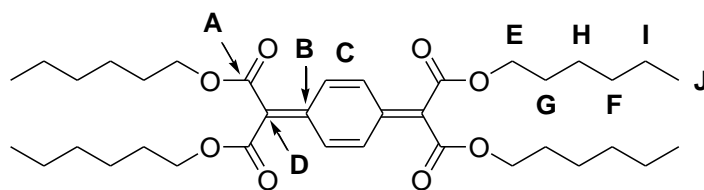
(a)	7.45	(s, 4H)
(b)	4.24	(t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 8H)
(c)	1.60 – 1.75	(m, 8H)
(d)	1.20 – 1.45	(m, 24H)
(e)	0.88	(t, <i>J</i> = 3.5 Hz, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 47

(A)	164.8	(B)	138.9
(C)	130.0	(D)	126.2
(E)	65.9	(F)	31.3
(G)	28.4	(H)	25.5
(I)	22.5	(J)	13.9



IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 48

$\nu_{\text{C-H}}$	2955, 2931	$\nu_{\text{C=O}}$	1725
$\nu_{\text{C=C}}$	1576	$\nu_{\text{C(=O)-O}}$	1256, 1211

Elemental analysis

C%

H%

Calcd for C₃₆H₅₆O₈

70.10

9.15

Found

69.01

6.77

2-2 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、降温速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで測定はすべて窒素下で行なった。

2-3 熱重量測定 (TG-DTA)

分解温度の調査を目的に TG 測定を行なった。

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。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) につめて測定を行なった。昇温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで窒素気流下で測定を行なった。

2-4 重合方法

2-4-1 溶液重合

固相重合との比較のために **RCQ** と **TCNQ** の無触媒溶液共重合を行なった。パイレックス製のアンプル管に各モノマー、溶媒 (アセトニトリル) 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。アンプル管の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。

2-4-2 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。

2-4-3 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。

2-5 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、粉末 X 線回折測定を行なった。X 線源は、CuK α 線を用い、ヨコ型広角ゴニオメータのソーラスリット、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クヤタリングスリット (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湾曲モノクロメーターを用いて単色化を行い、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 40 mA で作動させ、測定角 $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ の測定範囲で行なった。

2-6 単結晶 X 線構造解析

2-6-1 単結晶の作製

単結晶は溶媒としてアセトニトリルを用いて **RCQ** の溶液と **TCNQ** の溶液を調製し、サンプル瓶中で混合させた溶液を冷凍庫 (-20°C) に入れ、再結晶を行なうことで作製した。溶液濃度、溶媒の量を変えることで結晶の大きさの制御を試みた。

2-6-2 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なった。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のないもので、結晶面がはっきり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 $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ 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 $0.06 \times 0.1 \times 0.7 \text{ mm}$ ぐらいまでが測定可能で、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。

2-7 UV-vis スペクトル測定

RCQ と **TCNQ** の間に生じる電荷移動相互作用を確認することを目的として **RCQ** / **TCNQ** の単独系及び混合系における UV-vis スペクトル測定を行なった。溶媒にはアセトニトリルを使用し、**RCQ** 及び **TCNQ** の濃度を $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に調製した。

2-8 ESR 測定

三重大学大学院工学研究科・北川研究室で共結晶の重合活性種を明らかにするために ESR 測定を行なった。

2-9 試薬及び溶媒の精製

・ 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

・ ピリジン

市販のピリジンに NaOH を加え、一晚還流し蒸留した。

bp 115 °C

以下の試薬は市販のものを精製せずに使用した。

- ・ 四塩化チタン (TiCl_4)
- ・ 1,4-シクロヘキサンジオン
- ・ 活性化二酸化マンガン
- ・ マロン酸
- ・ *p*-トルエンスルホン酸
- ・ マロン酸ジメチル
- ・ マロン酸ジエチル
- ・ マロン酸ジプロピル
- ・ マロン酸ジイソプロピル
- ・ マロン酸ジブチル
- ・ 2-メチル-1-プロパノール
- ・ 1-ヘキサノール

2-10 使用した装置

- ^1H , ^{13}C NMR スペクトル測定
JEOL JNM-EX270 FT NMR 装置
- FT-IR スペクトル測定
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 : JASCO UV-2075
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
JASCO RI-2031
カラム : TOSOH TSKgel G2500H₈ & TSKgel G3000H₈
eluent : THF standard : Polystyrene
- 粉末 X 線測定 (XRD)
三重大学機器分析センターで測定を行なった。
RIGAKU 試料水平型多目的 X 線回折装置 UltimaIV
- 単結晶 X 線結晶構造解析
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
- 示差走査熱量測定 (DSC)
SII EXSTRA6000 熱分析装置 DSC6220
- 熱重量測定 (TG-DTA)
SII EXSTAR6000 熱分析装置 TG / DTA6200

- UV-vis スペクトル測定
SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計
- 高圧 Hg ランプ
FUJI HL-400 / HB-400 EH-4

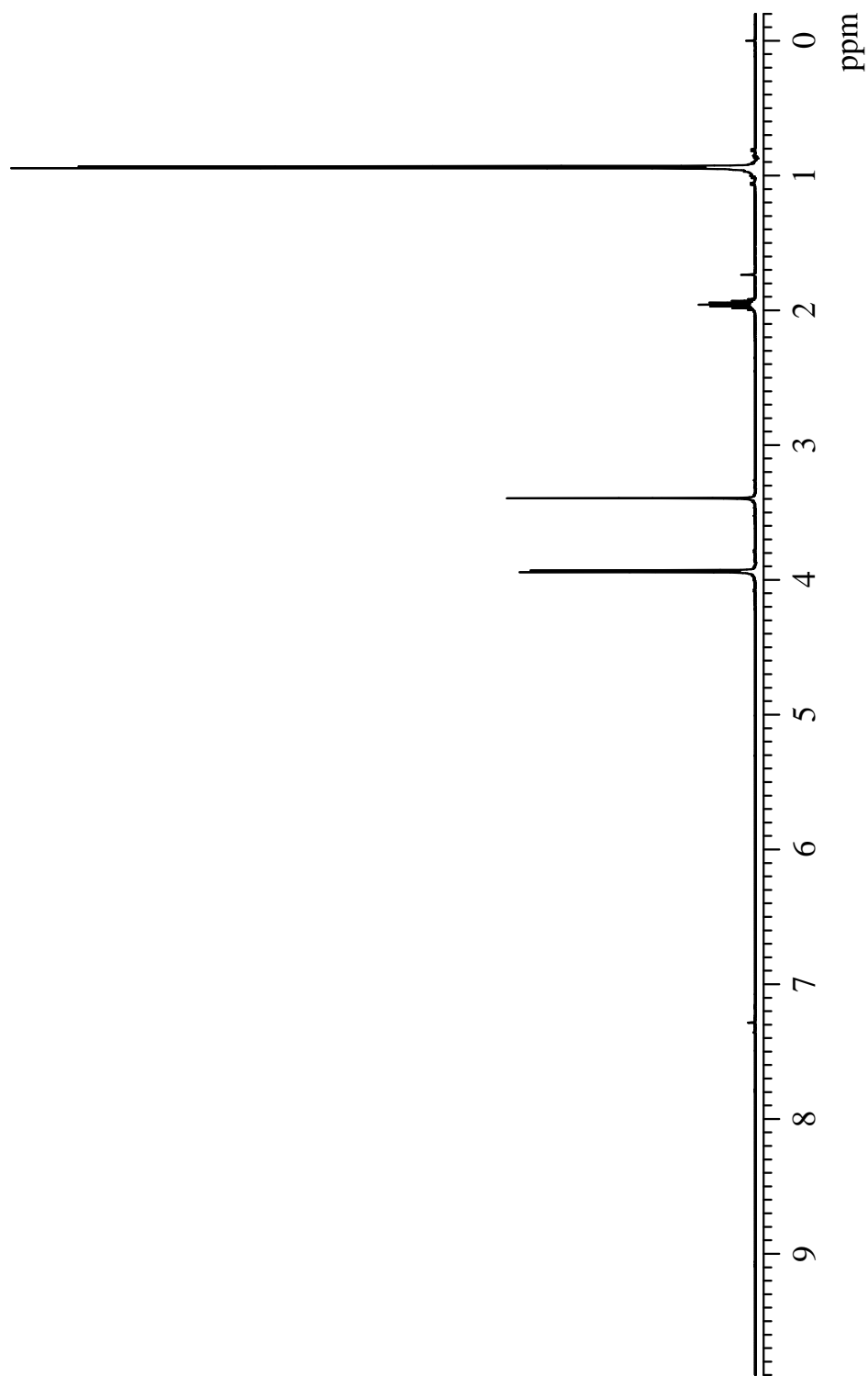


Fig.1 ^1H NMR spectrum of diisobutylmalonate (**1f**) (CDCl_3)

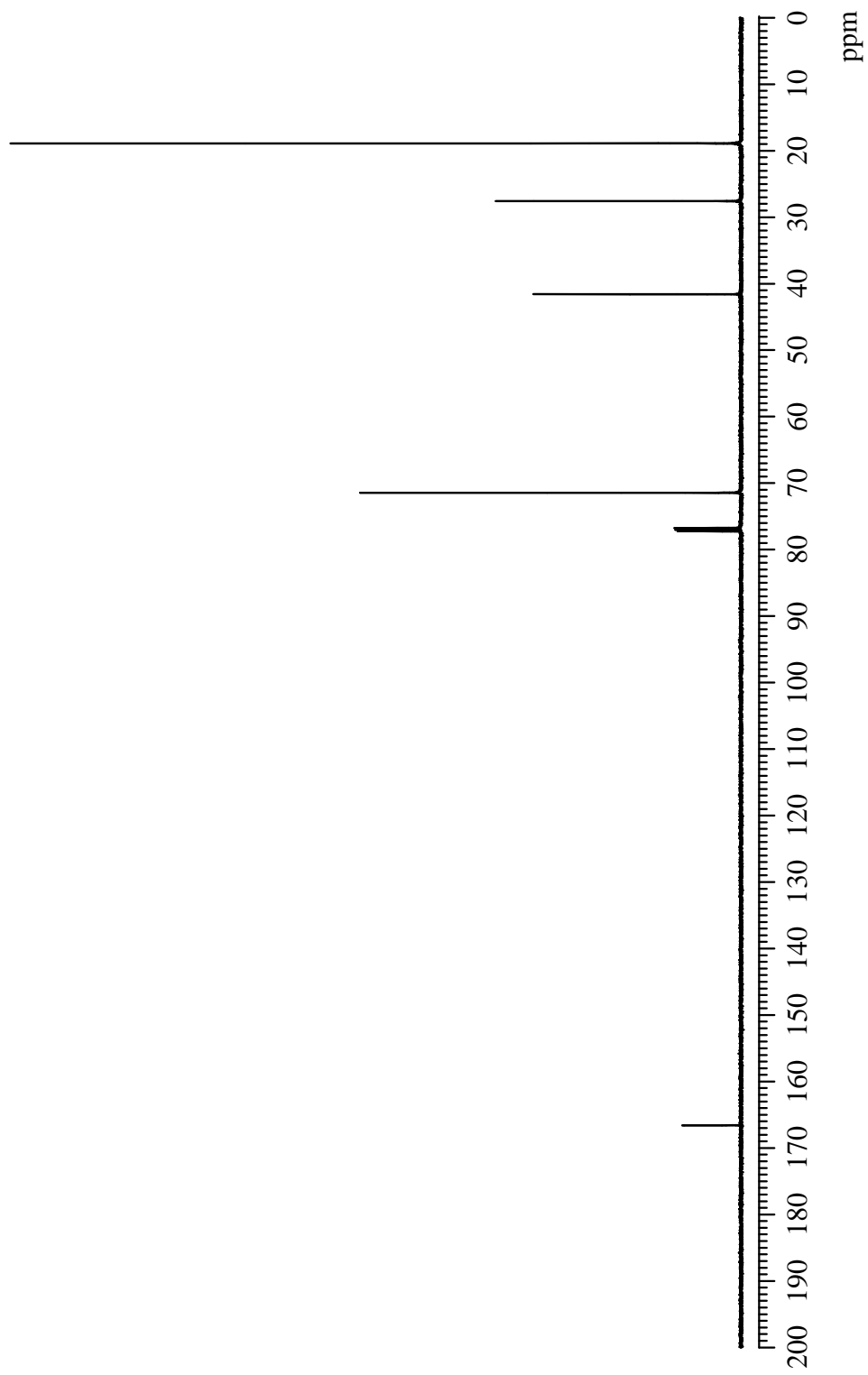


Fig.2 ¹³CNMR spectrum of diisobutylmalonate(**1f**)(CDCl₃)

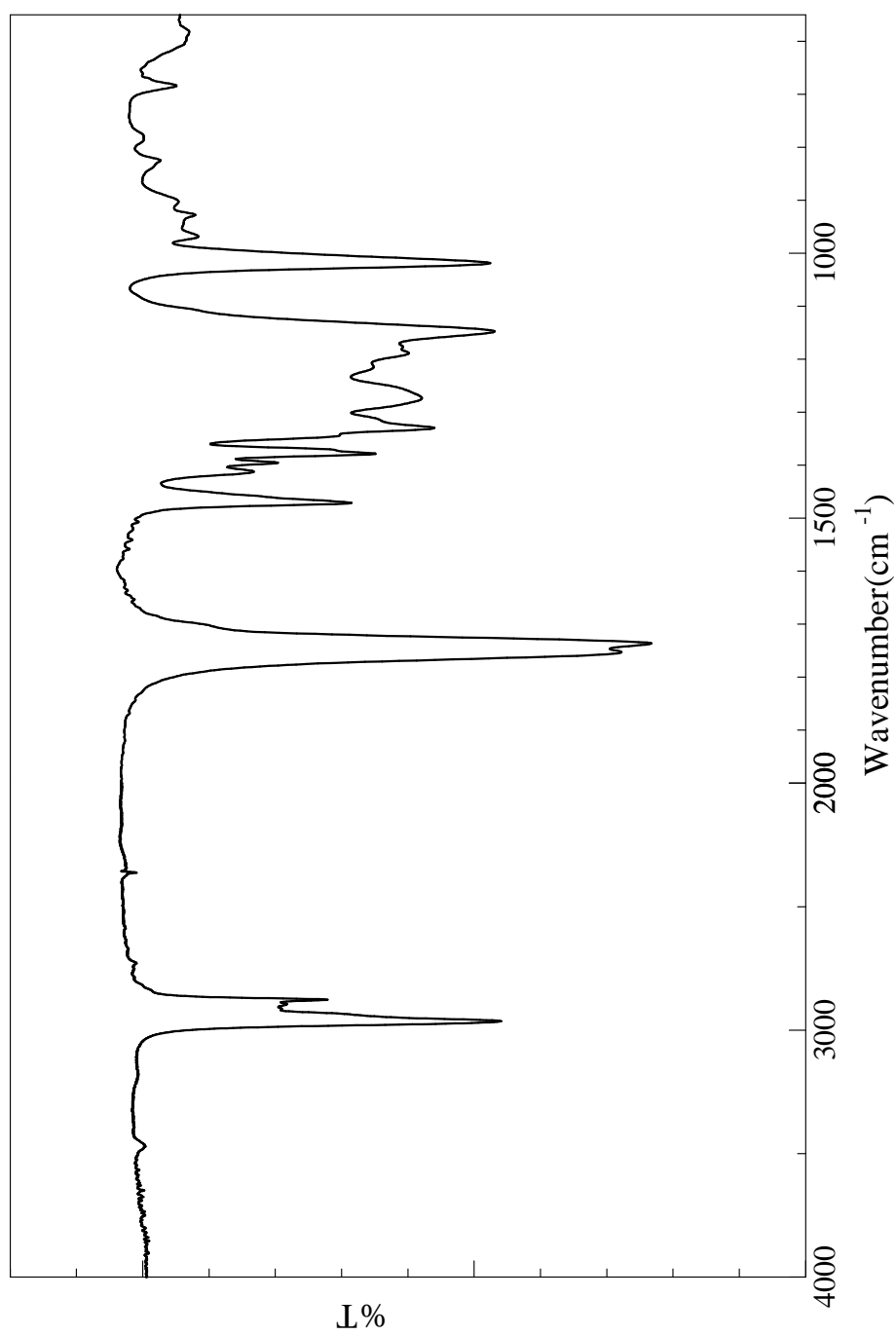


Fig.3 IR spectrum of diisobutylmalonate(**1f**)(NaCl)

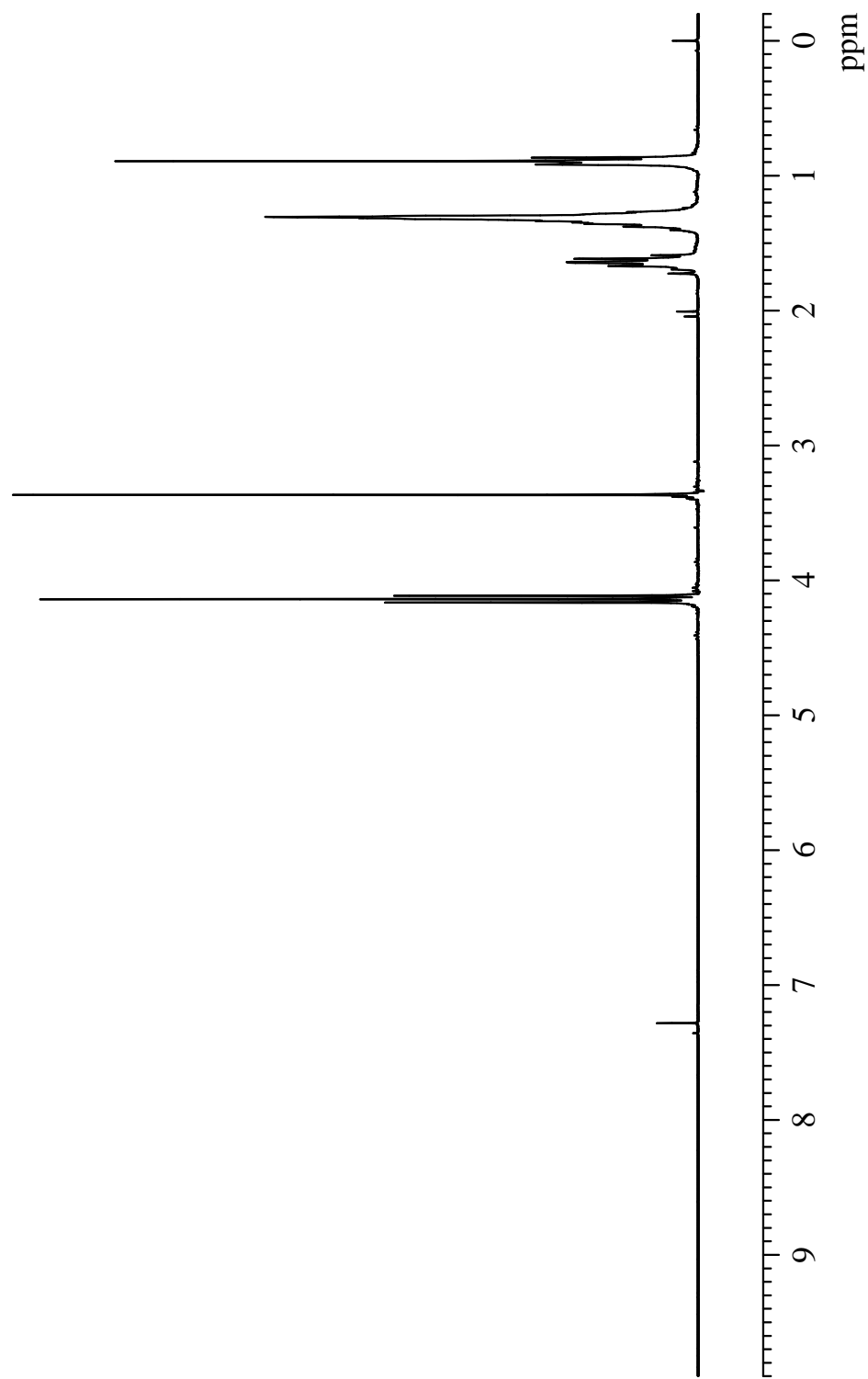


Fig.4 ^1H NMR spectrum of dihexylmalonate (**1g**) (CDCl_3)

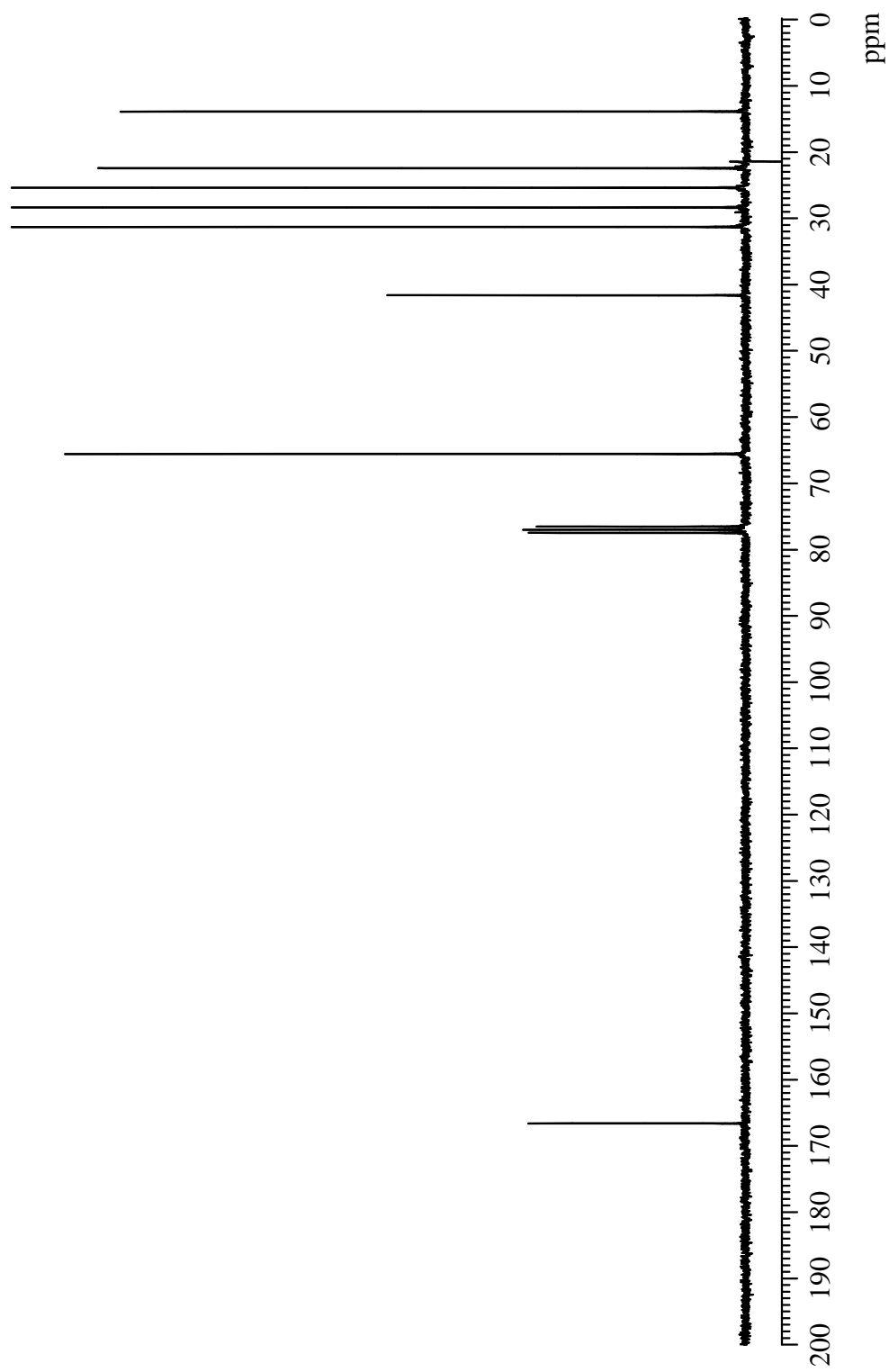


Fig.5 ^{13}C NMR spectrum of dihexylmalonate (**1g**) (CDCl_3)

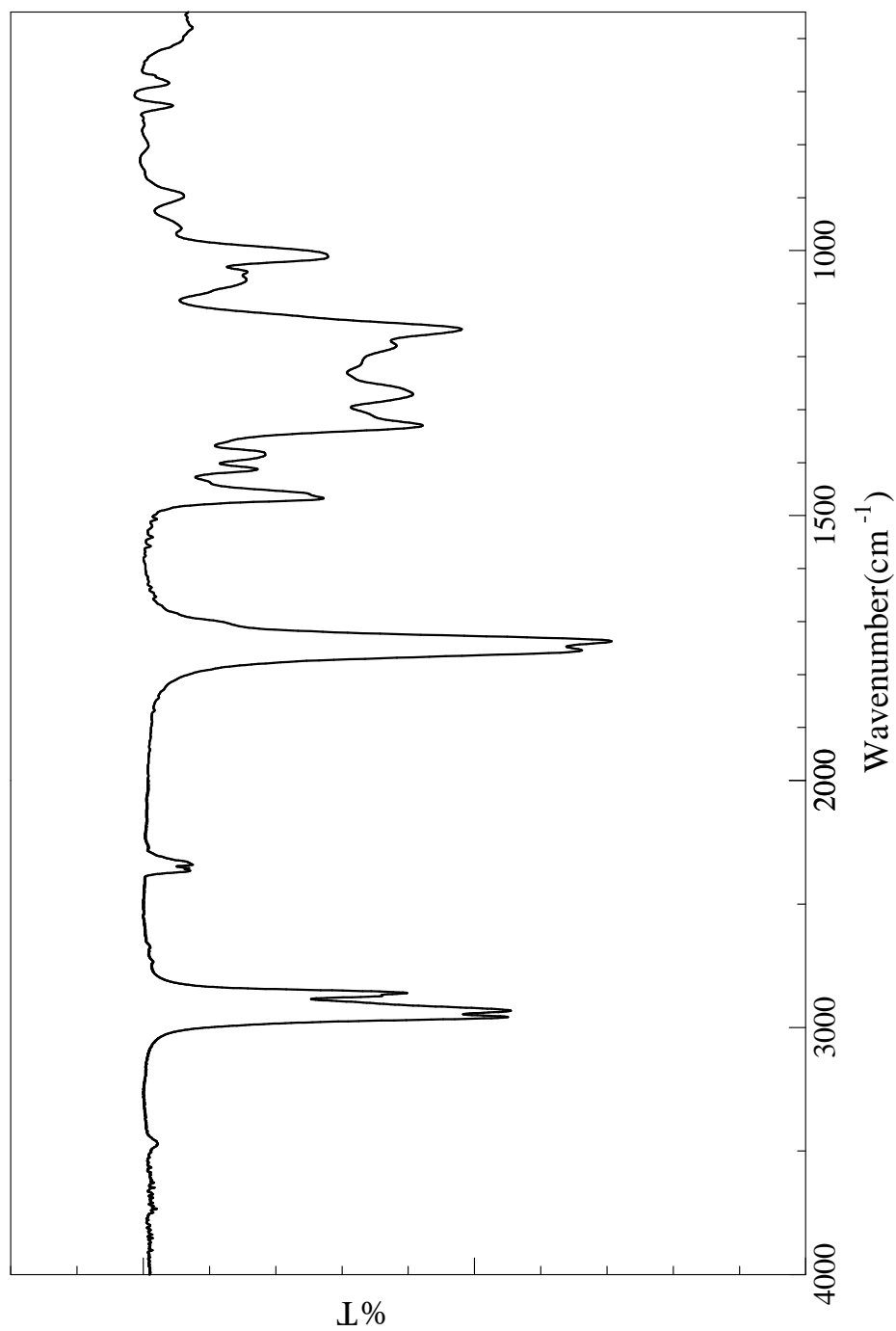


Fig.6 IR spectrum of dihexylmalonate(**1g**)(NaCl)

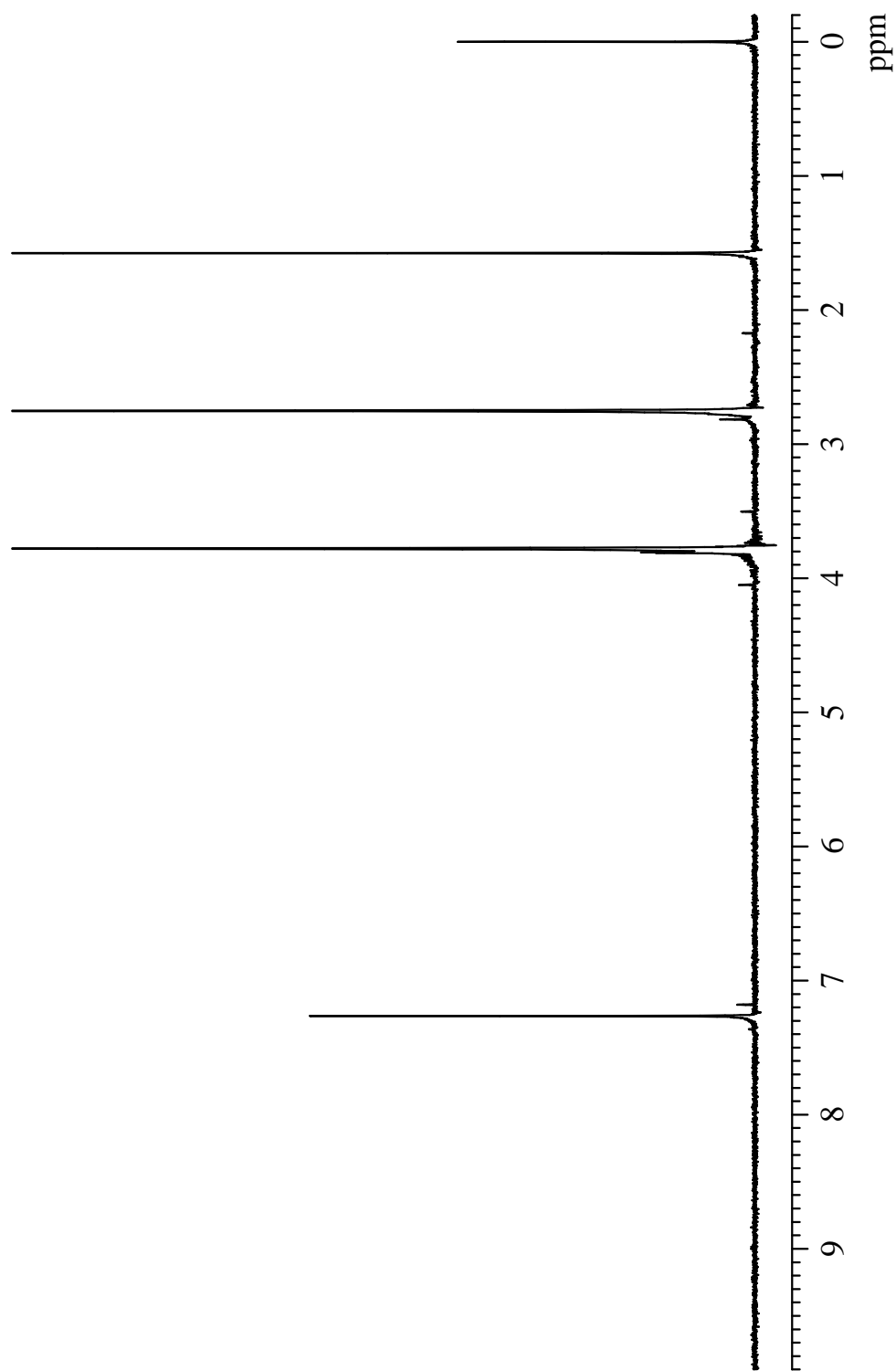


Fig.7 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(methoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2a**)(CDCl_3)

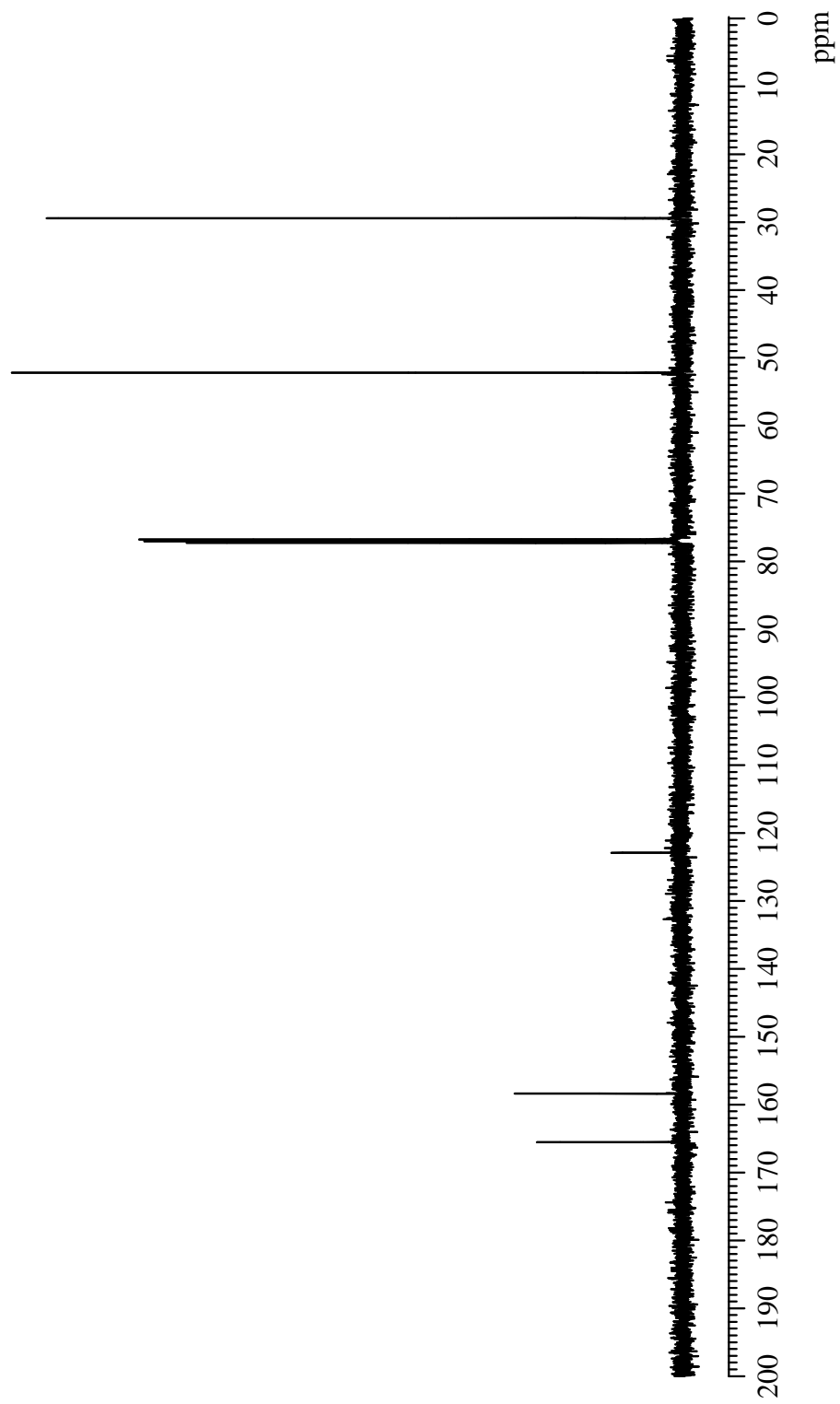


Fig.8 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(methoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2a**) (CDCl_3)

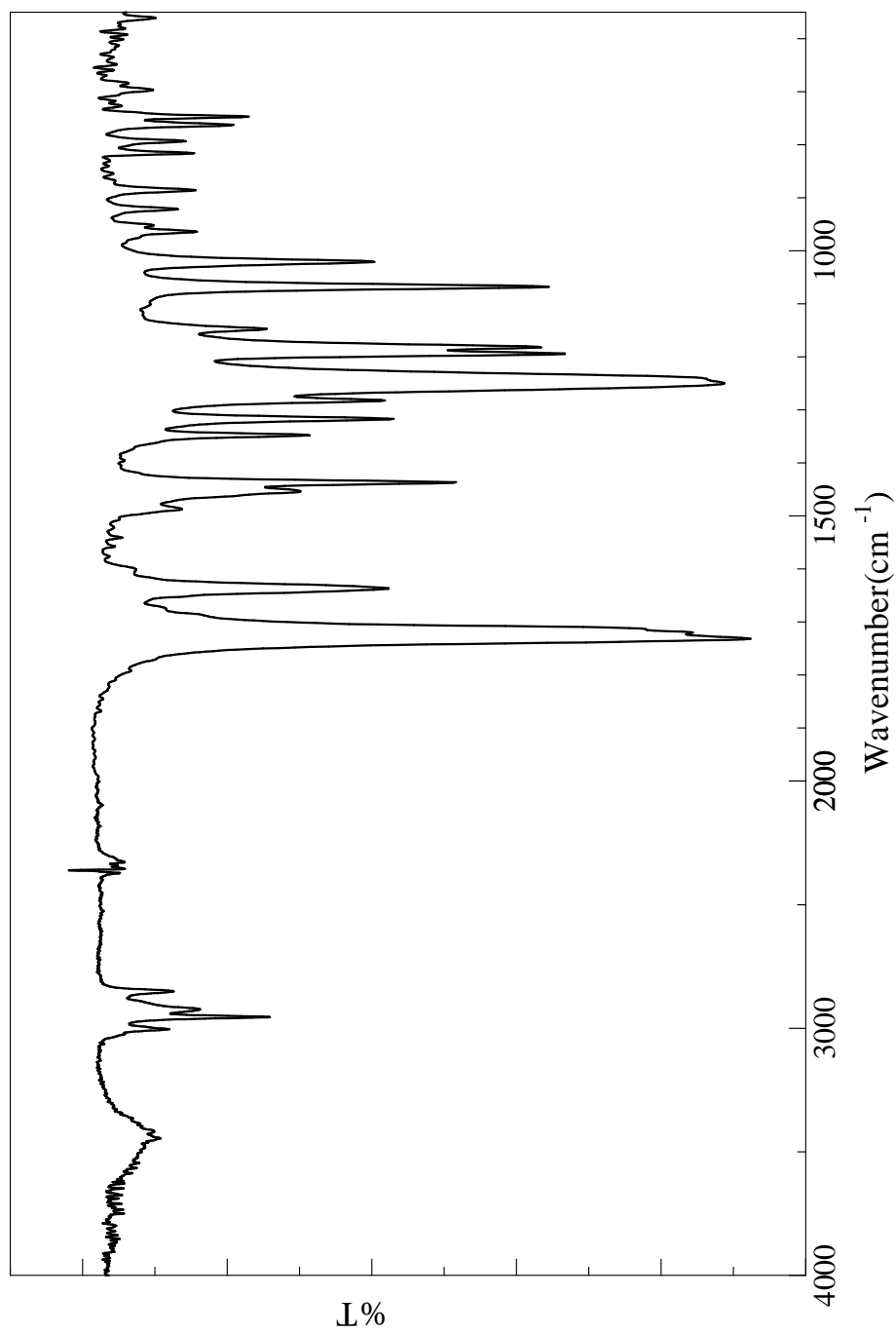


Fig.9 IR spectrum of 1,4-bis[di(methoxycarbonylmethylene)cyclohexane]cyclohexane (**2a**)(KBr)

