

種々のアルキル基を有する 7-アルキル-2,6-ジメチル
キノンメチド類の合成とその反応性

平成 23 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
原田 智雄

目次

第一章 緒言	1
第二章 実験	6
<2-1> 7-Methyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (5) の合成	13
<2-1-1> 4-Acetyl-2,6-dimethylphenol (3) の合成	13
<2-1-2> 4-Ethyl-2,6-dimethylphenol (4) の合成	14
<2-2> 7-Ethyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (9) の合成	15
<2-2-1> 4-Propenyl-2,6-dimethylphenol (7) の合成	15
<2-2-2> 4-Propyl-2,6-dimethylphenol (8) の合成	16
<2-3> 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (14) の合成	17
<2-3-1> 6-Dimethylphenyl Isobutyrate (11) の合成	17
<2-3-2> 4-Isobutyryl-2,6-dimethylphenol (12) の合成	18
<2-3-3> 4-Isobutyl-2,6-dimethylphenol (13) の合成	19
<2-3-4> 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (14) の合成	20
<2-4> 7-tert-Buthyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (21) の合成	21
<2-4-1> 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl-neopentyl Alcohol (18) の合成	21
<2-4-2> 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenylneopentyl Alcohol (19) の合成	22
<2-4-3> 4-Neopentyl-2,6-dimethylphenol (20) の合成	23
<2-5> 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (25) の合成	24
<2-5-1> 4-(2-Ethylbutyryl)-2,6-dimethylphenol (23) の合成	24
<2-5-2> 4-(2-Ethylbutyl)-2,6-dimethylphenol (24) の合成	25
<2-5-3> 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (25) の合成	26
<2-6> 7-benzyl -2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (29) の合成	27
<2-6-1> 4-Phenylacetyl-2,6-dimethylphenol (27) の合成	27
<2-6-2> 4-Phenethyl-2,6-dimethylphenol (28) の合成	28
<2-7> 重合手順	29
<2-7-1> 不斉アニオン重合開始剤の調製	29
<2-7-2> 不斉アニオン重合	29
<2-8> 使用した薬品	29
<2-9> 溶媒の精製	30
<2-10> 使用した装置	31

第三章 結果と考察

<3-1> モノマーの合成	81
<3-1-1> 7-Methyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (Me モノマー, 5) の合成	81
<3-1-2> 7-Ethyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (Et モノマー, 9) の合成	83
<3-1-3> 7-Benzyl -2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (Bn モノマー, 29) の合成	85
<3-1-4> 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (ⁱ Pr モノマー, 14) の合成	86
<3-1-5> 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (3-Pen モノマー, 25) の合成	87
<3-1-6> 7-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (^t Bu モノマー, 21) の合成	88
<3-1-7> 各モノマーの安定性	91
<3-2> 重合反応性の調査	92
<3-2-1> Me モノマーのアニオン重合反応性調査	92
<3-2-2> Bn モノマーのアニオン重合反応性	93
<3-2-3> ⁱ Pr モノマー (14) の重合反応性	94
<3-2-3-1> ⁱ Pr モノマー (14) のアニオン重合性	94
<3-2-3-2> ⁱ Pr モノマー (14) のラジカル重合性	95
<3-2-4> 3-Pen モノマー (25) の重合反応性	96
<3-2-4-1> 3-Pen モノマー (25) のアニオン重合反応性	96
<3-2-4-2> 3-Pen モノマー (25) のラジカル重合反応性	97
<3-2-5> Ph モノマー (a) のラジカル重合反応性	98
<3-3> ⁱ Pr モノマー (14)の不斉アニオン重合	99

第四章 総括	111
--------	-----

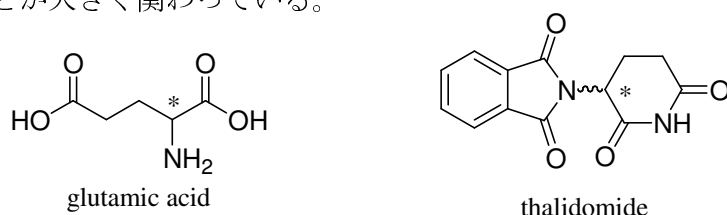
参考文献	112
------	-----

謝辞	113
----	-----

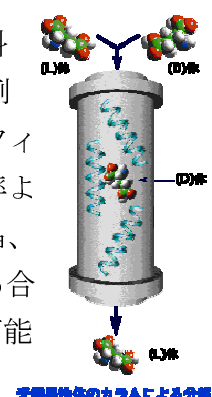
第一章

緒言

人間はアミノ酸の一種である **L-glutamic acid** を旨みとして感じるが、**D-glutamic acid** は苦味として感じる。また **thalidomide** は、不斉炭素の立体配置が **R** 体のものは優れた鎮静剤となるが、**S** 体には催奇形性があったため、この等量混合物（ラセミ体）を服用した妊婦から一般にサリドマイド児と呼ばれる子供が生まれ、大きな社会問題となった。このように光学異性体は融点などの物理学的特性は同じであるが人体に与える知覚には差異が生じる。これらが生ずるのは、人体を構成するタンパク質や細胞膜、ホルモン、遺伝子などの生体高分子が高度に立体制御された光学活性高分子であり、 α -ヘリックス、二重巻き螺旋などの特異な構造を形成し、分子を認識しているためである。また、それらの構造に由来した特異な機能、生体内での触媒作用、情報伝達といった、生体に欠かすことの出来ない極めて精密な機能の発現に光学活性であることが大きく関わっている。



今日、それら光学活性ポリマーの化学的特性に注目した高機能性高分子材料の研究が活発に行われており、既に様々な分野にて実用化されている。その例として、光学活性ポリマーの不斉認識機能を利用した高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用のキラル固定相があり、医薬品を含む多くの鏡像異性体が効率よく分離可能となった。また不斉合成用の試薬、触媒、不斉認識材料、高分子液晶、などへの応用が広く研究されており、非線形光学材料等の新しい機能を有する合成高分子材料の分子設計にも、高分子のキラリティーが重要な役割を果たす可能性がある。

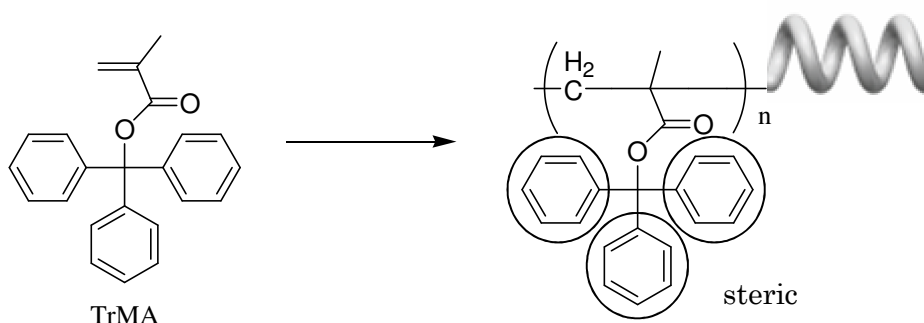


合成高分子の分野において、光学活性高分子を得る方法には、大きく分けて二つの方法がある。

- (1) 原料であるモノマーに不斉構造が含まれている場合、即ち、側鎖にキラリティーを有するような光学活性モノマーを重合することで光学活性ポリマーを得る方法。
- (2) 重合によってポリマーに不斉が誘起される場合、即ち、アキラル (プロキラル) モノマーまたはラセミモノマーにキラル化合物を関与させて重合する方法である。二つ目の方法は不斉重合と呼ばれ、重合方法や生成高分子が示す光学活性の由来によって (A) らせん選択重合 (B) 不斉選択重合 (C) 不斉合成重合の三つの重合方法に分類される。

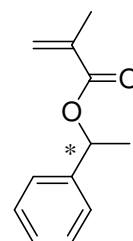
(A) らせん選択重合 (Helix-Sense-Selective Polymerization)

ポリマーの側鎖間の立体反発によりらせん構造を形成する方法である。1979 年に triphenylmethyl methacrylate (TrMA) の重合により、ビニルモノマーで初めてらせん構造のみのキラリティーに基づく光学活性高分子が合成されて以来、様々ならせん選択重合の例が報告されている。特に、嵩高い側鎖を持つ光学活性ポリメタクリル酸エステル類は、高い不斉認識能を示すことから、HPLC 用のキラル固定相として利用されている。



(B) 不斉選択重合 (Enantioselective Polymerization)

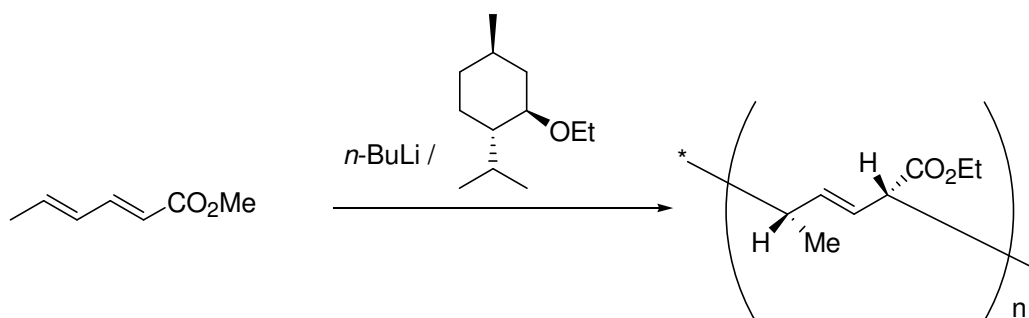
鏡像体モノマーの一方を優先的に重合させる方法である。代表的な例として、Cyclohexylmagnesium Bromide / (-)-Sparteine 開始剤系による α -Methylbenzyl Methacrylate の不斉選択重合が報告されている。この重合では、エナンチオマー選択率が 90%以上で進行し、高度にイソタクチックなポリマーが得られている。



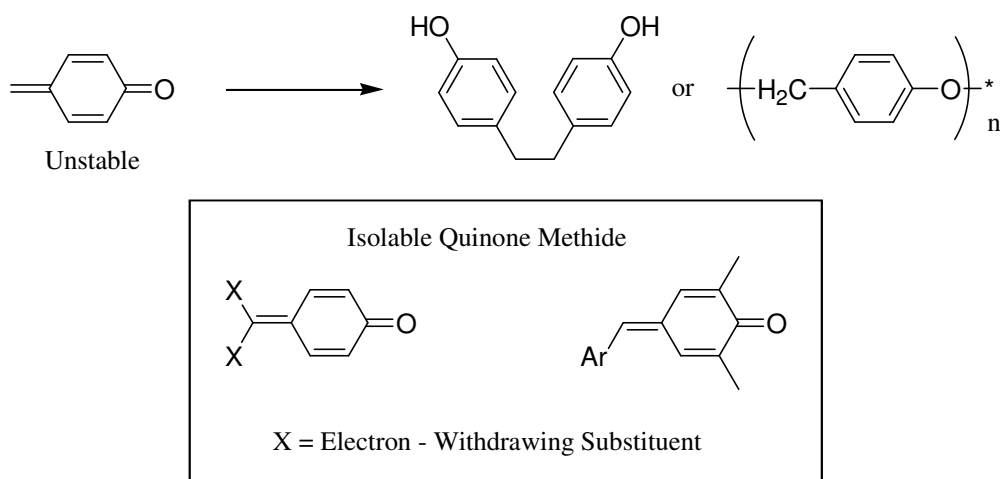
α -Methylbenzyl

(C) 不斉合成重合 (Asymmetric Synthesis Polymerization)

アキラル (プロキラル) なモノマーをキラルな触媒で重合し、ポリマー鎖に新たに生成する不斉炭素の絶対配置を R または S のどちらか一方に偏らせる方法である。この不斉合成重合の報告例は極めて少ないが、*n*-Butyllithium / (-)-Menthey Ethyl Ether 開始剤を用いた、置換ジエン類である Methyl Sorbate の不斉アニオン重合の例がある。しかし、ビニル系ポリマー以外の不斉合成重合の例は非常に少なく、新規の主鎖骨格を持つ光学活性ポリマーの合成が望まれている。

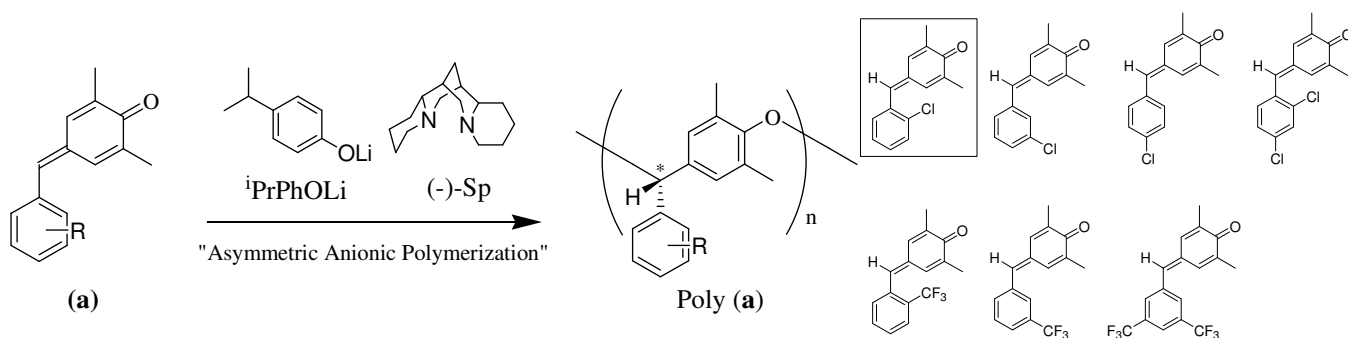


キノンメチドは、反芳香族性の共役化合物であり、様々な色素や天然化合物の部分構造として見られるが、無置換キノンメチドは不安定であり、容易にエキソ炭素同士がカップリングしたダイマーやオリゴマーとなるためモノマーとして単離することはできない。しかし、エキソ炭素上に主に電子求引基を導入するか、キノノイド骨格に置換基を導入することで安定化し、室温でモノマーとして単離できるようになることが知られている。



当研究室ではこれまでに、様々な置換基を有するキノンメチド類を合成し、その重合挙動について研究を行ってきた。その結果、多くのキノンメチド類がラジカルまたはアニオン開始剤により、キノノイド骨格の芳香族化を伴って重合が進行することを見出している。さらにエキソ炭素上に 2 種類の異なる置換基を有するキノンメチドは、重合により得られるポリマー主鎖に不斉炭素が生成するため、その絶対配置を **R** または **S** のいずれか一方に制御する事ができれば、新規の主鎖構造を持った光学活性なポリマーを合成可能である。例えば、7-Phenyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**a**) を種々の光学活性アニオン開始剤を用いて重合した結果、不斉配位子として (-)-Sparteine を用い、トルエン中、0°C で重合を行うことにより、定量的に光学活性ポリマーを得ることに成功している。さらに、(-)-Sparteine 系の開始剤を用いて生成ポリマーの旋光性の由来について調査したところ、反応系の会合状態が生成ポリマーの旋光性に影響を与えていることを明らかにした。また、**a** のフェニル基上に様々な置換基を導入したモノマーの不斉アニオン重合について調査した結果、導入する置換基の種類および位置により生成ポリマーの旋光度は大きく変化し、置換位置としてはオルト位、置換基の中では Cl 基を導入した場合に最も大きな旋光度を有するポリマーが得られることを見出している。このように置換基の影響について詳細に検討した結果、「置換基の σ -電子誘起効果に加えて、 π -電子共鳴効果が立体制御に重要である」ことが示唆された。すなわち、 σ -電子求引性の誘起効果に加え、 π -電子供与性の共鳴効果によりオルト・パラ配向性を示す Cl 基を、オルト位に導入した場合である。一方、同様に σ -電子求引性の誘起効果を示すが、 π -電子求引性の共鳴効果によりメタ配向性を示す CF_3 基では、メタ位に導入した場合に、反応点であるエキソ炭素上の電子状態が立体制御に有利な状態となり、より大きな旋光度を有するポリマーが生成している可能性が考えられた。そこから更に置換基の電子的効果を詳細に検討し