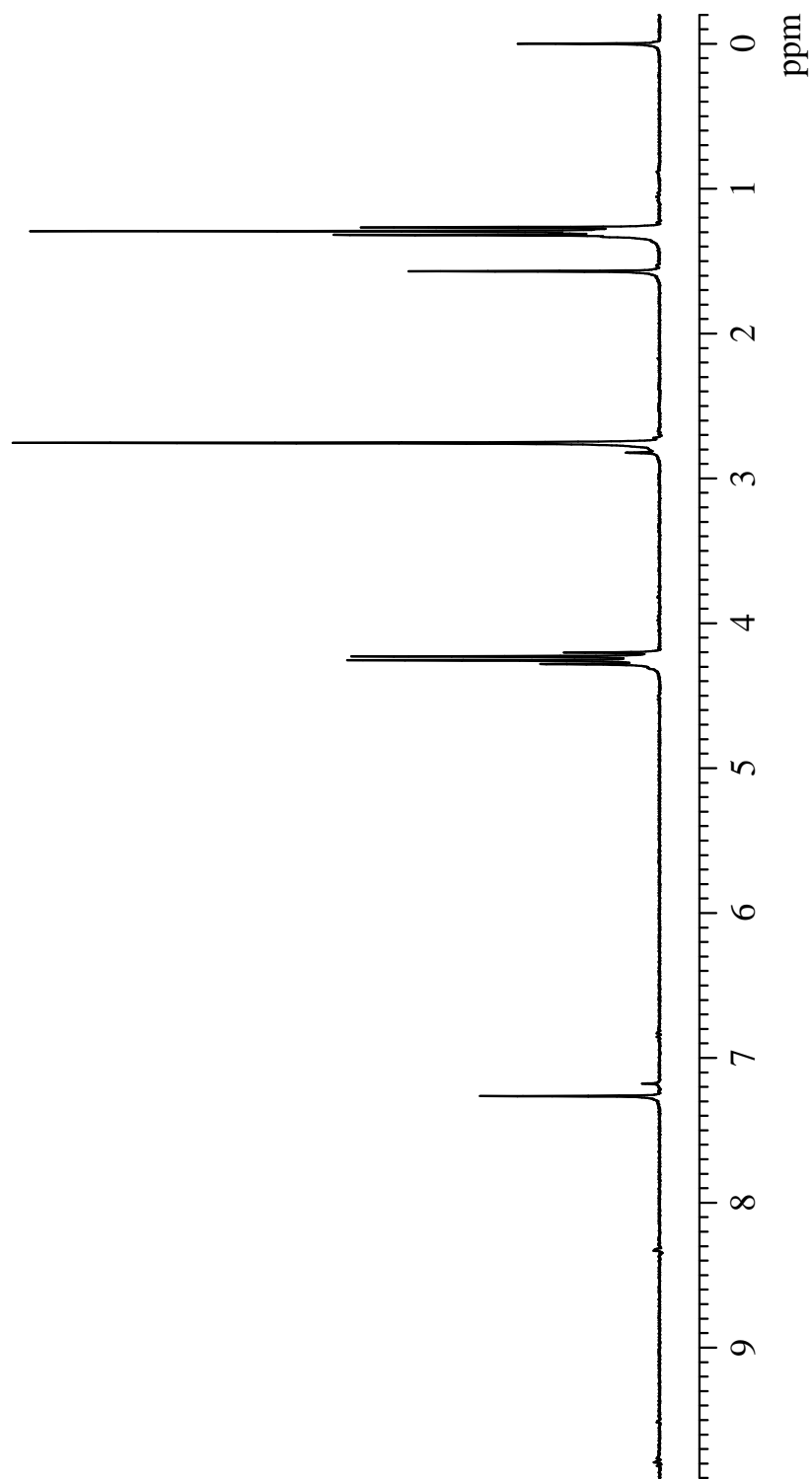


Fig.10 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(ethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2b**)(CDCl_3)

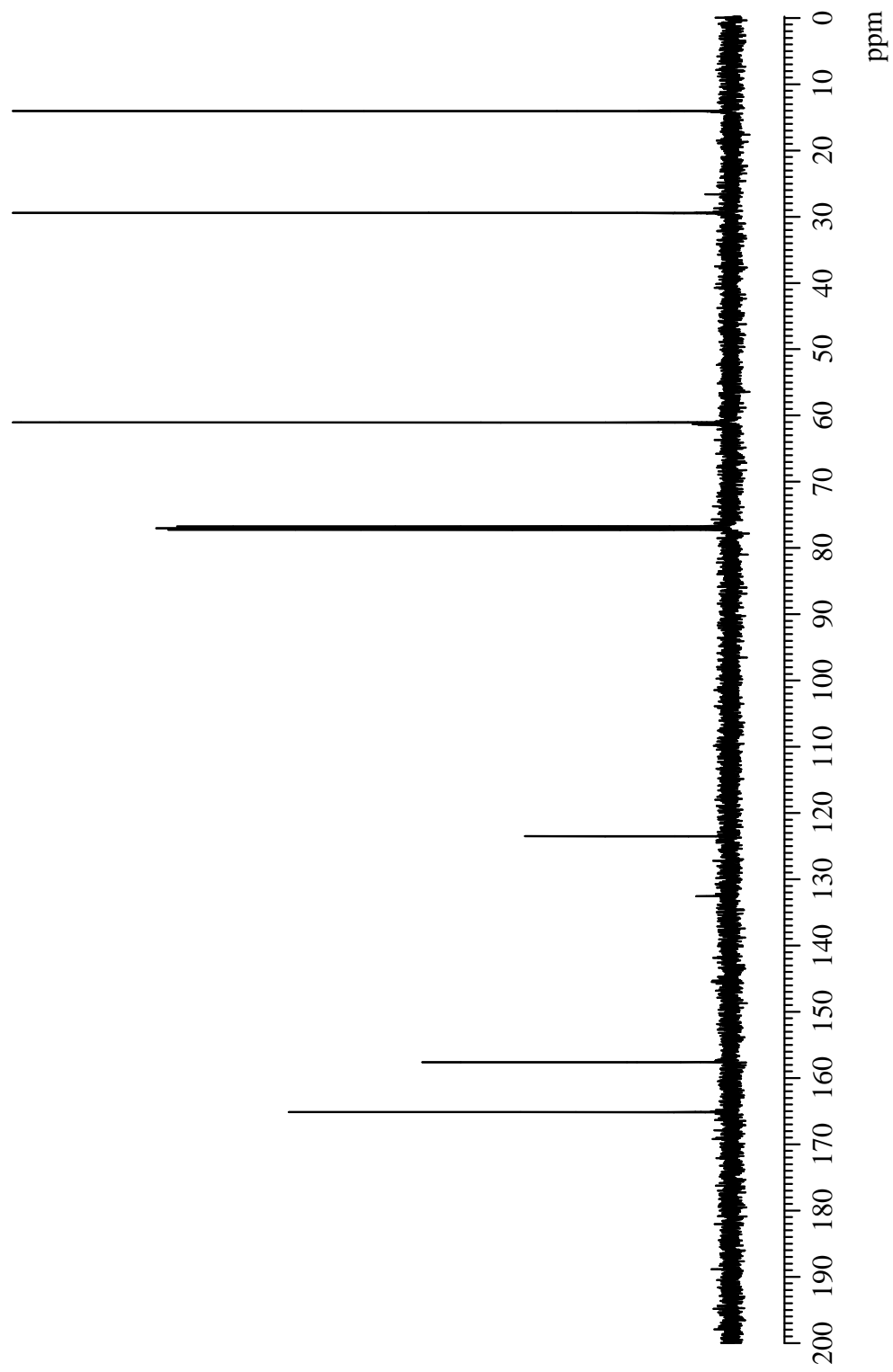


Fig.11 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(ethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2b**) (CDCl_3)

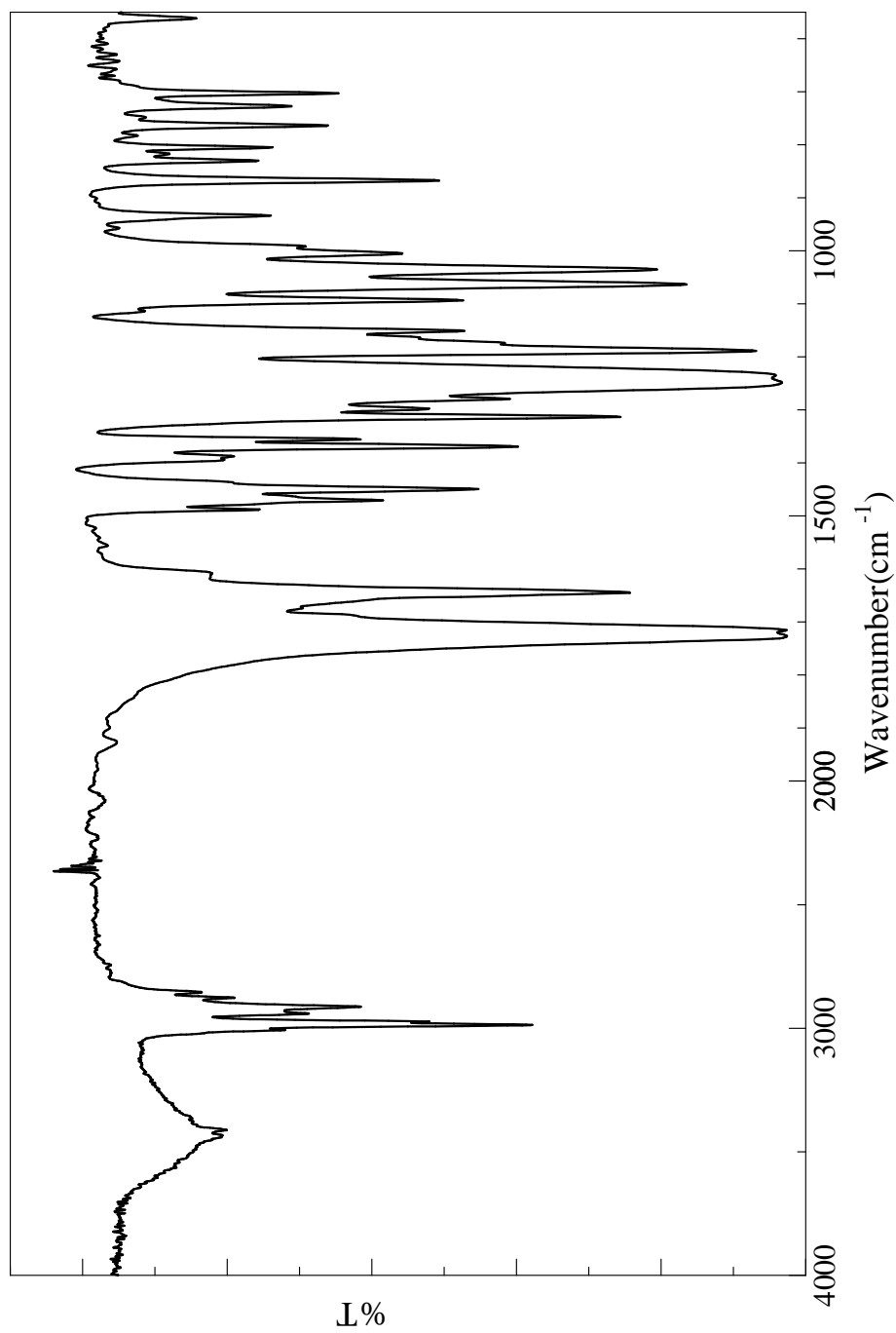


Fig.12 IR spectrum of 1,4-bis[di(ethoxycarbonylmethylene)cyclohexane(**2b**)](KBr)

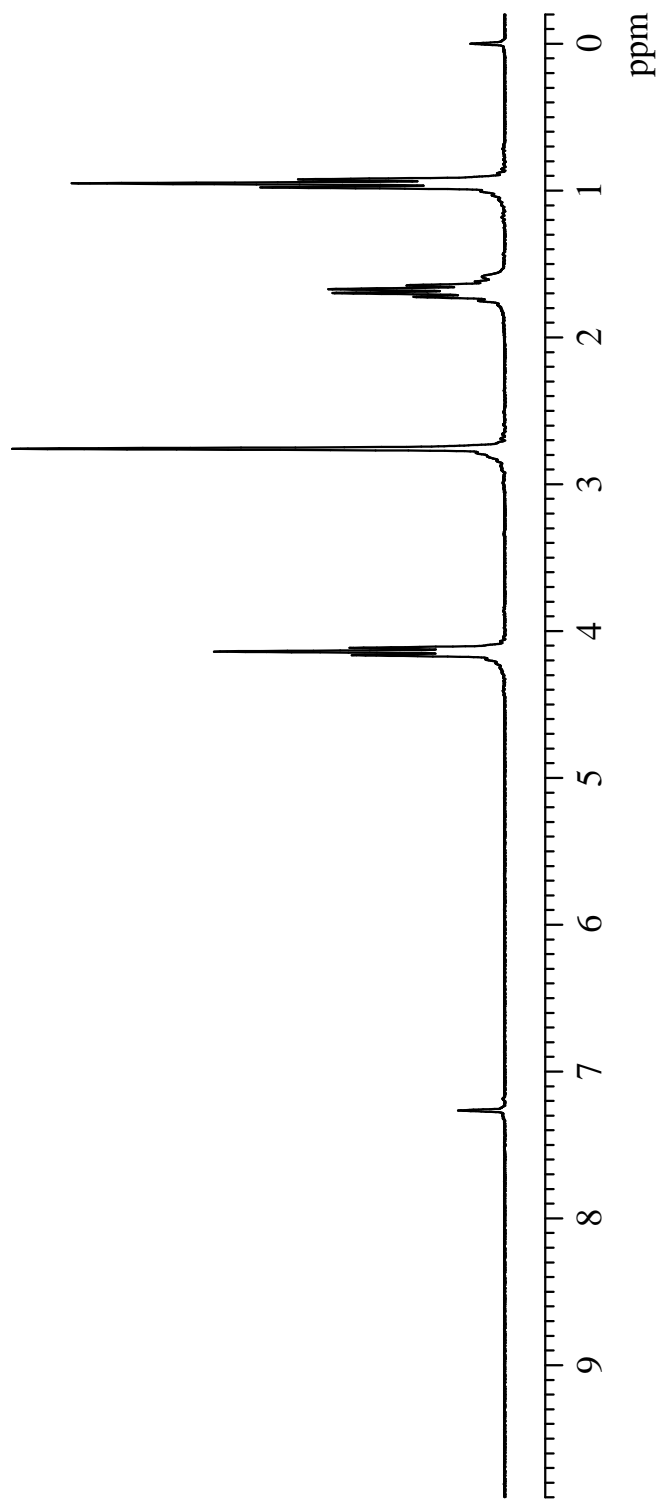


Fig.13 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(propoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2c**)(CDCl_3)

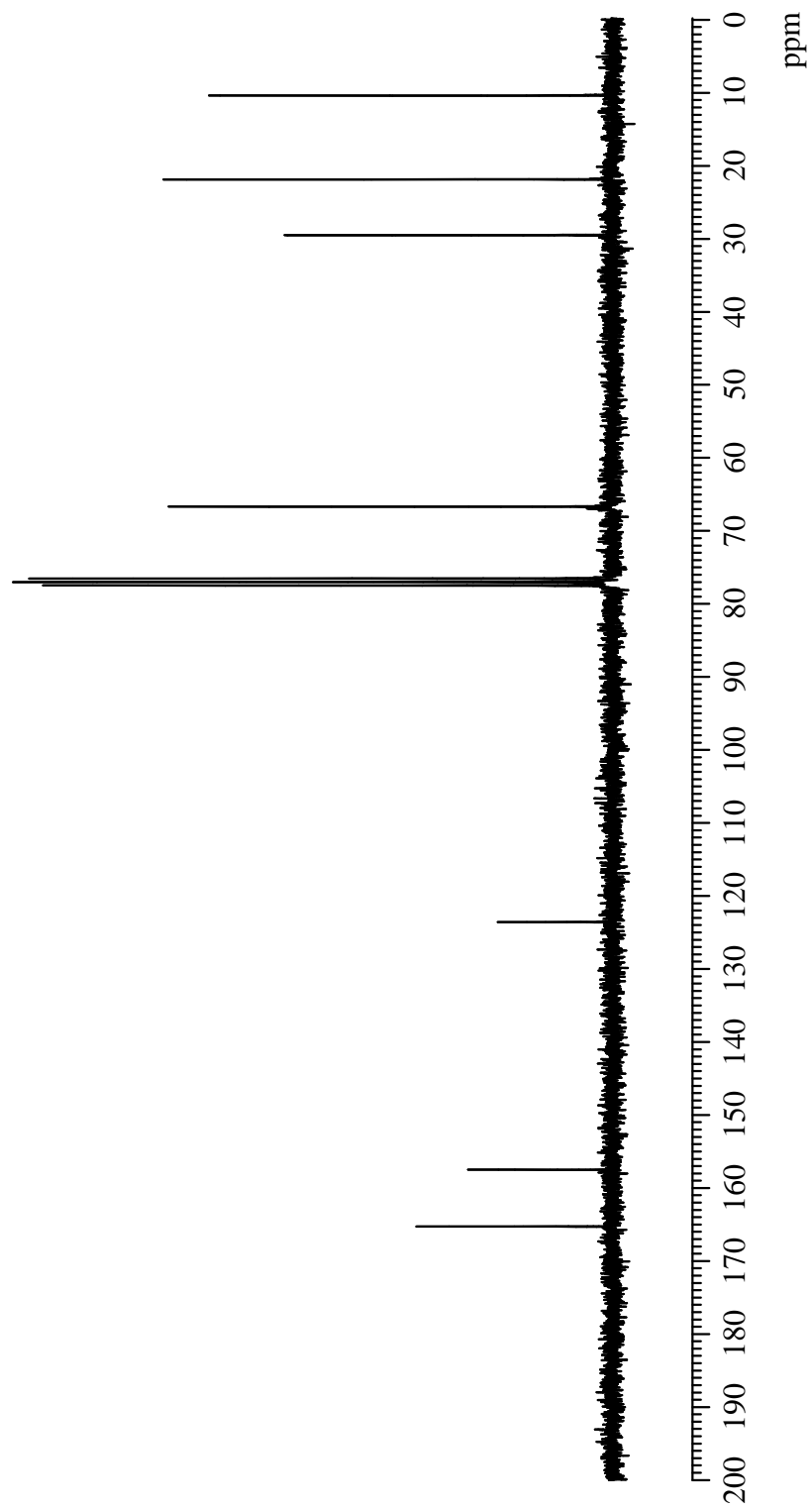


Fig.14 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(propoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2c**) (CDCl_3)

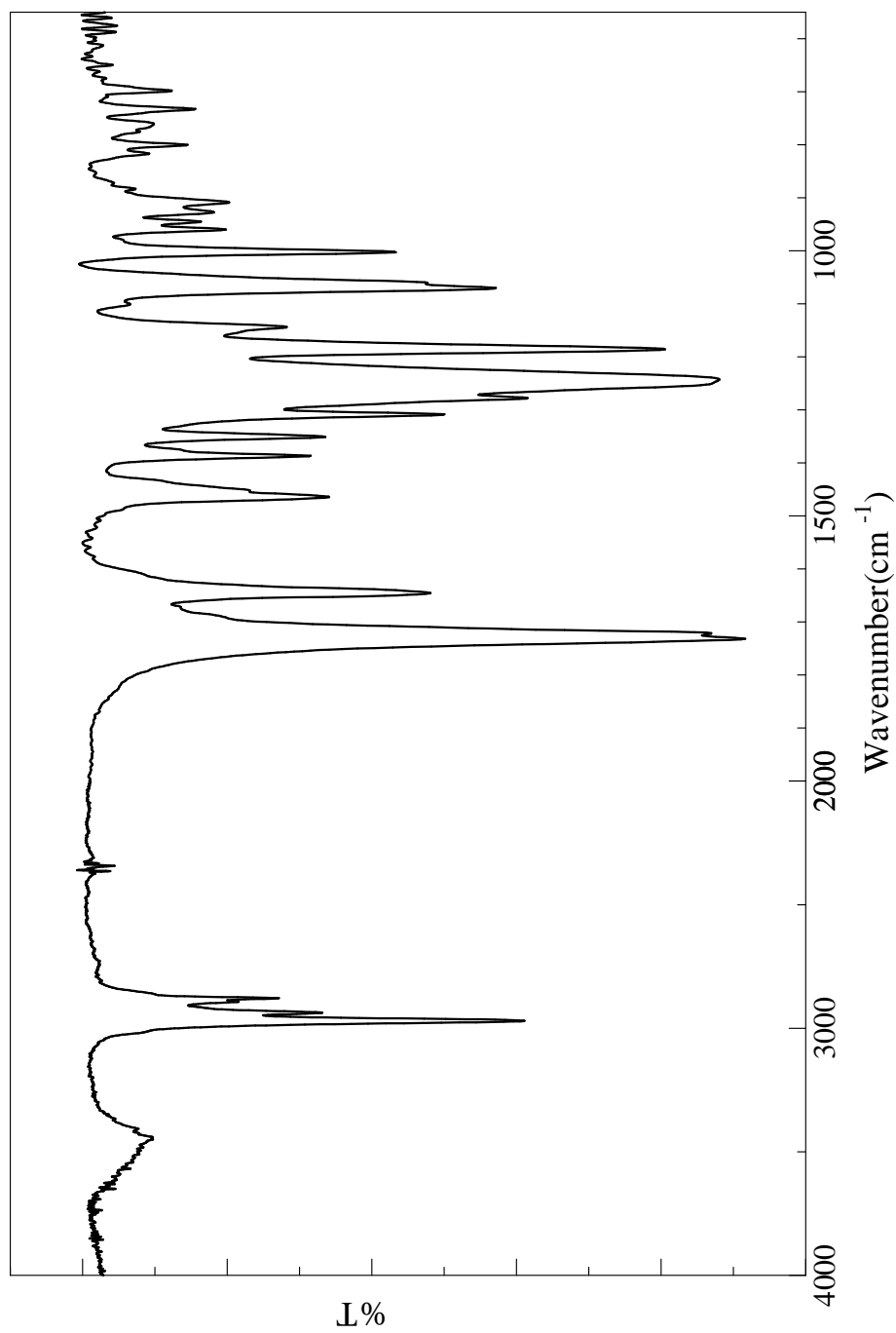


Fig.15 IR spectrum of 1,4-bis[di(propoxycarbonyl)methylene]cyclohexane(**2c**)(KBr)

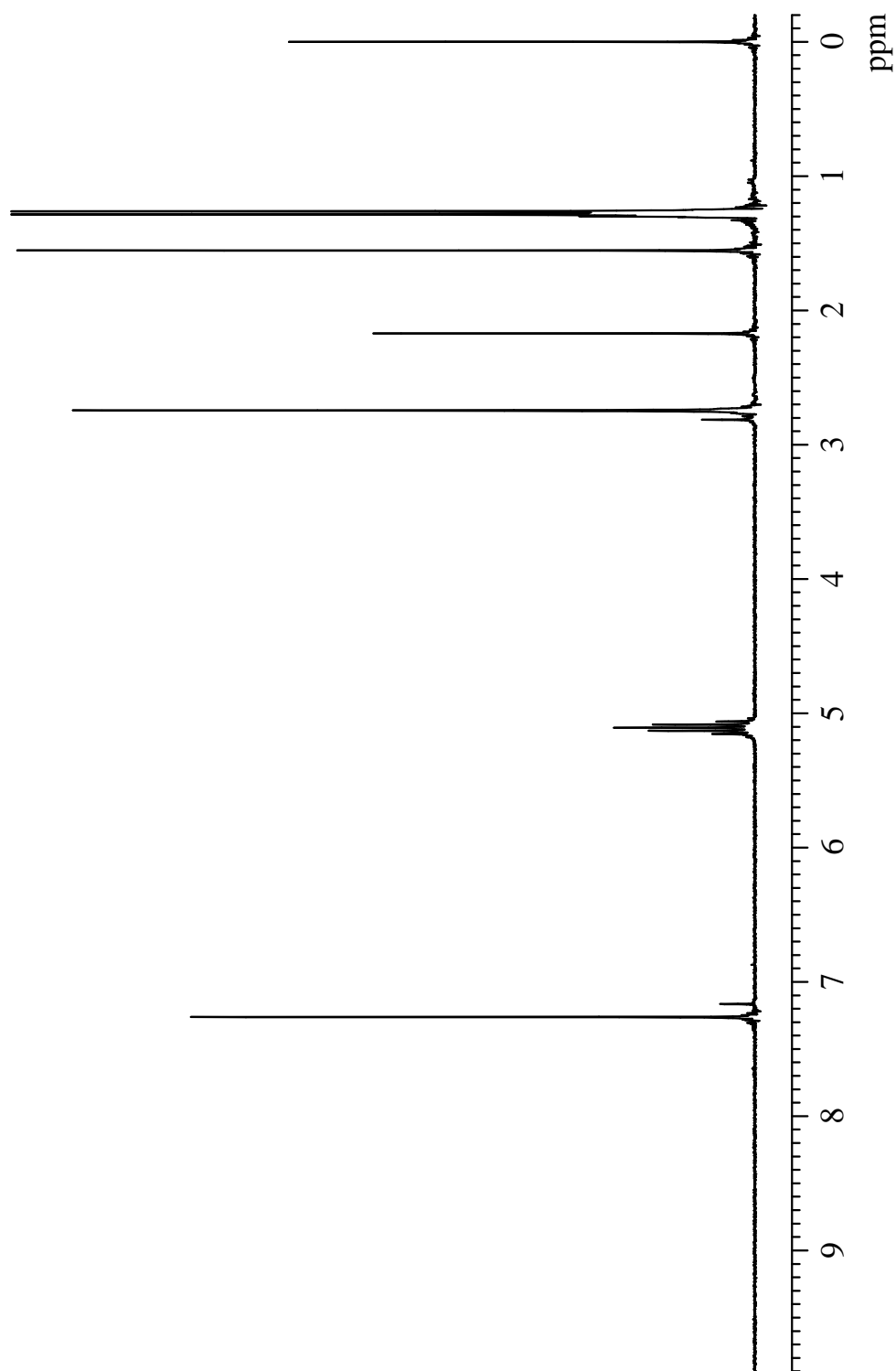


Fig.16 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(isopropoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2d**) (CDCl_3)

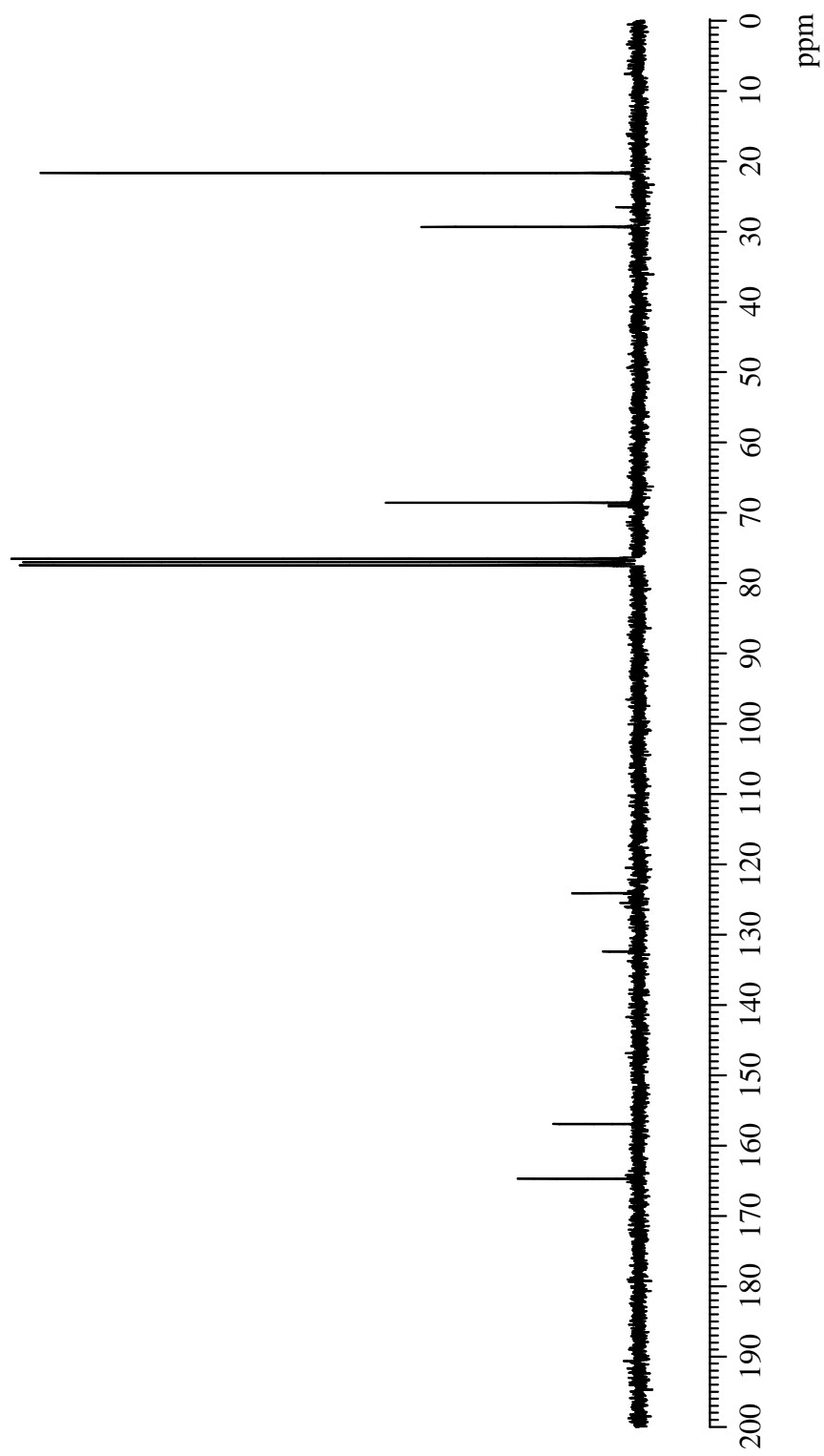


Fig. 17 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(isopropoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2d**) (CDCl_3)

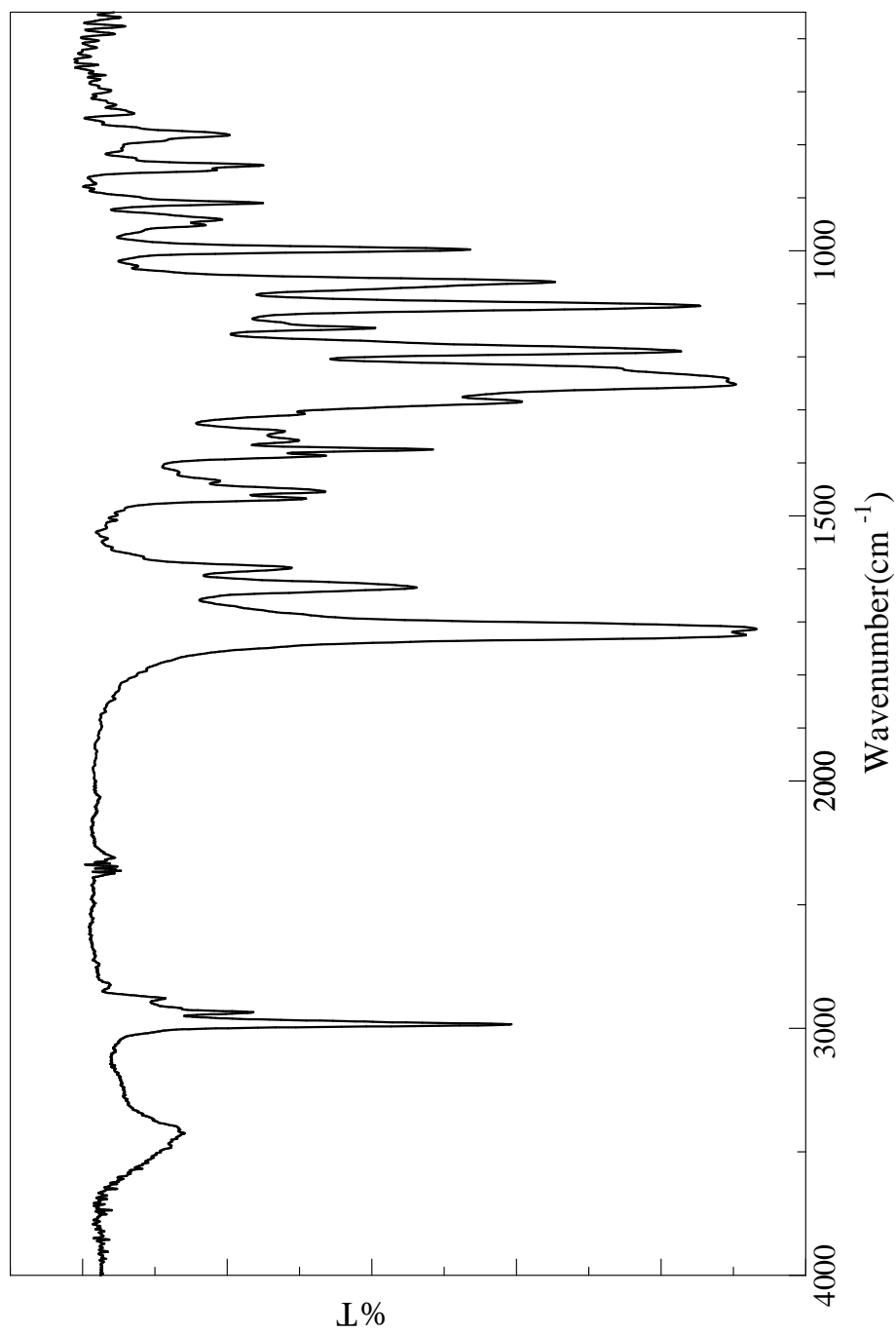


Fig.18 IR spectrum of 1,4-bis[di(isopropoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2d**) (KBr)

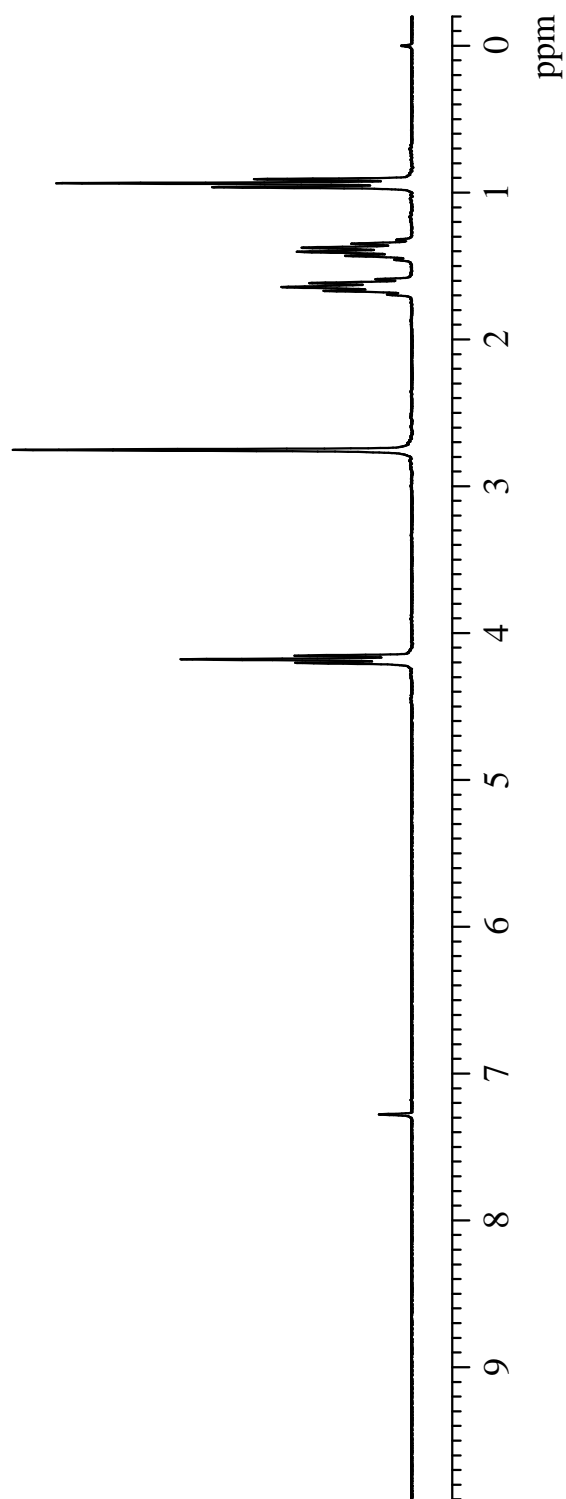


Fig.19 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(butoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2e**)(CDCl_3)