た結果、立体制御に電子求引性置換基の電子的効果（誘起効果と共鳴効果）が大きな影響を与えており、特に共鳴効果が重要であることが確認された。



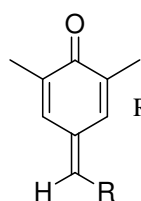
R	H	<i>o</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	<i>o,p</i> -Cl ₂
[α] ₄₃₅	-25.0°	-153.2 ^{a)} /-16.2 ^{b)}	-33.0°	-9.4°	-54.0 ^{b)}
	<i>o</i> -CF ₃	<i>m</i> -CF ₃	<i>m,m</i> -(CF ₃) ₂		
	-28.3°	-46.1°	-68.1°		

a) Polymerization in Toluene

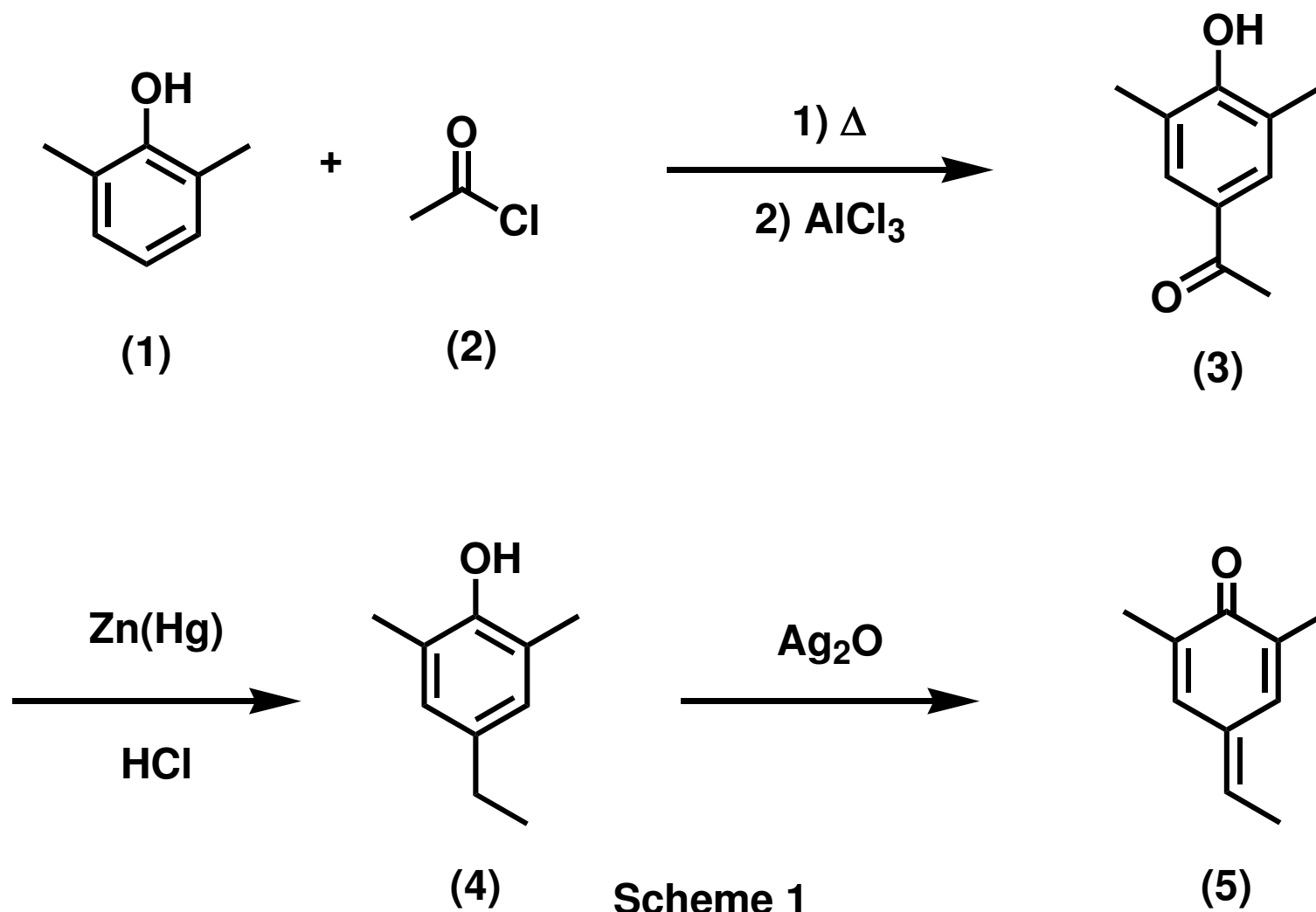
b) Polymerization in CH₂Cl₂

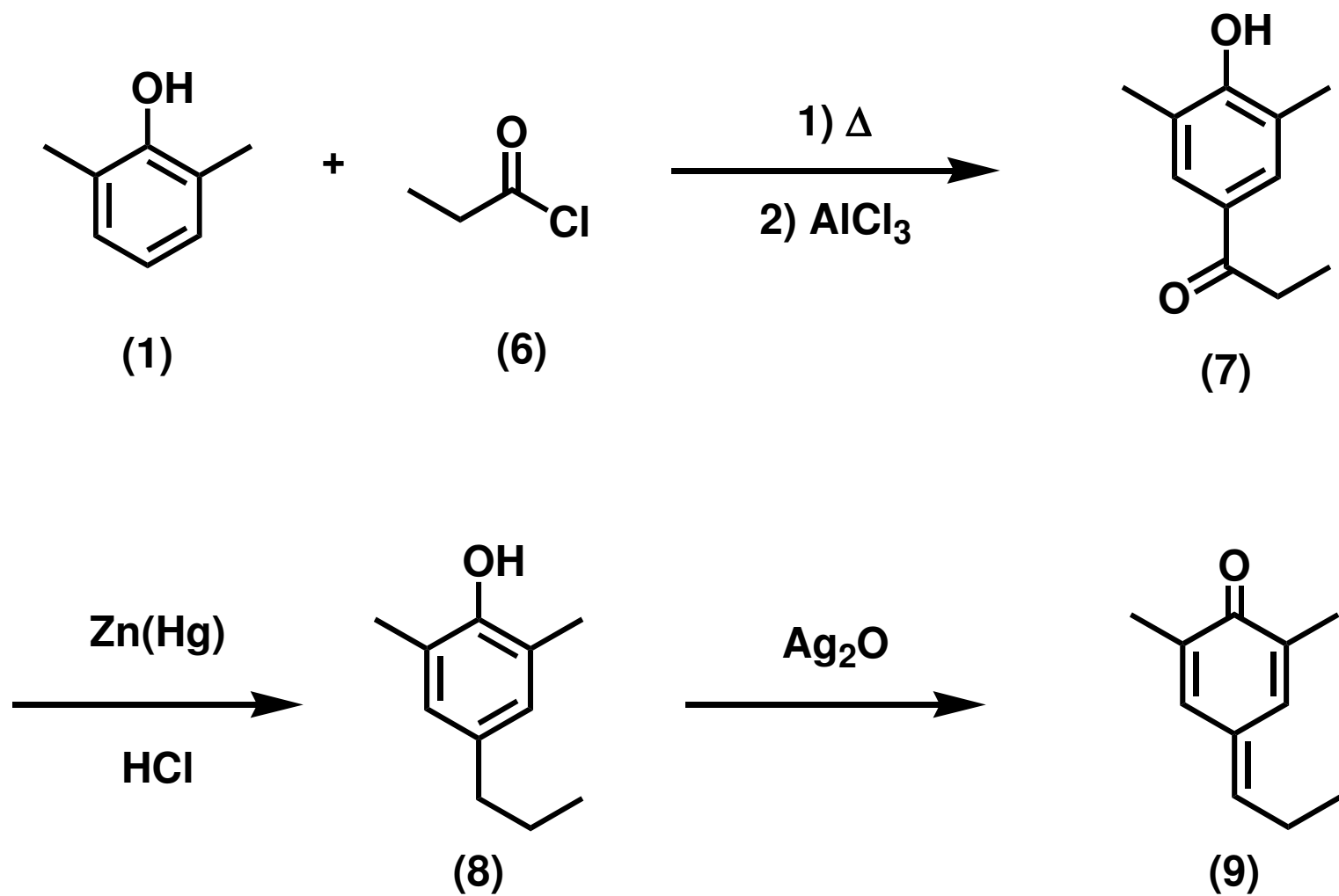
一方、エキソ炭素上に芳香環ではなくアルキル基を有するキノンメチドについては、これまでほとんど合成されておらず、その安定性や重合反応性については全く明らかにはなっていない。

そこで本研究では、アルキル置換基もしくはアラルキル基を有するキノンメチドモノマーを新規に合成し、その安定性や重合反応性について検討を行った。

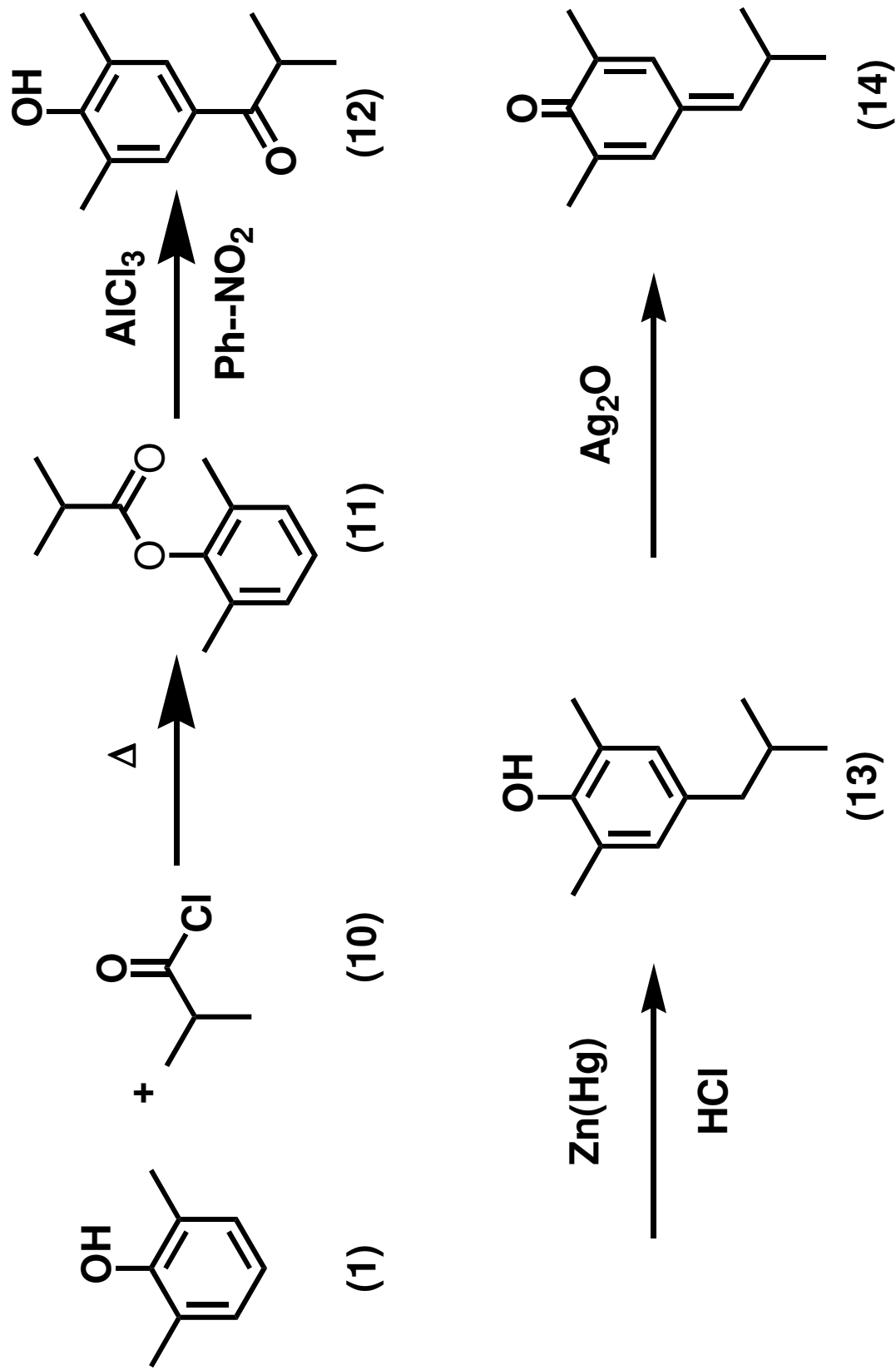


R = CH₃ (**Me**) , CH₂CH₃ (**Et**) , CH(CH₃)₂ (***i*Pr**) , C(CH₃)₃ (***t*Bu**) , CH₂Ph (**Bn**) , CH(CH₂CH₃)₂ (**3-pen**)

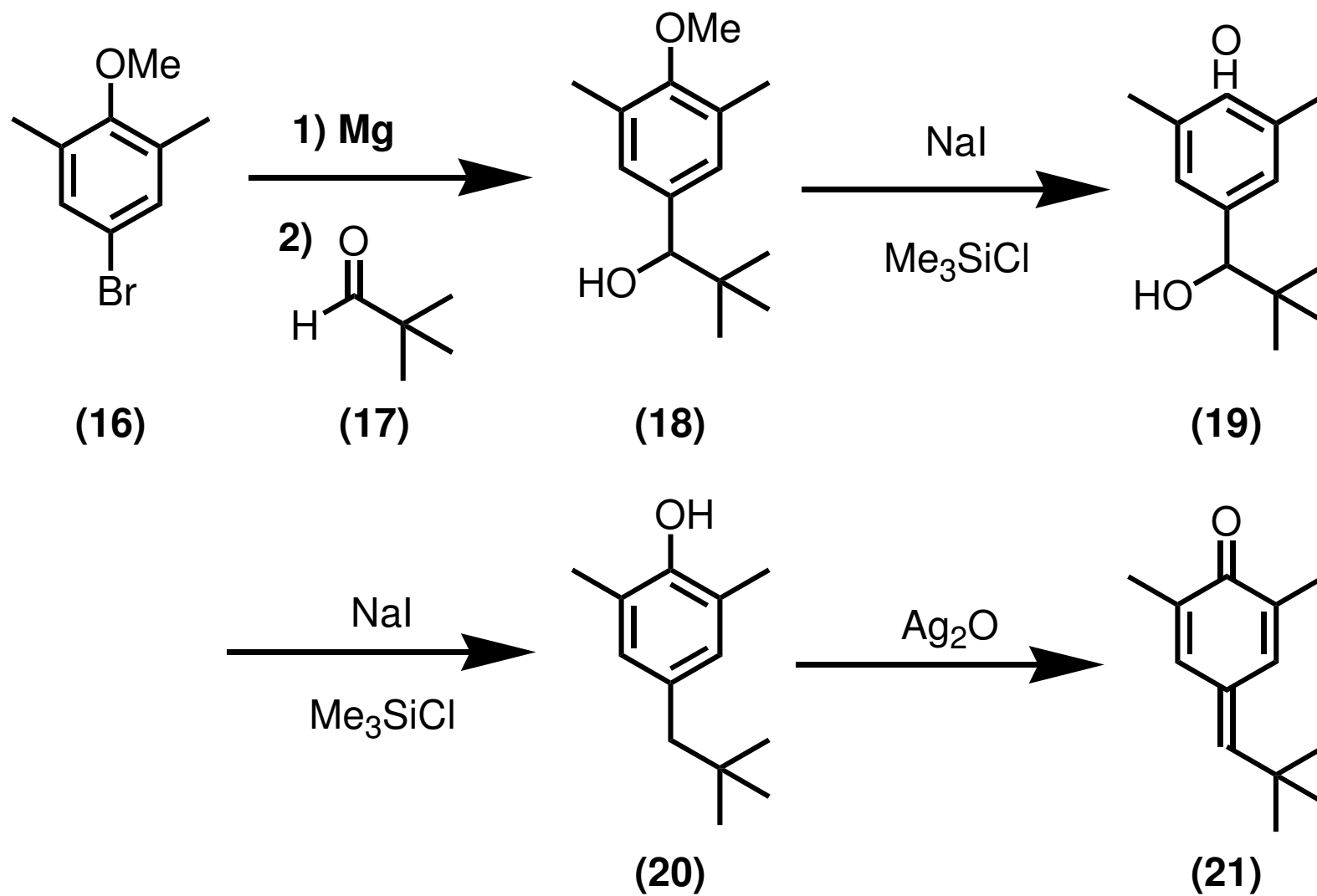




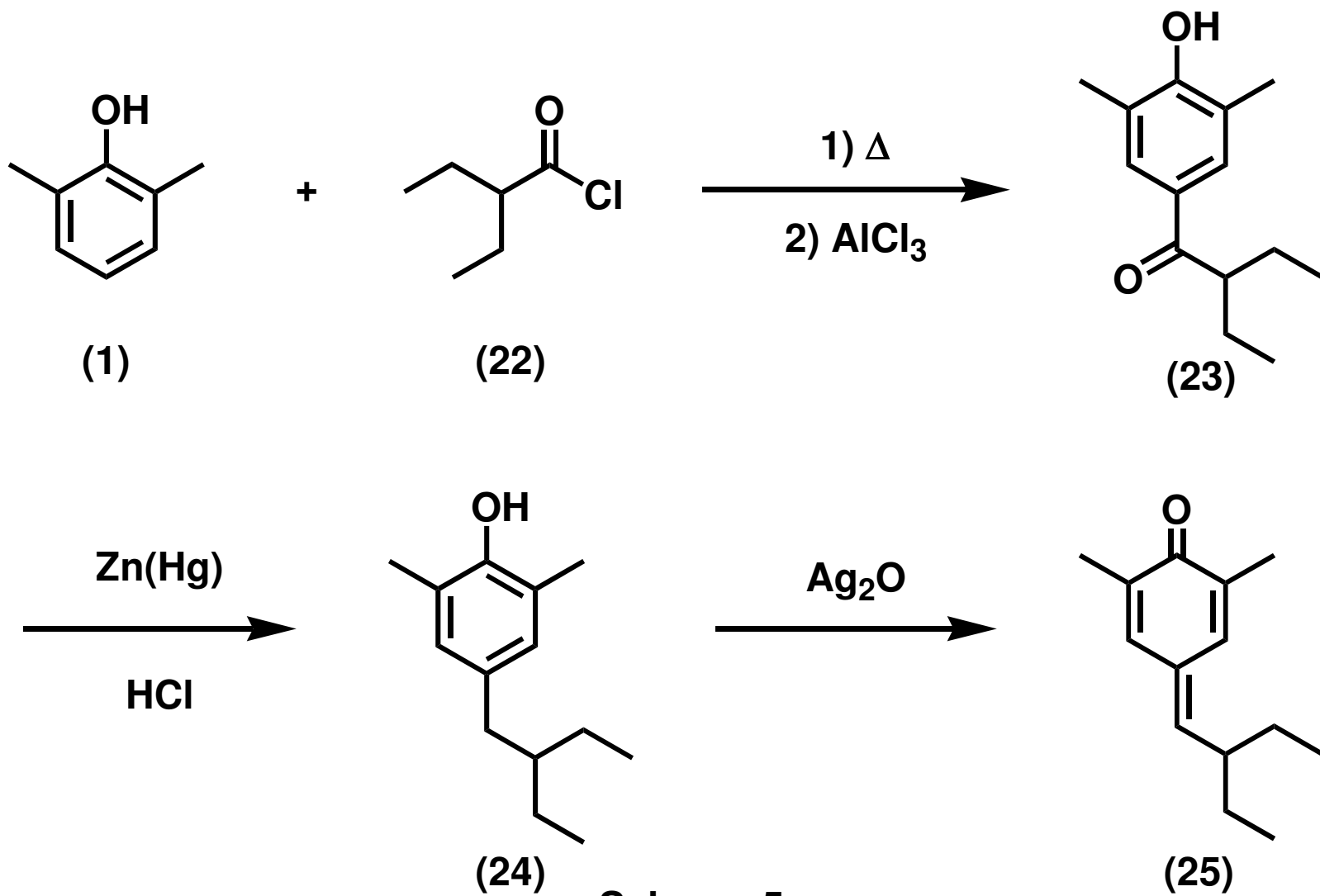
Scheme 2



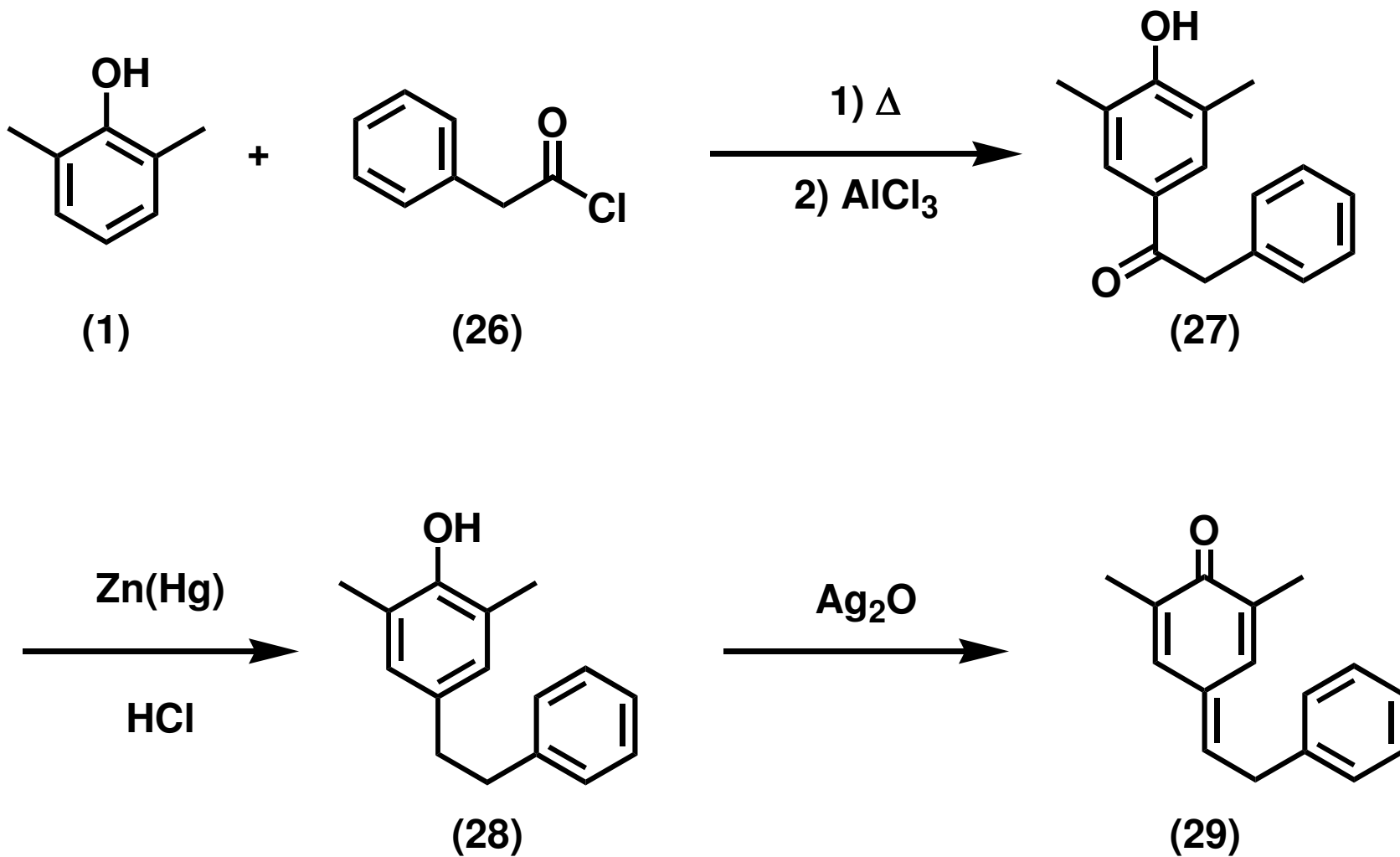
Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6

第二章

実験項

<2-1> 7-Methyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) の合成<2-1-1> 4-Acetyl-2,6-dimethylphenol (**3**) の合成

6.1 g (50 mmol) の 2,6-ジメチルフェノール (**1**) と 3.9 g (50 mmol) の塩化アセチル (**2**) を 300 ml の三口フラスコに取り、140 °C で 4 時間攪拌した。170 °C に昇温し、8.5 g (64 mmol) の塩化アルミニウムを乳鉢ですりつぶして加え、さら 45 分攪拌した。放冷後、0 °C で 6N 塩酸水溶液、塩化メチレンを加え、塩化メチレンで 3 回抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥を行った。濾別後、塩化メチレンを減圧留去し、酢酸エチル/ヘキサンで再結晶することにより、**3** を薄褐色固体として得た。

Yield 7.2 g (88%)

mp 148-150 °C

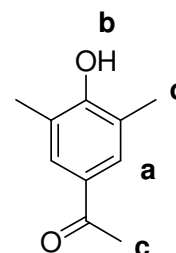
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 1**)

a) 7.64 (s, 2H)

b) 5.19 (s, 1H)

c) 2.54 (s, 3H)

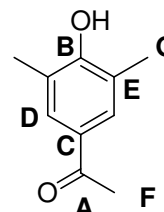
d) 2.29 (s, 6H)



• ^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{O}$, δ , ppm) (**Fig. 2**)

A) 196.64 B) 158.62 C) 130.18 D) 130.08

E) 124.44 F) 26.26 G) 16.55



• IR (KBr) cm^{-1} (**Fig. 3**)

$\nu_{\text{O-H}}$ 3500 - 3000

$\nu_{\text{C-H}}$ 2950

$\nu_{\text{C=O}}$ 1650

$\nu_{\text{C-O}}$ 1194

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	73.14	7.36
Found	72.42	7.38

<2-1-2> 4-Ethyl-2,6-dimethylphenol (**4**) の合成

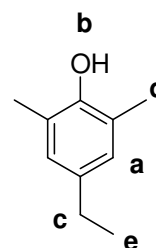
0.97 g (3.9 mmol) の塩化第二水銀と 36 g (550 mmol) の亜鉛粉末と水 49 ml を 300 ml ナスフラスコに取り、室温で 45 分間攪拌した後、水でデカンテーションを行った。その後、水 64 ml と濃塩酸 36 ml を加え、75 ml のエタノールと 4.4 g (27 mmol) の **3** を加えて、4 時間還流を行った。反応終了後、亜鉛アマルガムを濾別し、エーテルにより、3 度抽出を行い。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、ヘキサンで再結晶することにより、白色針状結晶として **4** を得た。

Yield 3.0 g (74%)

mp 32 °C

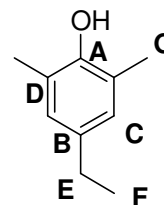
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 4**)

- a) 6.81 (s, 2H)
- b) 4.39 (s, 1H)
- c) 2.52 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H)
- d) 2.22 (s, 6H)
- e) 1.20 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 5**)

- A) 149.8 B) 135.8 C) 128.1 D) 123.2
- E) 27.8 F) 16.0 G) 15.7



• IR (KBr) cm^{-1} (**Fig. 6**)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3572-3450
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2965, 2925, 2871
- $\nu_{\text{C=C}}$ 1488
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1198

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	79.95	9.39
Found	75.21	6.50

<2-2> 7-Ethyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**9**) の合成<2-2-1> 4-Propenyl-2,6-dimethylphenol (**7**) の合成

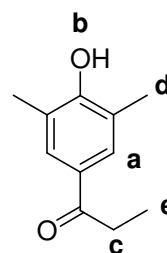
6.1 g (50 mmol) の 2,6-ジメチルフェノール (**1**) と 4.6 g (50 mmol) のプロピオニルクロリド (**6**) を 300 ml の三口フラスコに取り、140 °C で 3 時間撹拌した。170 °C に昇温し、8.5 g (64 mmol) の塩化アルミニウムを乳鉢ですりつぶして加え、さら 3 時間撹拌した。放冷後、0 °C で 6N 塩酸水溶液、塩化メチレンを加え、塩化メチレンで 3 回抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥を行った。濾別後、塩化メチレンを減圧留去し、酢酸エチル/ヘキサンで再結晶することにより、**7** を薄褐色固体として得た。

Yield 4.9 g (60%)

mp 107 °C

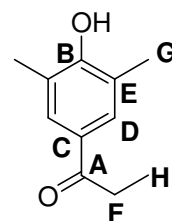
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 7**)

- a) 7.65 (s, 2H)
- b) 5.08 (s, 1H)
- c) 2.93 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H)
- d) 2.29 (s, 6H)
- e) 1.20 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 8**)

- A) 200.3 B) 156.7 C) 129.3 D) 129.2
- E) 123.0 F) 31.3 G) 15.9 H) 8.6



• IR (KBr, cm^{-1}) (**Fig. 9**)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3401
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2972, 2937
- $\nu_{\text{C=O}}$ 1663
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1209

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	74.12	7.92
Found	74.63	7.85

<2-2-2> 4-Propyl-2,6-dimethylphenol (**8**) の合成

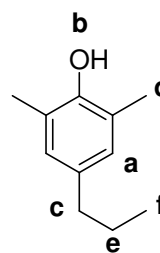
0.36 g (1.3 mmol) の塩化第二水銀と 13 g (200 mmol) の亜鉛粉末と水 18 ml を 300 ml ナスフラスコに取り、室温で 45 分間攪拌した後、水でデカンテーションを行った。その後、水 18 ml と濃塩酸 14 ml を加え、22 ml のエタノールと 3.0 g (17 mmol) の **7** を加えて、3.5 時間還流を行った。反応終了後、亜鉛アマルガムを濾別し、エーテルにより、3 度抽出を行い。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、塩化メチレンを溶離液としたシリカゲルカラムにより精製し、ヘキサンで再結晶することにより、白色針状結晶として **8** を得た。

Yield 2.5 g (90%)

mp 30 °C

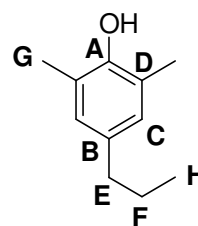
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 10**)

- a) 6.78 (s, 2H)
- b) 4.45 (s, 1H)
- c) 2.44 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H)
- d) 2.21 (s, 6H)
- e) 1.58 (m, 2H)
- f) 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H)



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

- A) 150.0 B) 134.3 C) 128.4 D) 122.8
- E) 37.1 F) 24.8 G) 15.8 H) 13.8



• IR (KBr, cm^{-1}) (**Fig. 12**)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3571
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2958, 2927
- $\nu_{\text{C=C}}$ 1487
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1178

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	80.44	9.82
Found	78.74	7.31

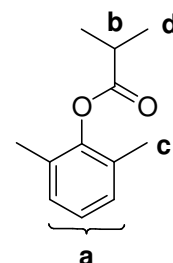
<2-3> 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**) の合成<2-3-1> 6-Dimethylphenyl Isobutyrate (**11**) の合成

3.0 g (25 mmol) の 2,6-ジメチルフェノール (**1**) と 2.7 g (25 mmol) の イソブチリルクロリド (**10**) を 300 ml のナスフラスコに取り、160 °C で 50 時間攪拌した。反応終了後、NaHCO₃aq を加え、塩化メチレンで 3 回抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥を行った。濾別後、塩化メチレンを減圧留去し、塩化メチレンを溶離液としたシリカゲルカラムにより精製し、**11** を黄色液体として得た。

Yield 4.4 g (91%)

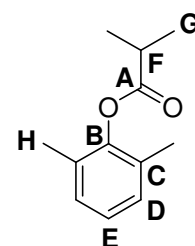
• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (**Fig. 13**)

- a) 7.04 (s, 3H)
- b) 2.87 (sept, *J* = 7.0 Hz, 1H)
- c) 2.13 (s, 6H)
- d) 1.36 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H)



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (**Fig. 14**)

- A) 174.44 B) 148.07 C) 129.99 D) 128.46
- E) 125.55 F) 34.12 G) 19.05 H) 16.13



• IR (KBr, cm⁻¹) (**Fig. 15**)

- ν_{C-H} 2973, 2873
- $\nu_{C=O}$ 1749
- $\nu_{C=C}$ 1475
- ν_{C-O} 1124

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for C ₁₂ H ₁₆ O ₂	74.97	8.39
Found	64.13	7.38

<2-3-2> 4-Isobutyryl-2,6-dimethylphenol (**12**) の合成

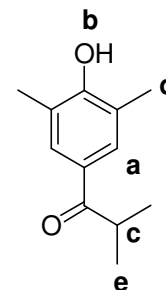
9.4 ml のニトロベンゼンと 2.5 g (13 mmol) の **11** を 50 ml の三つ口フラスコに取り、4.4 g (33 mmol) の塩化アルミニウムを乳鉢ですりつぶして加え、窒素置換し、30 °C で 130 時間攪拌した。放冷後、0 °C で 1*N* 塩酸水溶液、エーテルを加え分液した。有機層中の目的物を 1*N* 水酸化カリウム水溶液で水層に抽出し、水層を酸性にした後、エーテルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、エーテルで再結晶することにより、黄色柱状結晶として **12** を得た。