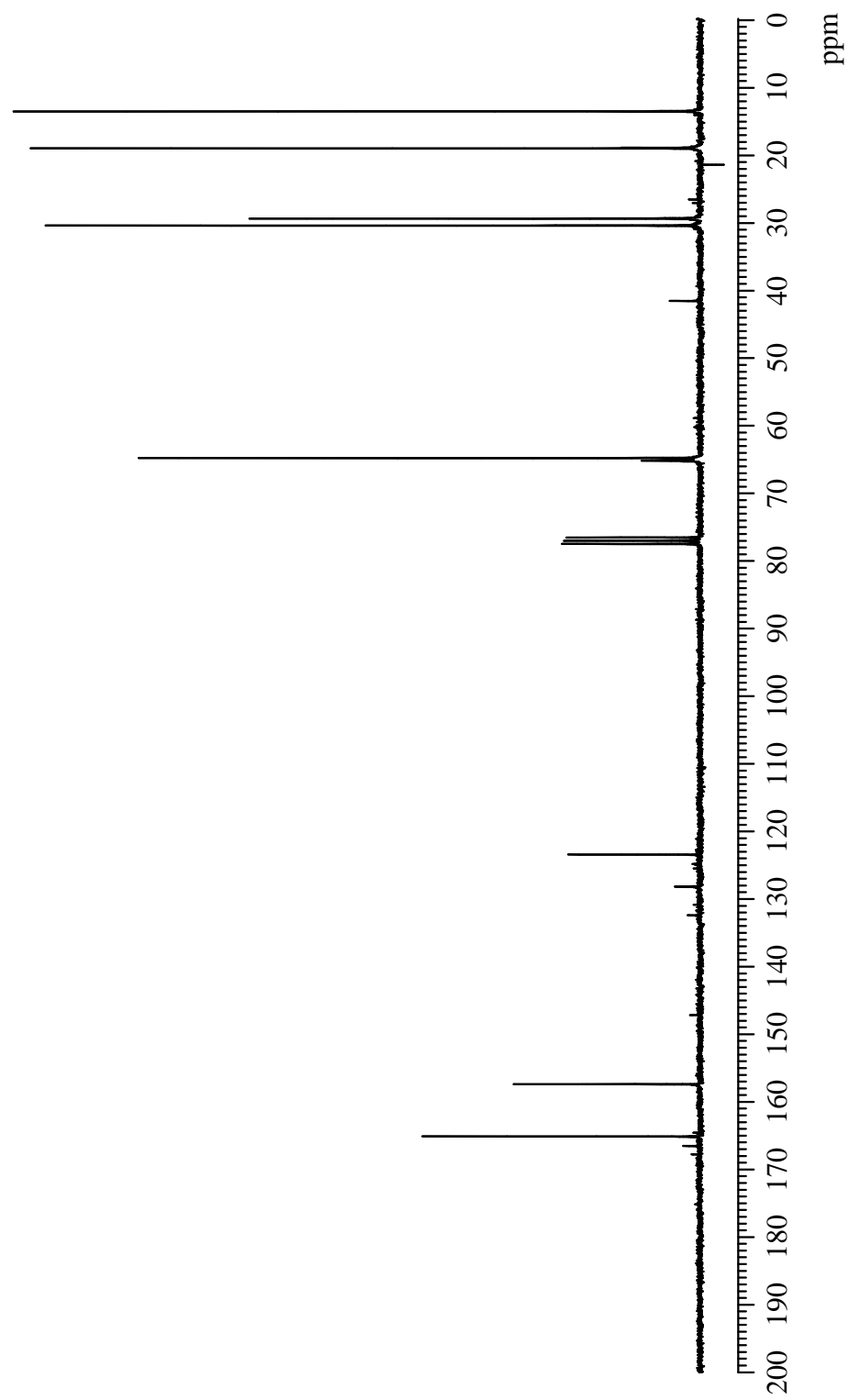


Fig.20 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(butoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2e**) (CDCl_3)

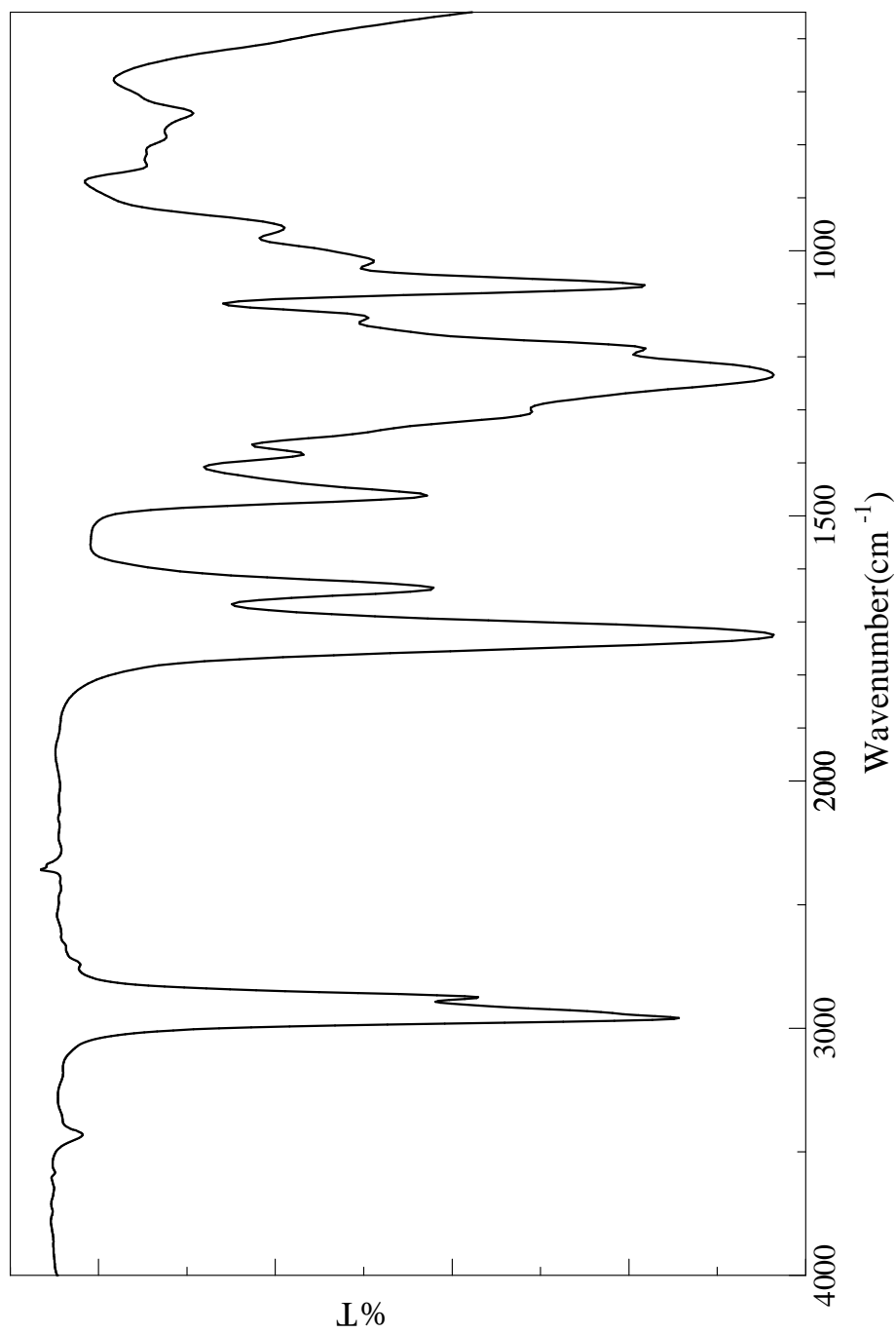


Fig.21 IR spectrum of 1,4-bis[di(butoxycarbonyl)methylene]cyclohexane(**2e**)(NaCl)

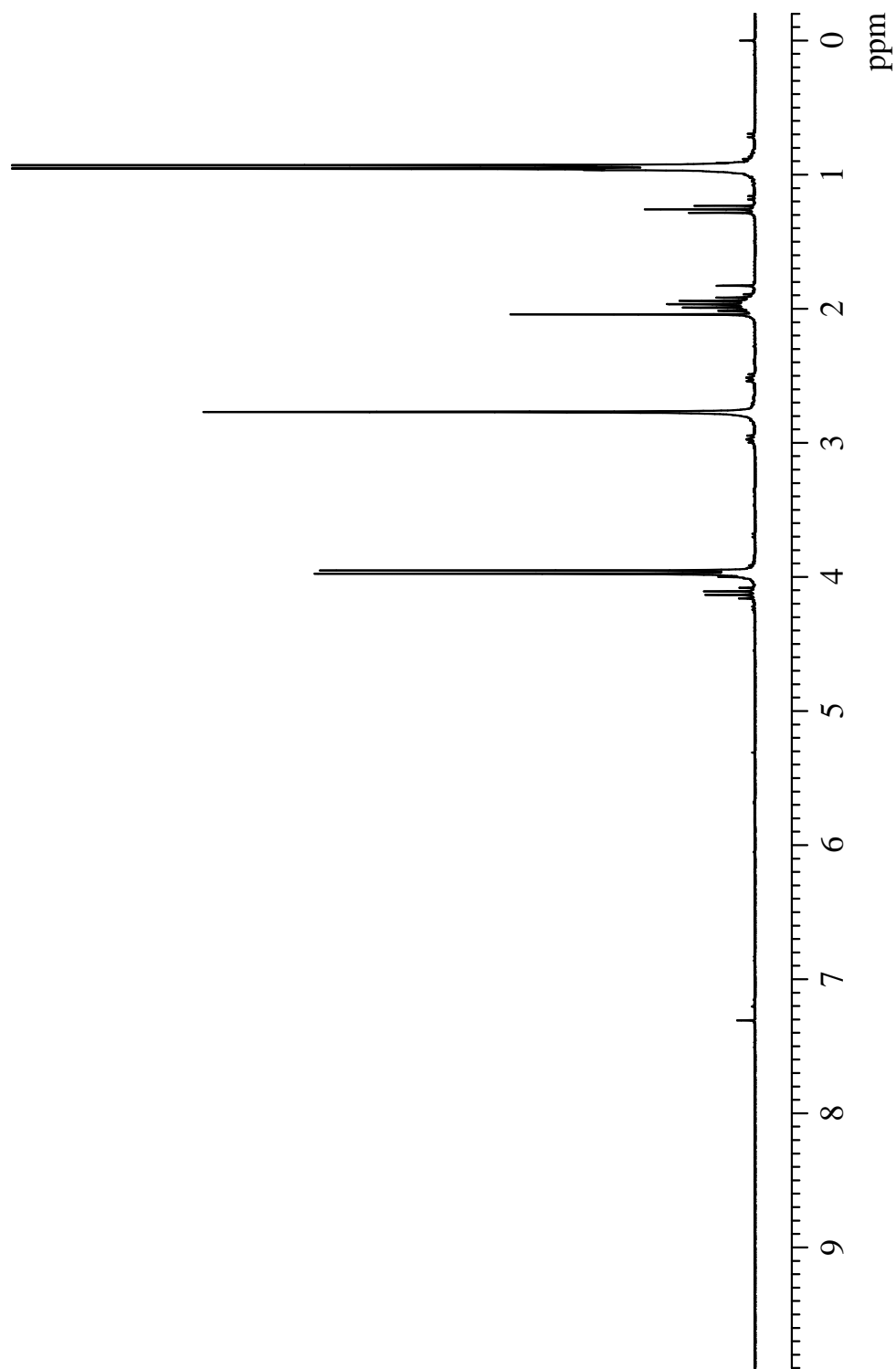


Fig.22 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(isobutoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2f**) (CDCl_3)

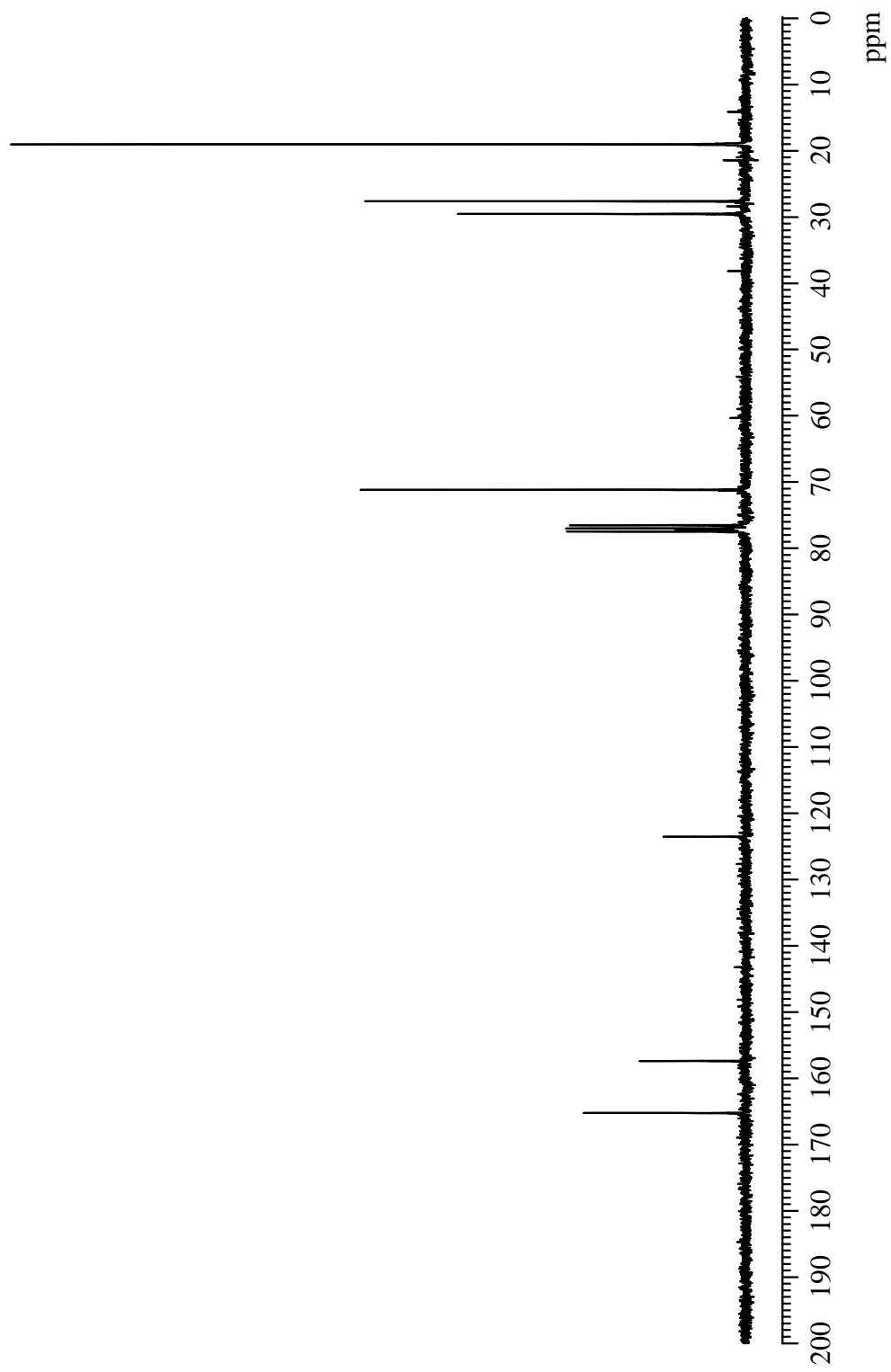


Fig.23 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(isobutoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2f**) (CDCl_3)

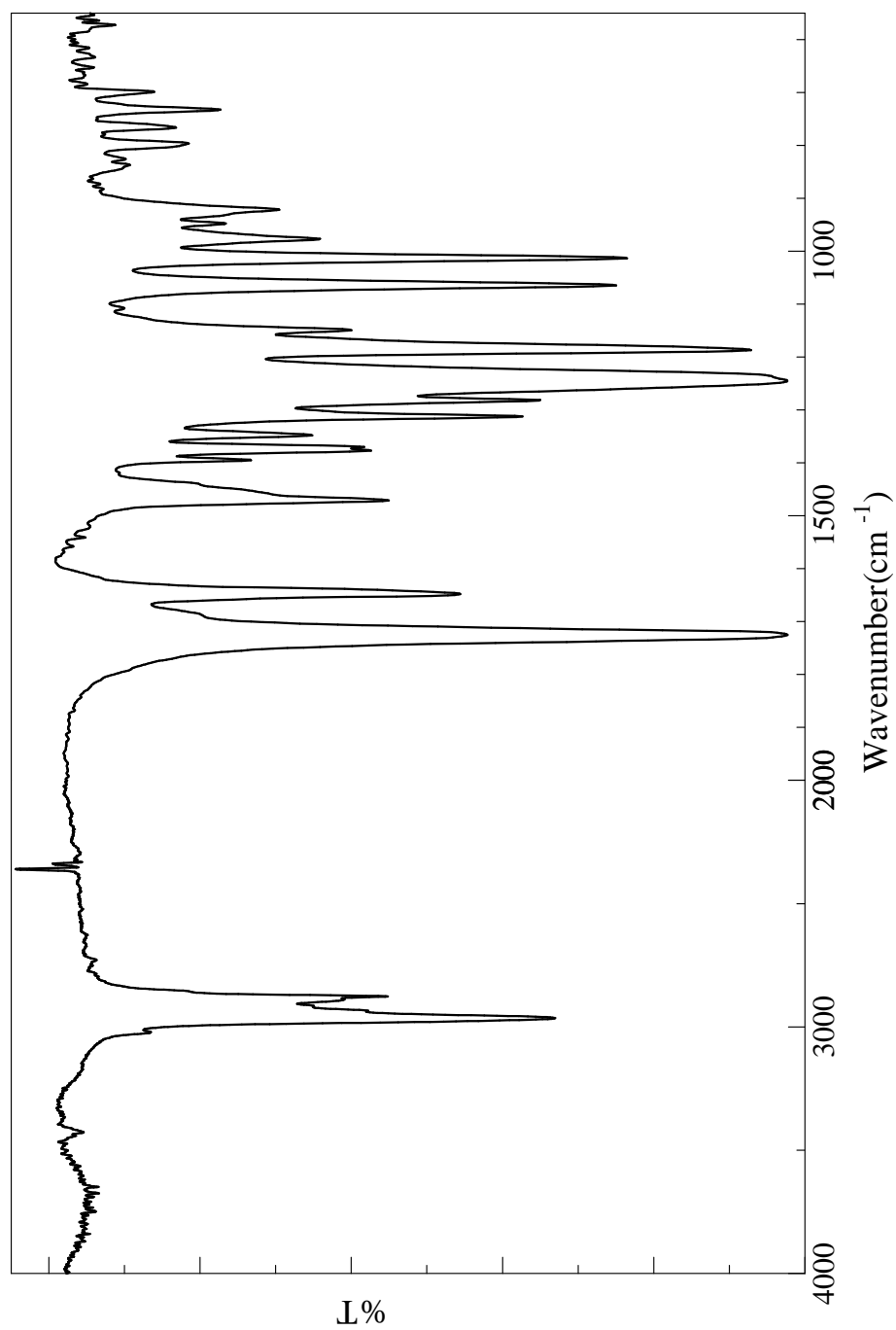


Fig.24 IR spectrum of 1,4-bis[di(isobutoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2f**)(KBr)

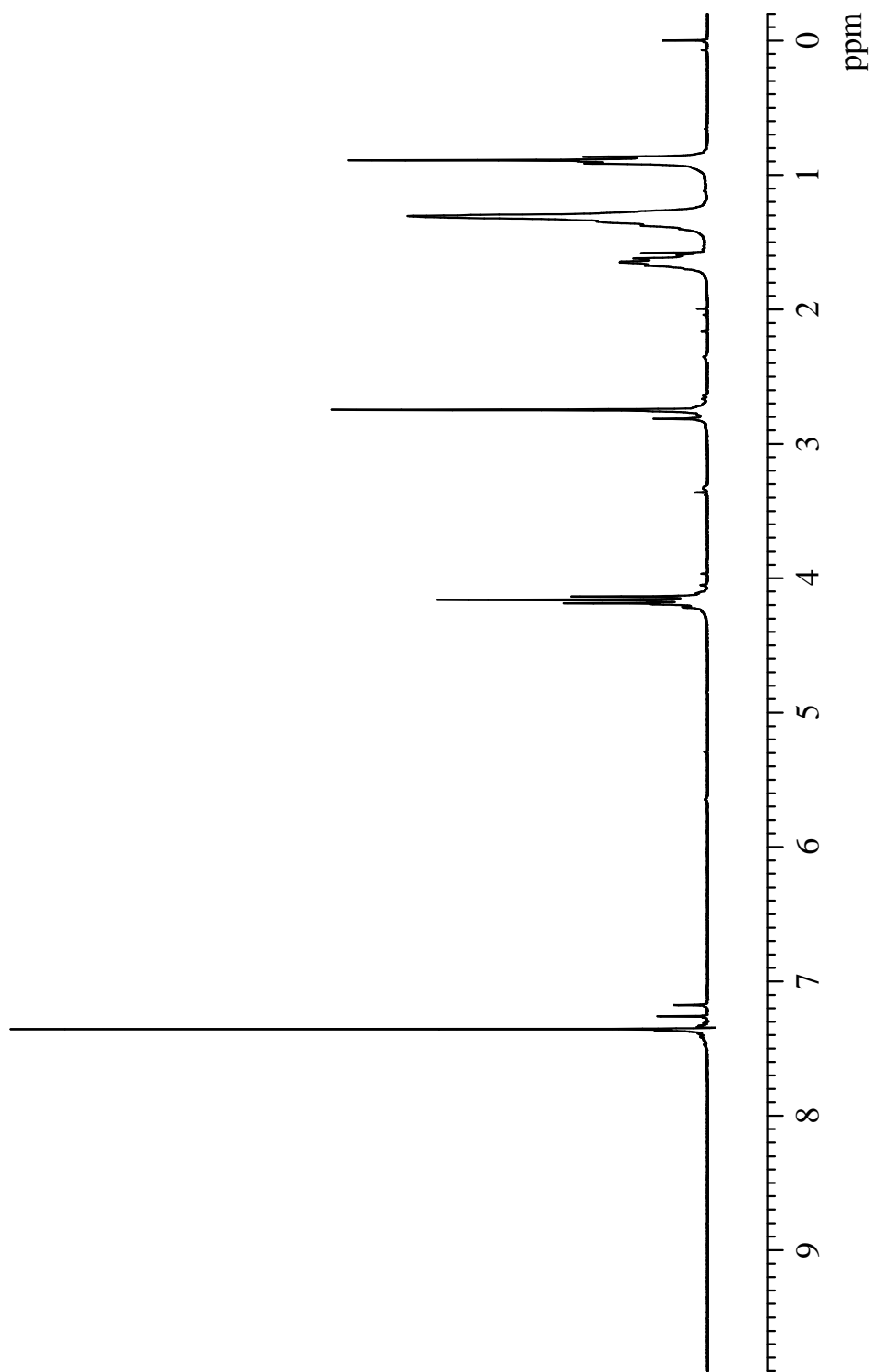


Fig.25 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(hexyloxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2g**)(CDCl_3)

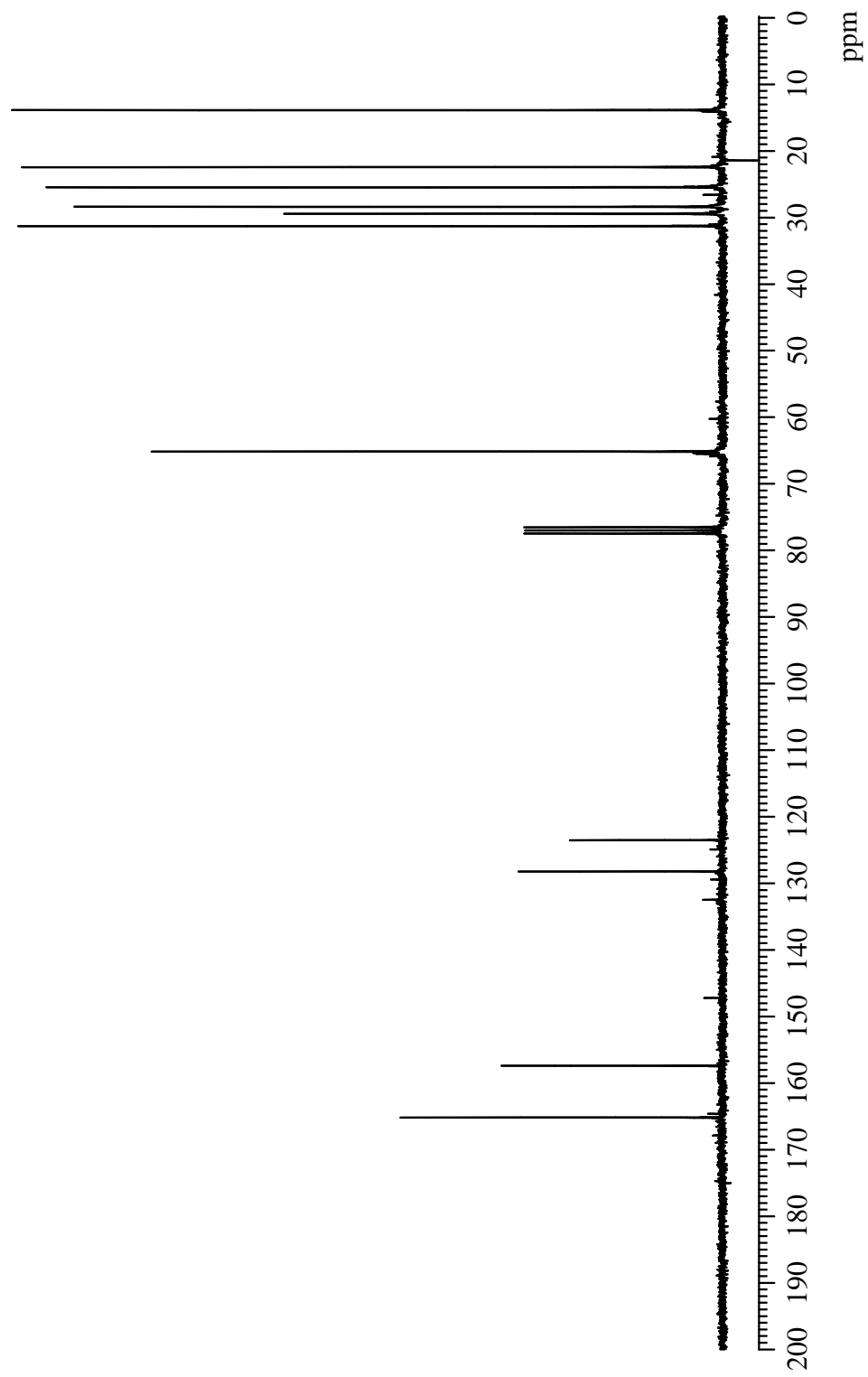


Fig.26 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(hexyloxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2g**) (CDCl_3)

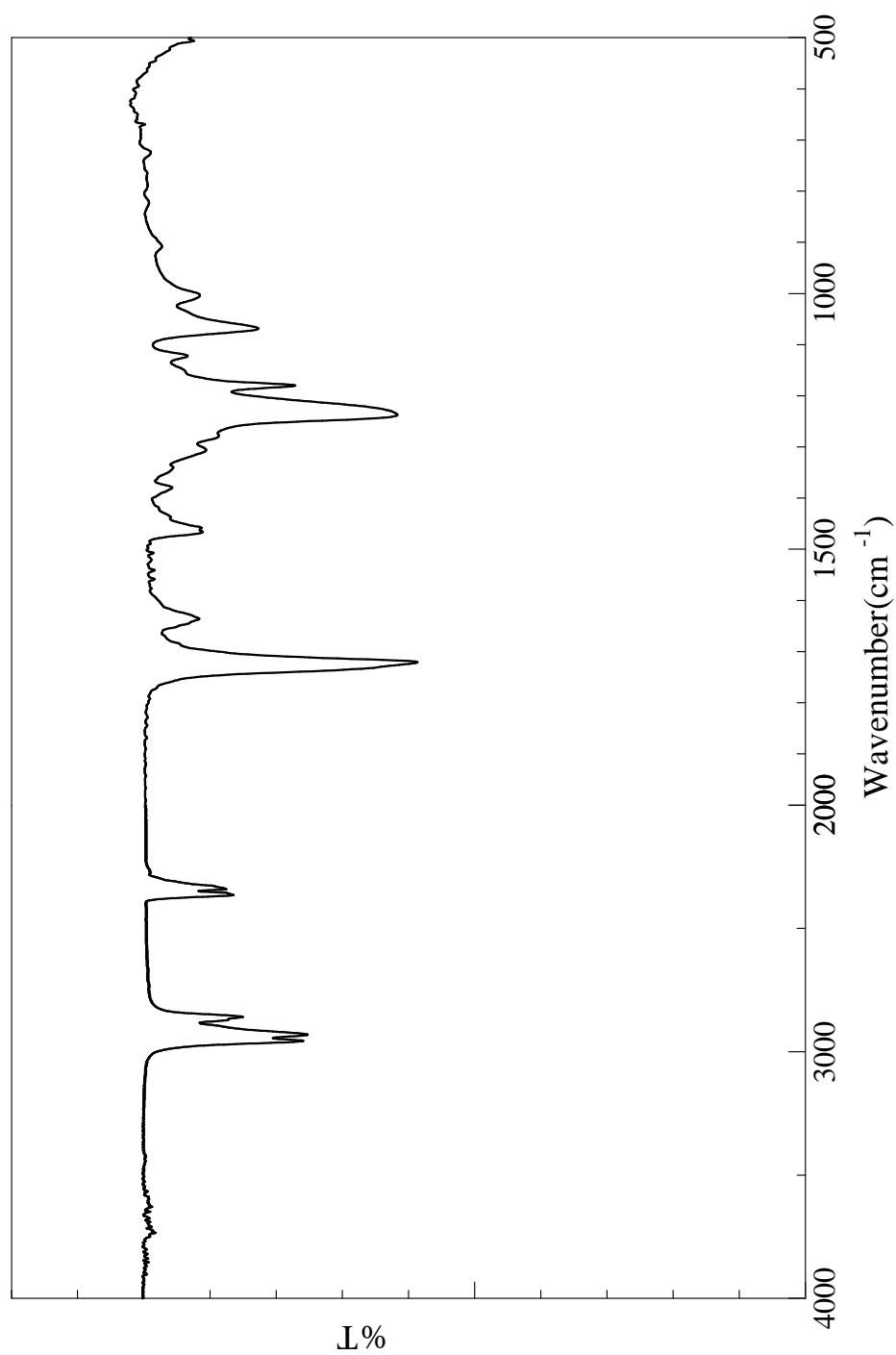


Fig.27 IR spectrum of 1,4-bis[di(hexyloxycarbonyl)methylene]cyclohexane(**2g**)(NaCl)

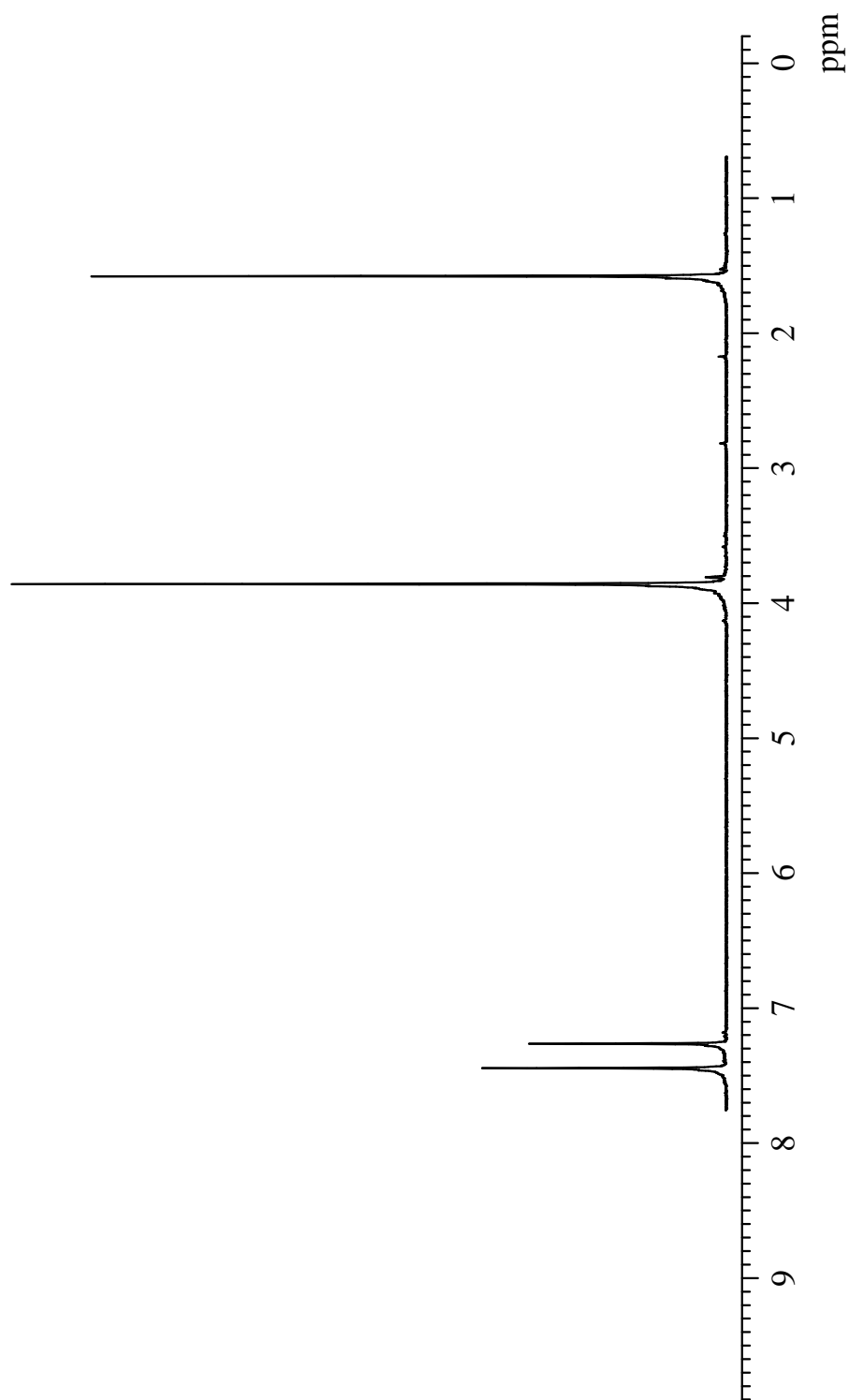


Fig.28 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane (**3a**) (CDCl_3)

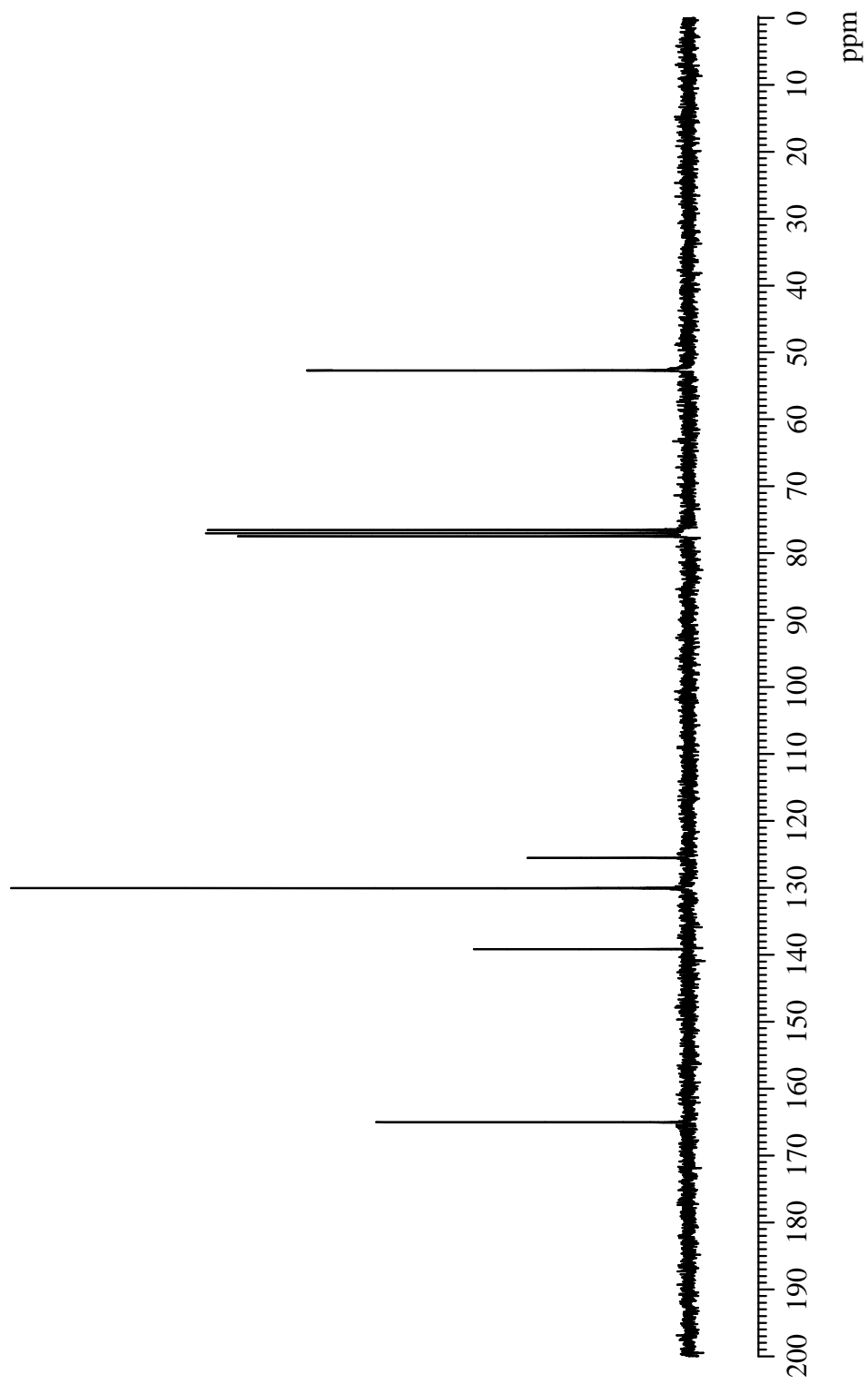


Fig.29 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane (**3a**) (CDCl_3)