Yield 1.9 g (78%)

mp 98 °C

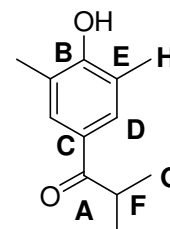
• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (**Fig. 16**)

- a) 7.26 (s, 2H)
- b) 5.21 (s, 1H)
- c) 3.57 (sept, *J* = 7.0 Hz, 1H)
- d) 2.29 (s, 6H)
- e) 1.19 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H)



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (**Fig. 17**)

- A) 204.1 B) 156.9 C) 129.5 D) 128.3
- E) 123.3 F) 34.7 G) 19.3 H) 16.0



• IR (KBr, cm⁻¹) (**Fig. 18**)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3336
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2971, 2924, 2871
- $\nu_{\text{C=O}}$ 1658
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1175

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for C ₁₂ H ₁₆ O ₂	74.97	8.39
Found	75.26	7.39

<2-3-3> 4-Isobutyl-2,6-dimethylphenol (**13**) の合成

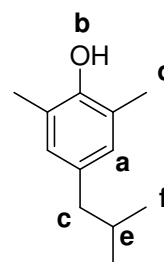
0.33 g (1.2 mmol) の塩化第二水銀と 12 g (180 mmol) の亜鉛粉末と水 17 ml を 100 ml ナスフラスコに取り、室温で 45 分間攪拌した後、水でデカンテーションを行った。その後、水 17 ml と濃塩酸 13 ml を加え、20 ml のエタノールと 3.0 g (16 mmol) の **12** を加えて、2 時間還流を行った。反応終了後、亜鉛アマルガムを濾別し、ジエチルエーテルにより、3 度抽出を行い。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、ヘキサンで再結晶することにより、白色針状結晶として **13** を得た。

Yield 1.5 g (53%)

mp 46 °C

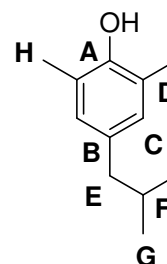
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 19)

- a) 6.75 (s, 2H)
- b) 4.43 (s, 1H)
- c) 2.33 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H)
- d) 2.22 (s, 6H)
- e) 1.79 (m, 1H)
- f) 0.83 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 20)

- A) 150.1 B) 133.4 C) 129.2 D) 122.5
- E) 44.6 F) 30.3 G) 22.4 H) 15.9



• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 21)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3431
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2952, 2924, 2867
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1211

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$	80.85	10.18
Found	79.02	7.06

<2-3-4> 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**) の合成

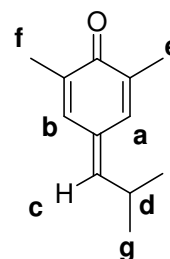
2.3 g (13 mmol) の **13** に 6.0 g (26 mmol) の酸化銀を加え、215 ml のヘキサンを加えて室温で 30 分 間攪拌することにより酸化を行った。酸化銀を濾別後、溶液を濃縮し、そのまま再結晶を行うことにより、黄色針状結晶として **14** を得た。

Yield 1.4 g (61%)

mp 57 °C

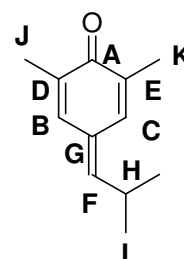
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 22)

- a) 7.32 (s, 1H)
- b) 6.87 (s, 1H)
- c) 6.12 (d, $J = 10$ Hz, 1H)
- d) 3.06 (m, 1H)
- e) 2.05 (s, 3H)
- f) 2.00 (s, 3H)
- g) 1.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 23)

- A) 187.8 B) 154.9 C) 138.9 D) 136.4
- E) 134.8 F) 130.0 G) 129.7 H) 28.1
- I) 22.8 J) 16.8 K) 16.0



• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 24)

- $\nu_{\text{C-H}}$ 2357
- $\nu_{\text{C=C}}$ 1643
- $\nu_{\text{C=O}}$ 1617

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$	81.77	9.15
Found	81.04	7.46

<2-4> 7-tert-Buthyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**) の合成<2-4-1> 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl-neopentyl Alcohol (**18**) の合成

880 mg (36 mmol) の削状マグネシウムを 100 ml の二口フラスコに取り、窒素置換した後に、24 ml の THF とスパチュラ 3 杯分のヨウ素を入れ一晩活性化を行い、5.2 g (24 mmol) の 4-ブロモ-2,6-ジメチルアニソール (**16**) をゆっくり滴下し、6 時間加熱還流を行うことでグリニャール試薬を合成した。放冷した後に、氷浴につけながら 2.0 g (23 mmol) のピバルアルデヒド (**17**) を滴下した後、再度 8 時間加熱還流を行った。放冷後、塩化アンモニウム水溶液を加え、飽和食塩水で洗浄、エーテルにて抽出を行った。有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥し、濾別後、溶媒を留去し、ベンゼン→エーテル / ヘキサン を溶離液としたシリカゲルカラムに通し、ヘキサンで再結晶することにより白色板状結晶として **18** を得た。

Yield 1.8 g (35%)

mp 65 °C

• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 25**)

a) 6.94 (s, 2H)	b) 4.29 (s, 1H)
c) 3.71 (s, 3H)	d) 2.28 (s, 6H)
e) 1.78 (s, 1H)	f) 0.92 (s, 9H)

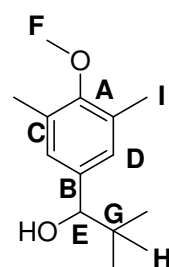
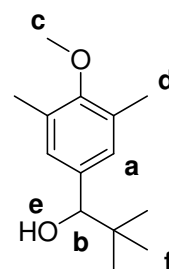
• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (**Fig. 26**)

A) 155.9	B) 137.5	C) 129.6	D) 127.9
E) 82.0	F) 59.6	G) 35.5	H) 25.9
I) 16.1			

• IR (KBr, cm^{-1}) (**Fig. 27**)

$\nu_{\text{O-H}}$	3466
$\nu_{\text{C-H}}$	2953, 2867
$\nu_{\text{C=C}}$	1479
$\nu_{\text{C-O}}$	1216

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$	75.63	9.97
Found	81.27	10.92



<2-4-2> 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenylneopentyl Alcohol (**19**) の合成

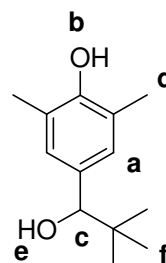
1.0 g (4.6 mmol) の **18** と 3.0 g (18 mmol) のヨウ化ナトリウムを二口ナスフラスコにとり、窒素置換した後に、アセトニトリル 10 ml とトリメチルシリルクロリド 2.4 g (22 mmol) を加え、3 時間、50 °C で攪拌を行った。反応終了後、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、エーテルにより抽出を行い、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、塩化メチレンで再結晶を行うことにより白色針状結晶として **19** を得た。

Yield 0.6 g (64%)

mp 154 °C

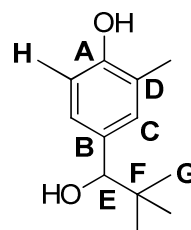
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 28)

- a) 6.91 (s, 2H)
- b) 4.56(s, 1H)
- c) 4.28 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H)
- d) 2.24 (s, 6H)
- e) 1.72 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H)
- f) 0.91 (s, 9H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 29)

- | | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| A) 151.3 | B) 133.9 | C) 127.8 | D) 122.0 |
| E) 82.2 | F) 35.6 | G) 26.0 | H) 16.0 |



• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 30)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3376 3176
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2967, 2867
- $\nu_{\text{C=C}}$ 1484
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1211

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$	74.96	9.68
Found	75.03	7.38

<2-4-3> 4-Neopentyl-2,6-dimethylphenol (**20**)の合成

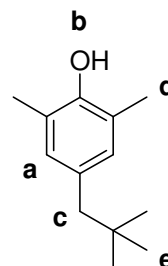
300 mg (1.4 mmol) の **19** と 960 mg (5.8 mmol) のヨウ化ナトリウムを二口ナスフラスコにとり、窒素置換した後に、アセトニトリル 3.2 ml とトリメチルシリルクロリド 770 mg (7.0 mmol) を加え、16 時間、50 °C で攪拌を行った。反応終了後、炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、エーテルにより抽出を行い、ヨウ化カリウム水溶液で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、ベンゼンを溶離液としたシリカゲルカラムにより第二成分を分取し、ヘキサンで再結晶を行うことにより白色針状結晶として **20** を得た。

Yield 5.0 mg (3%)

mp 70 °C

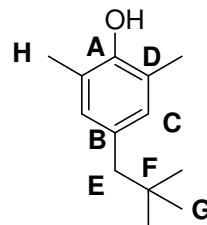
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 31)

- a) 6.72 (s, 2H)
- b) 4.44 (s, 1H)
- c) 2.35 (s, 2H)
- d) 2.22 (s, 6H)
- e) 0.88 (s, 9H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 32)

- A) 150.2 B) 131.4 C) 130.6 D) 121.8
- E) 49.3 F) 31.6 G) 29.4 H) 15.9



• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 33)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3429
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2952, 2866, 1483
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1213

Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	81.20	10.48
Found	79.77	6.68

<2-5> 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**25**) の合成<2-5-1> 4-(2-Ethylbutyryl)-2,6-dimethylphenol (**23**) の合成

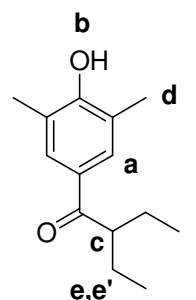
1.0 g (8.2 mmol) の 2,6-ジメチルフェノール (**1**) と 1.2 g (9.0 mmol) の 2-エチルブチリルクロリド (**22**) を 100 ml のナスフラスコに取り、160 °C で 1 時間攪拌した。170 °C で 1.4 g (10 mmol) の塩化アルミニウムを乳鉢ですりつぶして加え、さら 15 分攪拌した。放冷後、0 °C で 6N 塩酸水溶液、塩化メチレンを加え、塩化メチレンで 3 回抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄したあと、硫酸マグネシウムで乾燥を行った。濾別後、塩化メチレンを減圧留去し、塩化メチレンを溶離液としたシリカゲルカラムにより精製し、塩化メチレンで再結晶することにより、白色固体として **23** を得た。

Yield 1.7 g (97%)

mp 86 °C

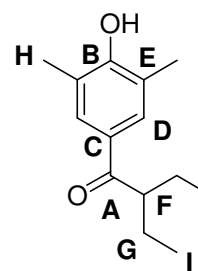
• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 34)

- | | |
|--|------------------|
| a) 7.65 (s, 2H) | b) 5.09 (s, 1H) |
| c) 3.26 (quint, <i>J</i> = 5.2 Hz, 1H) | d) 2.30 (s, 6H) |
| e) 1.84 (m, 2H) | e') 1.48 (m, 2H) |
| f) 0.86 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 6H) | |



• ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 35)

- | | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| A) 204.4 | B) 156.9 | C) 130.2 | D) 129.4 |
| E) 123.2 | F) 48.6 | G) 25.1 | H) 16.0 |
| I) 11.9 | | | |



• IR (KBr, cm⁻¹) (Fig. 36)

- | | |
|-------------|------------|
| ν_{O-H} | 3339 |
| ν_{C-H} | 2964, 2873 |
| $\nu_{C=O}$ | 1652 |
| ν_{C-O} | 1174 |

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for C ₁₄ H ₂₀ O ₂	76.32	9.15
Found	76.58	7.33

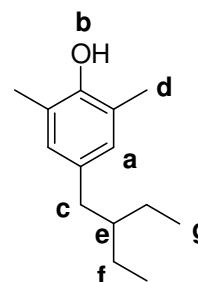
<2-5-2> 4-(2-Ethylbutyl)-2,6-dimethylphenol (**24**) の合成

0.14 g (0.52 mmol) の塩化第二水銀と 5.1 g (78 mmol) の亜鉛粉末と水 7.1 ml を 100 ml ナスフラスコに取り、室温で 45 分間攪拌した後、水でデカンテーションを行った。その後、水 7.1 ml と濃塩酸 5.5 ml を加え、8.7 ml のエタノールと 1.5 g (6.8 mmol) の **23** を加えて、2 時間還流を行った。反応終了後、亜鉛アマルガムを濾別し、エーテルにより、3 度抽出を行い。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、塩化メチレンを溶離液としたシリカゲルカラムにより精製し、ヘキサンで再結晶することにより、無色液体として **24** を得た。

Yield 0.9 g (64%)

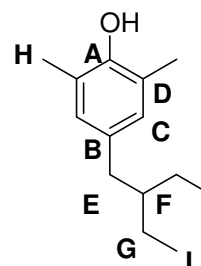
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 37)

- a) 6.75 (s, 2H)
- b) 4.42 (s, 1H)
- c) 2.39 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H)
- d) 2.22 (s, 6H)
- e) 1.48(m, 1H)
- f) 1.28 (m, 4H)
- g) 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 38)

- A) 150.0 B) 133.4 C) 129.2 D) 122.6
- E) 42.7 F) 38.8 G) 24.6 H) 15.9
- I) 10.8



• IR (NaCl , cm^{-1}) (Fig. 39)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3485
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2960, 2871
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1196

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	81.50	10.75
Found	80.07	7.61

<2-5-3> 7- (3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**25**) の合成

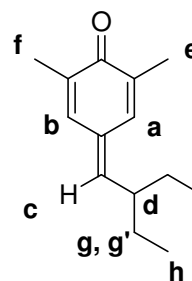
0.78 g (3.8 mmol) の **24** に 1.7 g (7.5 mmol) の酸化銀を加え、61 ml のエーテルを加えて室温で 1 時間攪拌することにより酸化を行った。酸化銀を濾別後、エーテルを減圧留去した。ヘキサンで再結晶 することにより、**25** を黄色針状結晶として得た。

Yield 0.24 g (27%)

Mp 57 °C

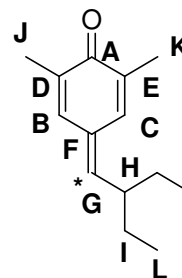
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 40)

- a) 7.28 (s, 1H)
- b) 6.91 (s, 1H)
- c) 6.05 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H)
- d) 2.58 (m, 1H)
- e) 2.05 (s, 3H)
- f) 2.01 (s, 3H)
- g) 1.64 (m, 2H)
- g') 1.32 (m, 2H)
- h) 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H)



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

- A) 187.7 B) 153.5 C) 138.7 D) 136.4
- E) 134.4 F) 132.3 G) 130.5 H) 42.4
- I) 28.1 J) 16.8 K) 16.0 L) 11.9



• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 42)

- $\nu_{\text{C-H}}$ 2958
- $\nu_{\text{C=C}}$ 1608
- $\nu_{\text{C=O}}$ 1560

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$	82.30	9.87
Found	82.19	6.93

<2-6> 7-benzyl -2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**29**) の合成<2-6-1> 4-Phenylacetyl-2,6-dimethylphenol (**27**) の合成

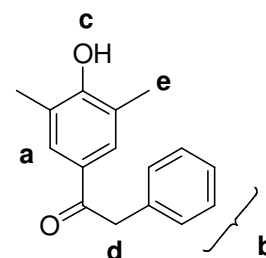
6.0 g (49 mmol) の 2,6-ジメチルキシレノール (**1**) と 7.6 g (49 mmol) のフェニルアセチルクロリド (**26**) を 300 ml の三つ口フラスコに取り、160 °C で 40 分撹拌した。170 °C で 8.5 g (64 mmol) の塩化アルミニウムを乳鉢ですりつぶして加え、さら 15 分撹拌した。放冷後、0 °C で 6N 塩酸水溶液、塩化メチレンを加え、塩化メチレンで 3 回抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥を行った。濾別後、塩化メチレンを減圧留去し、塩化メチレンで再結晶することにより、**27** を黄色固体として得た。

Yield 6.7 g (57%)

mp 104 °C

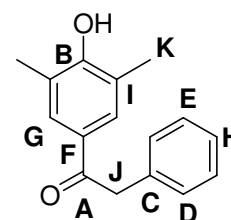
• ^1H NMR (CDCl_3 δ ppm) (Fig. 43)

- a) 7.69 (s, 2H)
- b) 7.28 (m, 5H)
- c) 5.11 (s, 1H)
- d) 4.21 (s, 2H)
- e) 2.23 (s, 6H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 δ ppm) (Fig. 44)

- A) 197.1 B) 157.2 C) 135.1 D) 129.9 E) 129.3
- F) 128.9 G) 128.5 H) 126.6 I) 123.3 J) 45.0
- K) 15.9



• IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 45)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3386
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2898
- $\nu_{\text{C=C}}$ 1658, 1493
- $\nu_{\text{C=O}}$ 1592
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1157

• Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$	79.97	6.71
Found	80.06	6.82

<2-6-2> 4-Phenethyl-2,6-dimethylphenol (**28**) の合成

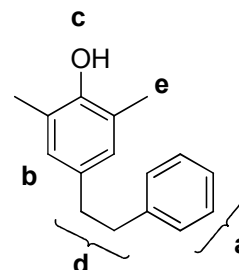
0.17 g (0.62 mmol) の塩化第二水銀と 2.0 g (8.3 mmol) の亜鉛粉末と水 8.7 ml を 50 ml ナスフラスコに取り、室温で 45 分間攪拌した後、水でデカンテーションを行った。その後、水 8.7 ml と濃塩酸 6.7 ml を加え、11 ml のエタノールと 2.0 g (8.3 mmol) の **27** を加えて、4 時間還流を行った。反応終了後、亜鉛アマルガムを濾別し、エーテルにより、3 度抽出を行い。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、エーテルを減圧留去し、塩化メチレンを溶離液としたシリカゲルカラムにより精製し、ヘキサンで再結晶することにより、白色針状結晶として **28** を得た。

Yield 1.5 g (53%)

mp 77 °C

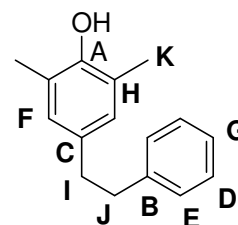
• ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 46)

- a) 7.49-6.97 (m, 5H)
- b) 6.81 (s, 2H)
- c) 4.46 (s, 1H)
- d) 2.90-2.74 (m, 4H)
- e) 2.18 (s, 6H)



• ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 47)

- A) 150.3 B) 142.1 C) 133.5 D) 128.5 E) 128.4
- F) 128.3 G) 125.8 H) 122.8 I) 38.4 J) 37.1
- K) 15.8



• IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 48)

- $\nu_{\text{O-H}}$ 3435
- $\nu_{\text{C-H}}$ 2920, 2854
- $\nu_{\text{C=C}}$ 1600, 1483
- $\nu_{\text{C-O}}$ 1205

Elemental Analysis	C (%)	H (%)
Calacd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$	84.92	8.02
Found	85.53	6.59

<2-7> 重合手順

<2-7-1> 不斉アニオン重合開始剤の調製

(Lithium 4-Isopropylphenoxide / (-)-Sparteine (iPrPhOLi / (-)-Sp))

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

<2-7-2> 不斉アニオン重合

スリ付き三方コックをつけたアンブル管に所定量のモノマーを入れ、脱気乾燥、窒素置換後、トルエンを加えモノマーを溶解させ 0 °C に冷却した。そこに重合開始剤を加えることにより重合を開始した。所定時間後、過剰量の酢酸を加えることにより重合を停止した。反応混合溶液を多量の各種貧溶媒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。各種良溶媒 / 貧溶媒を用いた再沈殿を 3 回行った後、得られたポリマーをデシケーターに入れ減圧乾燥を行った。

<2-8> 使用した薬品

- n-BuLi

関東化学株式会社の 1.65 M のヘキサン溶液をそのまま使用した。

- 4-Isopropylphenol

Alfa Aesar の 4-Isopropylphenol をヘキサンにより再結晶したものを使用した。(mp 59-61 °C)

- (-)-Sparteine

和光純薬工業株式会社の(-)-Sparteine に水素化カルシウムを加えて 1 時間攪拌した後、減圧蒸留により精製したものを使用した。(bp 140 °C / 1 mmHg)

<2-9> 溶媒の精製

- ・ 各種溶媒
市販品をそのまま使用した。
- ・ 精製トルエン
市販のトルエンを濃硫酸、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、金属ナトリウムを用いて終夜還流した後、蒸留したものを使用した。(bp 110 °C)
- ・ 精製 THF
市販の THF を金属ナトリウムを用いて終夜還流した後、蒸留したものを使用した。(bp 66 °C)
- ・ 精製アセトニトリル
市販のアセトニトリルをモレキュラーシーブ 3A にて乾燥させたものを使用した。

<2-10> 使用した装置

- ^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトル測定
JEOL JNM-EX270 型 高分解能核磁気共鳴装置
JEOL JNM-A500 型 高分解能核磁気共鳴装置
- IR スペクトル測定
JASCO FT/IR-4100
- 融点測定
柳本 MP-S3 型融点測定装置
- GPC 測定
Eluent : THF
Standard : ポリスチレン
高分子用
Pump : JASCO PU-2080
Detector : JASCO UV-2075, JASCO RI-930
Column : TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M × 2
低分子用
Pump : JASCO PU-2080
Detector : TOSOH UV-8020, JASCO RI-2031
Column : TOSOH TSKgel G2500H8, G3000H8
- 旋光度測定
JASCO P-1030 型 旋光計
- 元素分析
Yanaco CHN CORDER MT-5

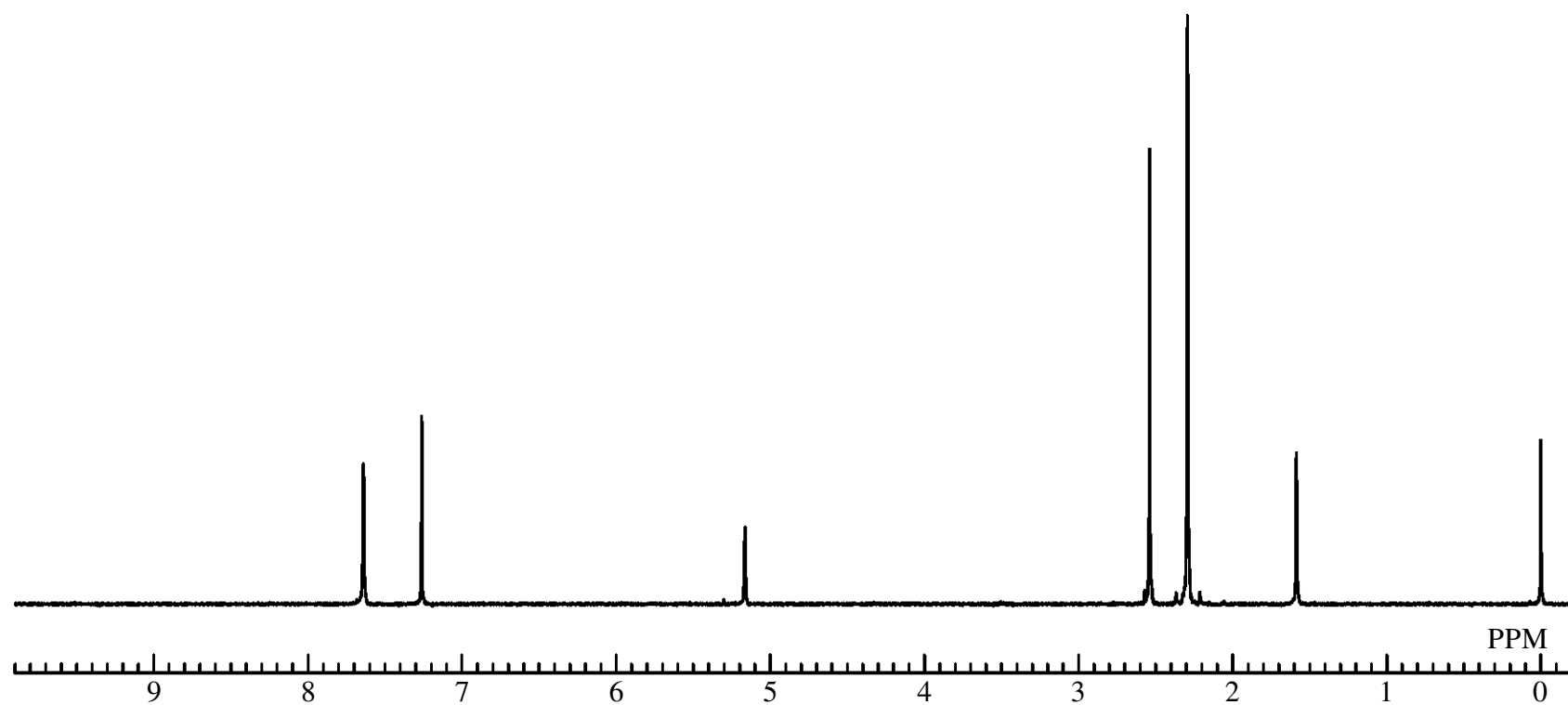


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of 4-Acetyl-2,6-dimethylphenol (**3**) (CDCl_3)

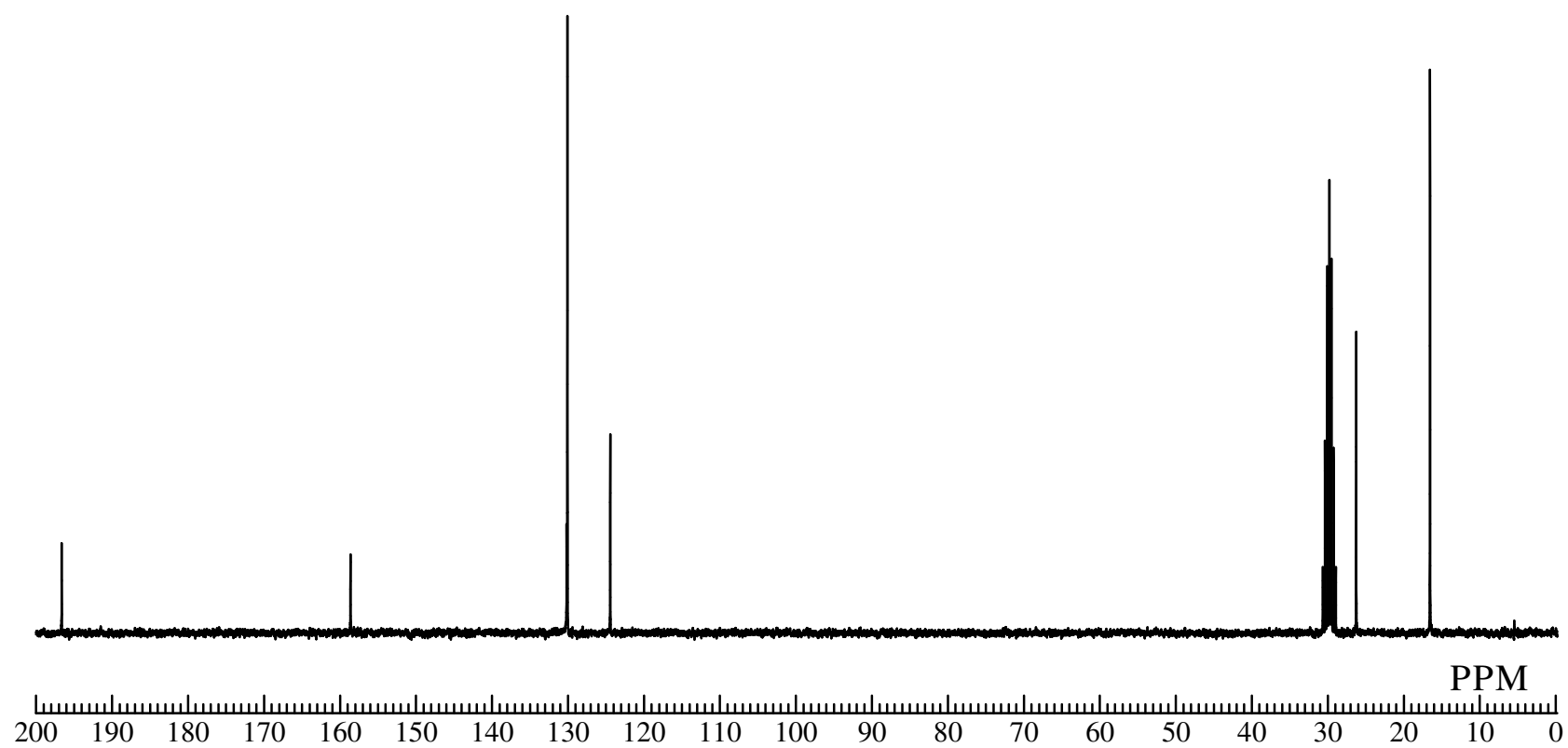


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of 4-Acetyl-2,6-dimethylphenol (**3**) ($(\text{CD}_3)_2\text{O}$)

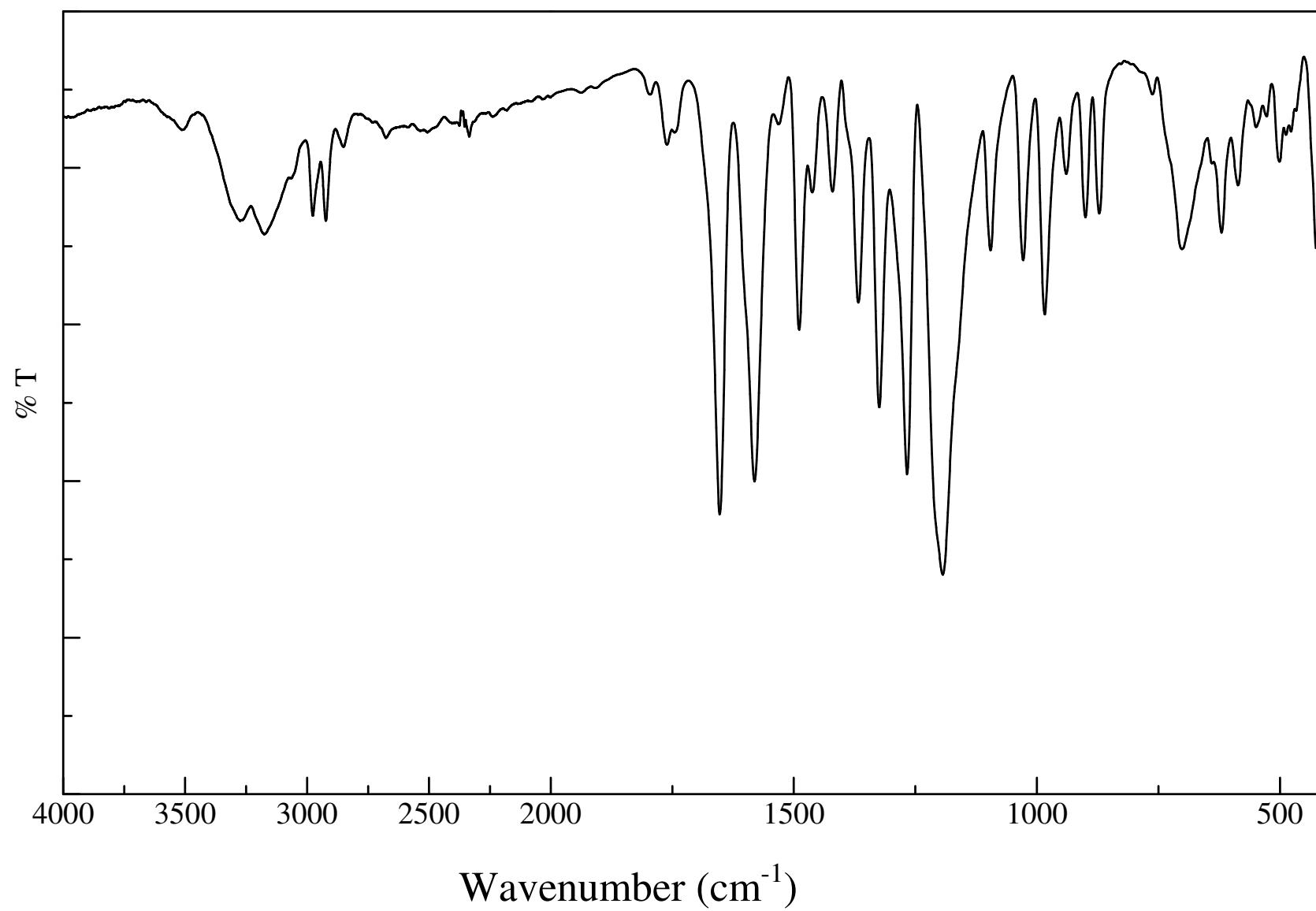


Fig. 3 IR spectrum of 4-Acetyl-2,6-dimethylphenol (**3**) (KBr)