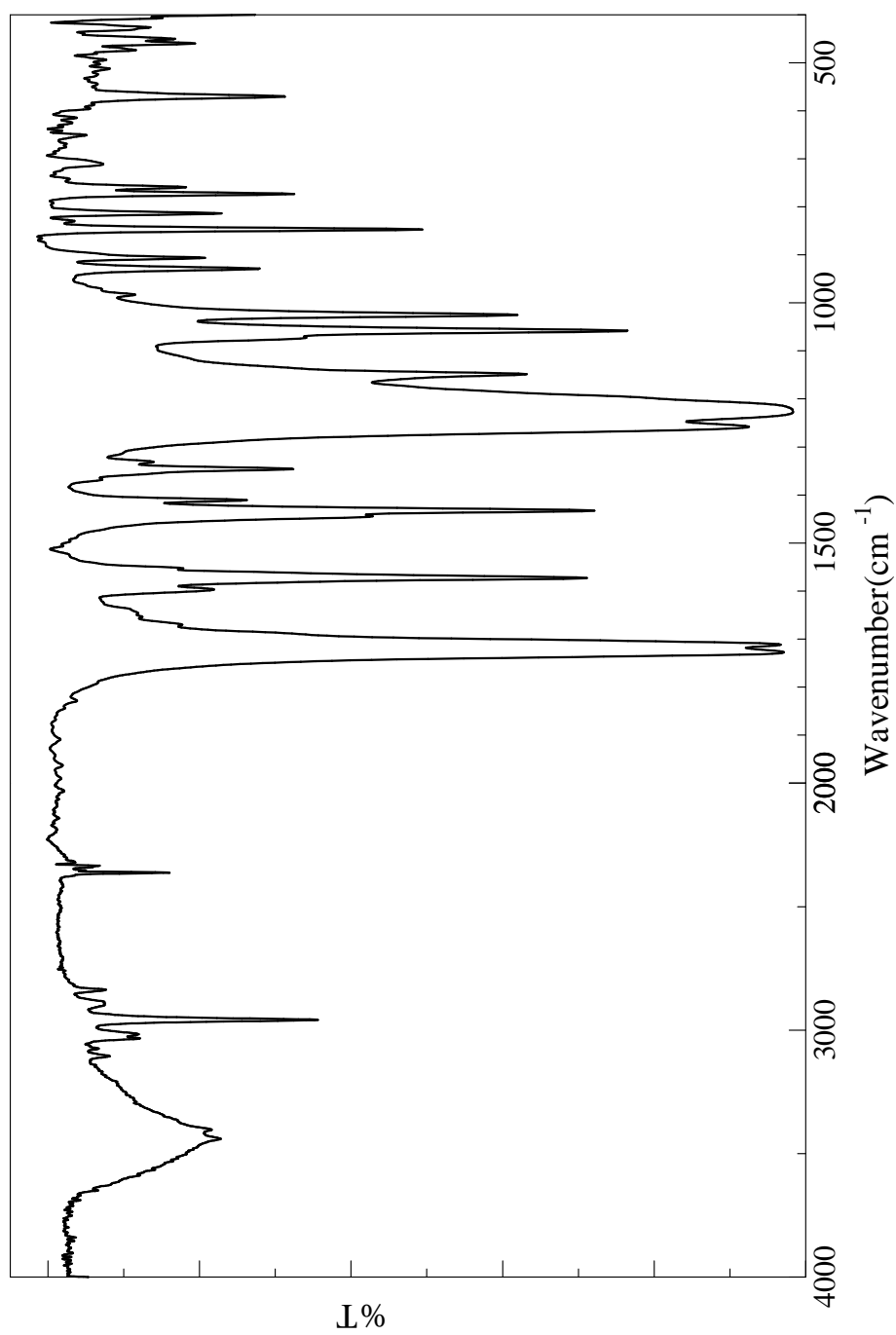


Fig.30 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane (**3a**) (KBr)

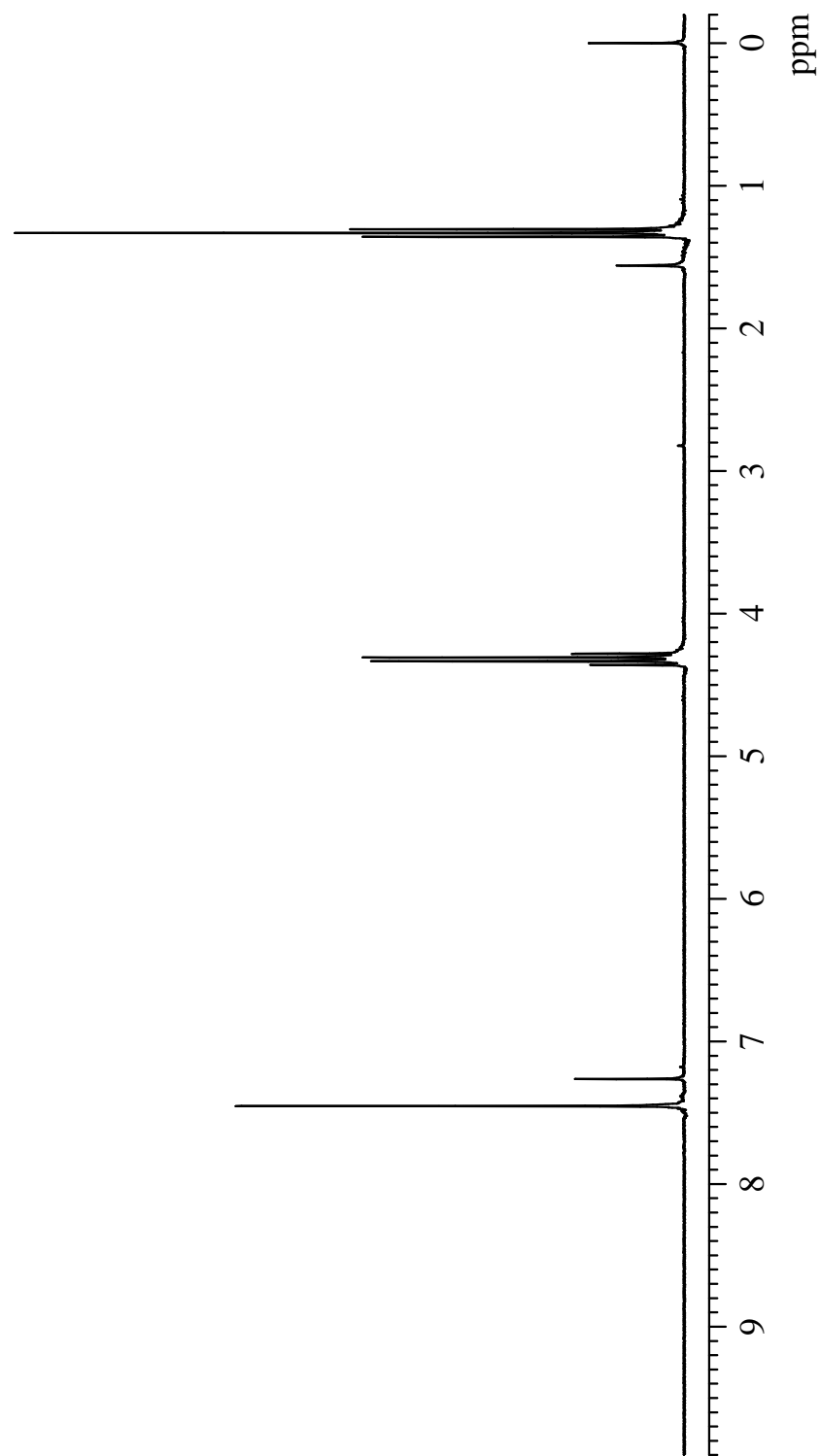


Fig.31 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(ethoxycarbonyl)quinodimethane (**3b**)(CDCl_3)

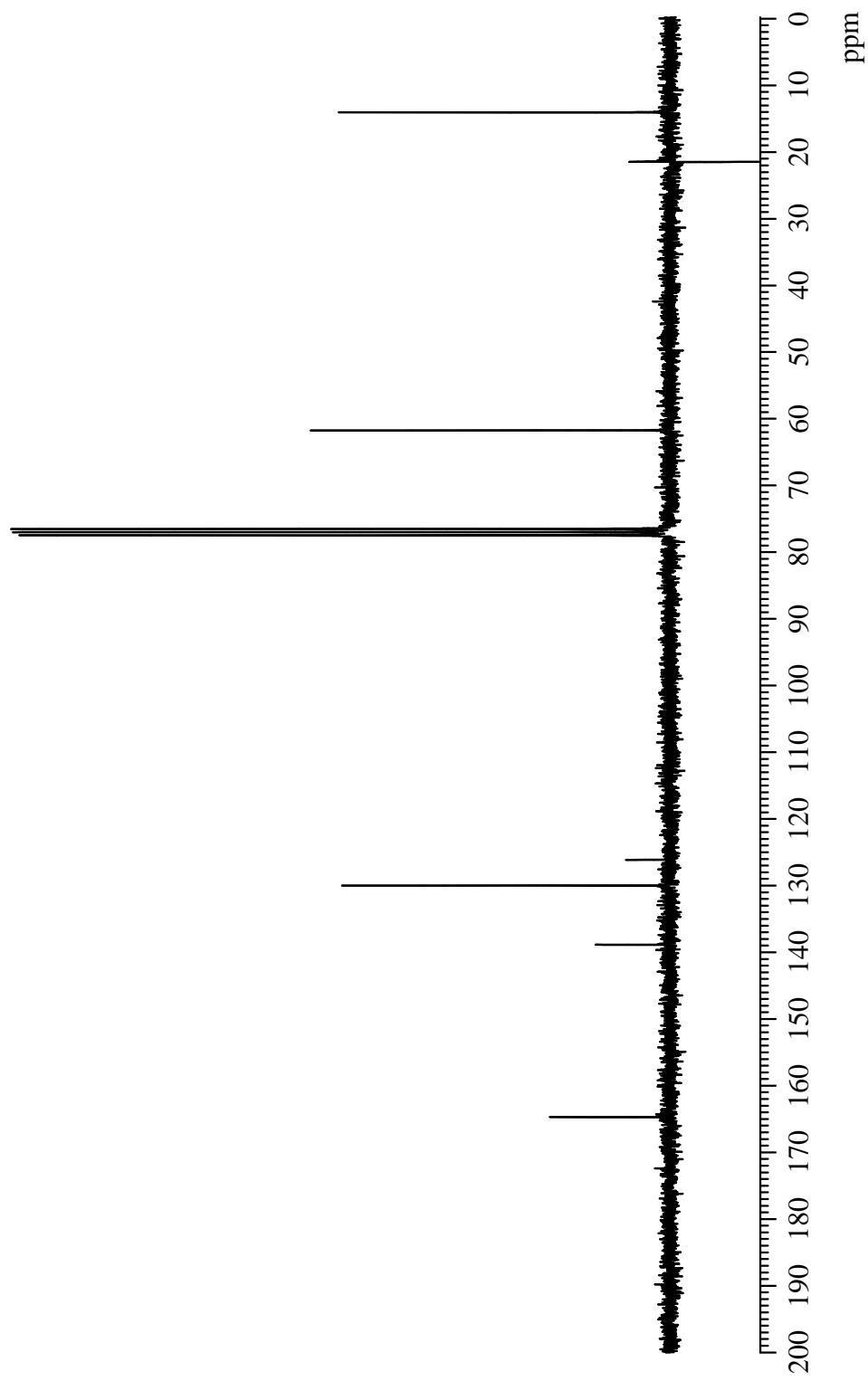


Fig.32 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(ethoxycarbonyl)quinodimethane (**3b**) (CDCl_3)

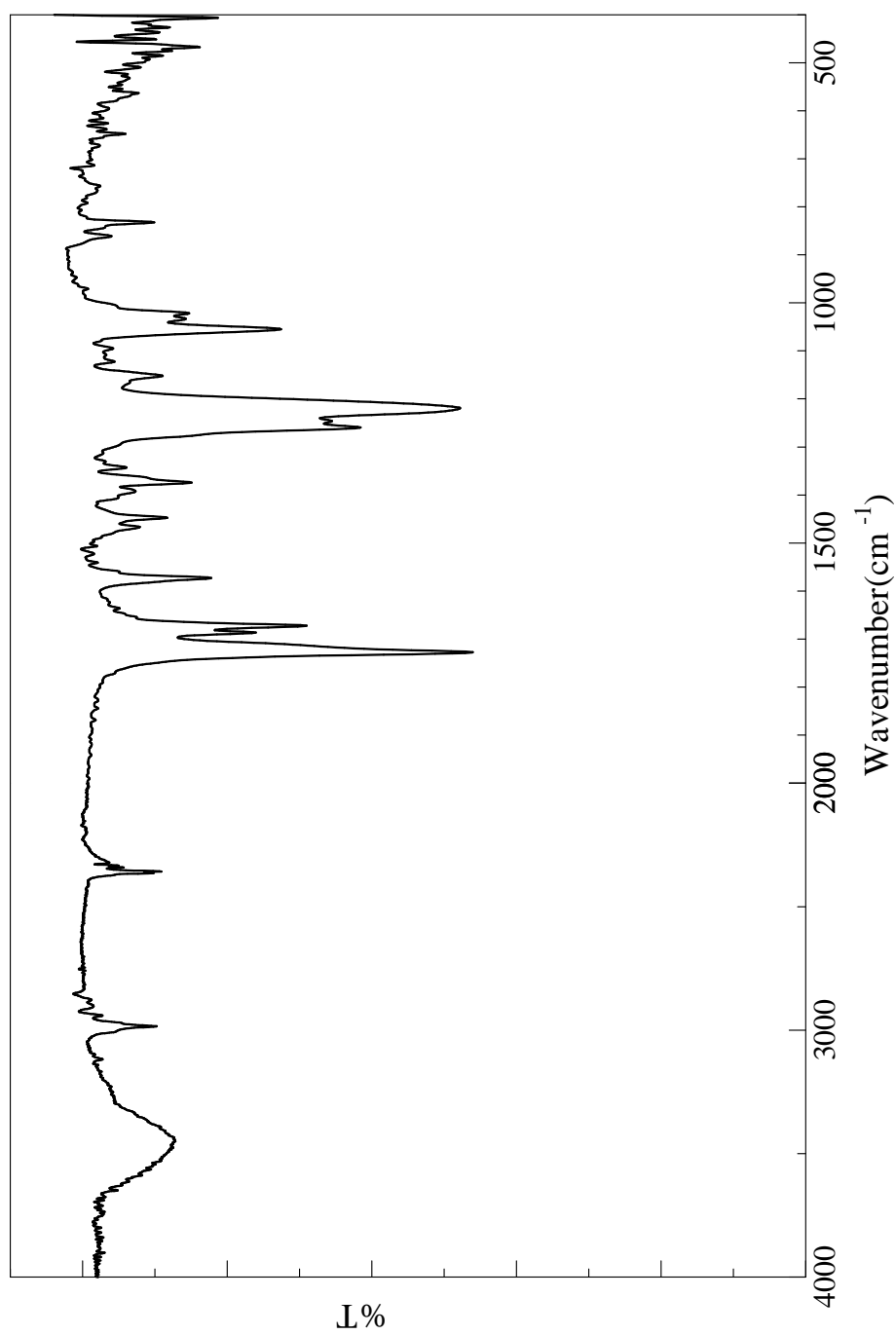


Fig.33 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(ethoxycarbonyl)quinodimethane (**3b**)(KBr)

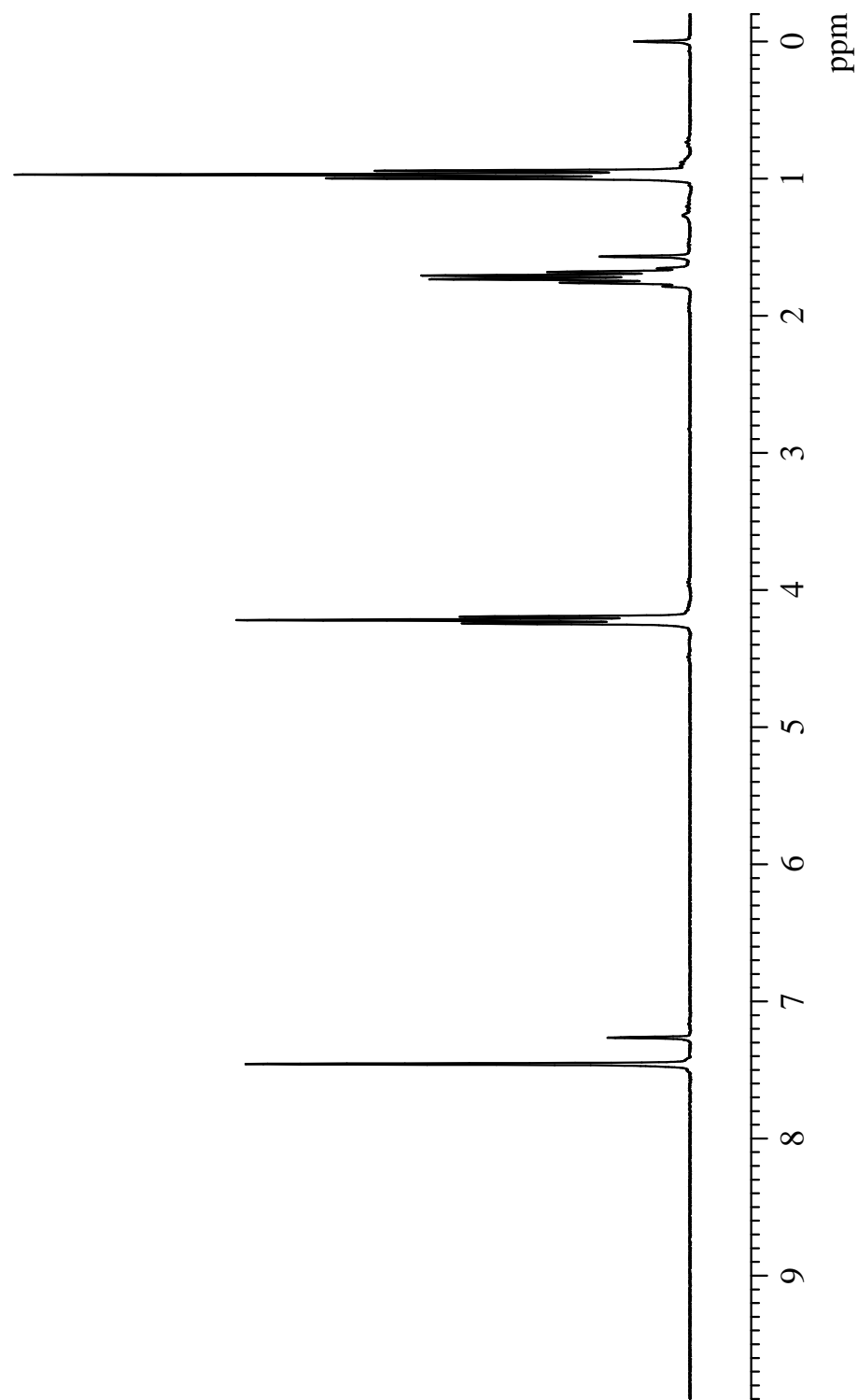


Fig.34 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(propoxycarbonyl)quinodimethane (**3c**) (CDCl_3)

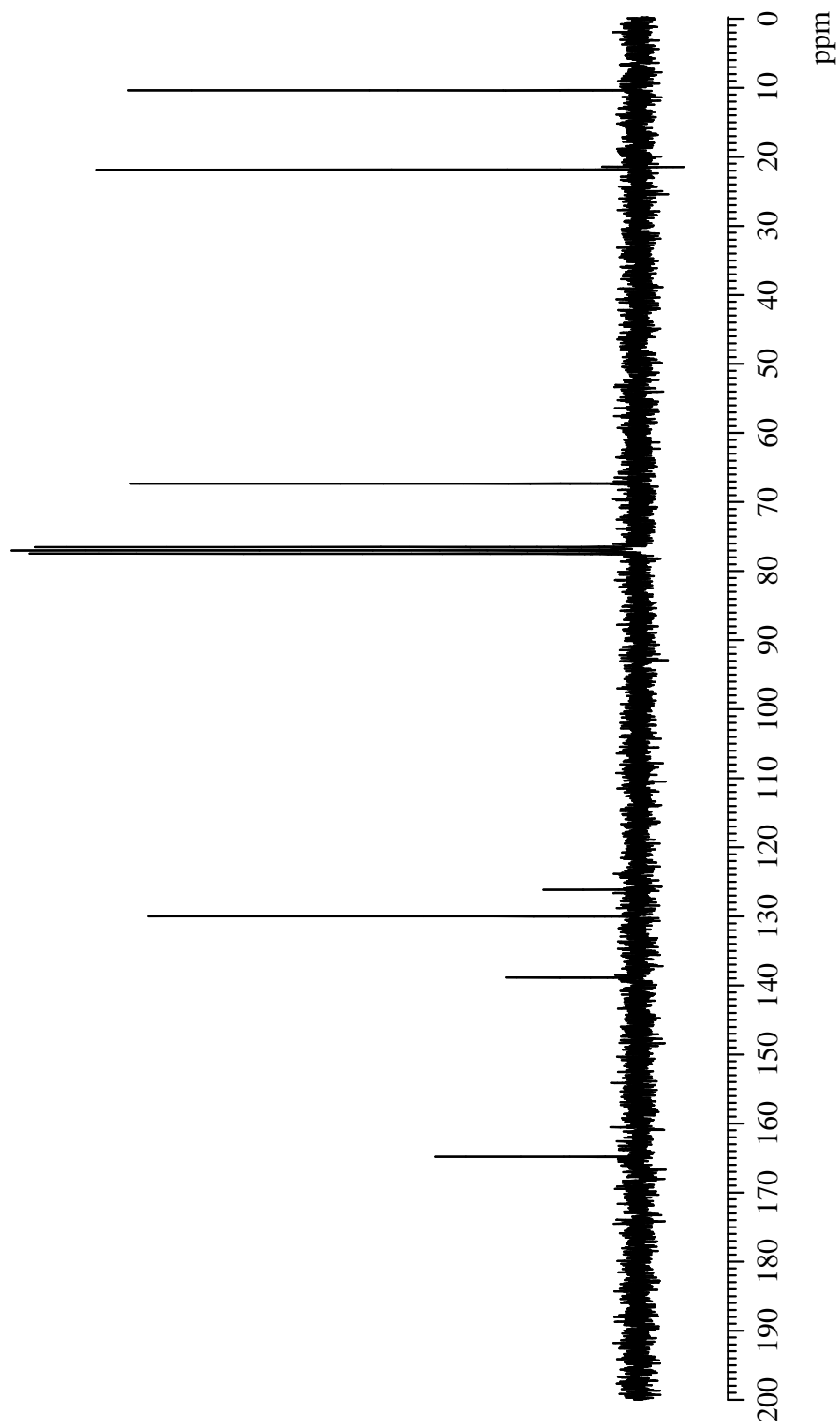


Fig.35 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(propoxycarbonyl)quinodimethane (**3c**) (CDCl_3)

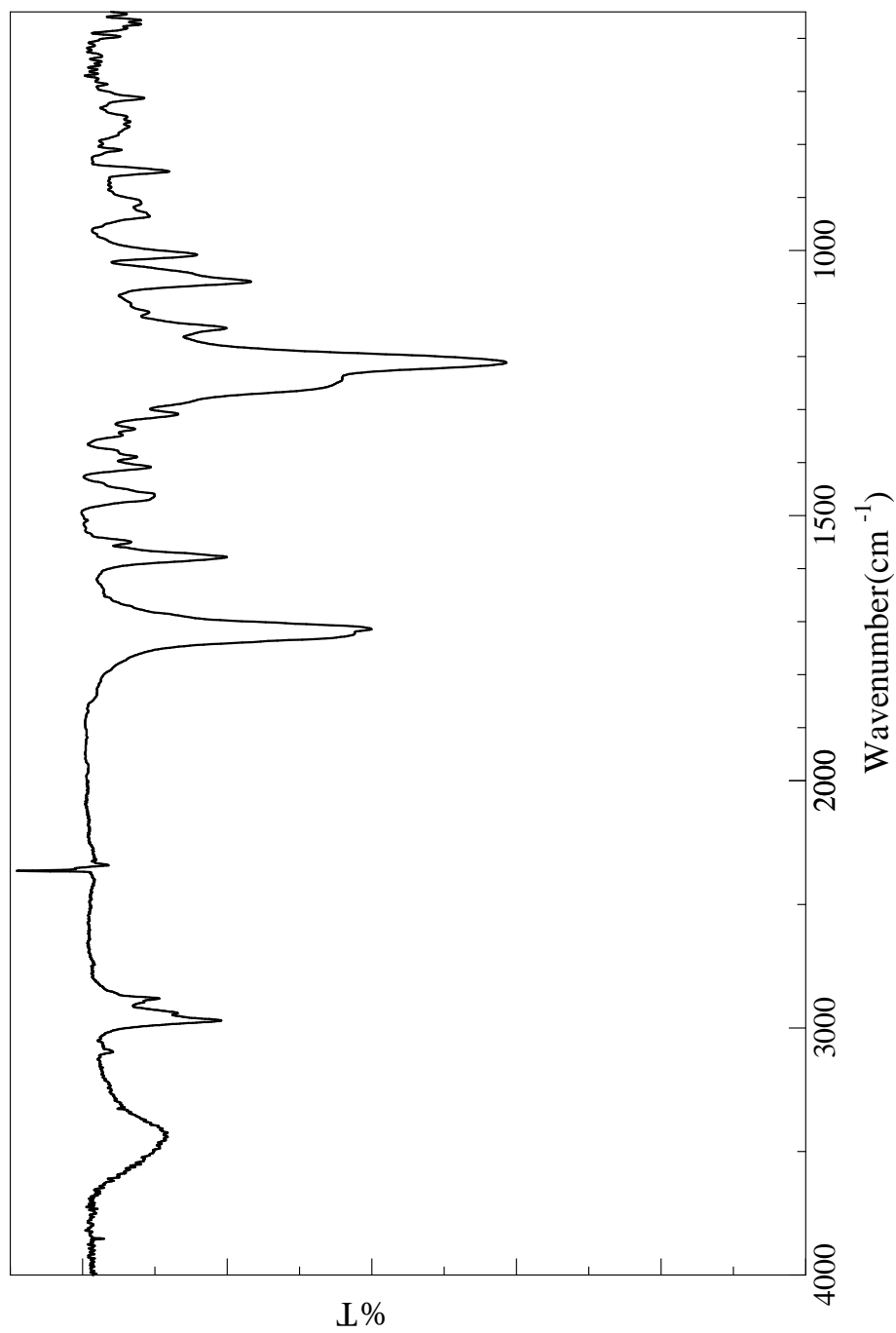


Fig.36 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(propoxycarbonyl)quinodimethane (**3c**) (KBr)

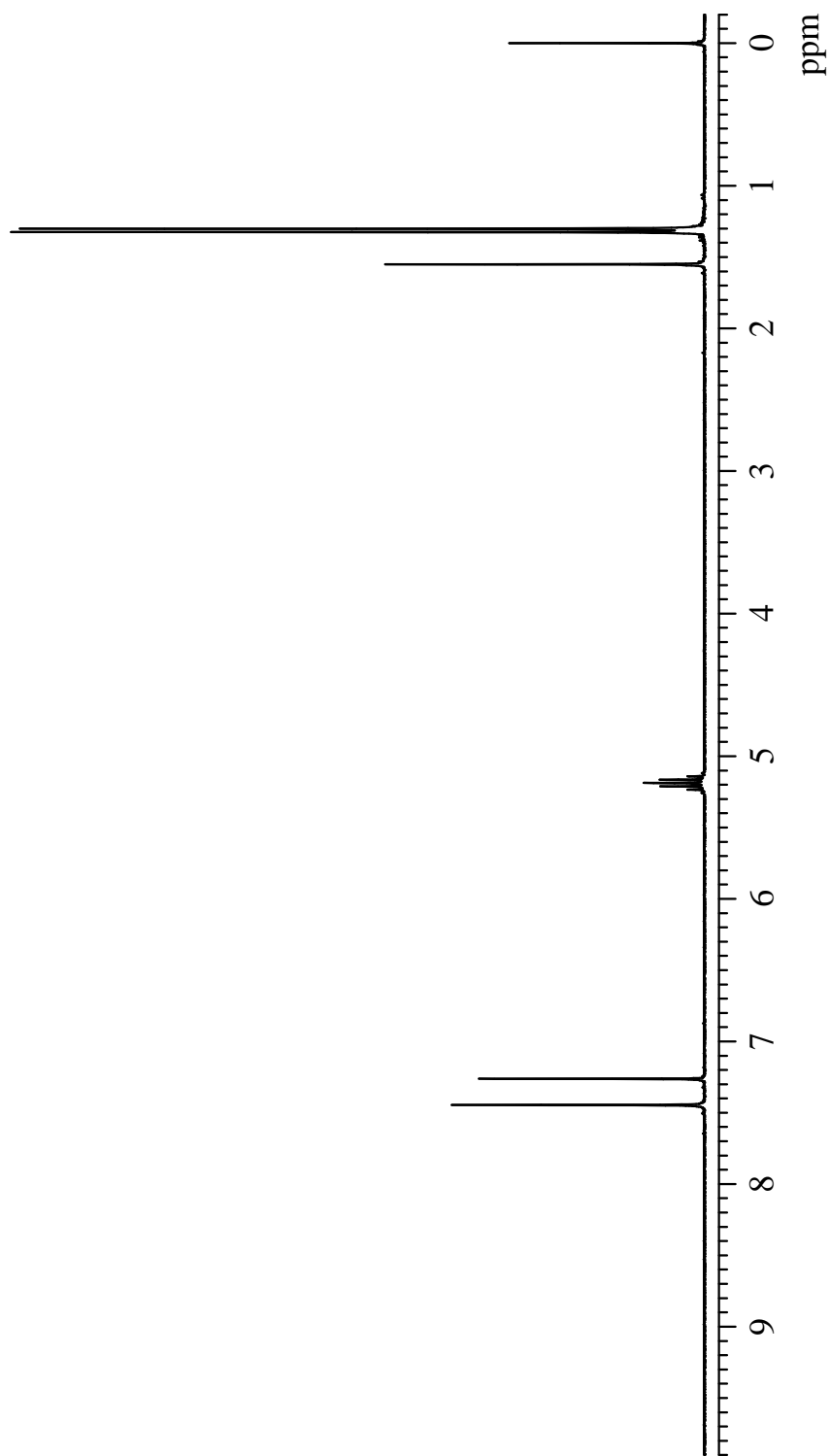


Fig.37 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(isopropoxycarbonyl)quinodimethane (**3d**) (CDCl_3)

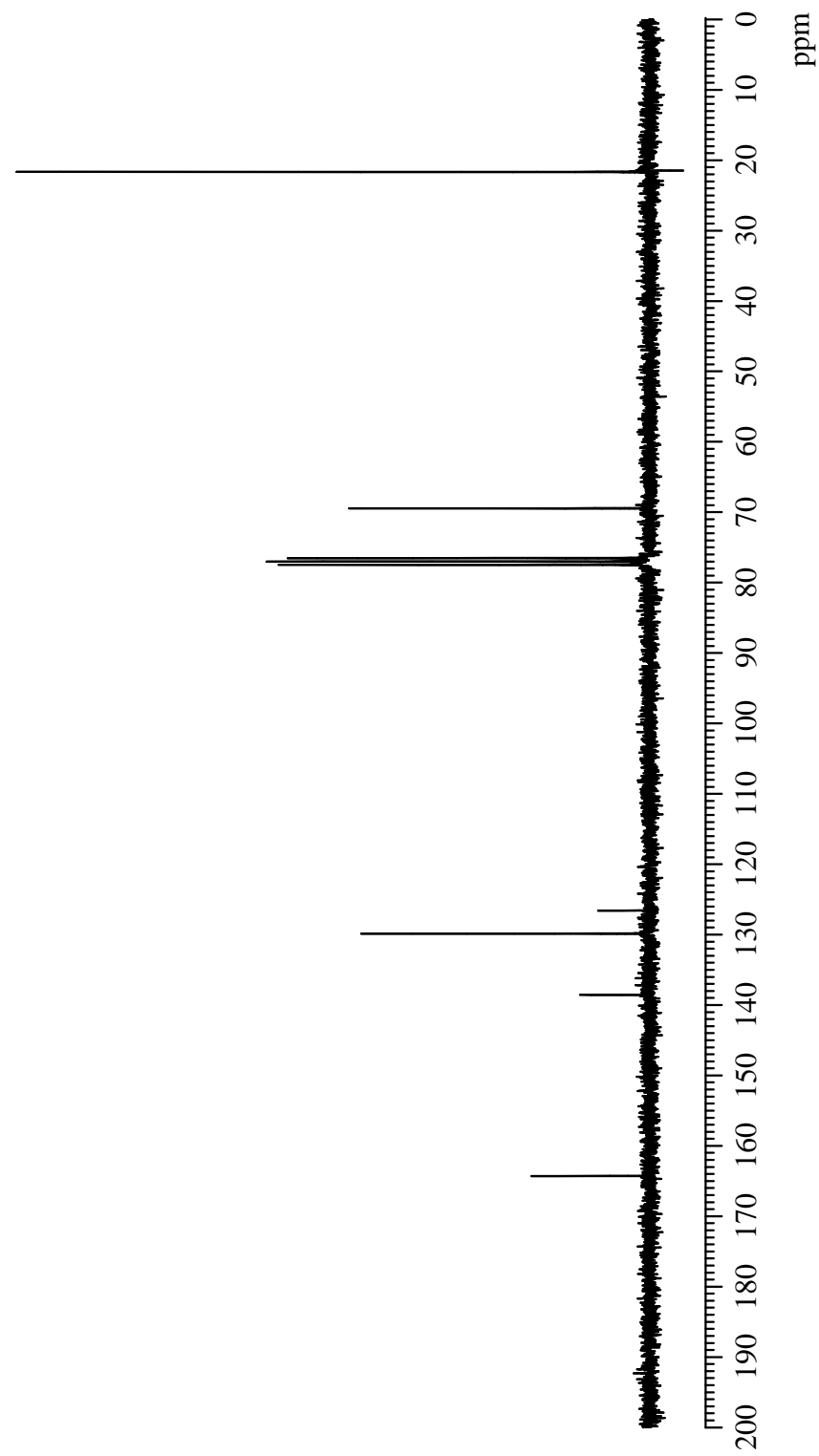


Fig.38 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(isopropoxycarbonyl)quinodimethane (**3d**) (CDCl_3)

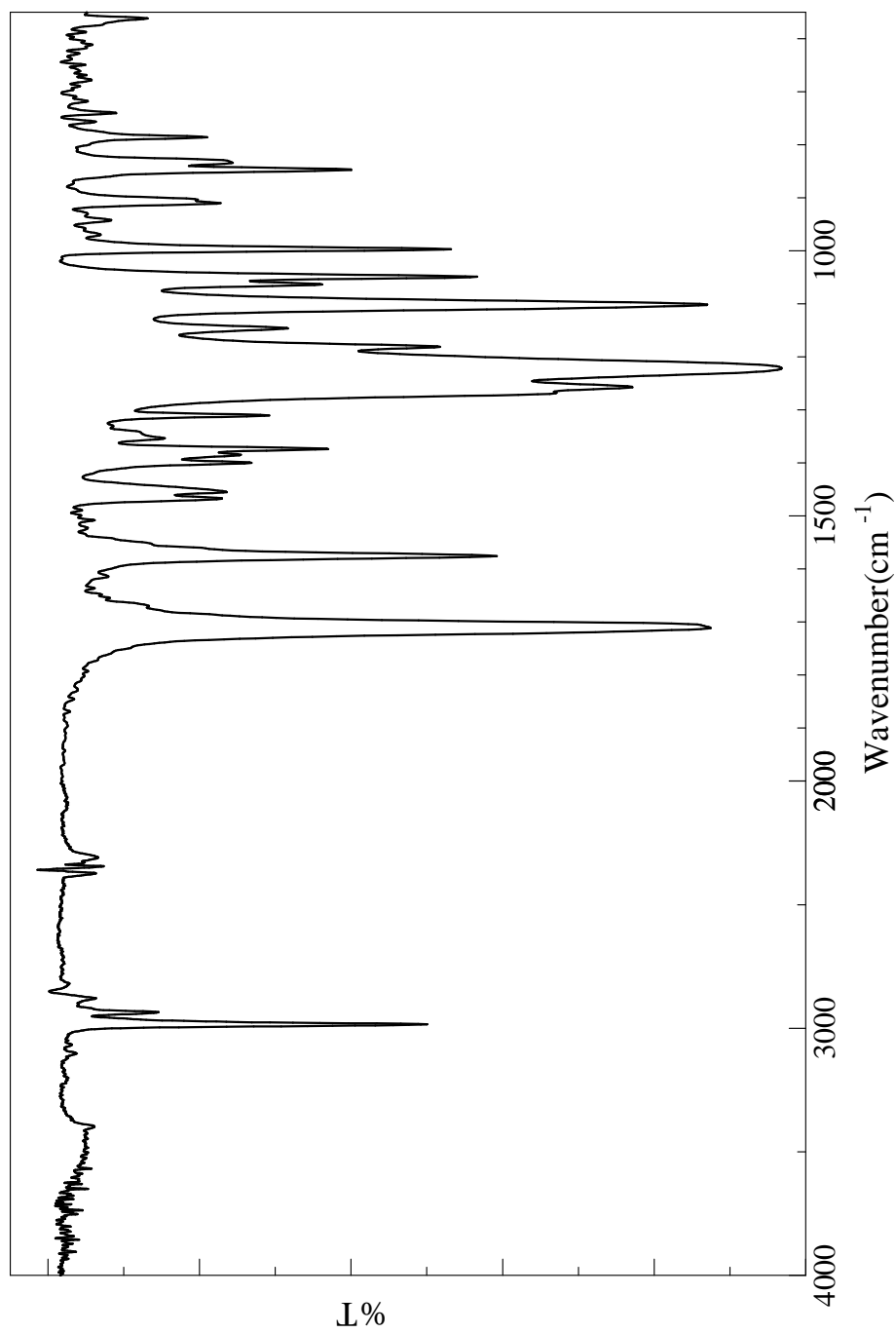


Fig.39 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(isopropoxycarbonyl)quinodimethane (**3d**)(KBr)

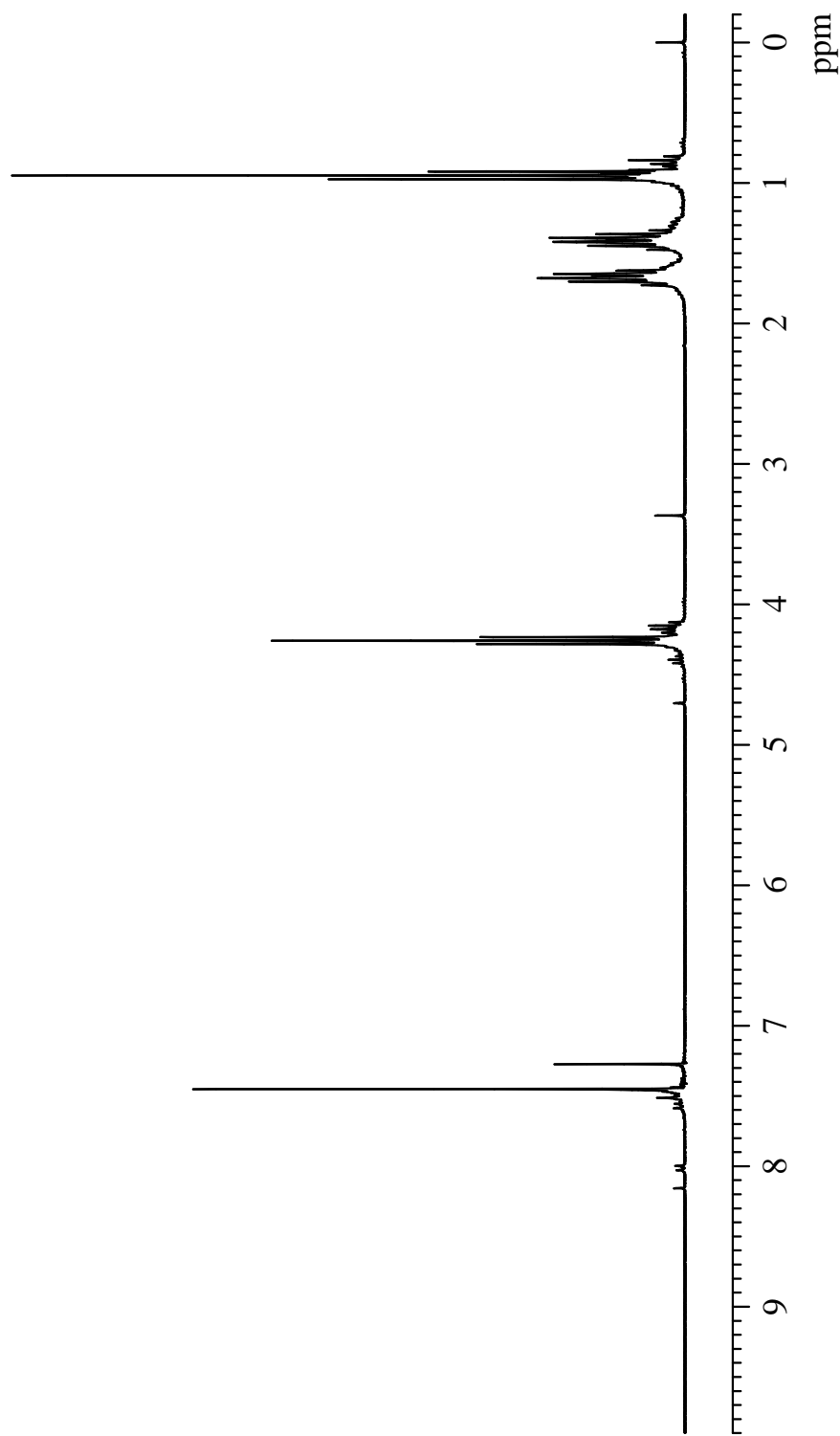


Fig.40 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(butoxycarbonyl)quinodimethane (**3e**)(CDCl_3)