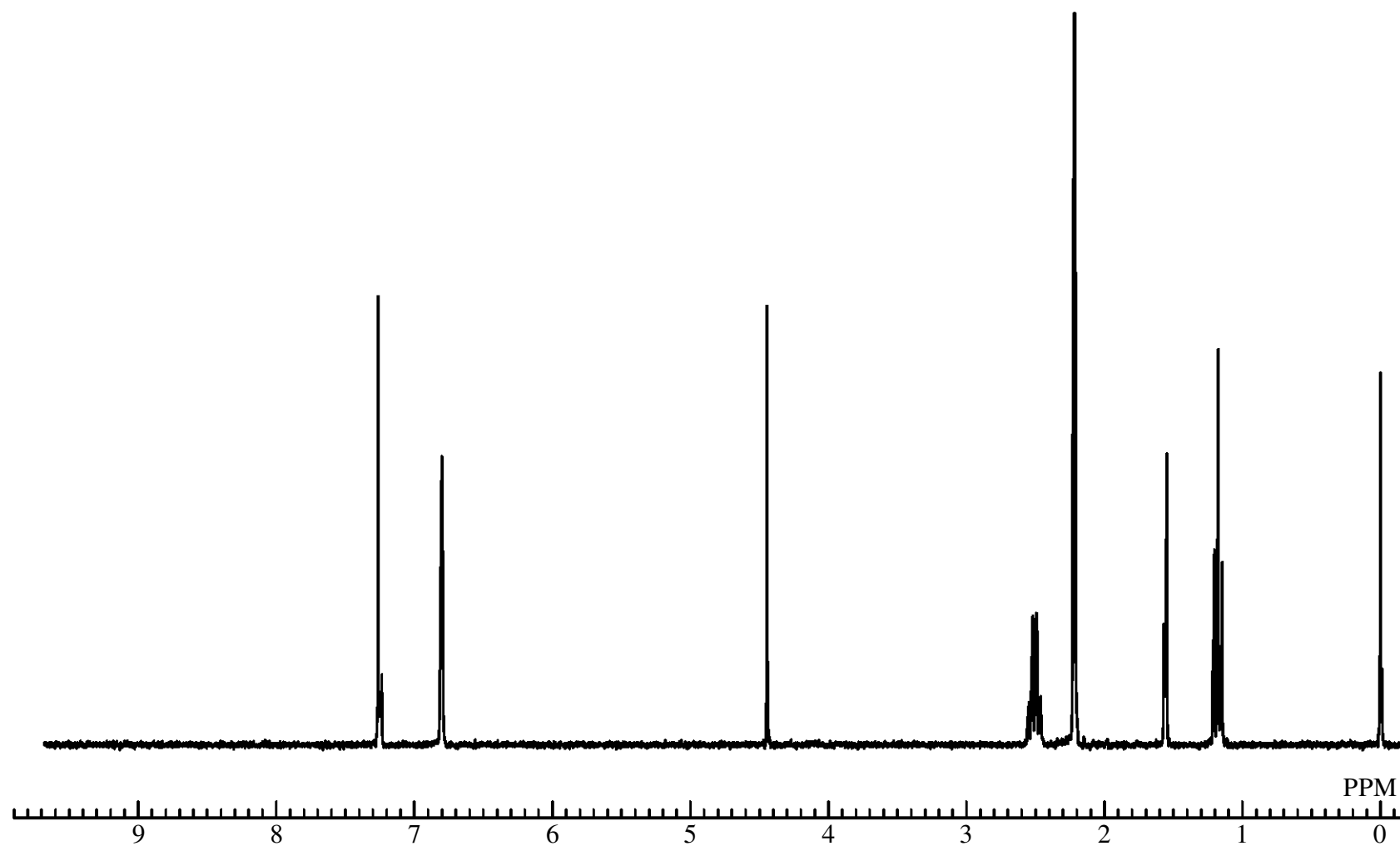


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of 4-Ethyl-2,6-dimethylphenol (4) (CDCl_3)

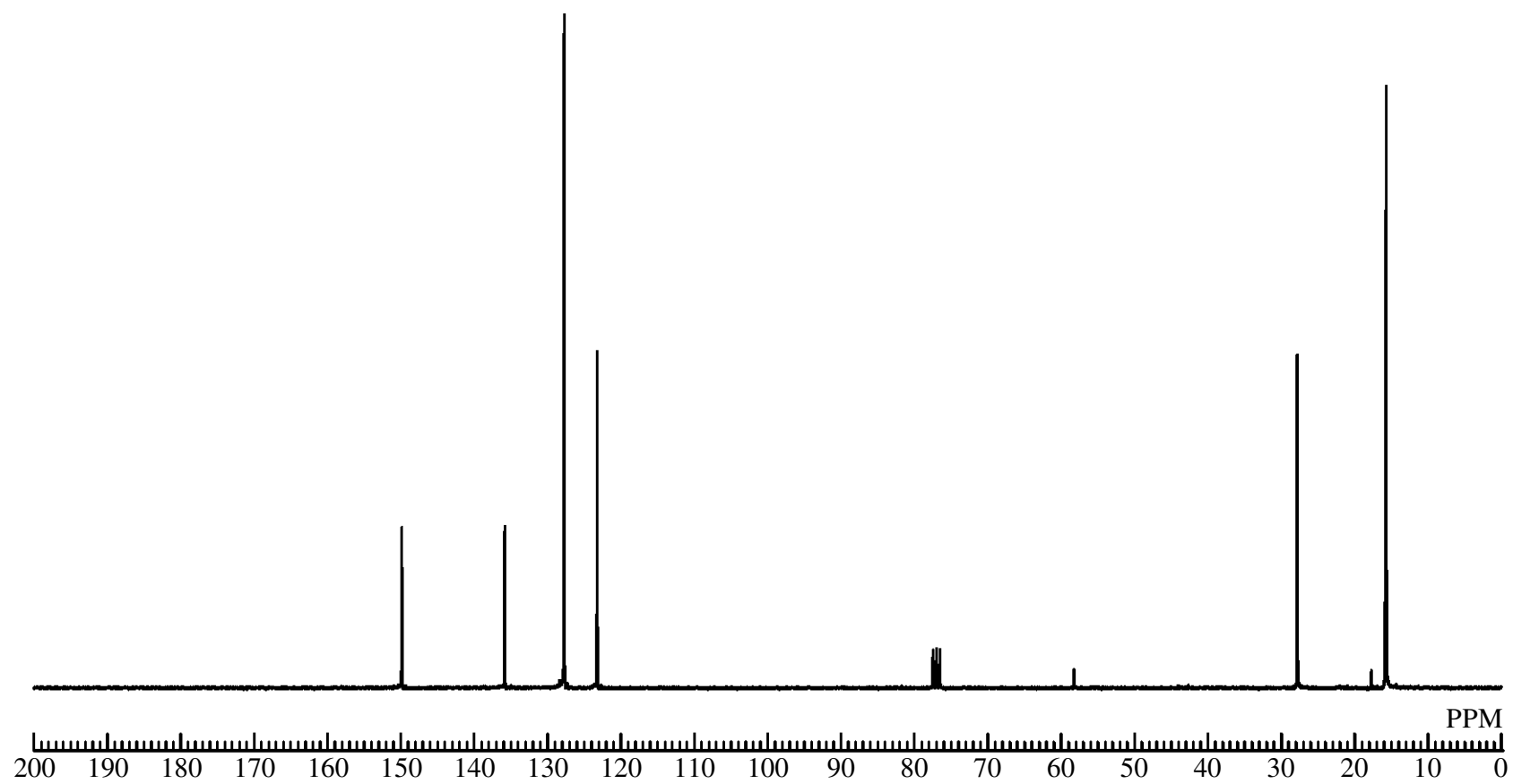


Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of 4-Ethyl-2,6-dimethylphenol (**4**) (CDCl_3)

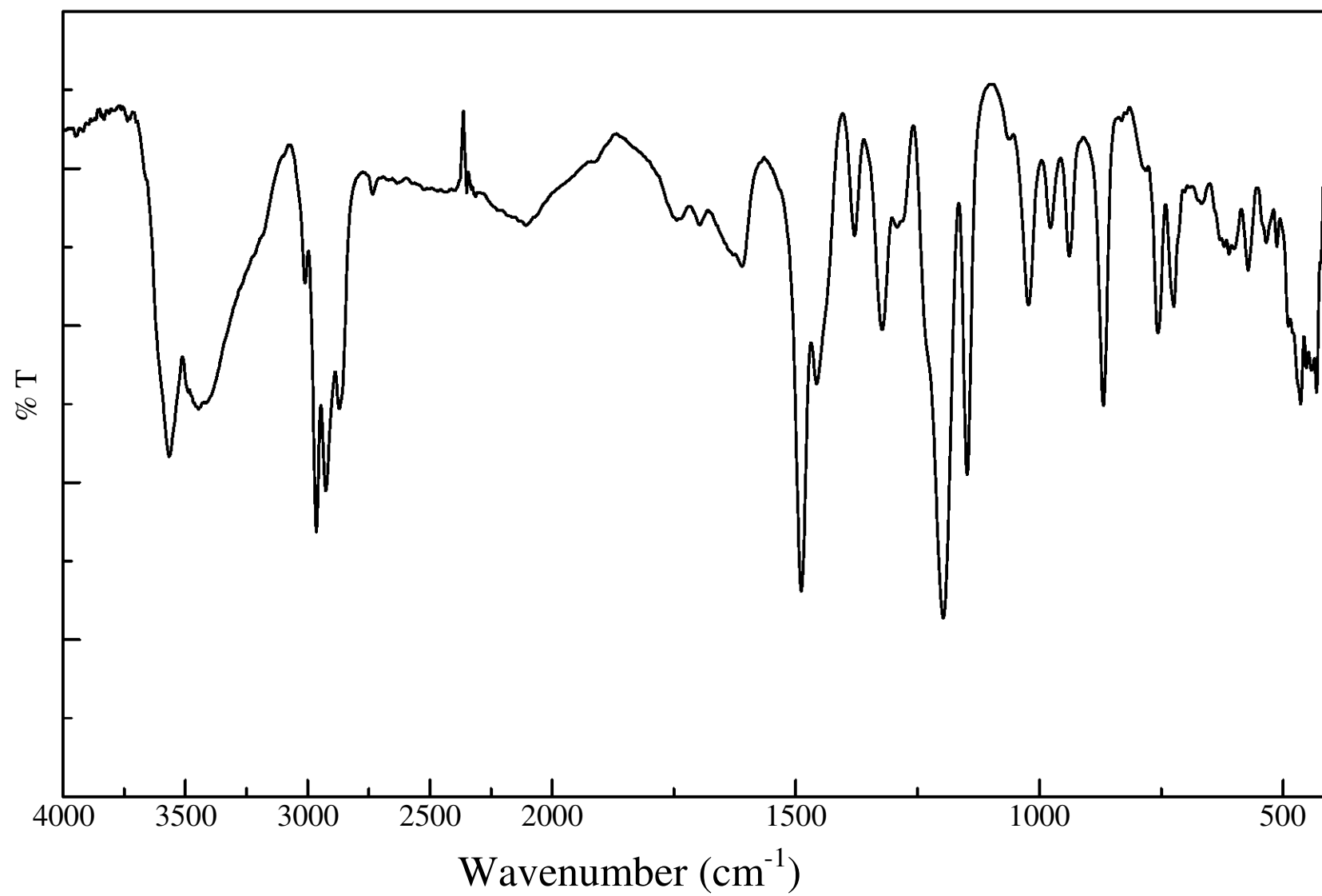


Fig. 6 IR spectrum of 4-Ethyl-2,6-dimethylphenol (**4**) (KBr)

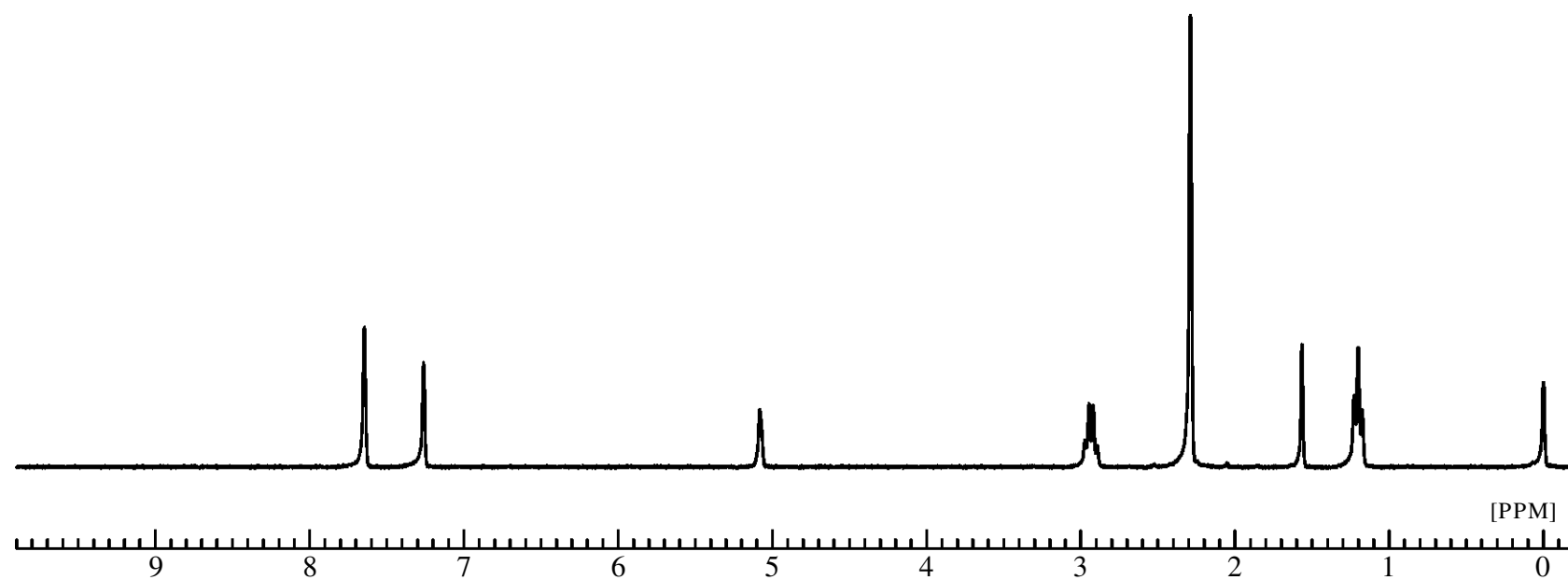


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of 4-Propenyl-2,6-dimethylphenol (**7**) (CDCl_3)

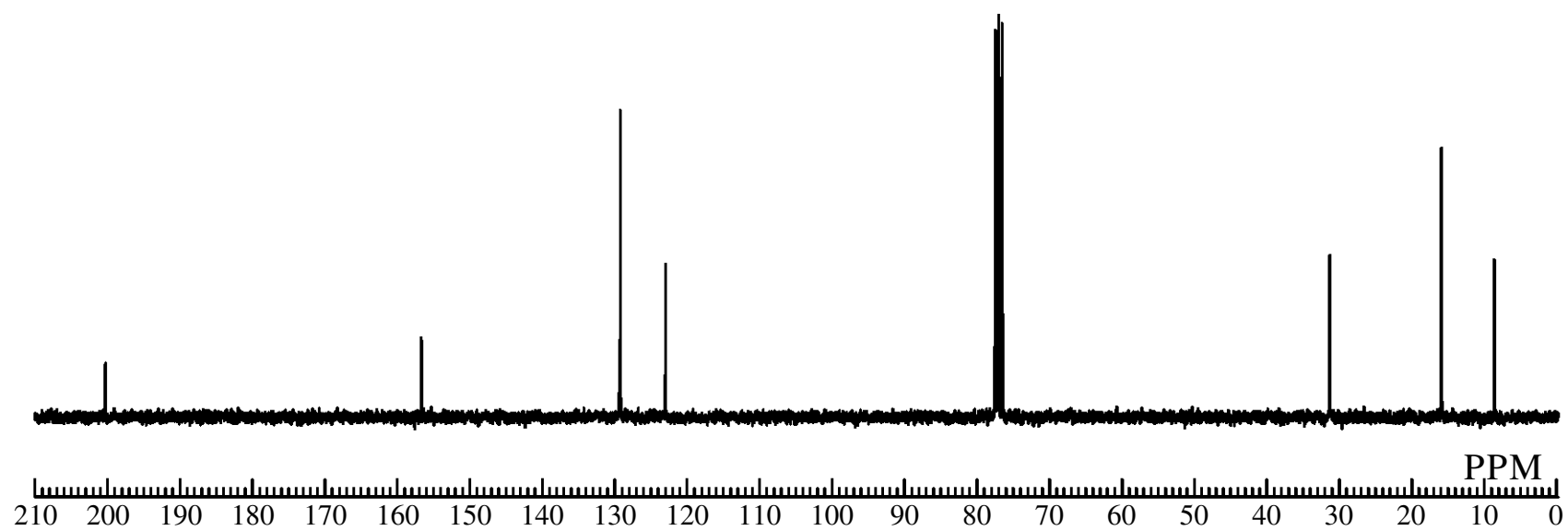


Fig. 8 ^{13}C NMR spectrum of 4-Propenyl-2,6-dimethylphenol (7) (CDCl_3)

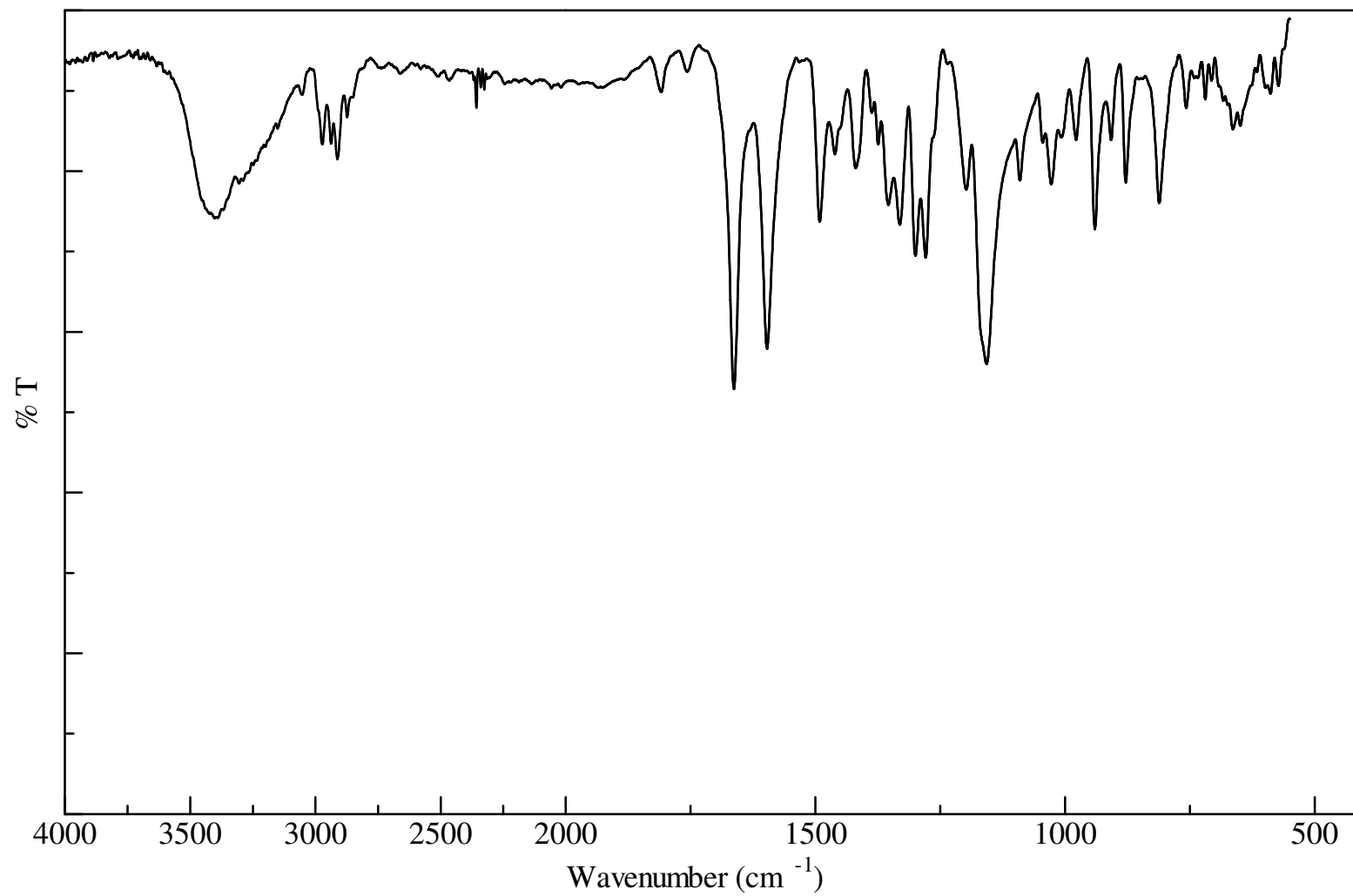


Fig. 9 IR spectrum of 4-Propynyl-2,6-dimethylphenyl (7) (KBr)

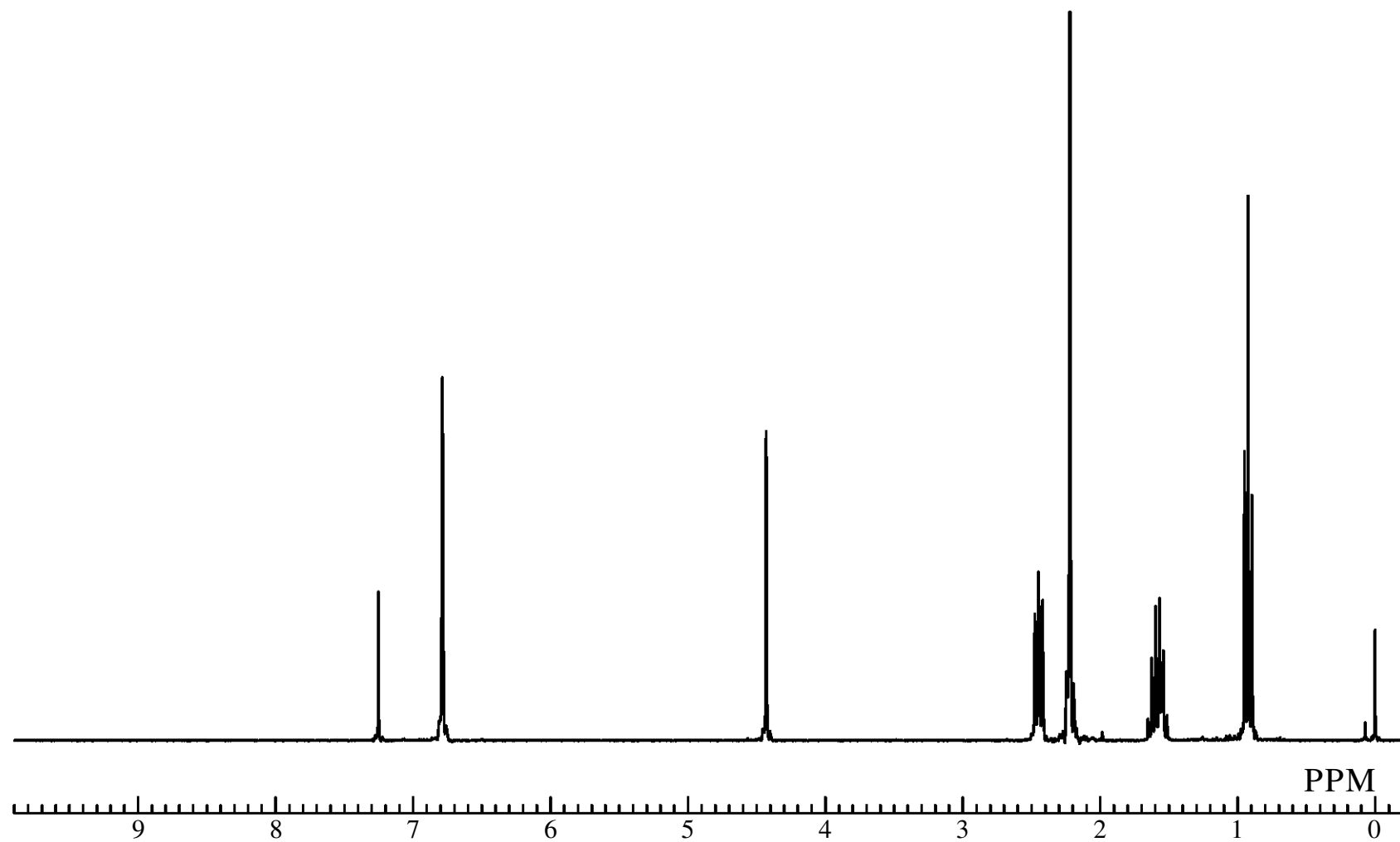


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of 4-Propyl-2,6-dimethylphenol (**8**) (CDCl_3)

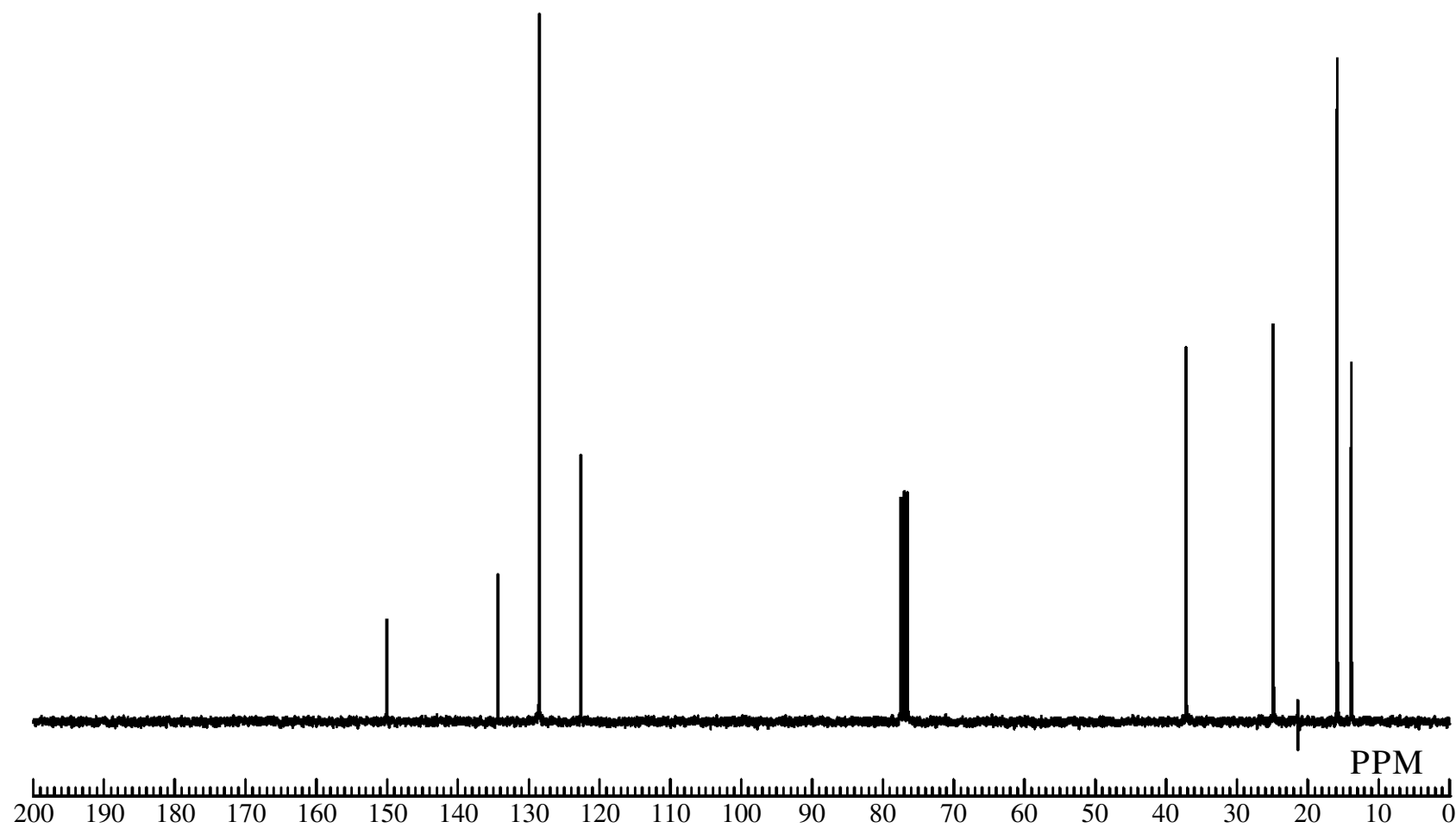


Fig. 11 ^{13}C NMR spectrum of 4-Propyl-2,6-dimethylphenol (**8**) (CDCl_3)

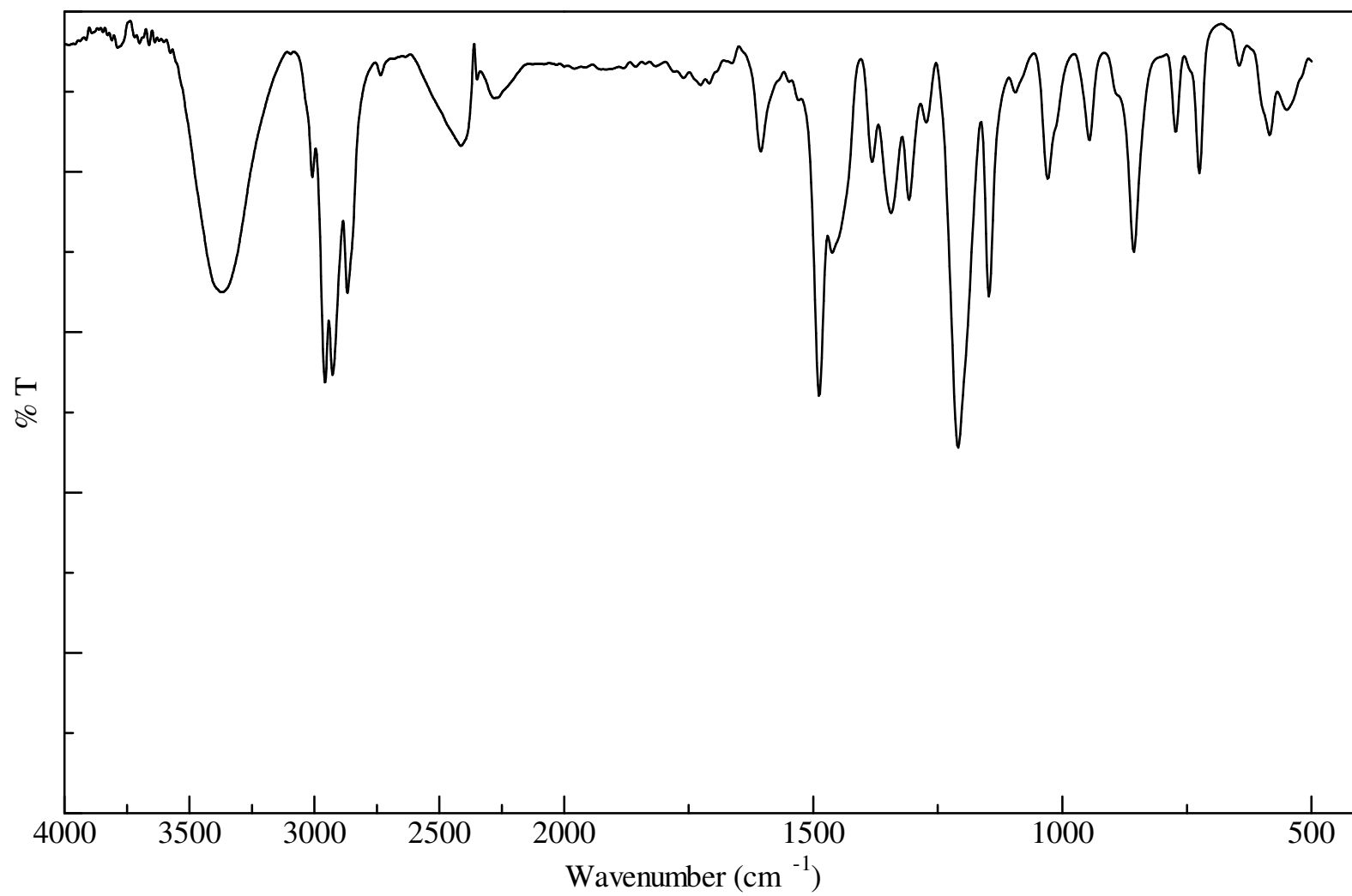


Fig. 12 IR spectrum of 4-Propyl-2,6-dimethylphenol (**8**) (KBr)