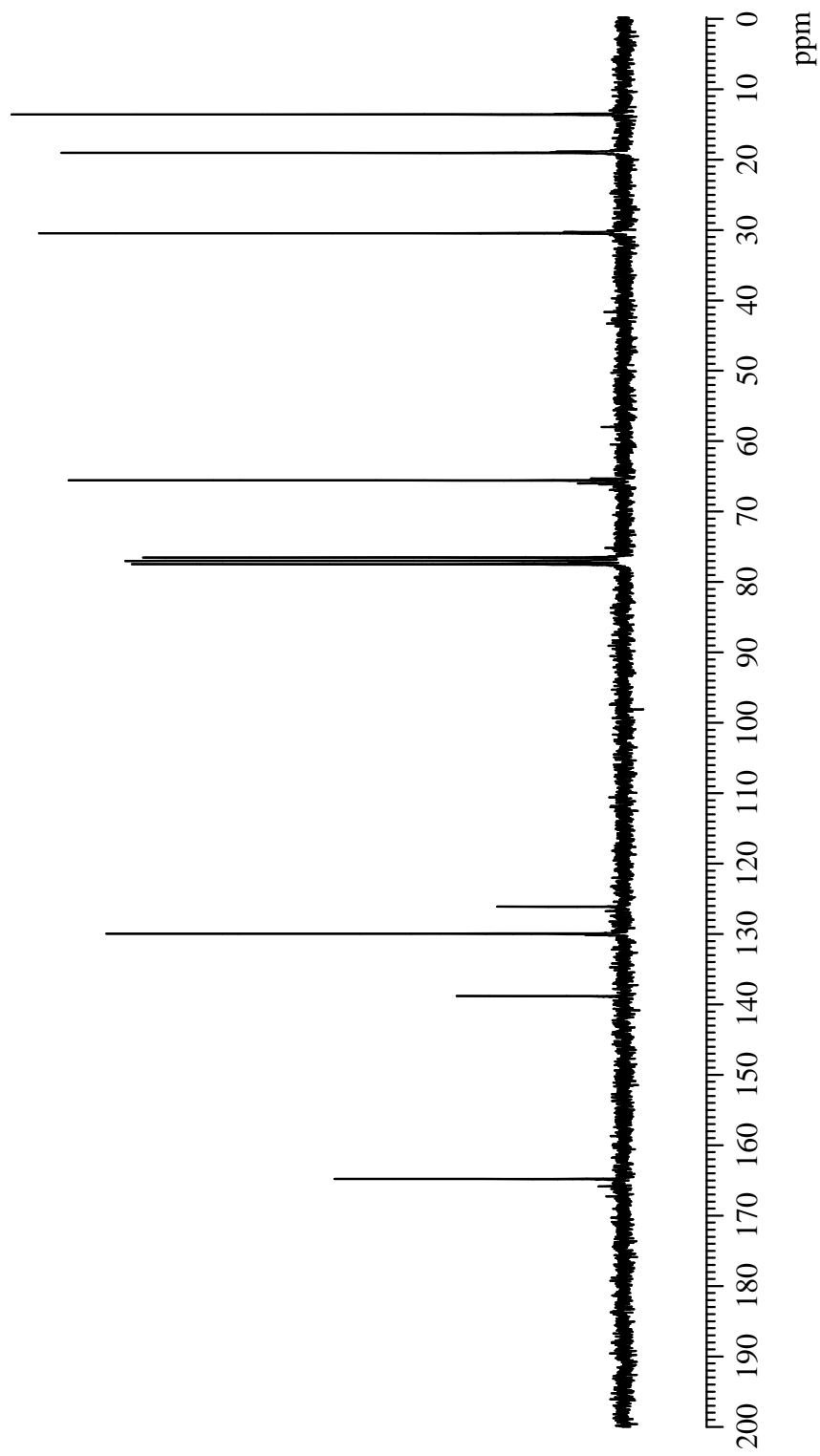


Fig.41 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(butoxycarbonyl)quinodimethane (**3e**) (CDCl_3)

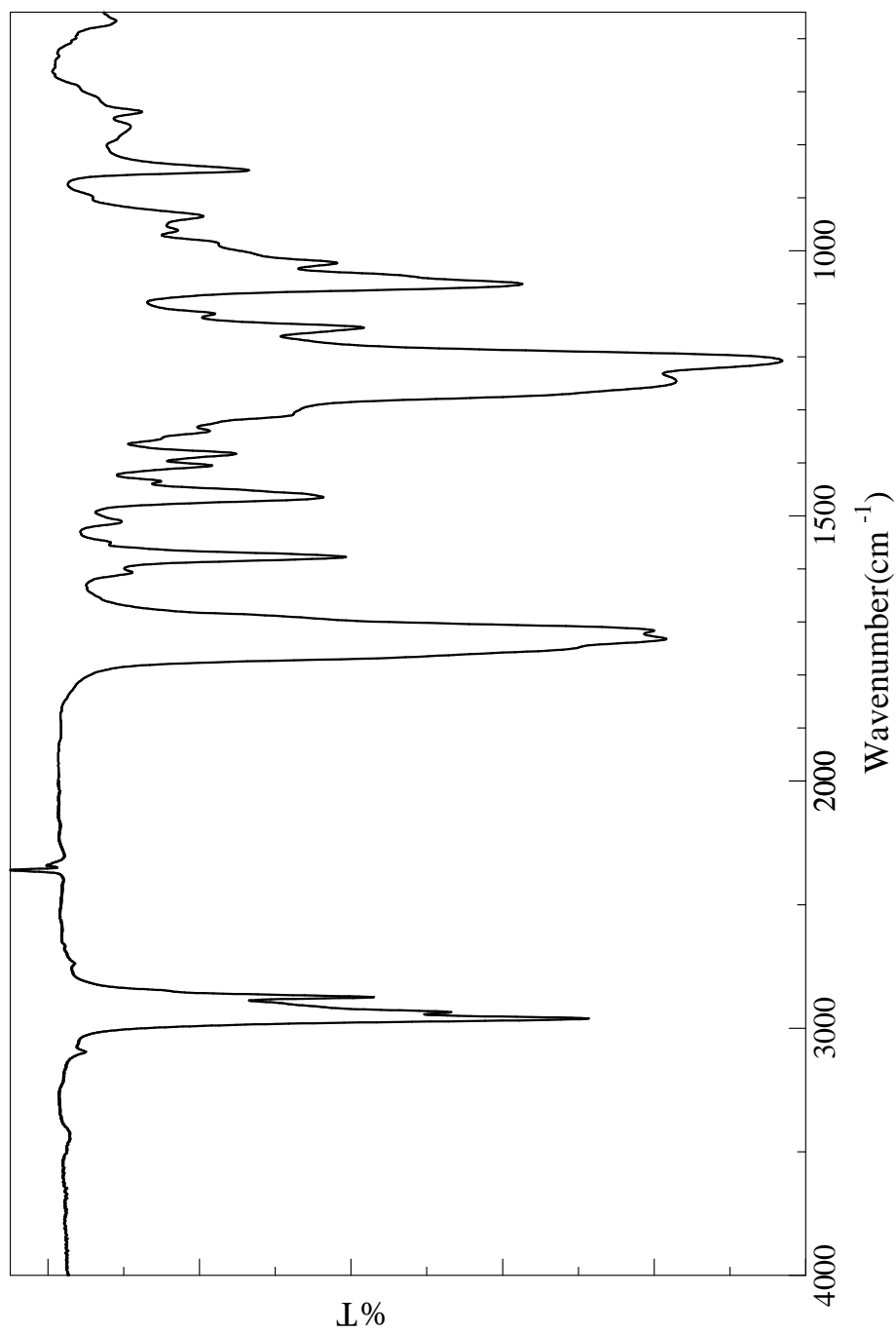


Fig.42 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(butoxycarbonyl)quinodimethane(**3e**)(NaCl)

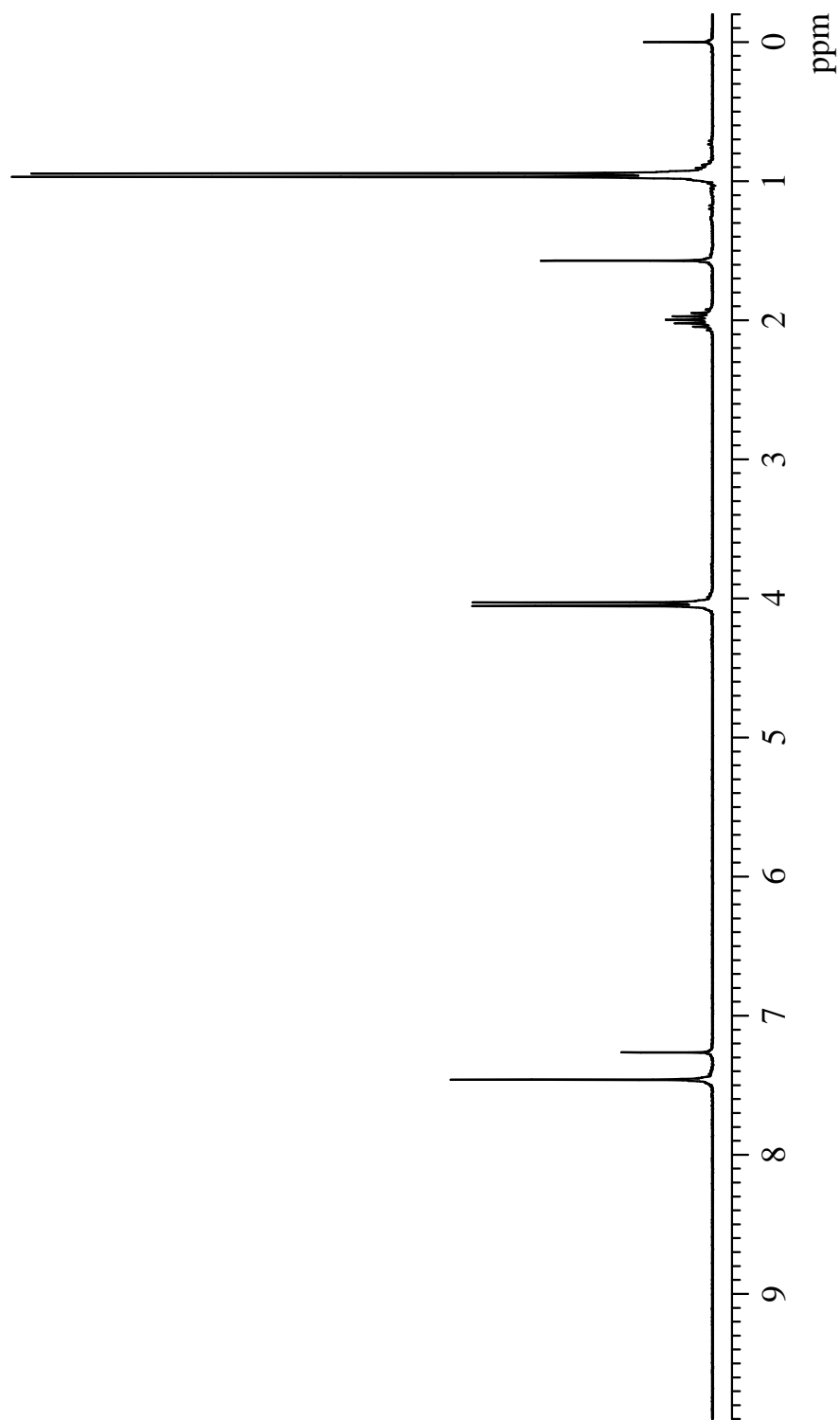


Fig.43 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(isobutoxycarbonyl)quinodimethane (**3f**) (CDCl_3)

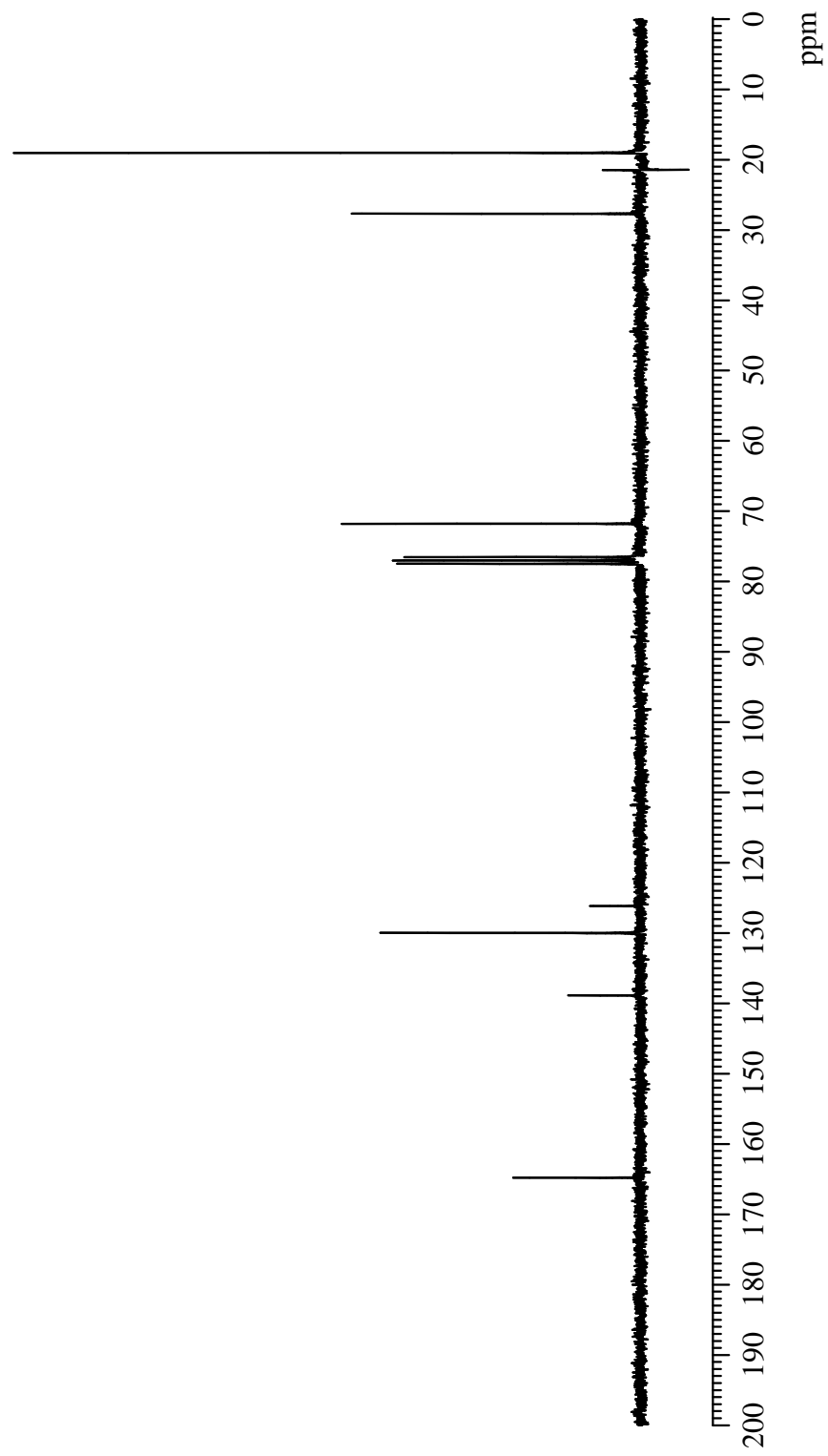


Fig.44 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(isobutoxycarbonyl)quinodimethane (**3f**) (CDCl_3)

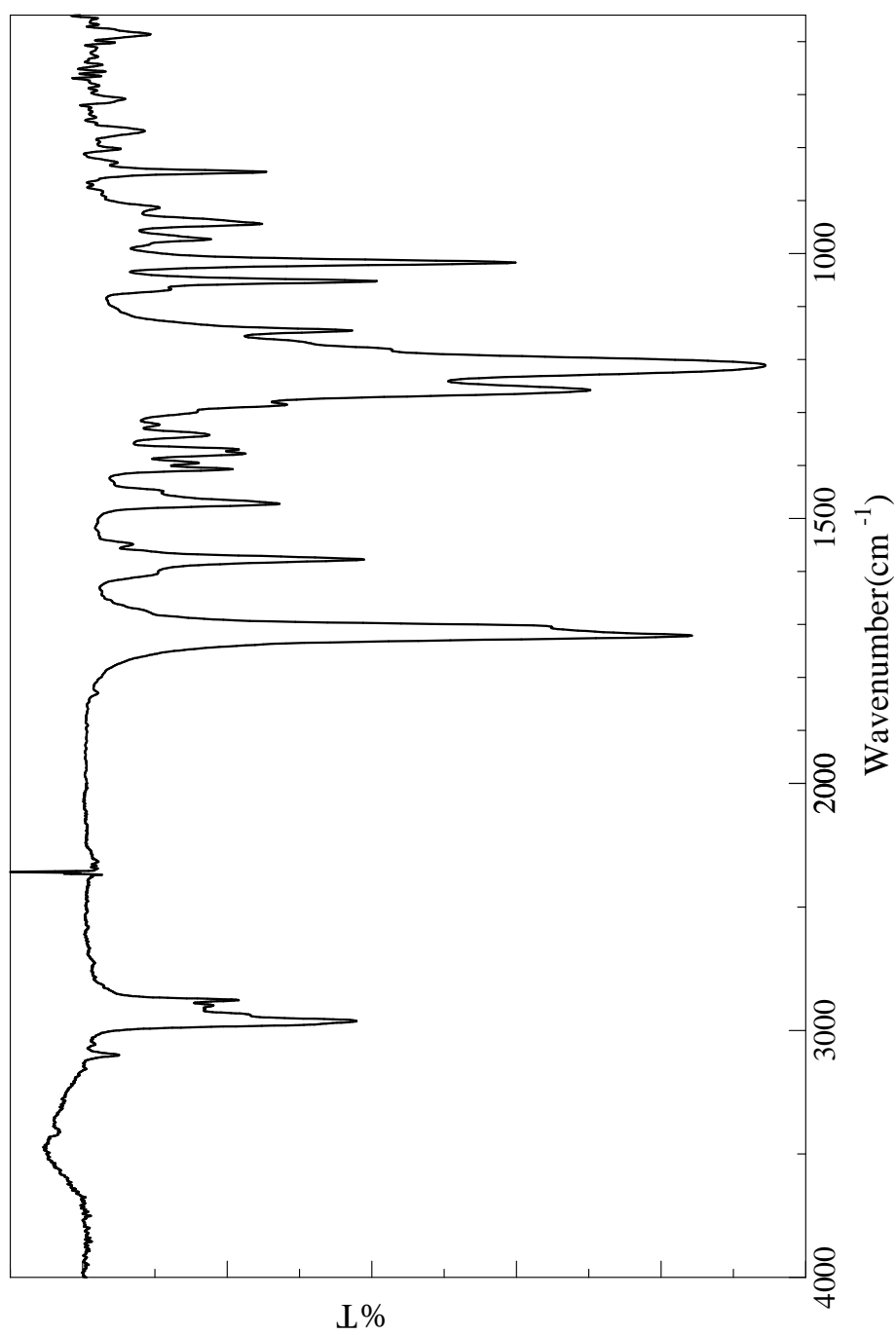


Fig.45 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(isobutoxycarbonyl)quinodimethane (**3f**) (KBr)

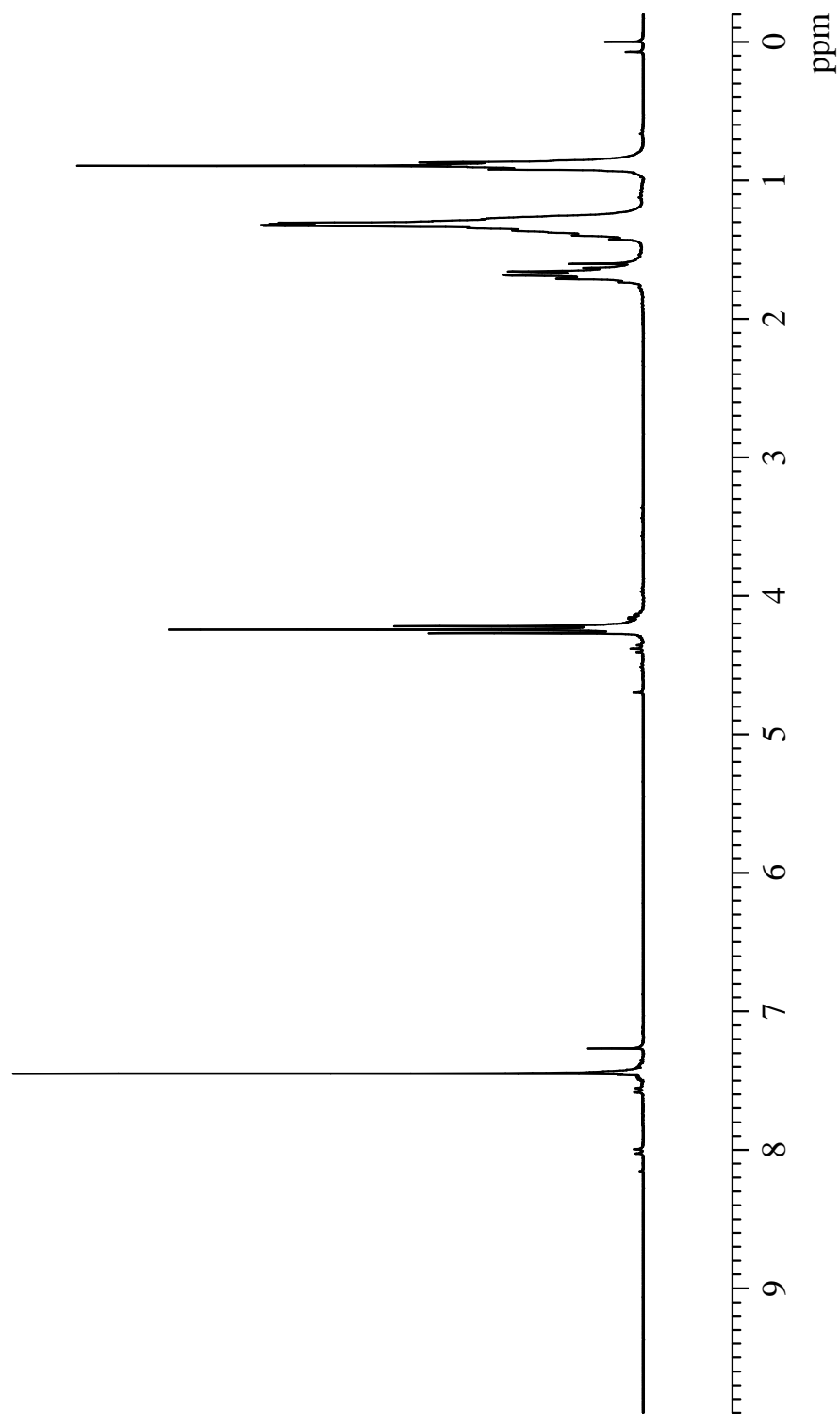


Fig.46 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(hexyloxycarbonyl)quinodimethane (**3g**) (CDCl_3)

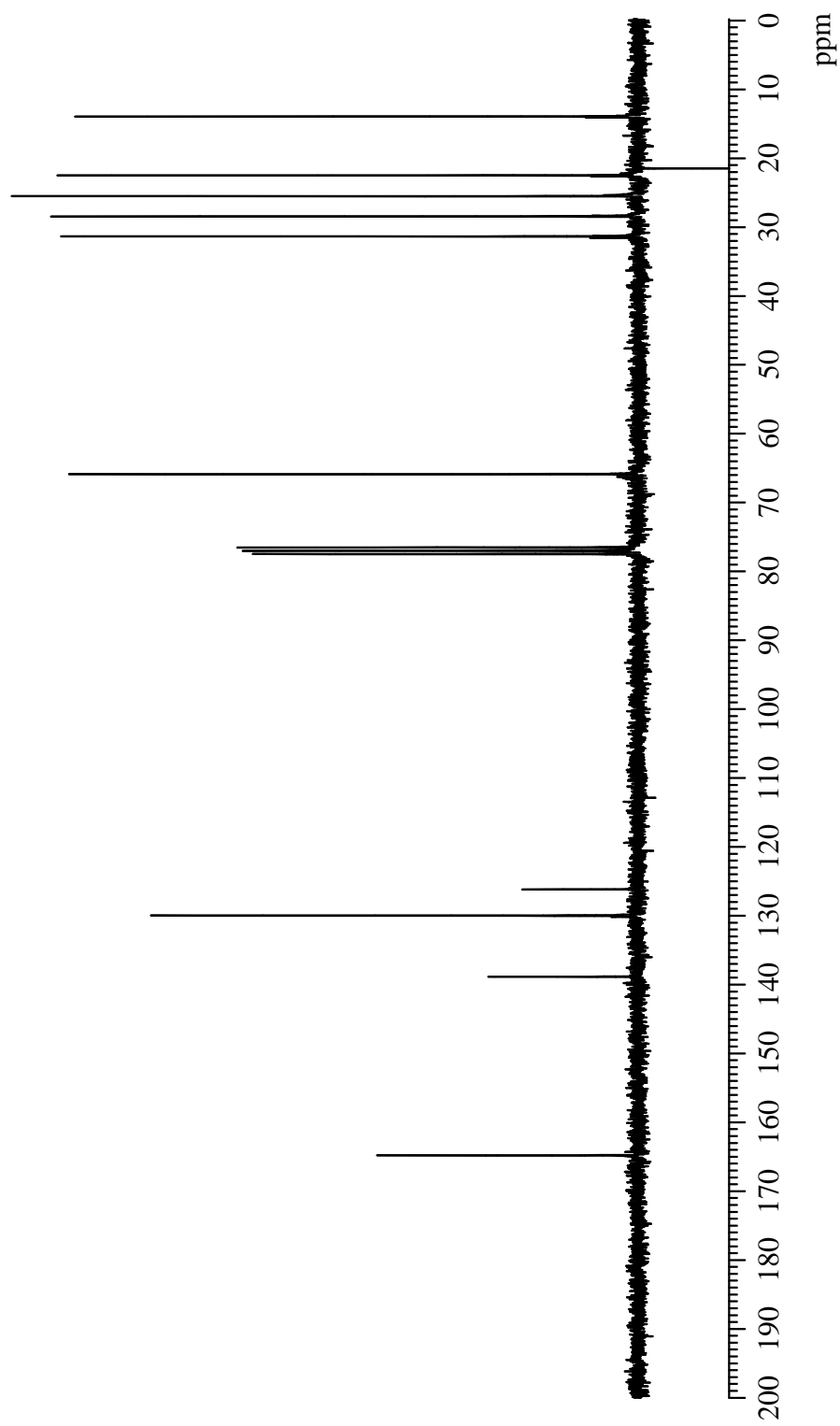


Fig.47 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(hexyloxycarbonyl)quinodimethane (**3g**) (CDCl_3)

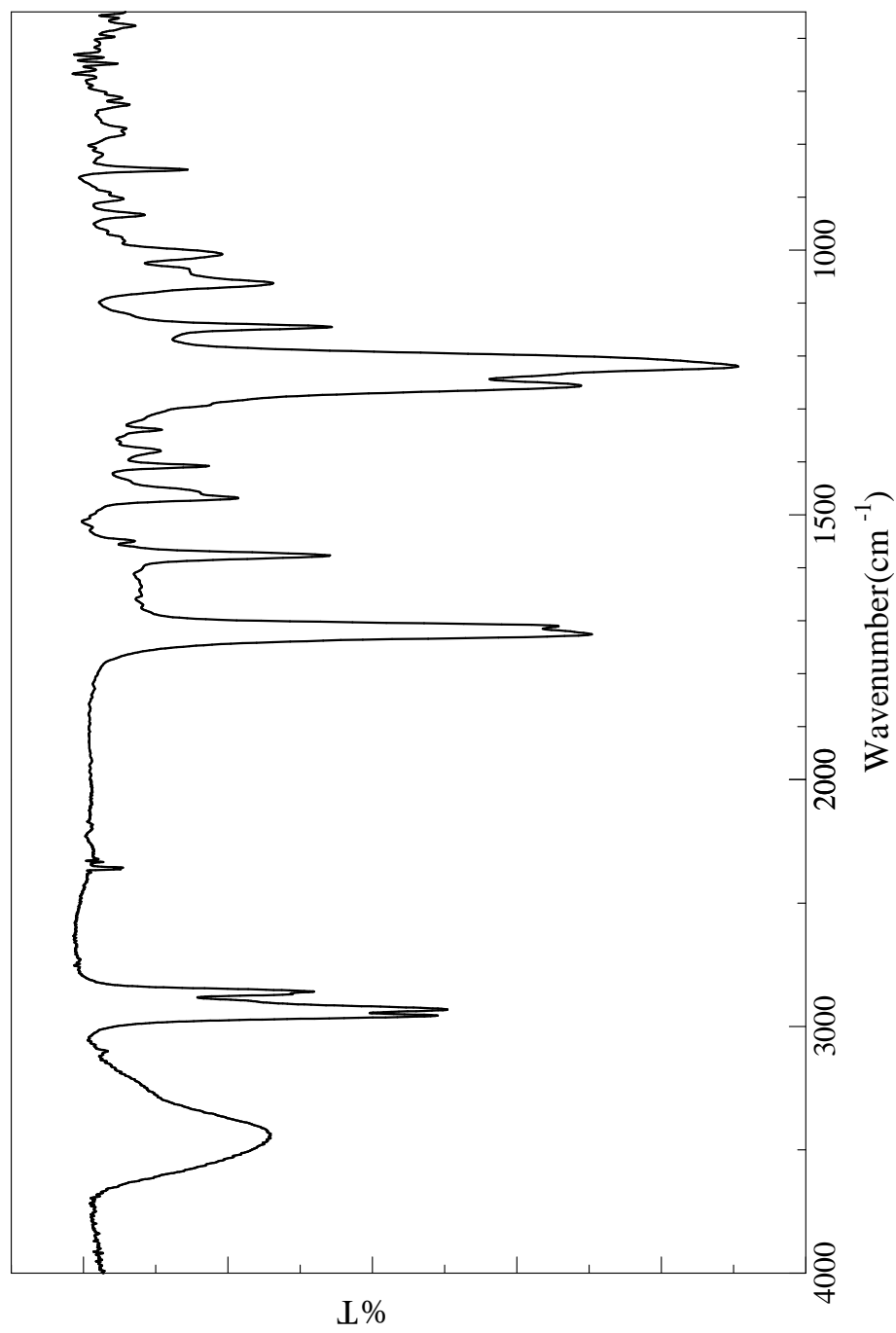


Fig.48 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(hexyloxycarbonyl)quinodimethane (**3g**)(KBr)

第三章 結果と考察

3-1 RCQ と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

各 **RCQ** と **TCNQ** の電荷移動錯体の形成を確認することを目的として、**RCQ** と **TCNQ** の混合系及び **RCQ** と **TCNQ** の単独系の UV-vis スペクトル測定を行なった。測定は全て室温で行い、溶媒にはアセトニトリルを使用した。

3-1-1 3a と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

3a を 50.4 mg (0.150 mmol)、**TCNQ** を 30.6 mg (0.150 mmol) それぞれ測り取り、アセトニトリル 15 ml にそれぞれ溶解させた溶液 (1.00×10^{-2} mol/l) を単独系の UV-vis スペクトル測定に使用した。混合系は同じ量の **3a** と **TCNQ** をアセトニトリル 15 ml に溶解させた溶液を使用した。測定結果を Fig.49 に示した。480-600 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

3-1-2 3b と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

3b を 98.1 mg (0.250 mmol)、**TCNQ** を 51.0 mg (0.250 mmol) それぞれ測り取り、アセトニトリル 20 ml にそれぞれ溶解させた溶液 (1.25×10^{-2} mol/l) を単独系の UV-vis スペクトル測定に使用した。混合系は同じ量の **3b** と **TCNQ** をアセトニトリル 20 ml に溶解させた溶液を使用した。測定結果を Fig.50 に示した。480-600 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

3-1-3 3c と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

3a と同様の方法で測定した。測定結果を Fig.51 に示した。480-600 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

3-1-4 3d と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

3a と同様の方法で測定した。測定結果を Fig.52 に示した。480-600 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

3-1-5 3e と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

3a と同様の方法で測定した。測定結果を Fig.53 に示した。480-600 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

3-1-6 3f と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

3a と同様の方法で測定した。測定結果を Fig.54 に示した。480-600 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

3-1-7 3g と TCNQ の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

3a と同様の方法で測定した。測定結果を Fig.55 に示した。480-600 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

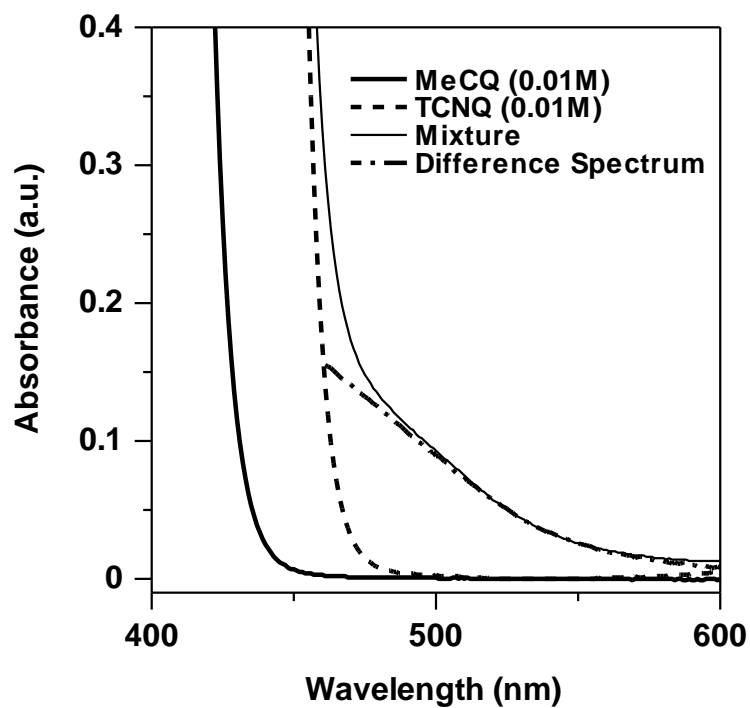


Fig.49 UV-vis spectra of a Mixture of 3a with TCNQ in acetonitrile at rt.

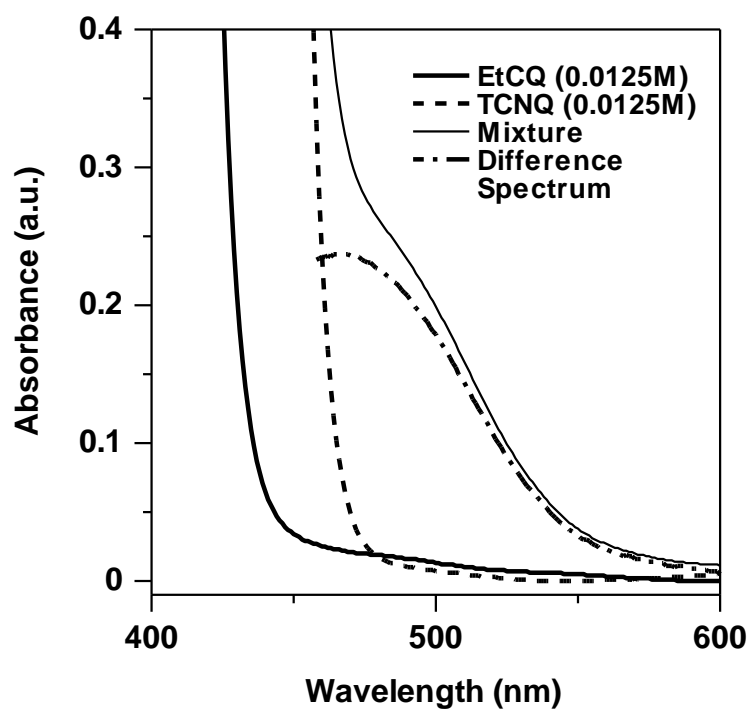


Fig.50 UV-vis spectra of a Mixture of **3b** with TCNQ in acetonitrile at rt.

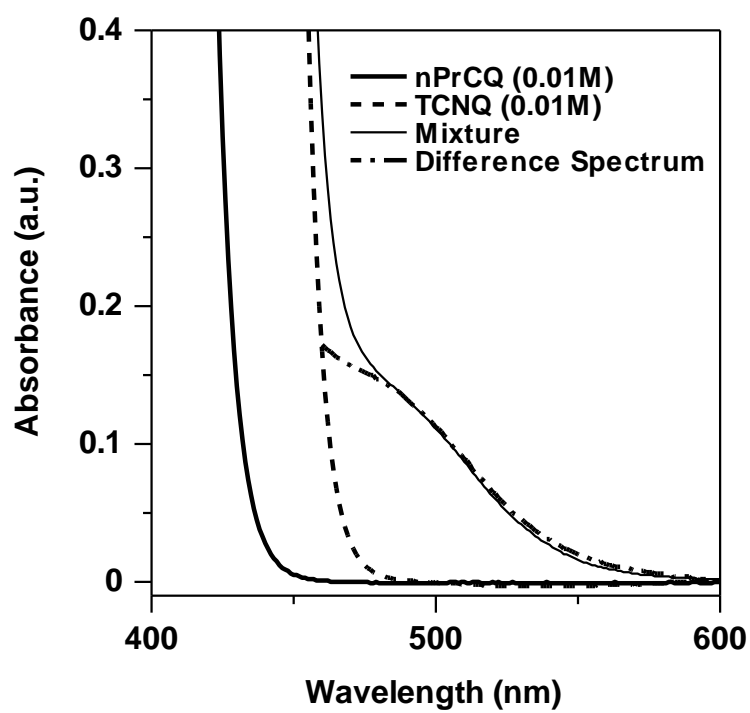


Fig.51 UV-vis spectra of a Mixture of **3c** with TCNQ in acetonitrile at rt.

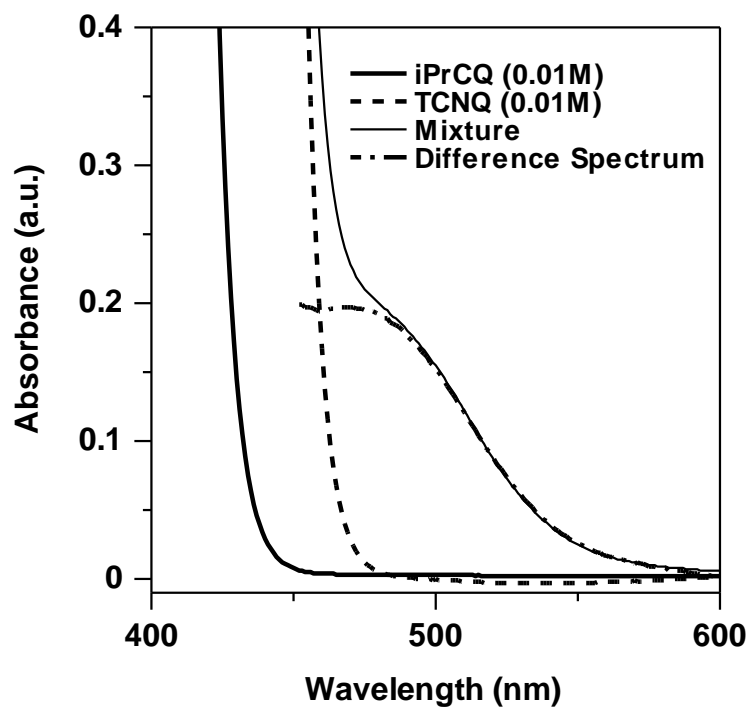


Fig.52 UV-vis spectra of a Mixture of **3d** with TCNQ in acetonitrile at rt.

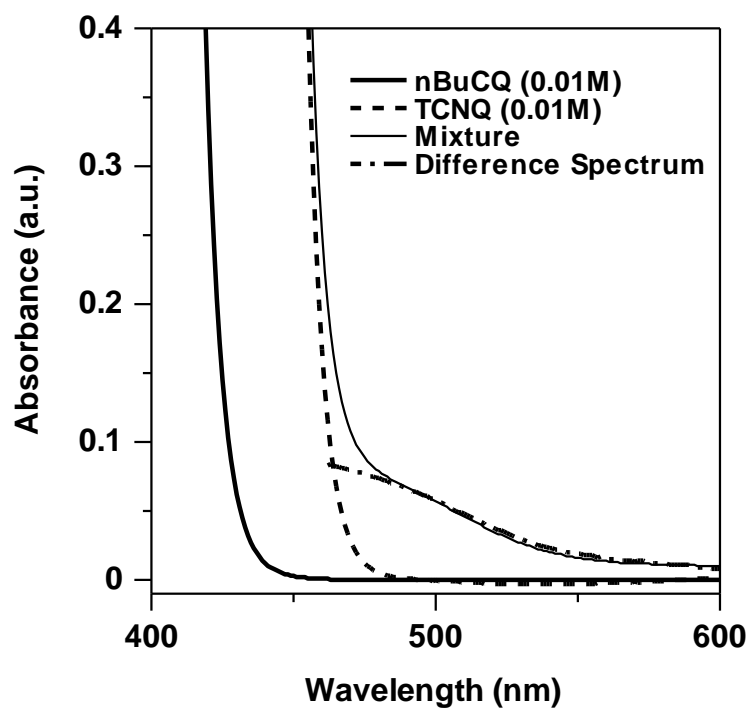


Fig.53 UV-vis spectra of a Mixture of **3e** with TCNQ in acetonitrile at rt.

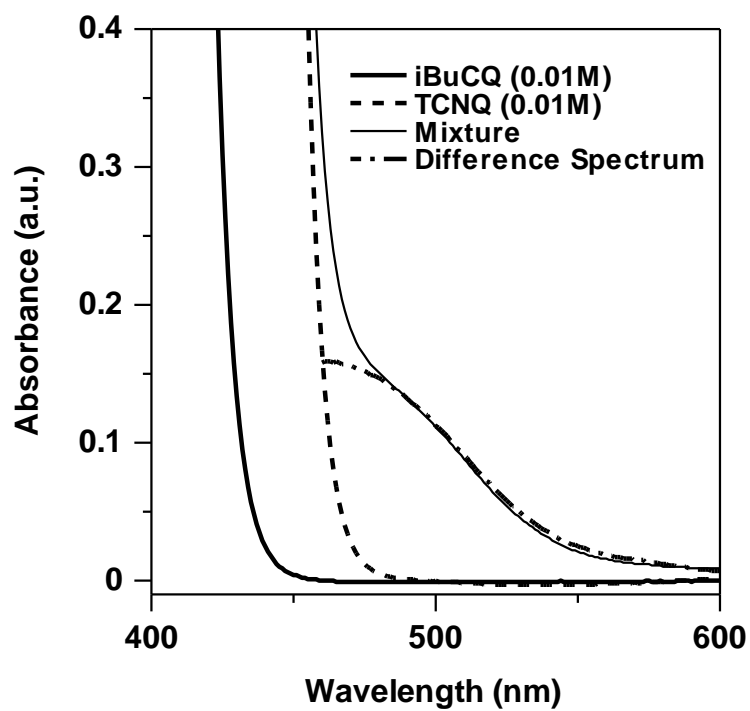


Fig.54 UV-vis spectra of a Mixture of **3f** with TCNQ in acetonitrile at rt.

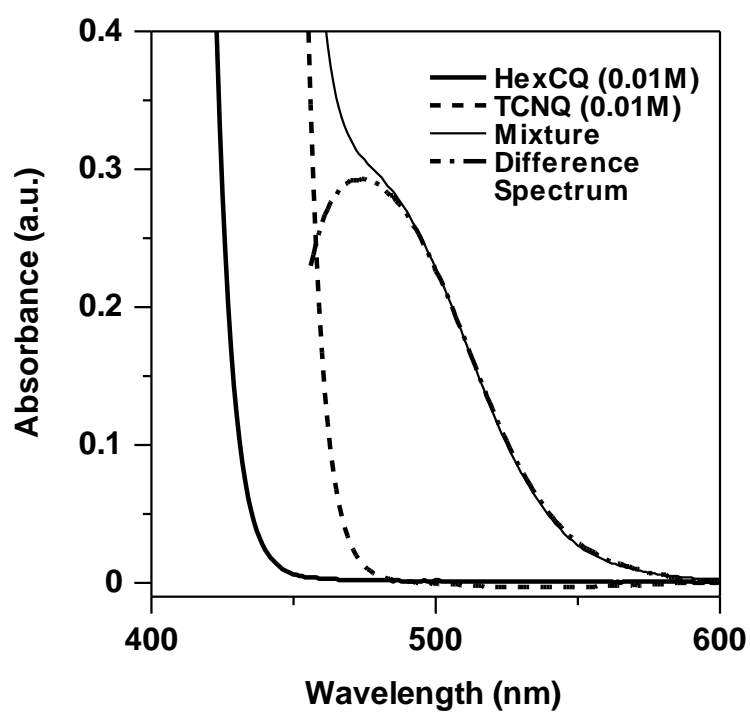


Fig.55 UV-vis spectra of a Mixture of **3g** with TCNQ in acetonitrile at rt.

RCQ/TCNQ 混合系における差スペクトルの 500 nm における吸光度を Table.1 に示す。共結晶形成の有無に関わらず全ての組み合わせで C-T バンドは観測され、吸光度の大きさと共結晶形成に関連性は観測されなかった。

Table.1 **RCQ/TCNQ** 混合系における差スペクトルの 500 nm における吸光度

RCQ/TCNQ	Absorbance of difference spectra (500 nm)
3a/TCNQ	0.09
3b/TCNQ	0.15
3c/TCNQ	0.12
3d/TCNQ	0.16
3e/TCNQ	0.06
3f/TCNQ	0.11
3g/TCNQ	0.23

3-2 RCQ/TCNQ 共結晶の作製

RCQ、TCNQ をそれぞれ所定量サンプル瓶に測り取り、アセトニトリル溶液を調製した後、サンプル瓶に各溶液を濾過して混合した。混合溶液を冷凍庫 (-20 °C) に保管し、再結晶することで RCQ/TCNQ 共結晶作製を試みた。

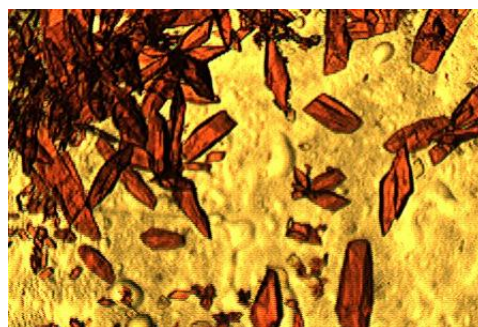
3-2-1 3a/TCNQ 共結晶の作製

Table.2 3a/TCNQ 共結晶作製条件

run	3a (mmol)	TCNQ (mmol)	3a mol%	MeCN (ml)	結果
1	28.1 mg (0.0835)	85.0 mg (0.417)	16.7	10	赤色柱状結晶 + 黄色柱状結晶
2	33.6 mg (0.100)	81.7 mg (0.400)	20	10	赤色柱状結晶 + 黄色柱状結晶
3	42.0 mg (0.125)	76.6 mg (0.375)	25	10	赤色柱状結晶 + 黄色柱状結晶
4	56.2 mg (0.167)	68.2 mg (0.334)	33.3	10	赤色柱状結晶 + 黄色柱状結晶
5	84.1 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	10	赤色柱状結晶
6	67.3 mg (0.200)	20.4 mg (0.100)	66.7	10	赤色柱状結晶
7	75.7 mg (0.255)	15.3 mg (0.0750)	75	10	赤色柱状結晶
8	53.8 mg (0.160)	8.17 mg (0.0400)	80	5	赤色柱状結晶
9	56.2 mg (0.167)	6.82 mg (0.0334)	83.3	5	赤色柱状結晶

run 1-4 では赤色柱状結晶と黄色柱状結晶が混ざって析出した。この黄色柱状結晶は IR 測定より TCNQ であることがわかった。TCNQ を過剰量加えた条件では、単独の TCNQ 結晶も析出することがわかった。

run 5-7 では右の写真のような赤色柱状結晶が得られた。この結晶の IR 測定結果を Fig.56 a に示す。2224 cm^{-1} にシアノ基、1698, 1222 cm^{-1} にエステルに帰属される吸収が観測されたため、3a と TCNQ の共結晶であることが示唆された。この結晶は乾燥中に白色に近い淡桃色に変化し、run 8, 9 で乾燥時に遮光した結果、色の変化は観測されなかったため、光固相重合の進行が示唆された。



3-2-2 3b/TCNQ 共結晶の作製

Table.3 3b/TCNQ 共結晶作製条件

run	3b (mmol)	TCNQ (mmol)	3b mol%	MeCN (ml)	結果
1	98.1 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	10	赤色柱状結晶

等モル量の仕込み比で 3a の場合と同様の赤色柱状結晶が析出した。IR 測定結果を Fig.57 a に示す。3a の場合と同様に 3b と TCNQ の共結晶であることが示唆された。

3-2-3 **3c/TCNQ** 共結晶の作製Table.4 **3c/TCNQ** 共結晶作製条件

run	3c (mmol)	TCNQ (mmol)	3c mol%	MeCN (ml)	結果
1	112.1 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	20	橙色柱状結晶

等モル量の仕込み比で橙色柱状結晶が析出した。IR 測定結果を Fig.58 a に示す。**3a** の場合と同様に **3c** と **TCNQ** の共結晶であることが示唆された。この結晶は溶液中で数分間室温で放置すると溶解した。

3-2-4 **3d/TCNQ** 共結晶の作製Table.5 **3d/TCNQ** 共結晶作製条件

run	3d (mmol)	TCNQ (mmol)	3d mol%	MeCN (ml)	結果
1	112.1 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	20	黄色板状結晶

析出した結晶の IR 測定を行なった結果、**TCNQ** に帰属されるピークが得られた。

3-2-5 **3e/TCNQ** 共結晶の作製Table.6 **3e/TCNQ** 共結晶作製条件

run	3e (mmol)	TCNQ (mmol)	3e mol%	MeCN (ml)	結果
1	126.1 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	20	淡橙色粉末 + 黄色板状結晶
2	126.1 mg (0.250)	40.8 mg (0.200)	55.6	20	淡橙色粉末 + 黄色板状結晶
3	126.1 mg (0.250)	25.5 mg (0.125)	66.7	20	橙色柱状結晶 + 淡橙色粉末
4	126.1 mg (0.250)	34.1 mg (0.167)	60	20	橙色柱状結晶 + 淡橙色粉末
5	104.7 mg (0.200)	10.2 mg (0.050)	80	20	橙色柱状結晶

3e : **TCNQ** = 1 : 1 の仕込み比では非晶質の淡橙色粉末が主に析出した。また黄色板状結晶として **TCNQ** も同時に析出した。2 : 1 の仕込み比では橙色柱状結晶も同時に析出した。4 : 1 の仕込み比で橙色柱状結晶が析出した。多形の存在が示唆されたが、XRD 測定を行なった結果、ほぼ同様のスペクトルパターンが得られた。橙色柱状結晶も淡橙色粉末も IR 測定より **3e/TCNQ** 共結晶であることが確認された。結果を Fig.59 a に示す。また、結晶は溶液中で数分間室温で放置すると溶解した。

3-2-6 **3f/TCNQ** 共結晶の作製Table.7 **3f/TCNQ** 共結晶作製条件

run	3f (mmol)	TCNQ (mmol)	3f mol%	MeCN (ml)	結果
1	126.1 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	20	黄色板状結晶

析出した結晶の IR 測定を行なった結果、**TCNQ** に帰属されるピークが得られた。

3-2-7 3g/TCNQ 共結晶の作製

Table.8 3g/TCNQ 共結晶作製条件

run	3g (mmol)	TCNQ (mmol)	3g mol%	MeCN (ml)	結果
1	92.5 mg (0.150)	30.6 mg (0.150)	50	15	淡黄色粉末 + 黄色板状結晶

3g と TCNQ の結晶が別々に析出した。

3-2-8 DodCQ/TCNQ 共結晶の作製



Table.9 DodCQ/TCNQ 共結晶作製条件

run	DodCQ (mmol)	TCNQ (mmol)	3h mol%	Solvent	結果
1	190.7 mg (0.200)	40.8 mg (0.200)	50	MeCN 15ml	淡黄色粉末 + 黄色板状結晶
2	190.7 mg (0.200)	10.2 mg (0.0500)	80	MeCN 10 ml + CHCl ₃ 5 ml	淡黄色粉末 + 黄色板状結晶
3	95.3 mg (0.100)	5.10 mg (0.0250)	80	CHCl ₃ 15 ml	析出なし

run 1, 2 では 3h と TCNQ の結晶が別々に析出した。溶媒に CHCl₃ を用いた run 3 では析出しなかった。

3-2-9 種々の置換基を有する RCQ/TCNQ 共結晶の作製

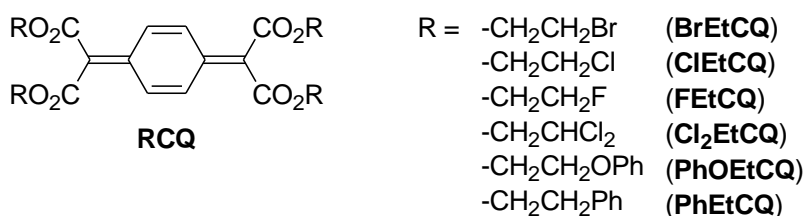


Table.10 RCQ/TCNQ 共結晶の作製

run	RCQ	RCQ (mmol)	TCNQ (mmol)	3h mol%	MeCN	結果
1	BrEtCQ	177 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	20 ml	別々に析出
2	ClEtCQ	132 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	20 ml	析出なし
3	FEtCQ	52.0 mg (0.110)	22.0 mg (0.110)	50	20 ml	別々に析出
4	Cl ₂ EtCQ	167 mg (0.250)	51.0 mg (0.250)	50	20 ml	析出なし
5	PhOEtCQ	76.0 mg (0.100)	20.4 mg (0.100)	50	20 ml	析出なし
6	PhEtCQ	70.0 mg (0.100)	20.4 mg (0.100)	50	20 ml	析出なし

以前に合成された各種 **RCQ** と **TCNQ** の共結晶作製を試みた。いずれの **RCQ** を用いた場合でも **TCNQ** との共結晶は得られなかった。

以上の結果より、枝分かれ構造や長鎖アルキル構造、ハロゲンやベンゼン環のような大きな置換基を有するものは立体障害により **RCQ** と **TCNQ** の共結晶形成が妨げられることが示唆された。

3-3 **RCQ/TCNQ** 共結晶の光固相重合

得られた **RCQ/TCNQ** 共結晶の光固相重合を脱気下で行なった。結果を Table.11 に示す。

Table.11 **RCQ/TCNQ** 共結晶の光固相重合

run	Cocrystal	Time	Temp.	form	conv.	M _n
1	3a/TCNQ	1 day	30 °C	Pale pink prism	quant	ND
2	3b/TCNQ	1 day	30 °C	Pale pink prism	quant	ND
3	3c/TCNQ	1 day	30 °C	Pale pink prism	quant	ND
4	3e/TCNQ	1 day	30 °C	Pale pink prism	quant	ND

$h\nu$ = High Pressure Hg Lamp.

いずれの共結晶も 24 時間の光照射により淡桃色柱状結晶へと変化した。

run 1 : 得られた淡桃色結晶は一般的な有機溶媒に不溶であり、 CF_3COOH , $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, 濃硫酸にも不溶であった。そのため分子量の測定は困難であった。7 秒間 UV を照射した生成物の IR 測定により (Fig.56 b)、 $1576, 1549 \text{ cm}^{-1}$ のキノイド骨格 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に由来する吸収の消失、 $1498, 1414 \text{ cm}^{-1}$ に芳香環由来の吸収を観測したことから光固相重合の進行を確認した。

run 2 : 得られた淡桃色結晶は run 1 同様、一般的な有機溶媒に不溶であり、 CF_3COOH , $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, 濃硫酸にも不溶であった。IR 測定を行なった結果 (Fig.57 b)、 $1578, 1545 \text{ cm}^{-1}$ のキノイド骨格 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に由来する吸収の消失、 $1498, 1416 \text{ cm}^{-1}$ に芳香環由来の吸収を観測したことから光固相重合の進行を確認した。

run 3 : 得られた淡桃色結晶は run 1 同様、一般的な有機溶媒に不溶であった。IR 測定を行なった結果 (Fig.58 b)、 $1576, 1542 \text{ cm}^{-1}$ のキノイド骨格 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に由来する吸収の消失、 $1498, 1416 \text{ cm}^{-1}$ に芳香環由来の吸収を観測したことから光固相重合の進行を確認した。

run 4 : 得られた淡桃色結晶は run 1 同様、一般的な有機溶媒に不溶であった。IR 測定を行なった結果 (Fig.59 b)、 $1579, 1546 \text{ cm}^{-1}$ のキノイド骨格 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に由来する吸収の消失、 $1499, 1416 \text{ cm}^{-1}$ に芳香環由来の吸収を観測したことから光固相重合の進行を確認した。

3-4 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)

3-4-1 3a/TCNQ 共結晶の XRD 測定

3a/TCNQ 共結晶の光照射前後における XRD 測定結果を Fig.60 に示す。また、測定角、 d 値、強度をそれぞれ Table.12 に示す。UV 照射後も高い結晶性を維持していることからトポケミカル重合の進行が示唆された。

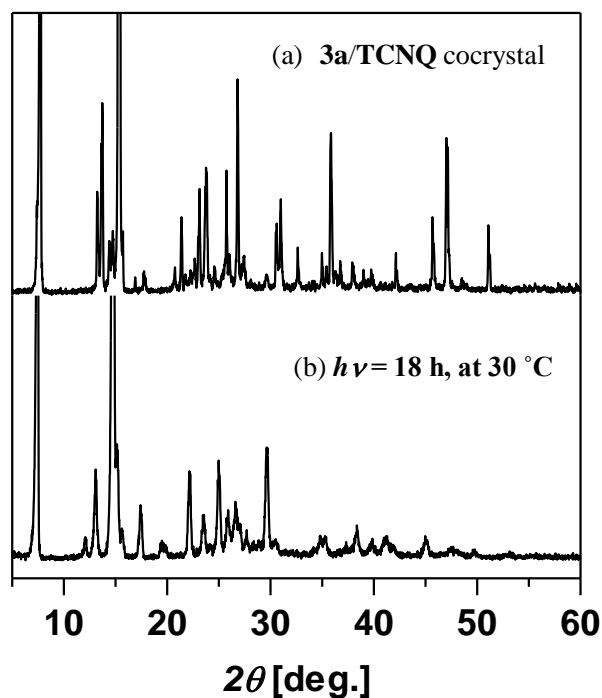


Fig.60 XRD patterns of 3a/TCNQ cocrystal (a) and reaction product (UV 18h) (b).

Table.12 3a/TCNQ 共結晶の光照射前後の粉末 X 線回折における主なピーク

3a/TCNQ cocrystal				reaction product			
2θ	d 値 (\AA)	強度	相対強度	2θ	d 値 (\AA)	強度	相対強度
6.56	13.4628	3579	100	7.46	11.8405	2231	91
13.12	6.7424	2185	62	12.1	7.3084	63	3
14.6	6.0621	504	15	13.08	6.763	277	12
15.2	5.8241	85	3	14.8	5.9806	2468	100
16.56	5.3488	152	5	15.2	5.8241	335	14
18.8	4.7162	102	3	15.64	5.6613	92	4
19.68	4.5073	168	5	17.42	5.0866	170	7
24.3	3.6598	82	3	22.2	4.001	241	10
24.4	3.645	83	3	23.56	3.773	141	6
26.18	3.4011	119	4	25.02	3.5561	264	11
26.32	3.3833	142	4	25.9	3.4372	155	7
26.78	3.3262	110	4	26.64	3.3434	163	7
28.48	3.1314	116	4	29.64	3.0115	343	14
28.62	3.1164	108	4	38.4	2.3422	87	4
29.26	3.0497	77	3				

3-4-2 3b/TCNQ 共結晶の XRD 測定

3b/TCNQ 共結晶の光照射前後における XRD 測定結果を Fig.61 に示す。また、測定角、 d 値、強度をそれぞれ Table.13 に示す。

3a/TCNQ 共結晶の場合と同様、UV 照射後も高い結晶性を維持していることからトポケミカル重合の進行が示唆された。

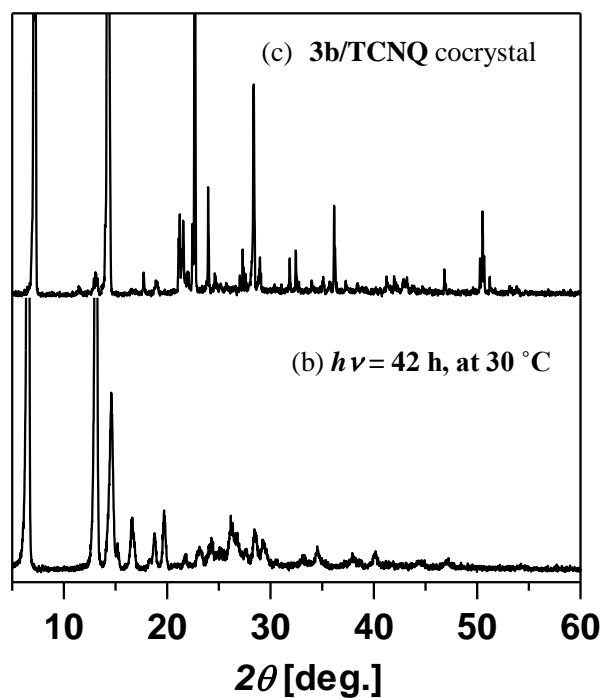


Fig.61 XRD patterns of 3b/TCNQ cocrystal (a) and reaction product (UV 42h) (b).

Table.13 3b/TCNQ 共結晶の光照射前後の粉末 X 線回折における主なピーク

3b/TCNQ cocrystal				reaction product			
2θ	d 値 (\AA)	強度	相対強度	2θ	d 値 (\AA)	強度	相対強度
7.12	12.4051	2648	43	6.56	13.4628	3579	100
14.32	6.18	6176	100	13.12	6.7424	2185	62
17.72	5.0012	71	2	14.6	6.0621	504	15
21.22	4.1835	235	4	15.2	5.8241	85	3
21.56	4.1183	213	4	16.56	5.3488	152	5
22.46	3.9553	202	4	18.8	4.7162	102	3
22.68	3.9174	1369	23	19.68	4.5073	168	5
23.98	3.7079	220	4	23.38	3.8017	59	2
27.34	3.2594	67	2	24.3	3.6598	82	3
28.36	3.1444	594	10	24.4	3.645	83	3
28.96	3.0806	103	2	26.18	3.4011	119	4
31.86	2.8065	111	2	26.32	3.3833	142	4
32.46	2.756	129	3	26.78	3.3262	110	4
36.16	2.482	259	5	28.48	3.1314	116	4
46.82	1.9388	80	2	28.62	3.1164	108	4
50.28	1.8131	111	2	29.26	3.0497	77	3

3-4-3 3c/TCNQ 共結晶の XRD 測定

3c/TCNQ 共結晶の光照射前後における XRD 測定結果を Fig.62 に示す。また、測定角、 d 値、強度をそれぞれ Table.14 に示す。

3a/TCNQ 共結晶の場合と同様、UV 照射後も高い結晶性を維持していることからトポケミカル重合の進行が示唆された。

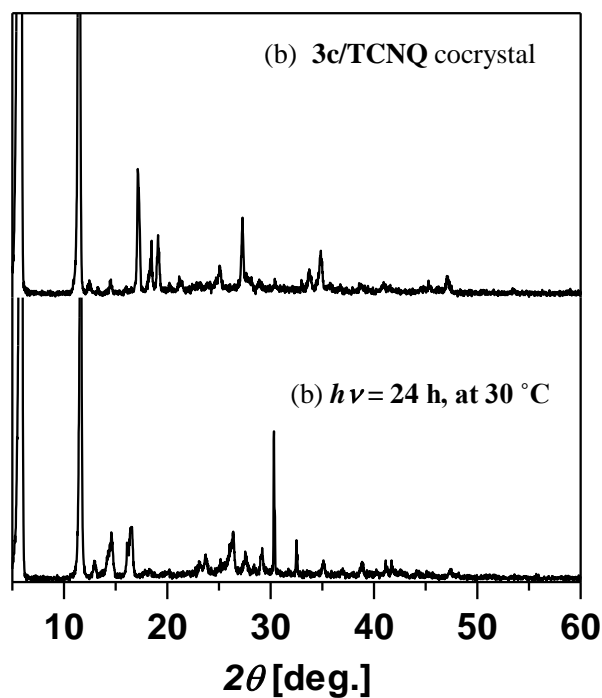


Fig.62 XRD patterns of 3c/TCNQ cocrystal (a) and reaction product (UV 24h) (b).

Table.14 3c/TCNQ 共結晶の光照射前後の粉末 X 線回折における主なピーク

3c/TCNQ cocrystal				reaction product			
2θ	d 値 (\AA)	強度	相対強度	2θ	d 値 (\AA)	強度	相対強度
5.72	15.4378	10155	100	5.88	15.0181	3332	100
11.42	7.742	1518	15	11.62	7.6092	942	29
17.16	5.1631	353	4	14.6	6.0621	132	4
18.46	4.8023	139	2	16.12	5.4938	91	3
19.1	4.6428	176	2	16.46	5.381	141	5
25.08	3.5477	72	1	16.58	5.3424	155	5
27.28	3.2664	225	3	23.68	3.7542	70	3
33.76	2.6528	73	1	26.38	3.3757	142	5
34.82	2.5744	111	2	27.52	3.2384	78	3
34.96	2.5644	89	1	27.64	3.2247	74	3
				30.32	2.9455	424	13
				32.5	2.7527	118	4

3-4-3 3e/TCNQ 共結晶の XRD 測定

3e/TCNQ 共結晶の光照射前後における XRD 測定結果を Fig.63 に示す。また、測定角、 d 値、強度をそれぞれ Table.15 に示す。
3a/TCNQ 共結晶の場合と同様、UV 照射後も結晶性を維持していることからトポケミカル重合の進行が示唆された。

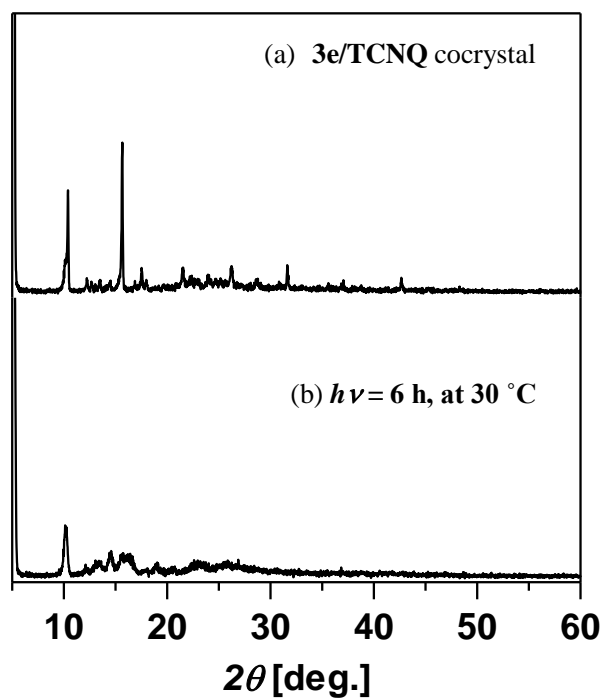


Fig.63 XRD patterns of 3e/TCNQ cocrystal (a) and reaction product (UV 6 h) (b).

Table.15 3e/TCNQ 共結晶の光照射前後の粉末 X 線回折における主なピーク

3e/TCNQ cocrystal				reaction product			
2θ	d 値	強度(counts)	相対強度	2θ	d 値	強度(counts)	相対強度
5.18	17.0459	6227	100	5.22	16.9154	1009	100
10.4	8.4989	296	5	10.12	8.7335	152	16
15.64	5.6613	406	7	10.3	8.5812	119	12
				14.4	6.1459	61	7
				15.48	5.7194	68	7
				15.88	5.5763	65	7
				16.02	5.5278	66	7

3-5 光固相重合生成物の元素分析

共結晶中における **RCQ** と **TCNQ** の組成を明らかにするために光固相重合生成物の元素分析を行なった。結晶中、**RCQ** と **TCNQ** が 1 : 1 で存在していると仮定して理論値を計算した。

3a/TCNQ 共結晶の光固相重合生成物

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $C_{28}H_{20}O_8N_4$	62.22	3.73	10.37
Found	62.89	3.76	10.94

3b/TCNQ 共結晶の光固相重合生成物

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $C_{32}H_{28}O_8N_4$	64.42	4.73	9.39
Found	63.56	4.63	9.78

3c/TCNQ 共結晶の光固相重合生成物

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $C_{36}H_{36}O_8N_4$	66.24	5.56	8.59
Found	65.11	5.43	9.06

3e/TCNQ 共結晶の光固相重合生成物

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $C_{40}H_{44}O_8N_4$	67.78	6.26	7.91
Found	65.29	6.04	8.17

以上の結果より理論値と実測値がほぼ一致したため、共結晶中の **RCQ** と **TCNQ** は 1 : 1 で存在しており、光照射によって共重合したことが示唆された。

3-6 RCQ/TCNQ 共結晶の熱固相重合反応性

3-6-1 3a/TCNQ 共結晶の熱固相重合生成物の IR 測定

3a/TCNQ 共結晶を 100 °C の恒温槽中で 15 分間加熱し、淡桃色に変化した生成物の IR 測定を行った。結果を Fig.64 に示した。3a/TCNQ 共結晶の光固相重合生成物の IR スペクトルとほぼ一致したことから、加熱によっても光固相重合生成物と同様の生成物が得られることが示唆された。

3-6-2 3a/TCNQ 共結晶の熱固相重合生成物の XRD 測定

熱固相重合により得られた 3a/TCNQ 共結晶の重合生成物の結晶性について調査するために、XRD 測定を行なった。結果を Fig.65 に示す。また、測定角、d 値、強度を Table.16 に示す。加熱後の生成物も比較的高い結晶性を維持しており、回折ピークも光固相重合生成物のものとほぼ一致していることから、加熱によってもトポケミカル重合が進行することが示唆された。

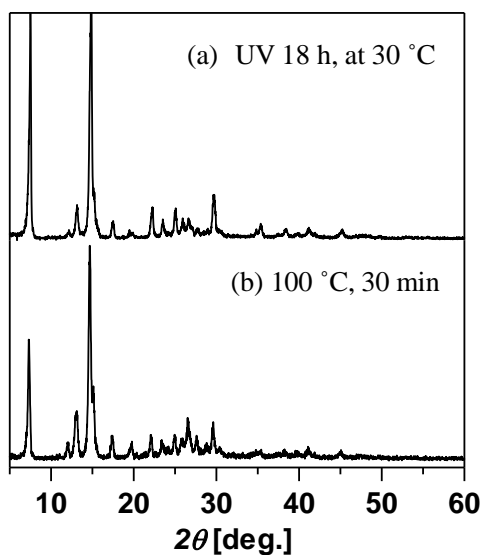


Fig.65 XRD patterns of (a) photopolymerization product (UV 18h) and (b) thermal polymerization product (100 °C, 15 min) of 3a/TCNQ

Table.16 熱固相重合生成物の主な回折ピーク

Reaction product (100 °C, 15 min)			
2θ	d 値	強度(counts)	相対強度
7.4	11.9364	471	80
13.14	6.7322	111	19
14.72	6.013	596	100
17.48	5.0693	60	11
22.12	4.0153	71	12
22.26	3.9904	69	12
25.02	3.5561	96	17
25.84	3.4451	70	12
26.64	3.3434	103	18
27	3.2996	74	13
29.7	3.0055	110	19
34.94	2.5658	41	7
38.3	2.3481	41	7
45	2.0128	31	6

3-6-3 3b/TCNQ 共結晶の熱固相重合生成物の IR 測定

3b/TCNQ 共結晶を 80 °C の恒温槽中で 15 分間加熱し、淡桃色に変化した生成物の IR 測定を行った。結果を Fig.66 に示した。3b/TCNQ 共結晶の光固相重合生成物の IR スペクトルとほぼ一致したことから、加熱によっても光固相重合生成物と同様の生成物が得られることが示唆された。

3-6-4 3b/TCNQ 共結晶の熱固相重合生成物の XRD 測定

熱固相重合により得られた 3b/TCNQ 共結晶の重合生成物の結晶性について調査するために、XRD 測定を行った。結果を Fig.67 に示す。また、測定角、d 値、強度を Table.17 に示す。加熱後の生成物も比較的高い結晶性を維持しており、回折ピークも光固相重合生成物のものとはほぼ一致していることから、加熱によってもトポケミカル重合が進行することが示唆された。

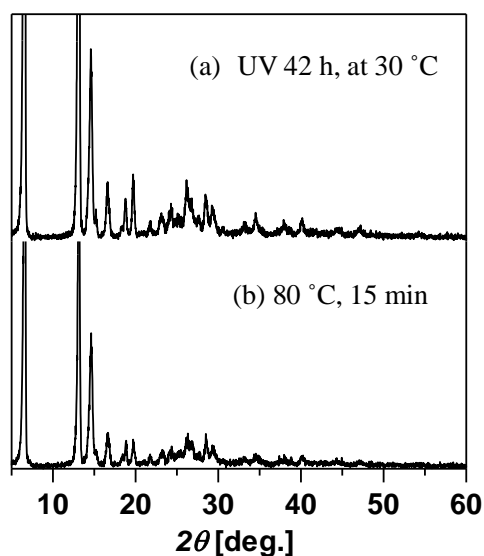


Fig.67 XRD patterns of (a) photopolymerization product (UV 42h) and (b) thermal polymerization product (80 °C, 15 min) of 3b/TCNQ

Table.17 熱固相重合生成物の主な回折ピーク

Reaction product (80 °C, 15 min)			
2θ	d 値	強度(counts)	相対強度
6.6	13.3813	1412	100
12.58	7.0306	60	5
13.12	6.7424	847	60
14.36	6.1629	164	12
14.5	6.1037	256	19
14.6	6.0621	326	24
14.68	6.0293	305	22
16.52	5.3616	70	5
16.66	5.3169	87	7
18.82	4.7113	70	5
19.8	4.4802	70	5
26.08	3.4139	65	5
26.2	3.3985	74	6
26.34	3.3808	78	6
26.44	3.3682	75	6
26.54	3.3558	64	5
28.5	3.1293	92	7

3-6-5 3c/TCNQ 共結晶の熱固相重合生成物の IR 測定

3c/TCNQ 共結晶を 60 °C の恒温槽中で 30 分間加熱し、淡桃色に変化した生成物の IR 測定を行った。結果を Fig.68 に示した。3c/TCNQ 共結晶の光固相重合生成物の IR スペクトルとほぼ一致したことから、加熱によっても光固相重合生成物と同様の生成物が得られることが示唆された。

3-6-6 3c/TCNQ 共結晶の熱固相重合生成物の XRD 測定

熱固相重合により得られた 3c/TCNQ 共結晶の重合生成物の結晶性について調査するために、XRD 測定を行なった。結果を Fig.69 に示す。また、測定角、d 値、強度を Table.18 に示す。加熱後の生成物も比較的高い結晶性を維持しており、回折ピークも光固相重合生成物のものとほぼ一致していることから、加熱によってもトポケミカル重合が進行することが示唆された。

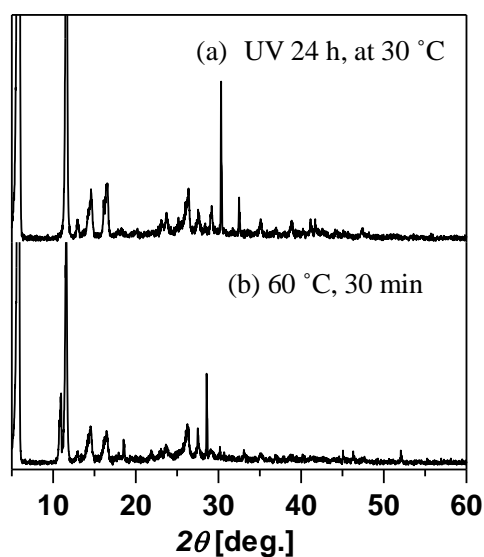


Fig.69 XRD patterns of (a) photopolymerization product (UV 18h) and (b) thermal polymerization product (60 °C, 30 min) of 3c/TCNQ

Table.18 熱固相重合生成物の主な回折ピーク

Reaction product (60 °C, 30 min)			
2θ	d 値	強度(counts)	相対強度
5.44	16.2318	249	11
5.82	15.1728	2300	100
11.58	7.6354	686	30
14.42	6.1374	87	4
14.52	6.0953	104	5
16.1	5.5005	68	3
16.46	5.381	92	4
18.52	4.7869	69	3
25.98	3.4268	64	3
26.12	3.4088	83	4
26.24	3.3934	110	5
27.48	3.2431	91	4
28.56	3.1228	243	11

3-7 示差走査熱量測定 (DSC 測定)

各共結晶 (**3a**, **3b**, **3c**, **3e**) の熱的挙動を調査するため示差走査熱量測定を行なった。昇温、降温速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで測定はすべて窒素下で行なった。

3a/TCNQ 共結晶の DSC カーブを Fig.70 に示す。1st heating の $119\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、熱固相重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、重合が完全に進行したことがわかった。

3b/TCNQ 共結晶の DSC カーブを Fig.71 に示す。1st heating の $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、熱固相重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、重合が完全に進行したことがわかった。

3c/TCNQ 共結晶の DSC カーブを Fig.72 に示す。1st heating の $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、熱固相重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、重合が完全に進行したことがわかった。

3e/TCNQ 共結晶の DSC カーブを Fig.73 に示す。1st heating の $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、熱固相重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、重合が完全に進行したことがわかった。1st heating の $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近の吸熱のピークは不明で、測定誤差であると考えられる。

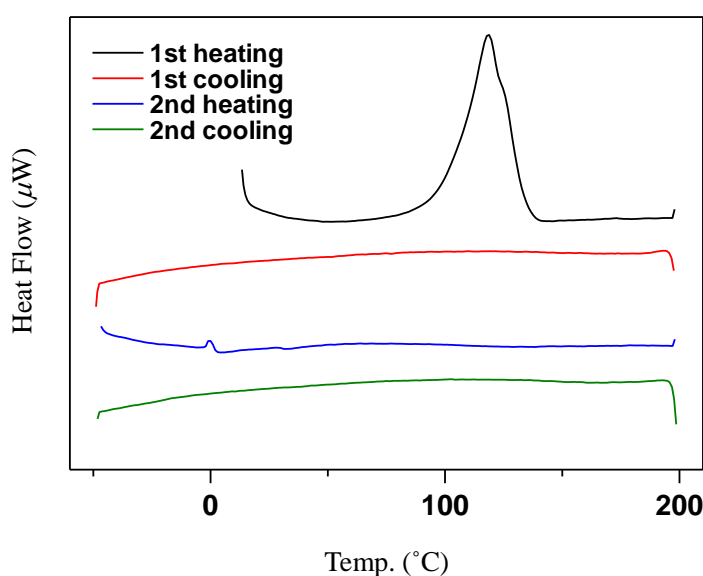
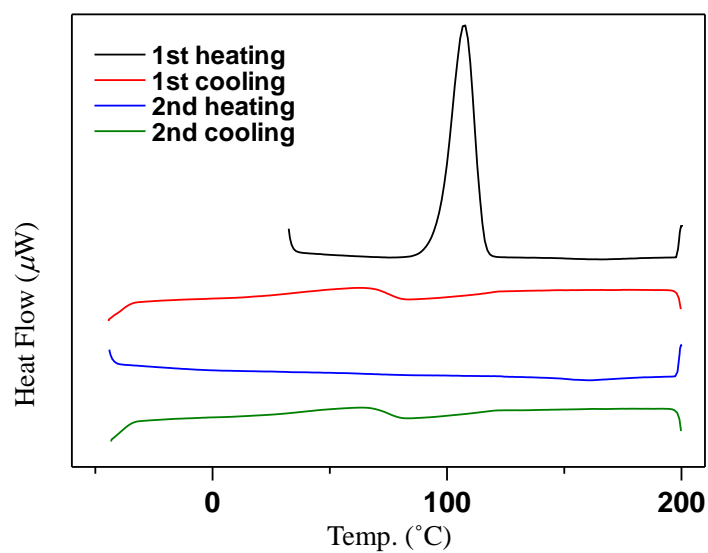
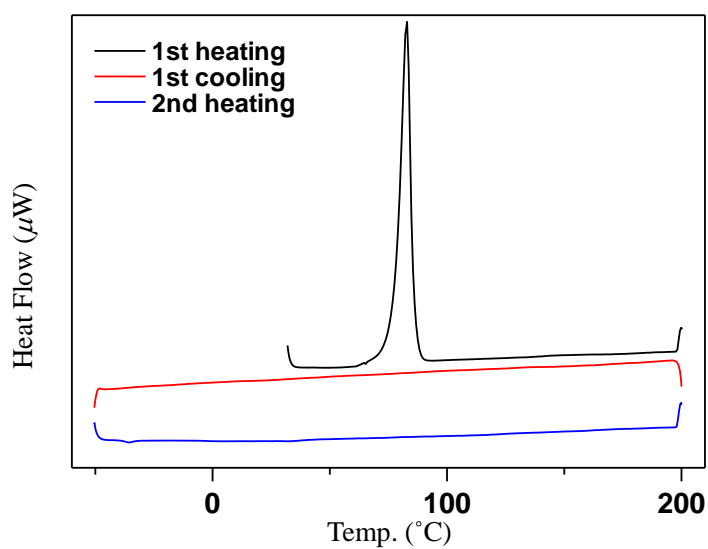
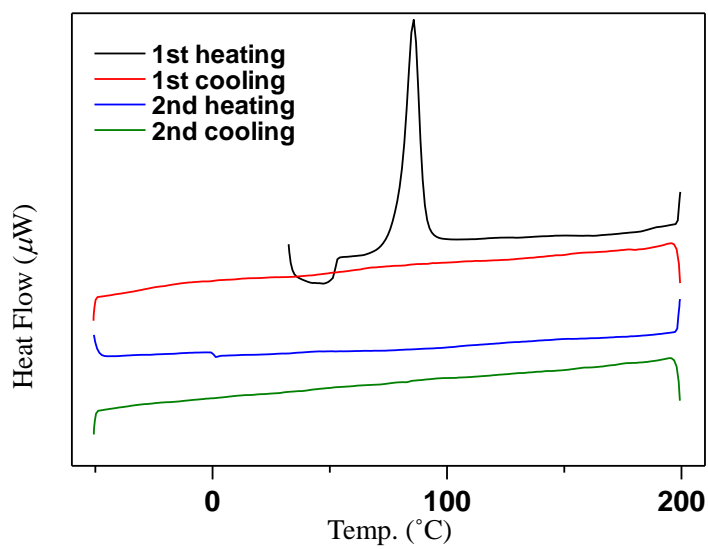


Fig.70 DSC chart of **3a/TCNQ** cocrystal

Fig.71 DSC chart of **3b/TCNQ** cocrystalFig.72 DSC chart of **3c/TCNQ** cocrystalFig.73 DSC chart of **3e/TCNQ** cocrystal

3-8 RCQ/TCNQ 共結晶の ESR 測定

重合活性種を明らかにするために **RCQ/TCNQ** 共結晶の ESR 測定を行なった。

3-8-1 **3a/TCNQ** 共結晶の ESR 測定

1) 光固相重合

光源にはキセノンランプ (波長 350 nm 以上) を使用し、光照射しながら ESR を測定した。

<ESR 測定条件>

Sweep width : 7.5×1	Gain : 6.3×100	Mod.width : 0.32×0.1 mT
Time Constant : 0.1	Sweep time : 4 min	Temperature : 25 °C
C.Field : 323.000		

測定結果を Fig.74 に示した。光照射前はピークが観測されなかったが、光照射後にピークの出現を観測した。g 値 2.0033 mT で時間の経過と共にピーク強度は増加した。このことから光固相重合反応はラジカル機構を経由することが示唆された。

観測されたピークは 323 mT を中心磁場としていることから炭素ラジカルであることが示唆され、ジシアノベンジル構造あるいはビス(メトキシカルボニル)ベンジル構造を有していることを支持している。

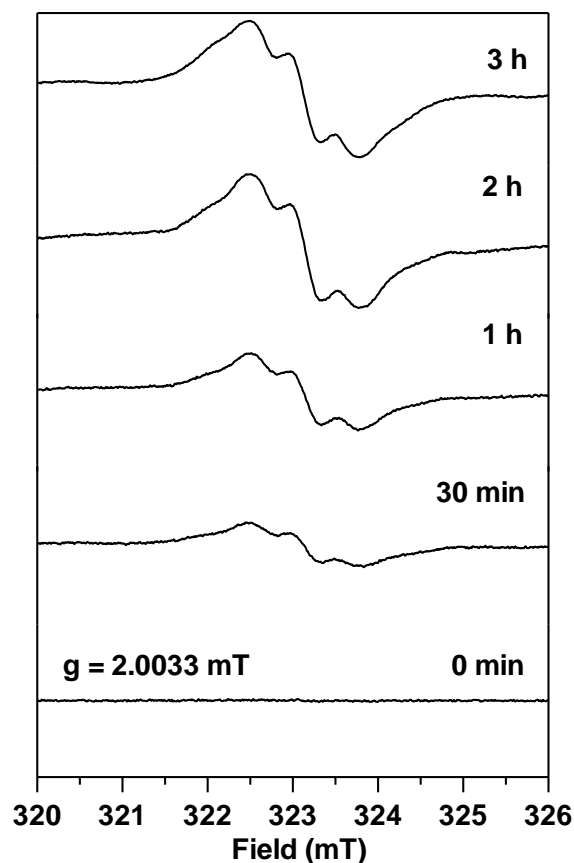
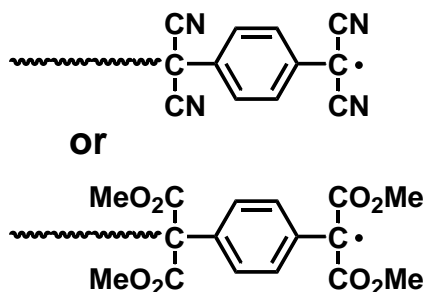


Fig.74 ESR spectra of photopolymerization product of **3a/TCNQ** cocrystal.

2) 熱固相重合

サンプルチューブを 132 °C の恒温槽に 10 分浸けた後、ESR を測定した。

＜ESR 測定条件＞

Sweep width : 7.5×1 Gain : 2.0×100
 Mod.width : 0.32×0.1 mT
 Time Constant : 0.1 Sweep time : 4 min
 Temperature : 25 °C C.Field : 323.000

測定結果を Fig.75 に示した。加熱後、サンプルは淡桃色に変色し、光固相重合とほぼ同様のピークを観測したことから、熱固相重合もラジカル機構を経由することが示唆された。

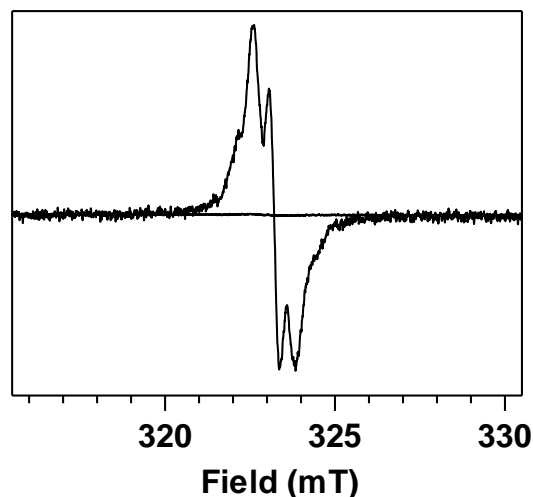


Fig.75 ESR spectra of thermal polymerization product of **3a/TCNQ** cocrystal.

3-8-2 **3b/TCNQ** 共結晶の ESR 測定

1) 光固相重合

光源にはキセノンランプ (波長 350 nm 以上) を使用し、光照射しながら ESR を測定した。

＜ESR 測定条件＞

Sweep width : 7.5×1 Gain : 6.3×100
 Mod.width : 0.32×0.1 mT
 Time Constant : 0.1 Sweep time : 4 min
 Temperature : 25 °C C.Field : 323.000

測定結果を Fig.76 に示した。光照射前はピークが観測されなかったが、光照射後にピークの出現を観測した。g 値 2.0009 mT で時間の経過と共にピーク強度は増加した。このことから、**3b/TCNQ** 共結晶の光固相重合もラジカル機構を経由することが示唆された。

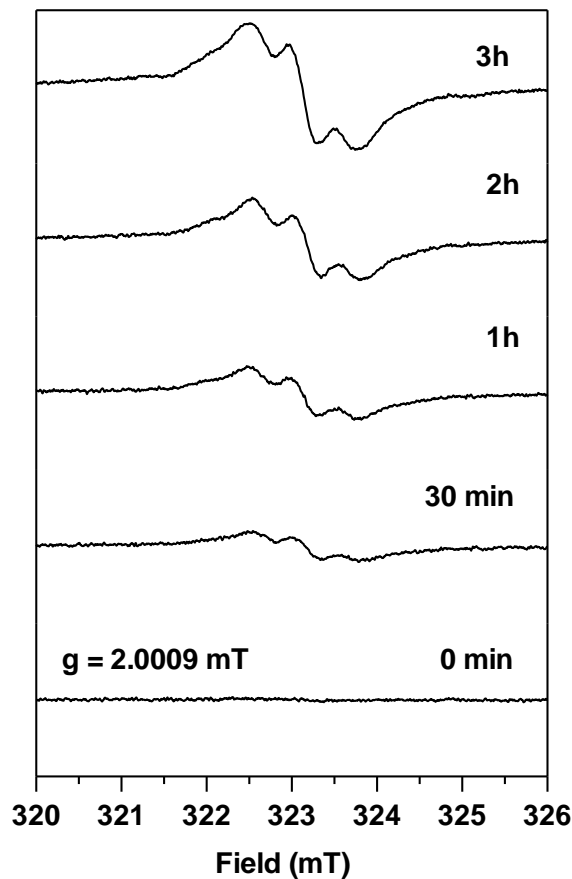


Fig.76 ESR spectra of photopolymerization product of **3b/TCNQ** cocrystal.

2) 熱固相重合

サンプルチューブを 114 °C の恒温槽に 10 分浸けた後、ESR を測定した。

<ESR 測定条件>

Sweep width : 7.5×1	Gain : 2.0×100
Mod.width : 0.32×0.1 mT	
Time Constant : 0.1	Sweep time : 4 min
Temperature : 25 °C	C.Field : 323.000

測定結果を Fig.77 に示した。加熱後、サンプルは淡黄色に変色し、光固相重合とほぼ同様のピークを観測したことから、熱固相重合もラジカル機構を経由することが示唆された。

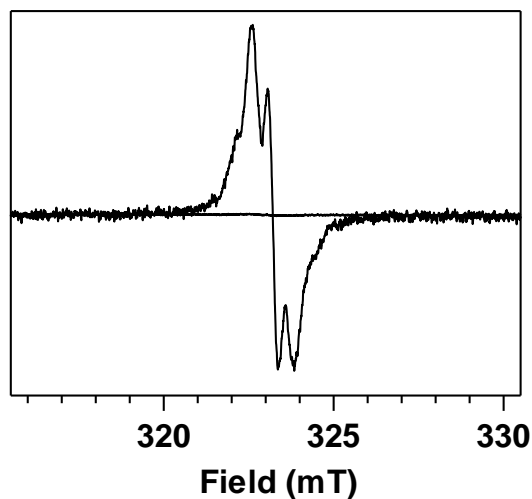


Fig.77 ESR spectra of thermal polymerization product of **3a**/TCNQ cocrystal.

3-9 結晶構造と固相重合反応性

3-9-1 結晶構造パラメータと固相重合反応性¹⁶⁻¹⁹⁾

RCQ 単独でトポケミカル重合を示す **BrEtCQ** の単結晶 X 線構造解析結果を Fig.78 に示す。今までの研究で **RCQ** のトポケミカル重合に適した結晶構造はモノマー分子がカラム状に斜めにスタッキングし、反応点間距離 d_{cc} が 4 Å、スタッキング距離 d_s が 7 Å、カラム軸とキノジメタン平面の長軸がなす角 θ_1 が 30°、短軸がなす角 θ_2 が 90°のときであることがわかっている。

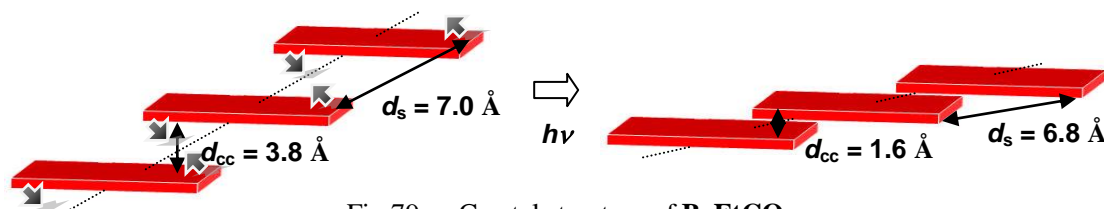


Fig.79 Crystal structure of **BrEtCQ**

BrEtCQ モノマーの結晶構造を図式化したものを Fig.79 に示す。この様な結晶構造の場合、モノマー分子が同じ方向に回転することで結合を形成し、トランス特異的なトポケミカル重合が進行する。

3-9-2 単結晶 X 線構造解析

固相重合反応性はモノマーの結晶構造、すなわち結晶中の分子配列により支配される。そこで各 **RCQ/TCNQ** 共結晶の固相重合反応性を調査するため、単結晶を作製して X 線構造解析を行なった。詳細な結晶データについてはまとめて Table.19 に示す。

3-9-2-1 **3a/TCNQ** 共結晶の単結晶 X 線構造解析

アセトニトリルの再結晶により得られた単結晶を用いた結果を Fig.80 に示す。晶系は triclinic、空間群は P-1 (#2)、格子定数は $a = 7.799$ Å、 $b = 8.122$ Å、 $c = 11.886$ Å、 $\alpha = 76.60^\circ$ 、 $\beta = 79.72^\circ$ 、 $\gamma = 61.86^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 643.8$ Å³ で **3a**, **TCNQ** を 1 分子ずつ含む。

3a と **TCNQ** は約 60° ねじれて交互にスタッキングしており、反応点間距離 d_{cc} が 3.8 Å とトポケミカル重合に適した値だった。

3-9-2-2 poly(**3a/TCNQ**)の単結晶 X 線構造解析

冷凍庫で保管していた時に重合した poly(**3a/TCNQ**) が偶然、測定に適していたため、ポリマーの結晶構造解析を行なった。結果を Fig.81 に示す。晶系は triclinic、空間群は P-1 (#2)、格子定数は $a = 7.049$ Å、 $b = 7.867$ Å、 $c = 17.180$ Å、 $\alpha = 80.04^\circ$ 、 $\beta = 86.60^\circ$ 、 $\gamma = 70.54^\circ$ であった。1 ユニット

あたりの体積は、 $V = 627.2 \text{ \AA}^3$ で **3a**, **TCNQ** を 1 分子ずつ含む。ただし、構造解析が可能なポリマー単結晶を得るための重合条件は不明である。

d_{cc} で定義した反応点で結合を形成し、**3a** と **TCNQ** の交互共重合体を形成した。

3-9-2-3 **3b**/TCNQ 共結晶の単結晶 X 線構造解析

アセトニトリルの再結晶により得られた単結晶を用いた結果を Fig.82 に示す。晶系は triclinic、空間群は P-1 (#2)、格子定数は $a = 7.815 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.500 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.763 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 78.85^\circ$ 、 $\beta = 74.61^\circ$ 、 $\gamma = 63.37^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 728.0 \text{ \AA}^3$ で **3b**, **TCNQ** を 1 分子ずつ含む。

3a/TCNQ 共結晶と同様に **3b** と **TCNQ** が交互にねじれてスタッキングしており、反応点間距離 d_{cc} が 4.2 \AA とトポケミカル重合に適した値だった。

3-9-2-4 **3c**/TCNQ 共結晶の単結晶 X 線構造解析

アセトニトリルの再結晶により得られた単結晶を用いた結果を Fig.83 に示す。晶系は triclinic、空間群は P-1 (#2)、格子定数は $a = 8.250 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.311 \text{ \AA}$ 、 $c = 15.863 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 76.92^\circ$ 、 $\beta = 78.24^\circ$ 、 $\gamma = 56.59^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 880.1 \text{ \AA}^3$ で **3c**, **TCNQ** を 1 分子ずつ含む。

3a/TCNQ 共結晶と同様に **3c** と **TCNQ** が交互にねじれてスタッキングしており、反応点間距離 d_{cc} が 4.0 \AA とトポケミカル重合に適した値だった。

3-9-2-5 **3e**/TCNQ 共結晶の単結晶 X 線構造解析

アセトニトリルの再結晶に得られた単結晶は、大阪大学大学院までの移動中に結晶の角が溶解し丸くなり、測定が困難であった。

Table.20 共結晶のパラメータ

RCQ/TCNQ	$d_{cc} (\text{\AA})$	$d_s (\text{\AA})$	RCQ		TCNQ	
			$\theta_1 (^\circ)$	$\theta_2 (^\circ)$	$\theta_1 (^\circ)$	$\theta_2 (^\circ)$
3a /TCNQ	3.8	4.1	63.7	70.1	87.8	57.8
3b /TCNQ	4.2	4.3	58.6	75.5	78.9	53.3
3c /TCNQ	4.0	4.1	61.8	72.2	85.5	56.1
BrEtCQ	3.8	7.0	31.3	89.4	—	—

共結晶中の分子配列をパラメータ化した値を Table.20 にまとめた。比較のためモノマー単独でトポケミカル重合を示す **BrEtCQ** のものも示した。反応点であるエキソ炭素間の距離を d_{cc} 、積み重なった分子間の距離を d_s 、分子間の重心を結んだカラム軸とキノジメタン平面の長軸がなす角を θ_1 、短軸がなす角を θ_2 と定義した。

d_{cc} は $3.8 - 4.2 \text{ \AA}$ でトポケミカル重合に適した値を示したが、 d_s は $4.1 - 4.3 \text{ \AA}$ と **BrEtCQ** とは大きく異なる値だった。 θ_1, θ_2 も **RCQ** がそれぞれ約 $60^\circ, 70^\circ$ 、**TCNQ** がそれぞれ約 $85^\circ, 55^\circ$ と **BrEtCQ** とは大きく異なった。

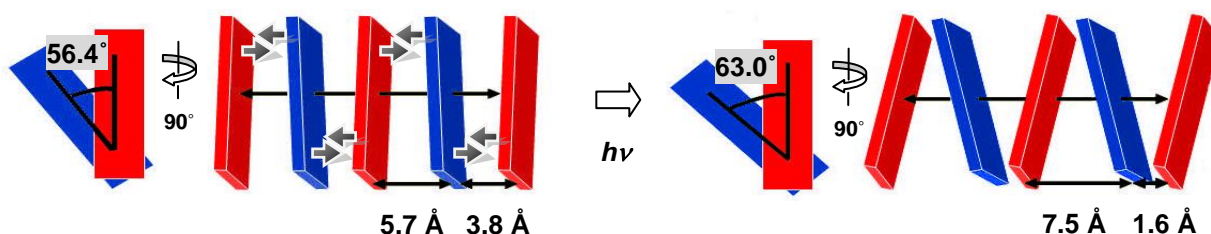


Fig.84 Crystal structure of **3a/TCNQ** cocrystal

3a/TCNQ を図式化したものを Fig.84 に示す。このように **RCQ** と **TCNQ** は約 60° ねじれて交互にスタッキングしており、**RCQ** と **TCNQ** がそれぞれ逆方向に回転することで結合を形成し、システマティックなトポケミカル重合が進行することが明らかになった。このため、これまでの **RCQ** のトポケミカル重合とは進行の仕方が異なることがわかった。

3a/TCNQ の重合前後でのスタッキング距離 d_s の変化を Table.21 に示した。**BrEtCQ** では重合後 d_s が短くなるのに対して、**3a/TCNQ** では d_s が伸びたが、比較的スタッキング距離が変化していないためにトポケミカル重合が進行したと考えられる。

Table.21 重合前後の d_s の変化

	$2d_s (\text{\AA})$
3a/TCNQ	8.188
poly(3a/TCNQ)	8.638
	d_s
BrEtCQ	6.911
poly(BrEtCQ)	6.795

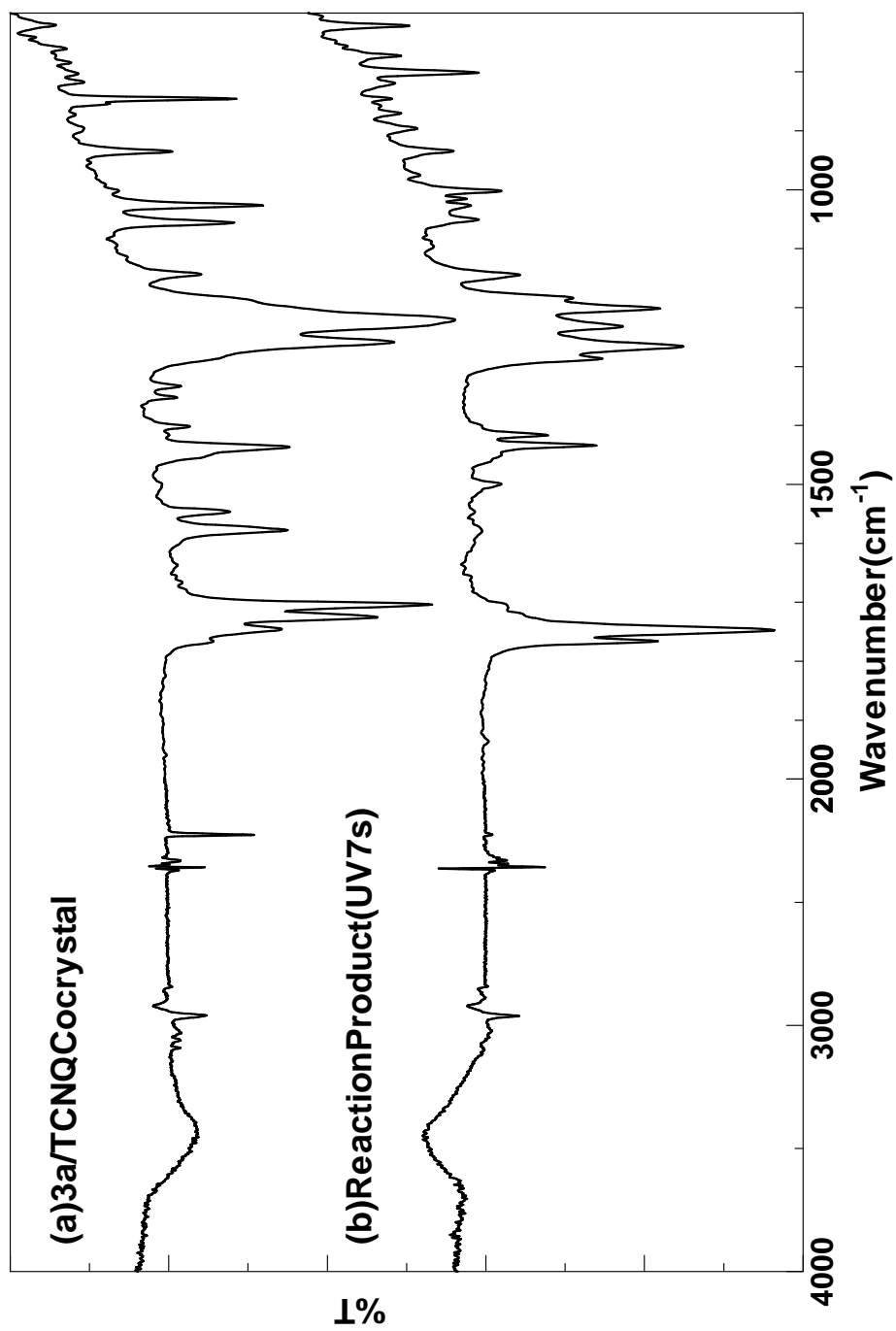


Fig.56 IR spectra of **3a/TCNQCocrystal** (a) and reaction product (UV 7s) (b) (KBr)

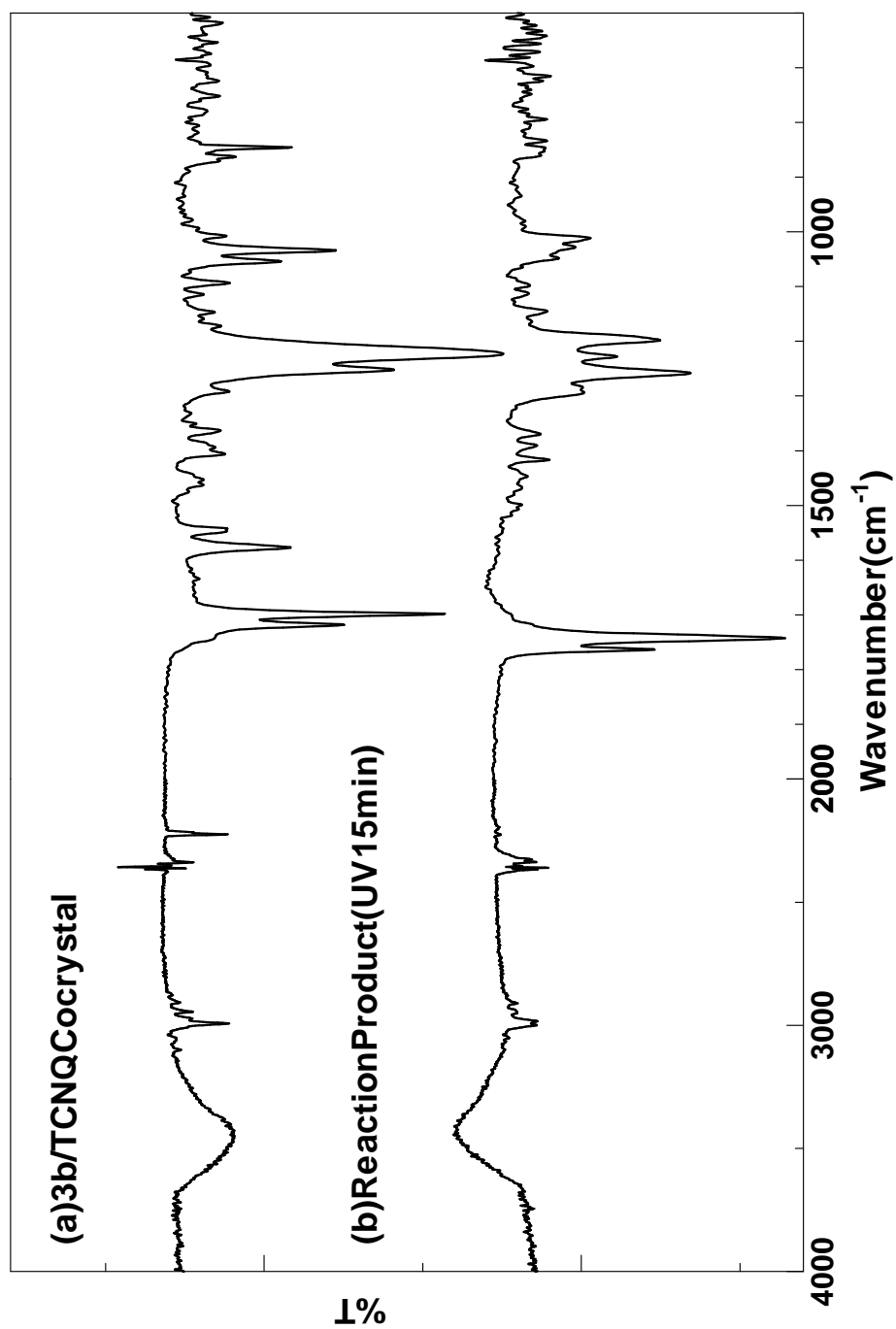


Fig.57 IR spectra of **3b/TCNQCocrystal** (a) and reaction product (UV 15min) (b). (KBr)

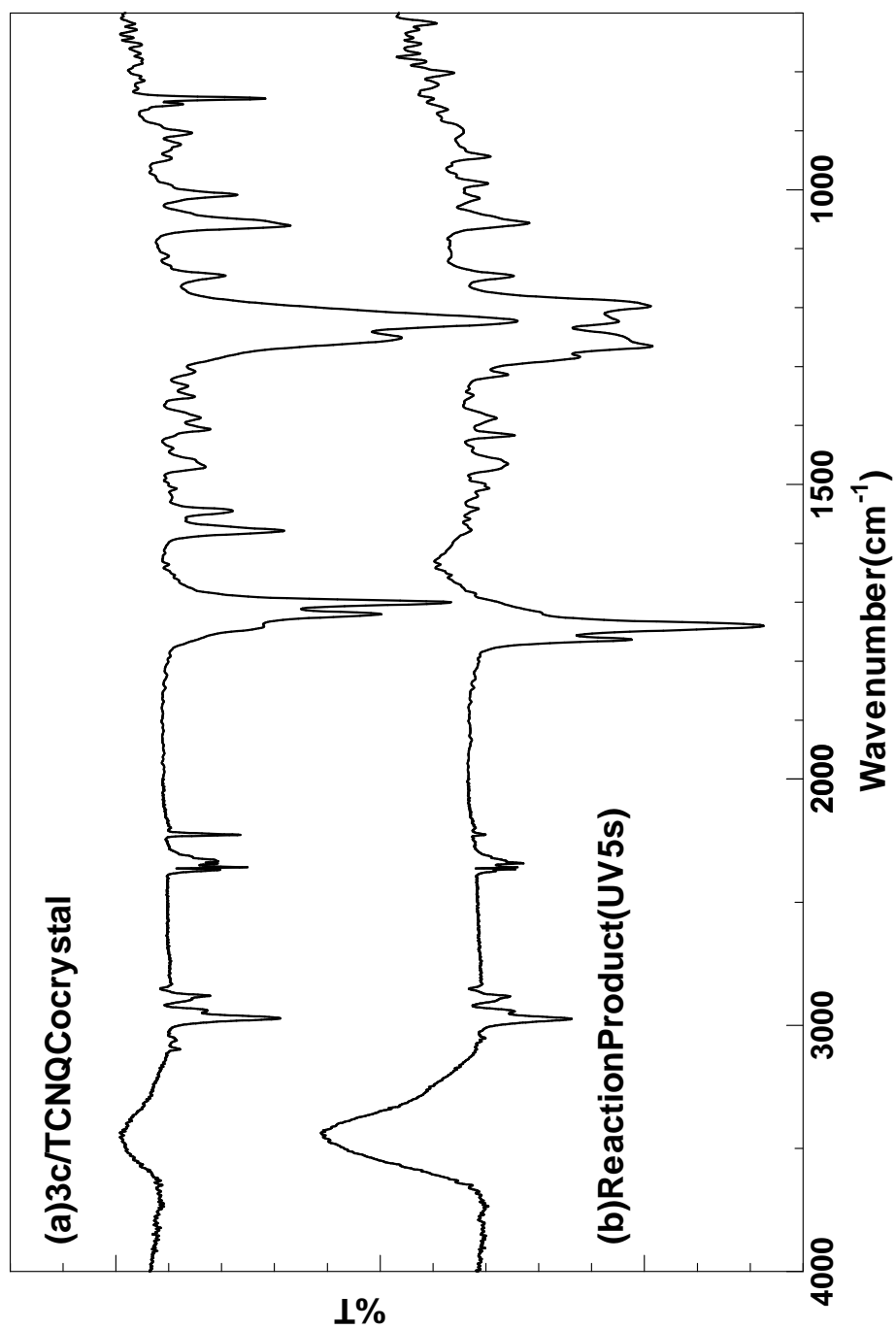


Fig.58 IR spectra of **3c**/TCNQ cocrystal (a) and reaction product (UV 5s) (b). (KBr)

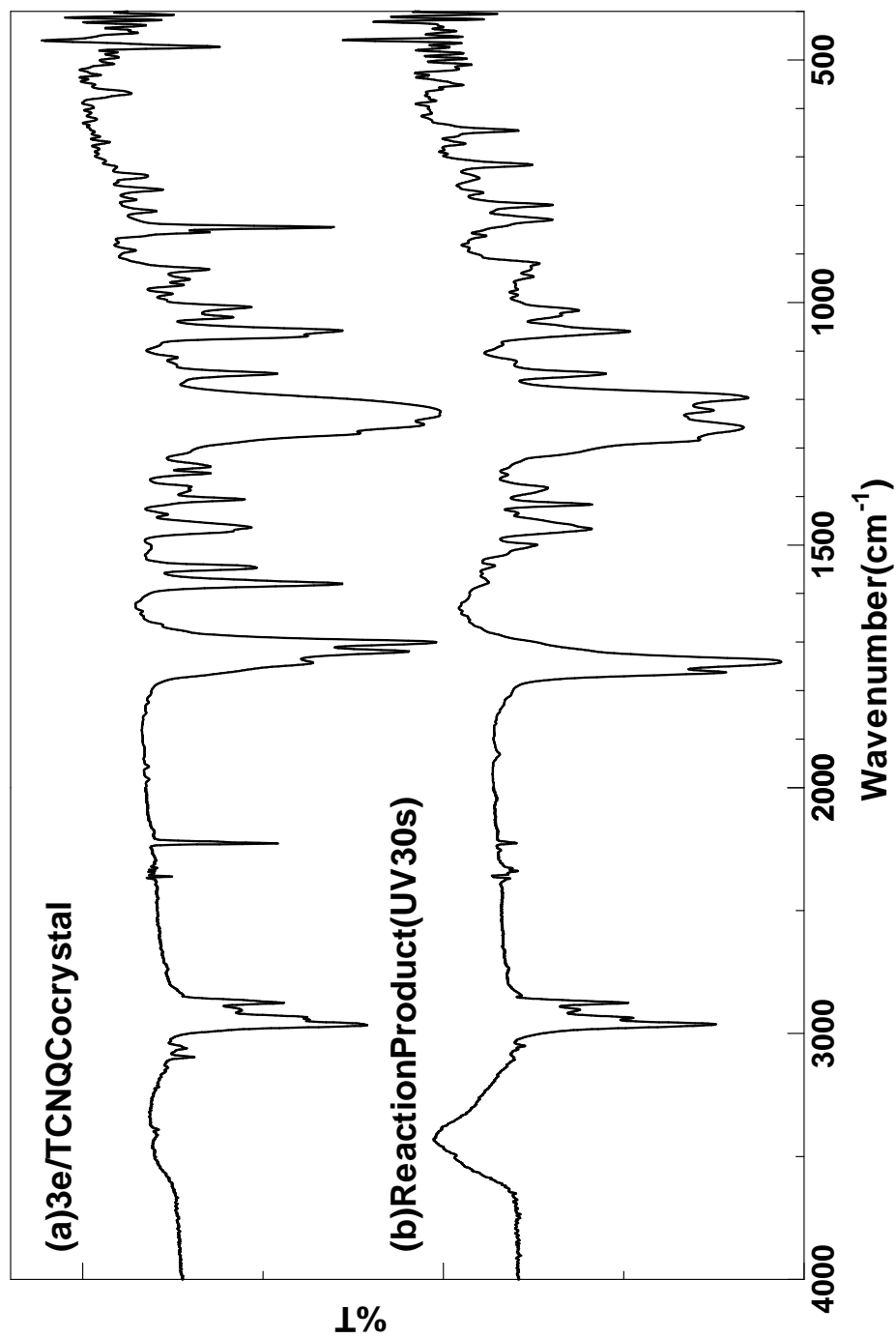


Fig.59 IR spectra of 3e/TCNQCocrystal (a) and reaction product (UV 5s) (b). (KBr)

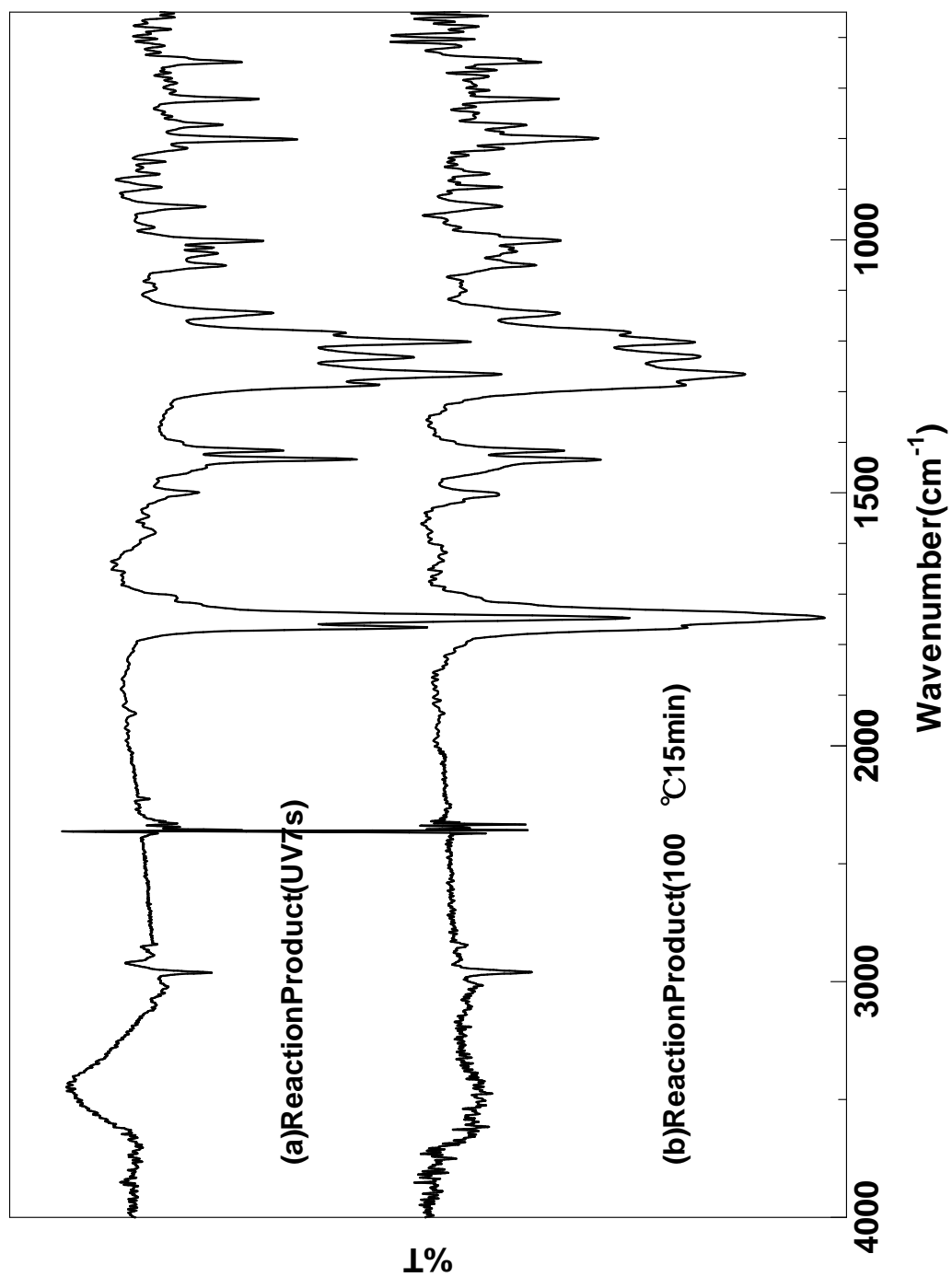


Fig.64 IR spectra of reaction products of **3a**/TCNQ. (a) UV7s, (b) 100 °C, 15 min. (KBr)

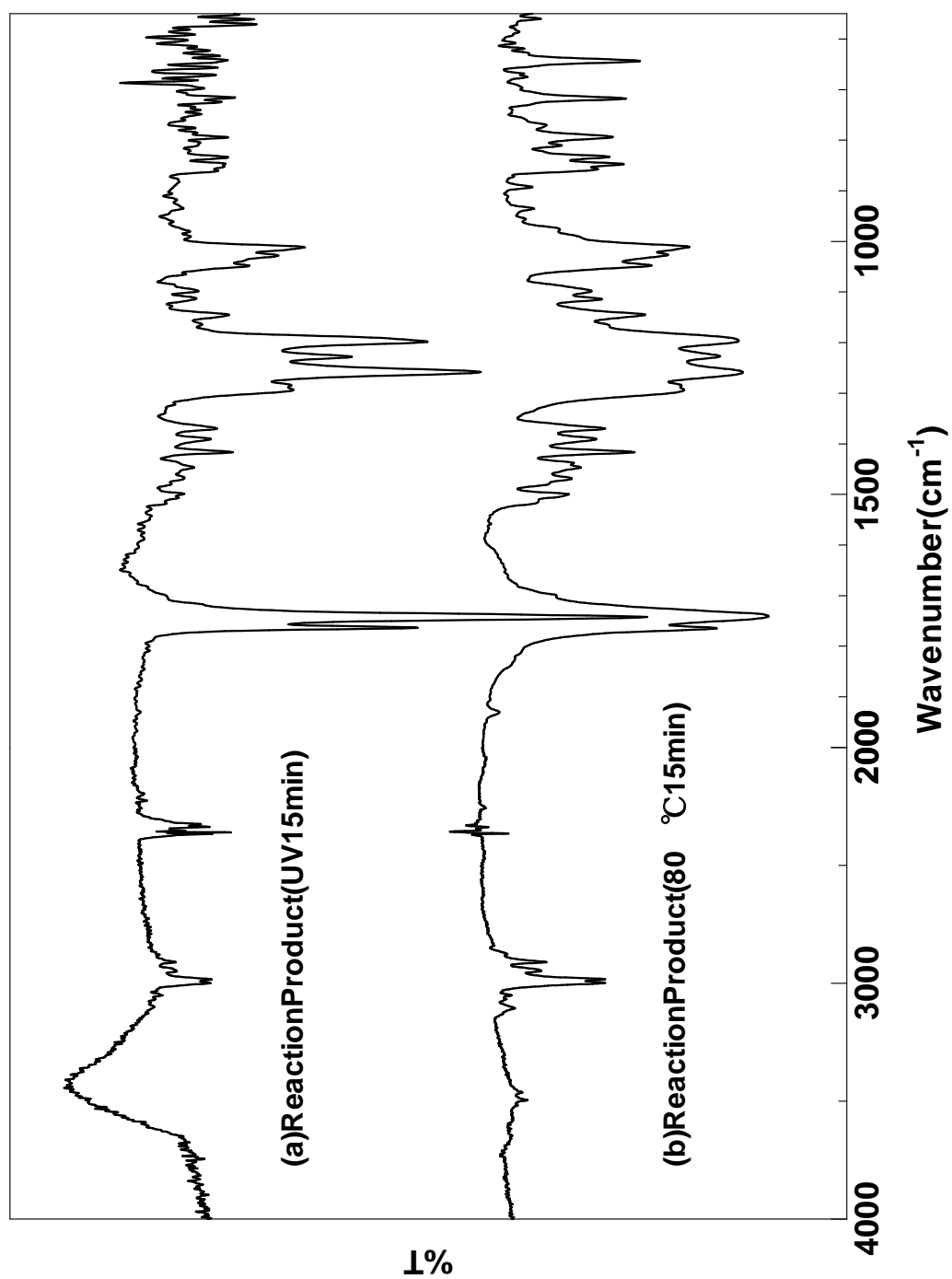


Fig.66 IR spectra of reaction products of **3b** and TCNQ. (a) UV 15 min and (b) 80 °C, 15 min. (KBr)

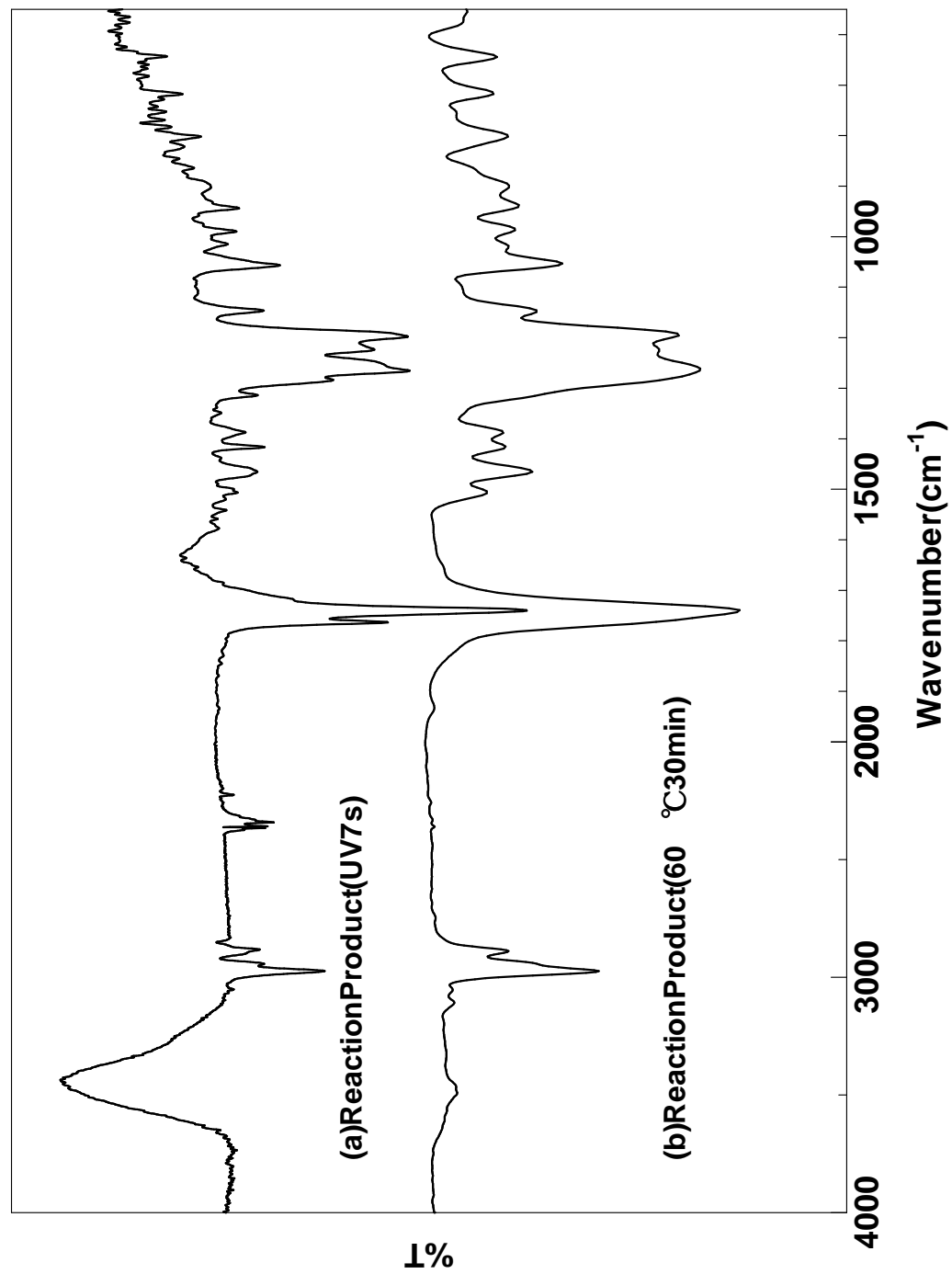


Fig.68 IR spectra of reaction products of **3c/TCNQ** Cocystal. (**a**) UV5 sand (**b**) 60 °C, 30 min . (KBr)

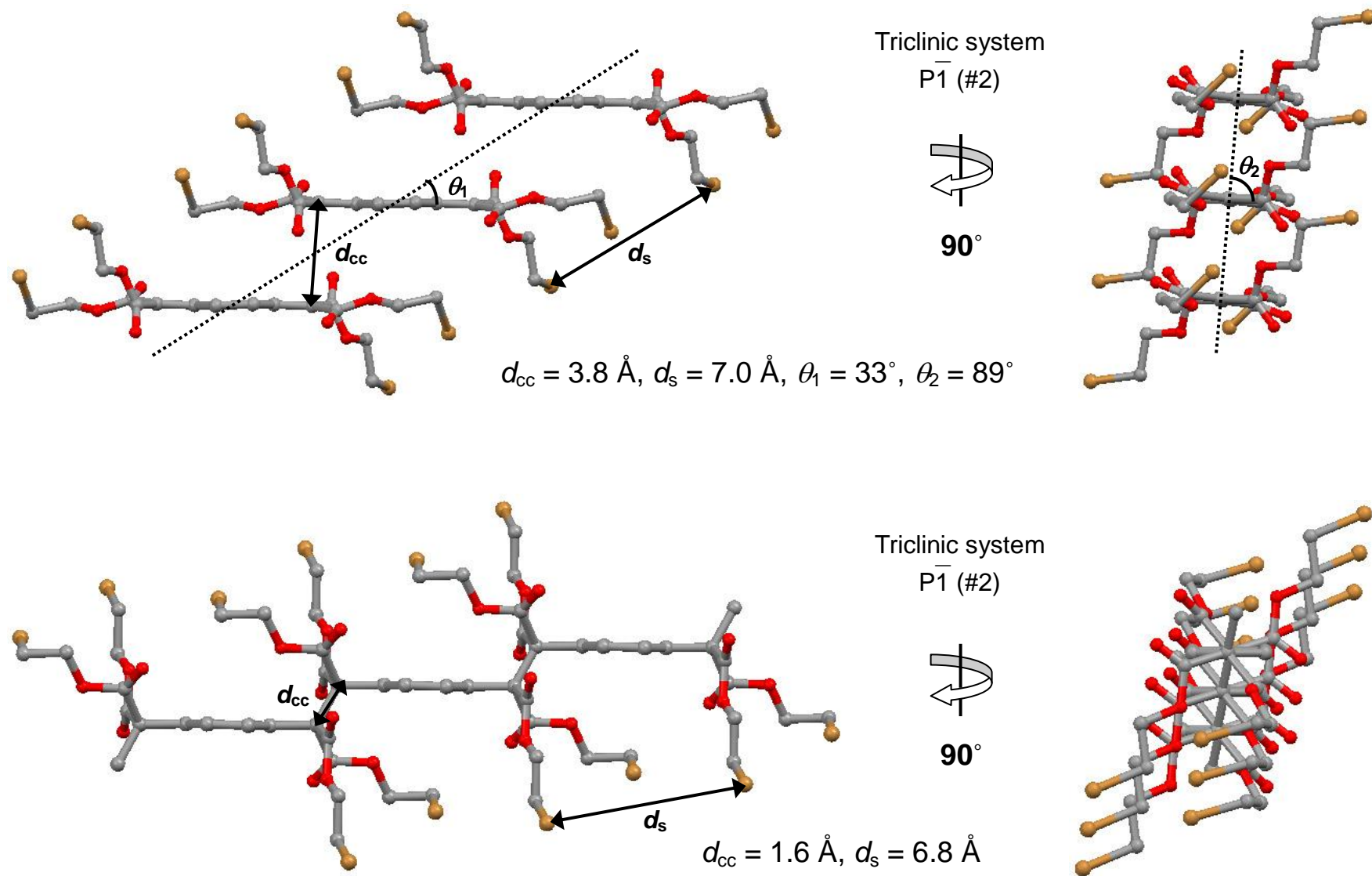
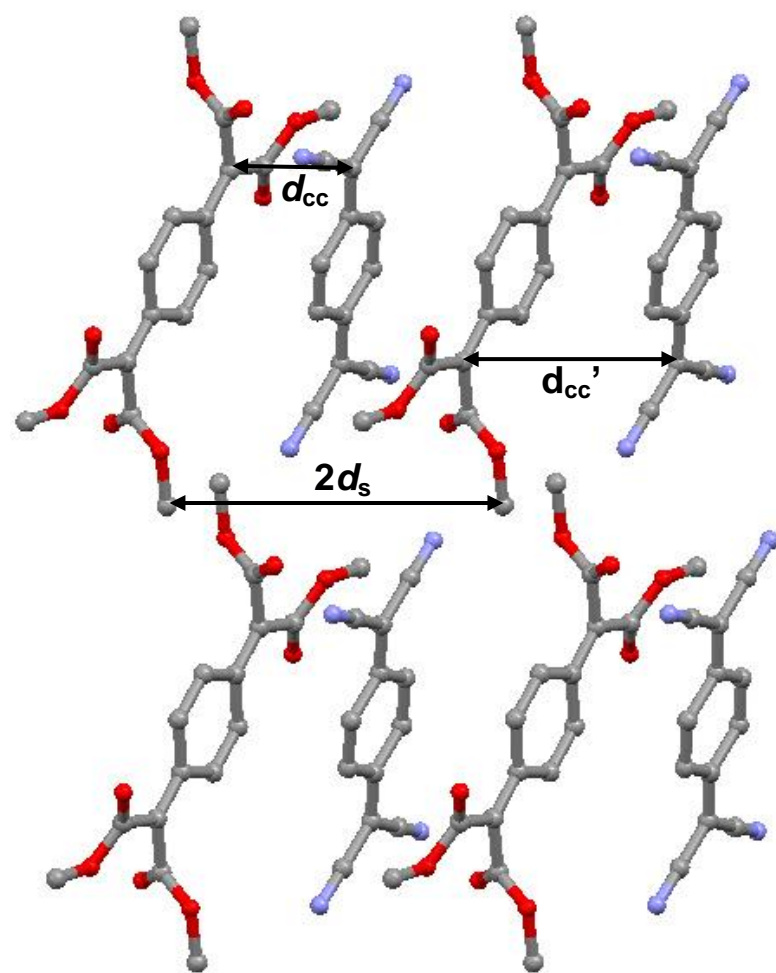


Fig.78 Crystal structure of **BrEtCQ**

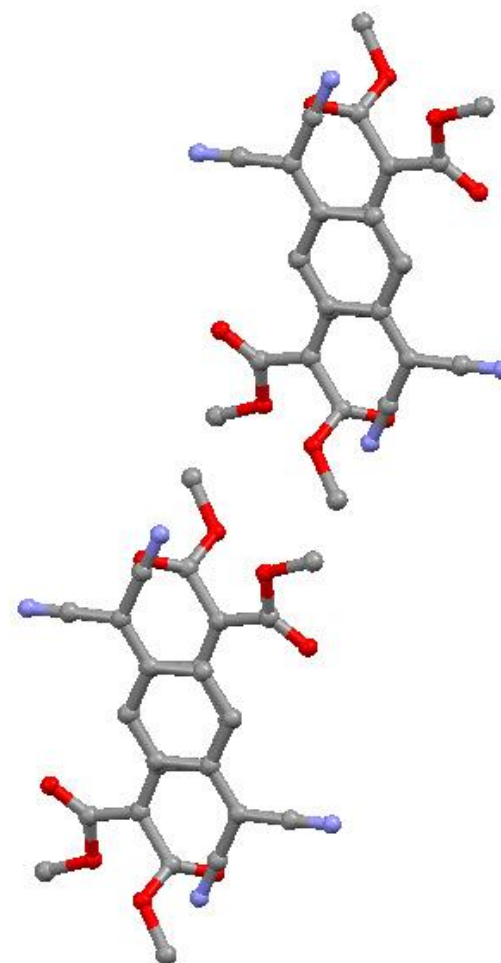
Table.19 Crystallographic data of cocrystals

Cocrystal	3a/TCNQ	3a/TCNQ polymer	3b/TCNQ	3c/TCNQ
Formula	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₄	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₄	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	C ₃₆ H ₁₃ N ₂ O ₄
Formula weight	270.24	270.24	298.30	629.52
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1 (#2)	P-1 (#2)	P-1 (#2)	P-1 (#2)
<i>a</i> (Å)	7.7988	7.0490	7.8152	8.2497
<i>b</i> (Å)	8.1224	7.8667	8.5002	8.3107
<i>c</i> (Å)	11.8862	12.1799	12.7631	15.8631
α (deg)	76.603	80.043	78.8502	76.920
β (deg)	79.720	86.595	74.612	78.239
γ (deg)	61.862	70.537	63.3663	56.591
<i>V</i> (Å ³)	643.774	627.22	727.99	880.11
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D_C</i> (g/cm ³)	1.394	1.431	1.361	1.188
Unique reflections	1847	710	2027	914
No. obsd reflections	2304	2253	2574	3138
<i>R_I</i>	0.067	0.195	0.052	0.0898
<i>R</i> ; <i>R_w</i>	0.0485; 0.1420	0.1472; 0.3586	0.0456; 0.1413	0.1416; 0.4435
GOF	1.092	1.061	1.140	1.094
2 θ_{\max} (deg)	136.2	136.4	136.4	136.5
Temp, °C	-150	-60	-150	-60



Triclinic system : P1 (#2)

a : 7.80 Å α : 76.6°
 b : 8.12 Å β : 79.7°
 c : 11.89 Å γ : 61.9°



$$d_{cc} = 3.8 \text{ \AA}, d_{cc'} = 5.7 \text{ \AA}, d_s = 4.1 \text{ \AA}$$

Fig.80 Crystal structure of **3a**/TCNQ cocrystal

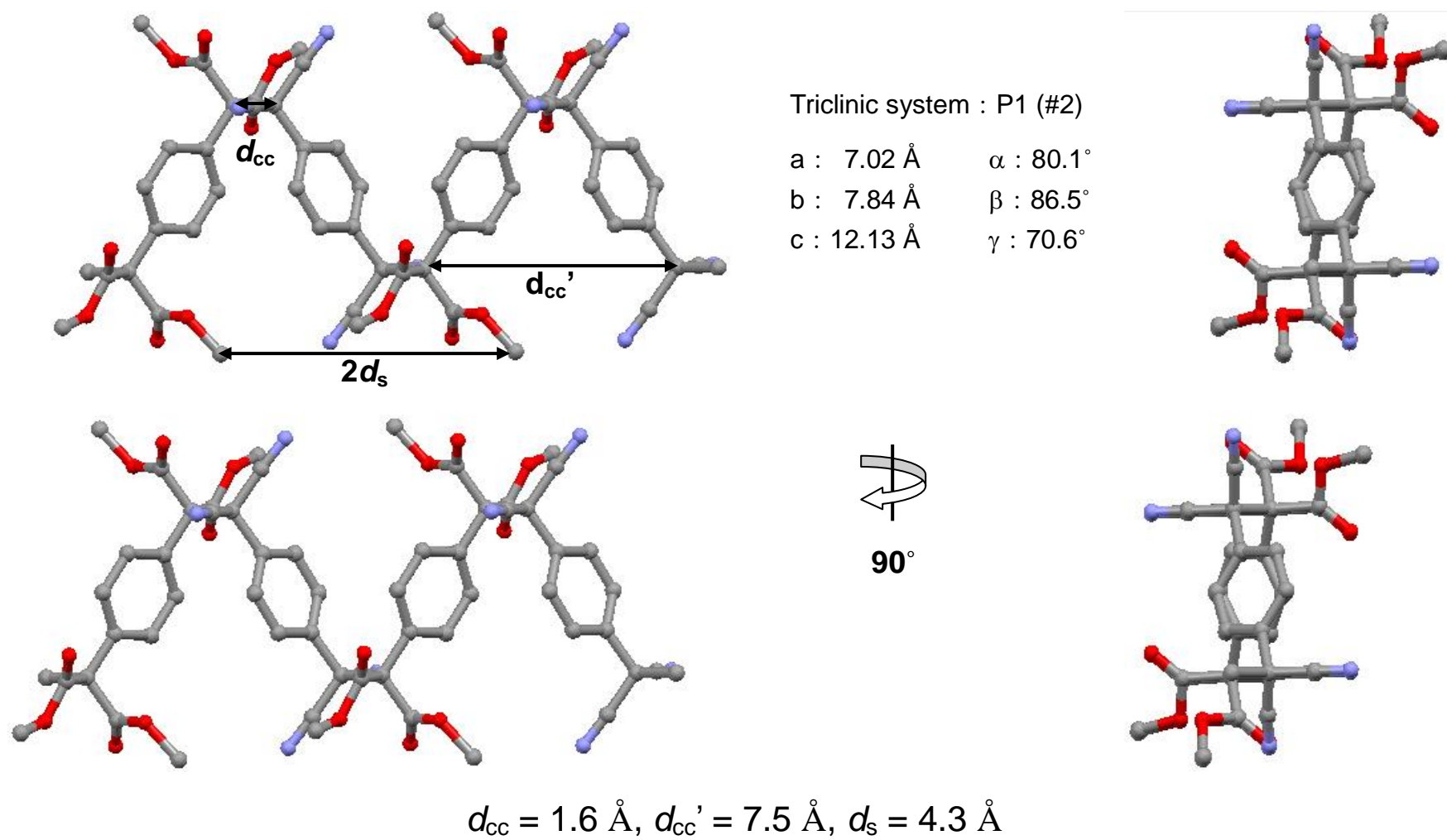


Fig.81 Crystal structure of **3a**/TCNQ copolymer

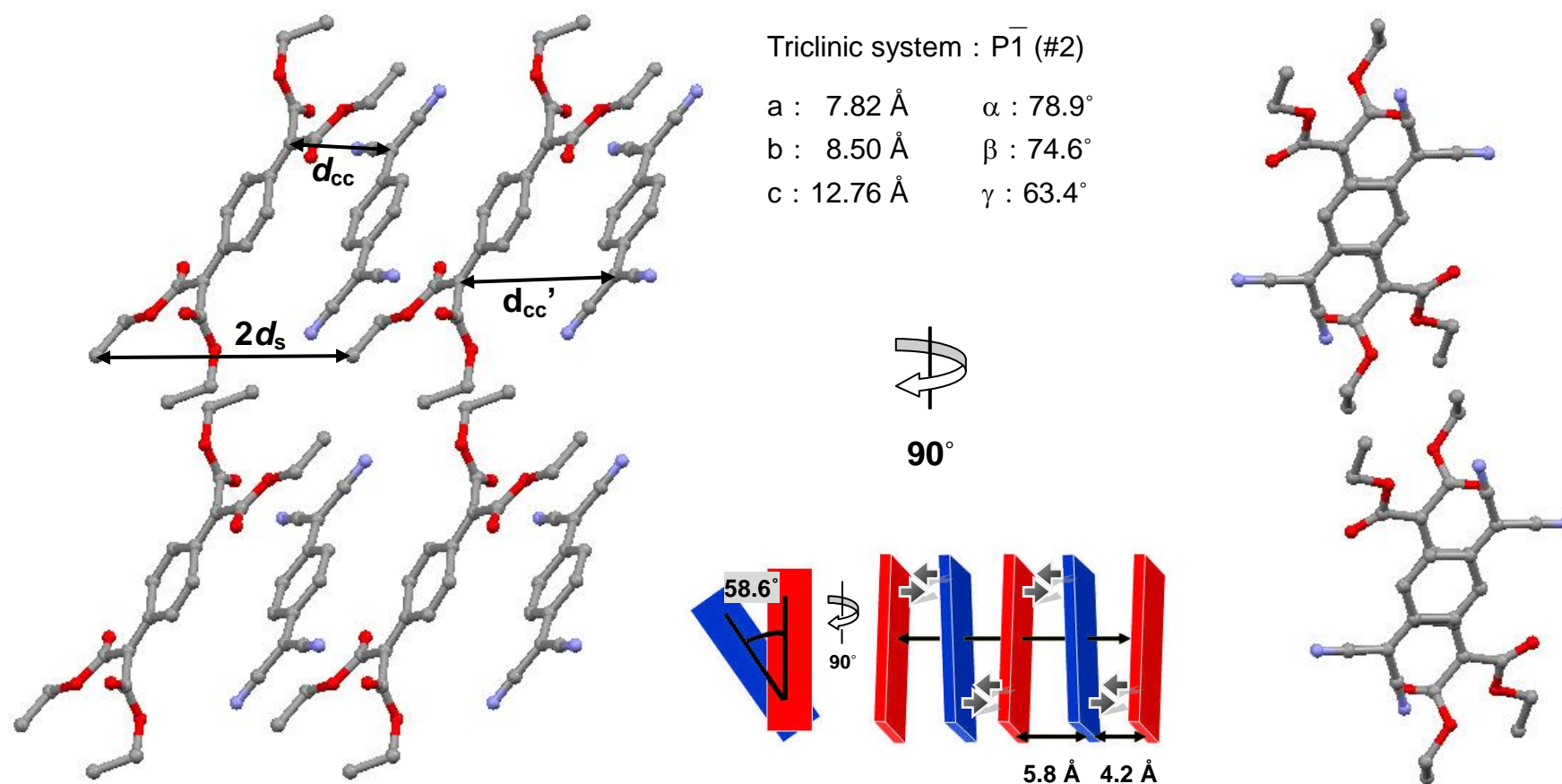


Fig.82 Crystal structure of **3b**/TCNQ cocrystal

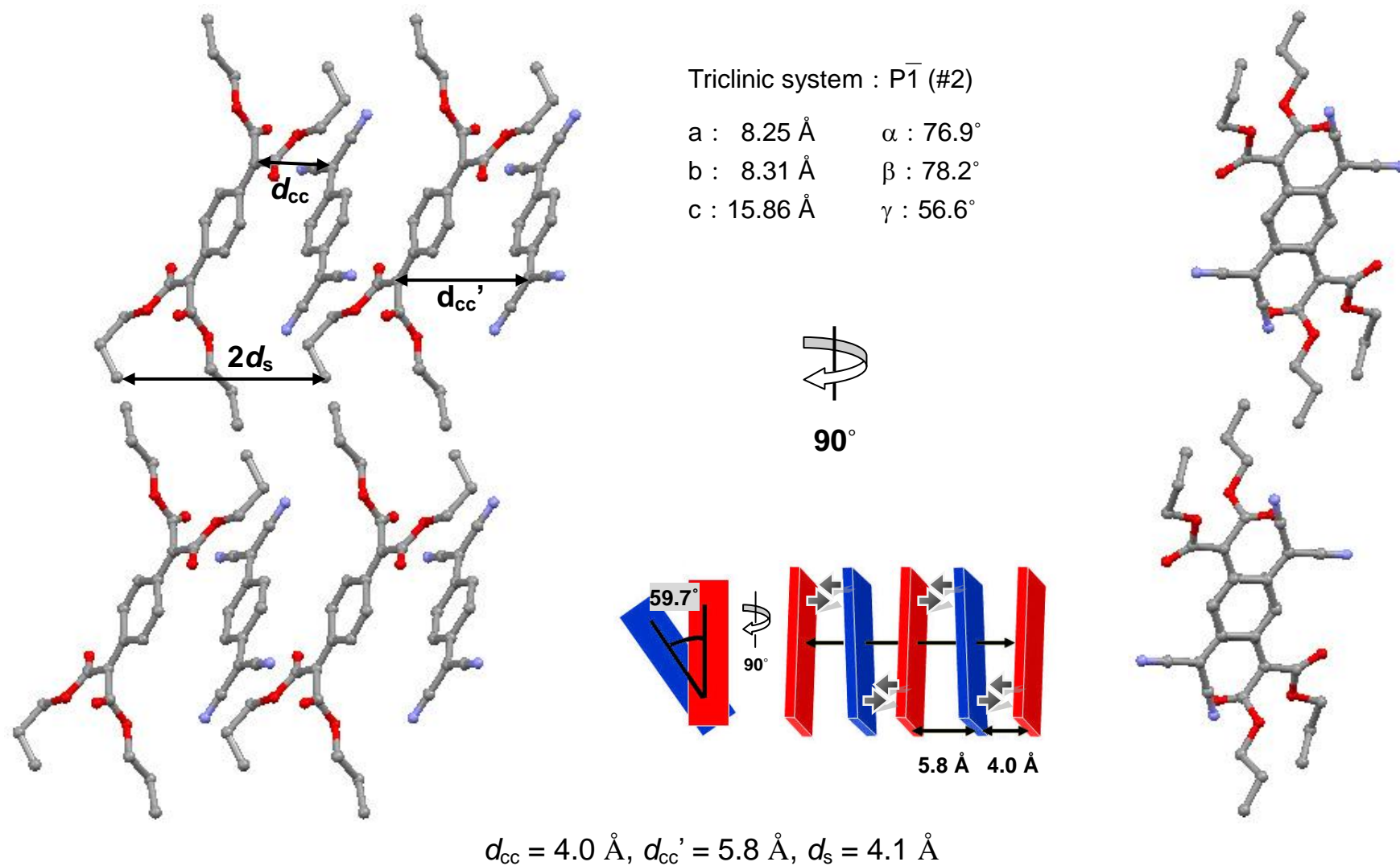


Fig.83 Crystal structure of **3c**/TCNQ cocrystal

第四章 総括

種々の置換基を有する 7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタンと **TCNQ** の共結晶を作製し、固相重合反応性や結晶構造について詳細な調査を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ **3a, 3b, 3c, 3e** は **TCNQ** と赤色あるいは橙色の柱状結晶を形成した。枝分かれ構造や大きな置換基を有するキノジメタンを用いた場合、立体障害により **TCNQ** との共結晶形成の妨げになることが示唆された。
- ・ 得られた共結晶は光照射または加熱によって高い結晶性を維持したまま重合するトポケミカル重合を示し、一般の有機溶媒に不溶な淡桃色結晶が得られた。
- ・ 共結晶の結晶構造はいずれも **RCQ** と **TCNQ** が約 60° ねじれて交互にスタッキングしており、ラジカルを重合活性種として交互共重合体を生成していることが明らかになった。今までのキノジメタン類の (トランス特異的な) トポケミカル重合の進行の仕方とは異なり、**RCQ** と **TCNQ** がそれぞれ逆方向に回転することで結合を形成し、システマティックにトポケミカル重合が進行し、トポケミカル共重合の初めての例となった。

参考文献

- 1) (a) M. Hasegawa, *Chem. Rev.*, **83**, 5 (1983). (b) M. Hasegawa, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **30**, 117 (1995).
- 2) (a) A. Matsumoto, T. Matsumura, and S. Aoki, *Macromolecules*, **29**, 423 (1996). (b) A. Matsumoto and K. Yokoi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 3147 (1998). (c) A. Matsumoto, T. Odani, and S. Aoki, *Polym. J.*, **30**, 358 (1998). (d) A. Matsumoto, T. Odani, M. Chikada, K. Sada, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11122 (1999). (e) A. Matsumoto, S. Nagahama, and T. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9109 (2000). (f) A. Matsumoto, T. Tanaka, K. Tsubouchi, K. Tashiro, S. Saragai, and S. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8891 (2002). (g) A. Matsumoto and H. Nakazawa, *Macromolecules*, **37**, 8538 (2004).
- 3) (a) 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). (b) J. Xiao, M. Yang, J. W. Lauher, and F. W. Fowler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2135 (2000).
- 4) K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, A. Tanaka, A. Epergyes, S. Nagahama, A. Matsumoto, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1764 (2004).
- 5) T. Hoang, J. W. Lauher, and F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10656 (2002).
- 6) 松本章一, 高分子, Vol.55, No. 651, 270 (2006).
- 7) D. S. Acker and W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962).
- 8) (a) T. Itoh, S. Nomura, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, and M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4306 (2002). (b) 野村伸志, 平成 15 年度 博士論文.
- 9) T. Itoh, S. Nomura, M. Ohtake, T. Uno, M. Kubo, A. Kajiwara, K. Sada, and M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5468 (2003).
- 10) T. Itoh, S. Nomura, H. Nakasho, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2035 (2004).
- 11) T. Itoh, S. Nomura, M. Ohtake, T. Yoshida, T. Uno, M. Kubo, A. Kajiwara, K. Sada, and M. Miyata, *Macromolecules*, **37**, 8230 (2004).
- 12) 中正博文, 平成 15 年度 修士論文.
- 13) T. Itoh et al., *Macromolecules*, **13** (4), 983-989 (1980).
- 14) T. Itoh, N. Kamei, S. Iwatsuki, *Macromolecules*, **27** (18), 4859-4866 (1994).
- 15) S. Iwatsuki, T. Itoh, I. Yokotani, *Macromolecules*, **16** (12), 1817-1823 (1983).
- 16) 西尾元宏, “有機化学のための分子間力入門”, 講談社サイエンティフィク, (2001).
- 17) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2311 (1995).
- 18) A. Nangia, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, 1 (2002).
- 19) R. Taylor and O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5063 (1982)

謝辞

本研究を行なうにあたり、多大なご指導を頂いた伊藤教授、久保教授、宇野助手、田村技官に心から感謝いたします。

単結晶 X 線構造解析をして頂いた大阪大学大学院工学研究科・宮田研究室の皆さんに感謝いたします。

ESR 測定をさせて頂いた三重大学大学院工学研究科・北川研究室の皆さんに感謝いたします。