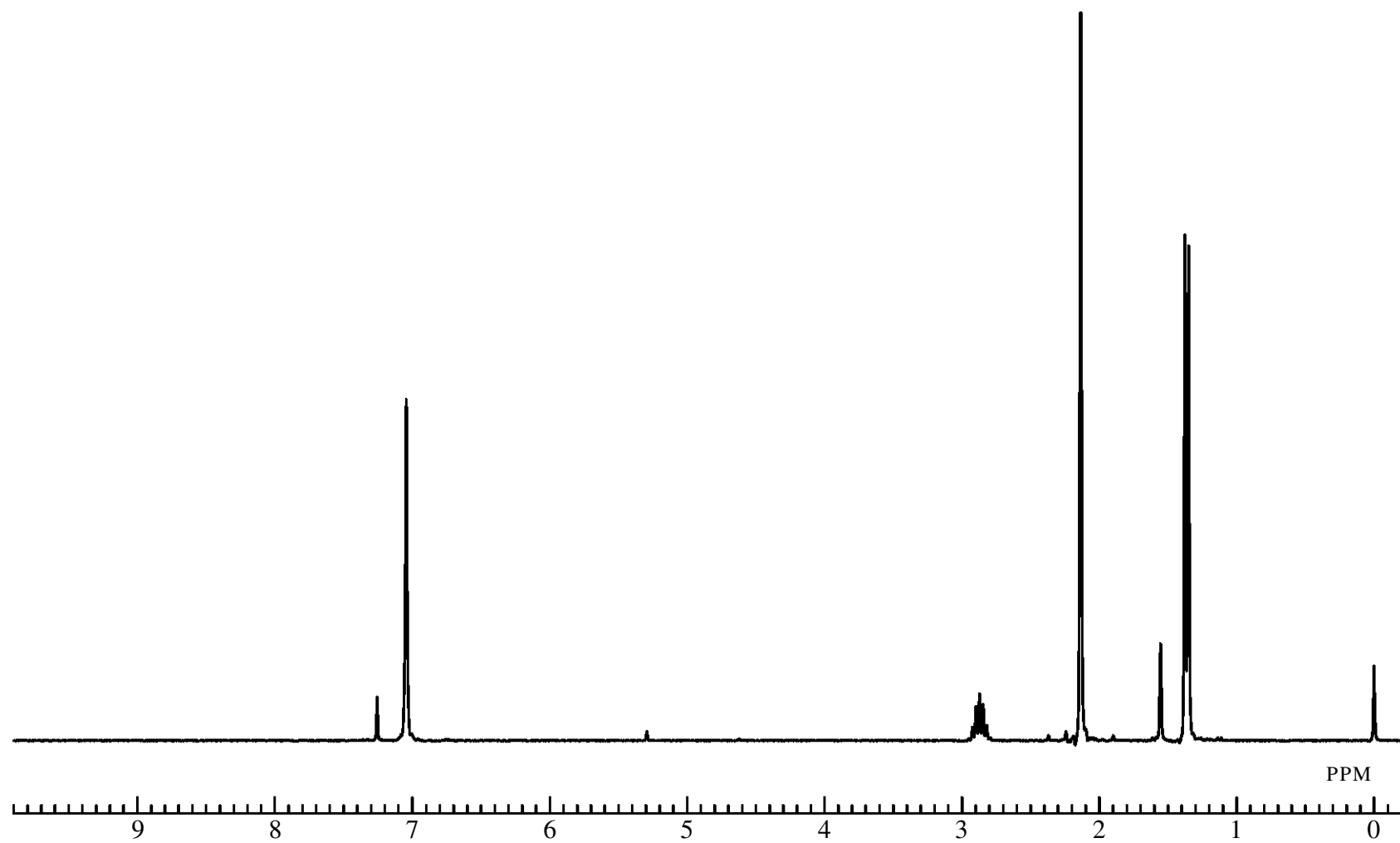


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of 6-Dimethylphenyl Isobutyrate (**11**) (CDCl_3)

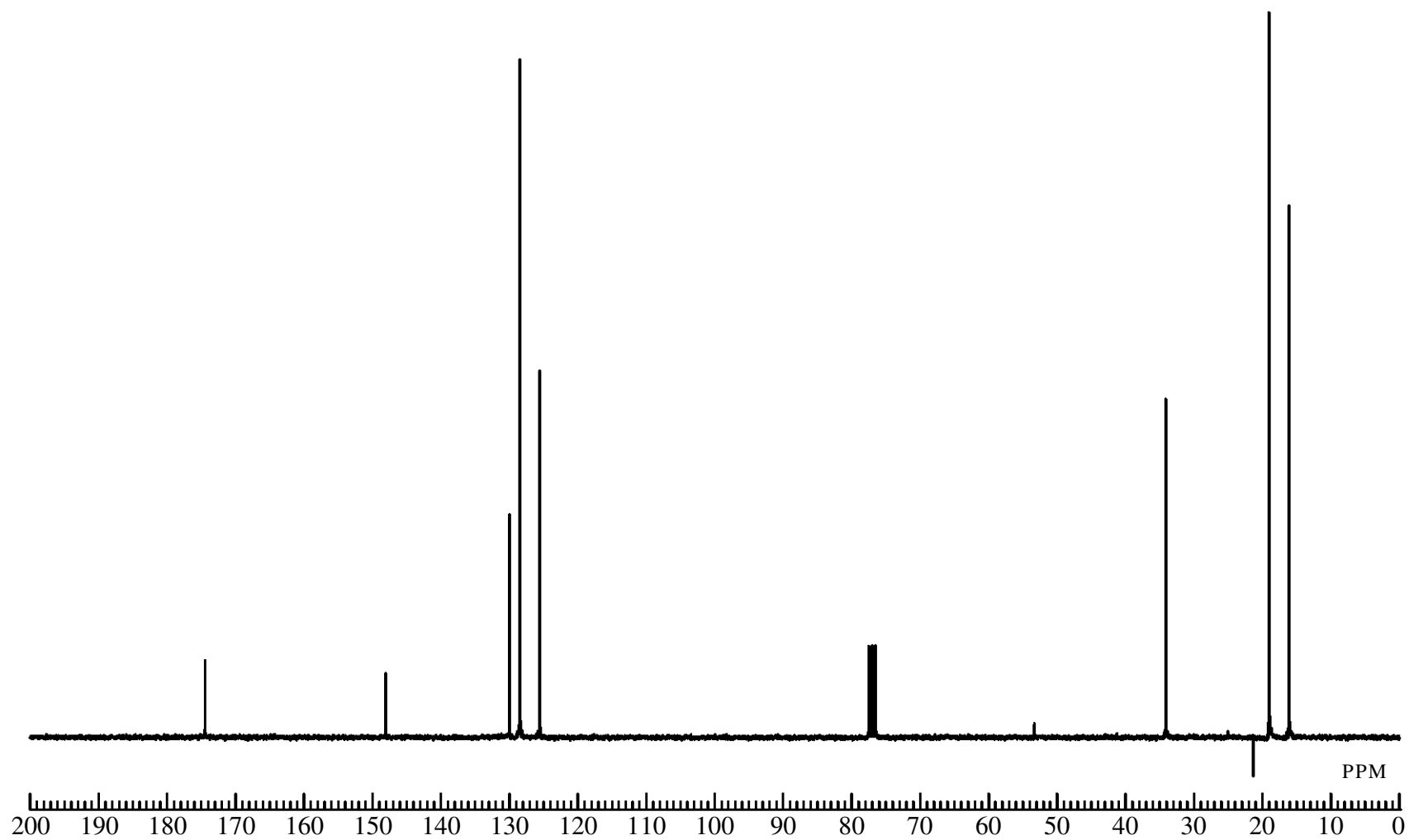


Fig. 14 ^{13}C NMR spectrum of 6-Dimethylphenyl Isobutyrate (**11**) (CDCl_3)

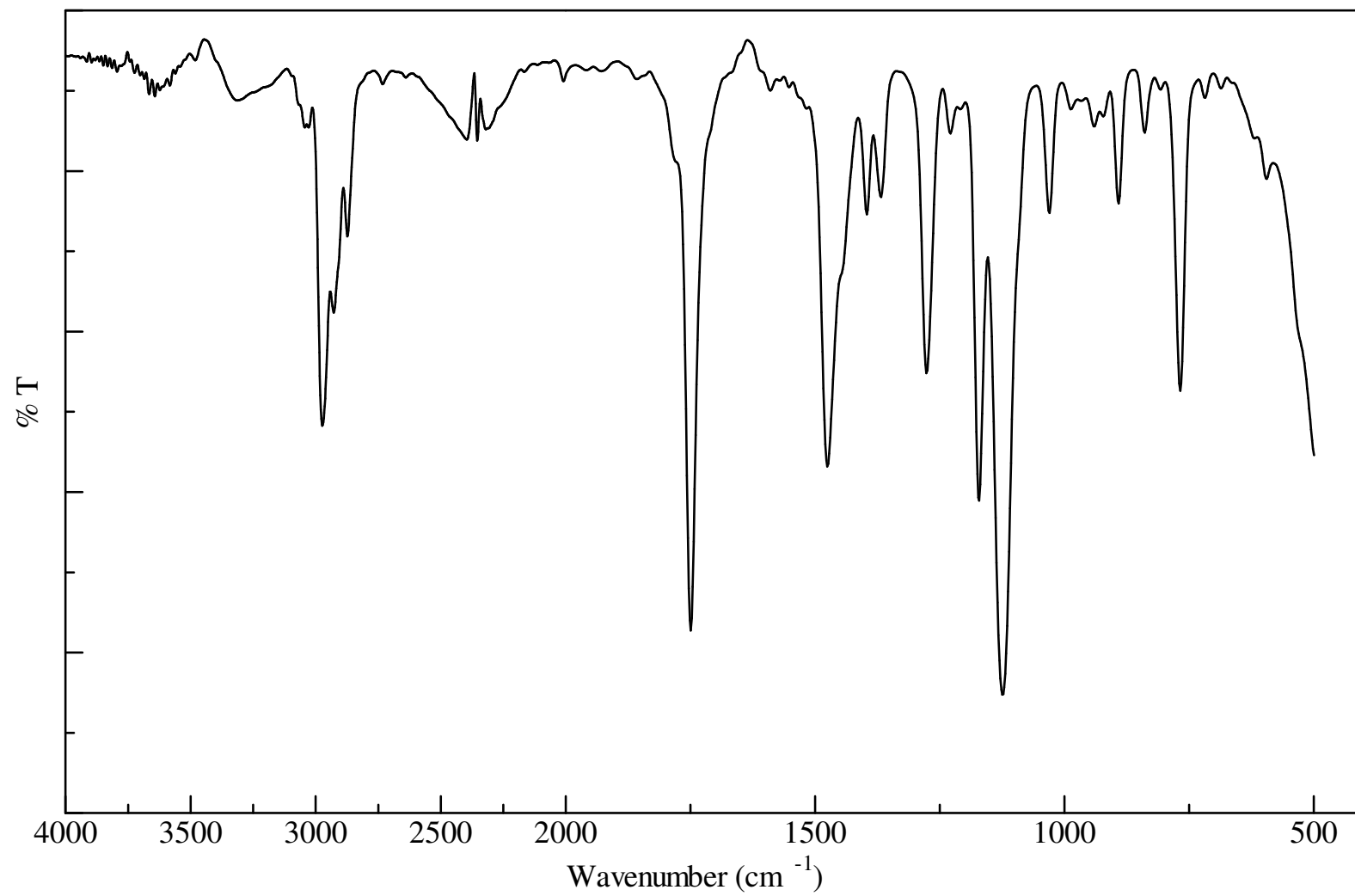


Fig. 15 IR spectrum of 6-Dimethylphenyl Isobutyrate (**11**) (KBr)

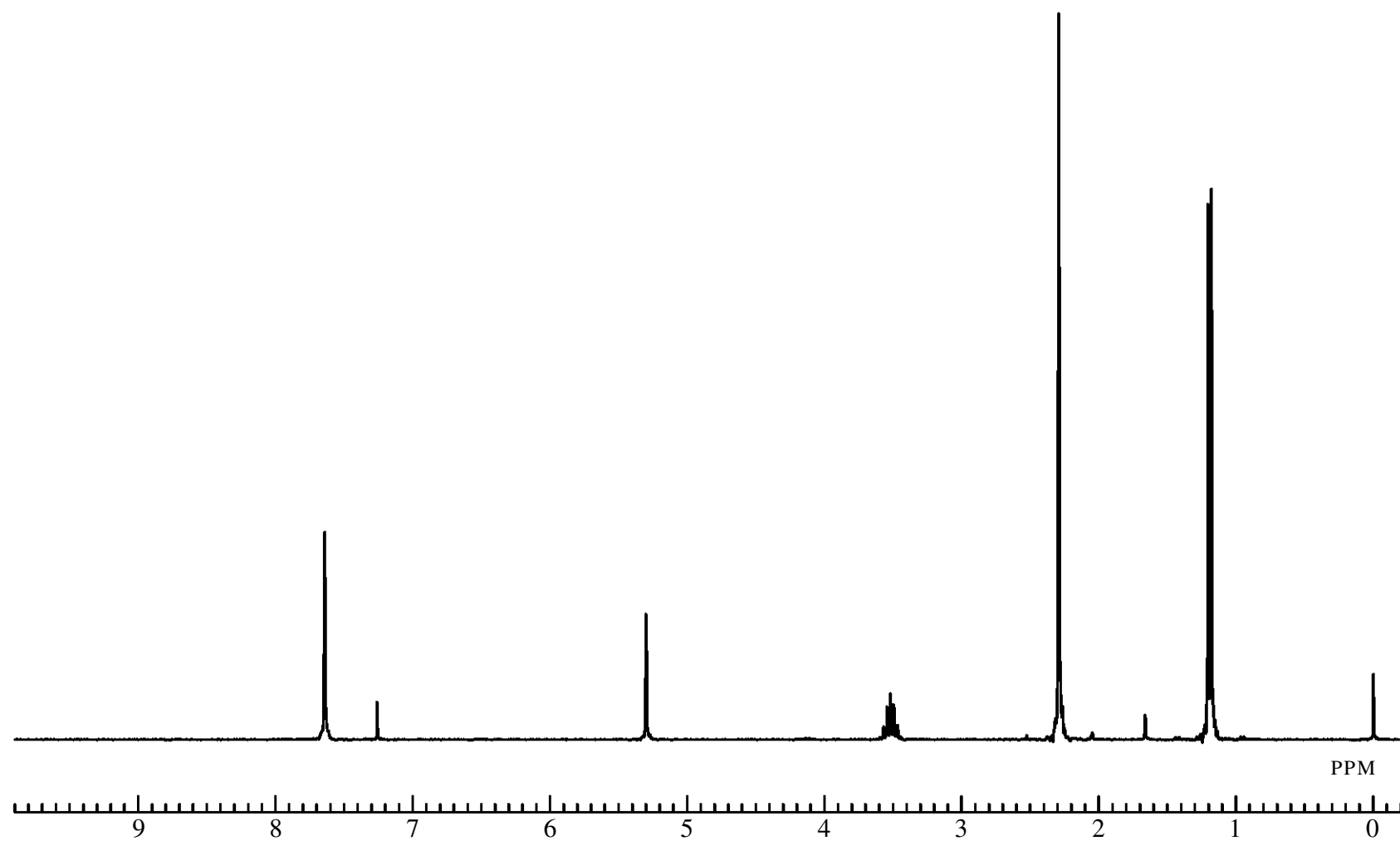


Fig. 16 ^1H NMR spectrum of 4-Isobutyryl-2,6-dimethylphenol (**12**) (CDCl_3)

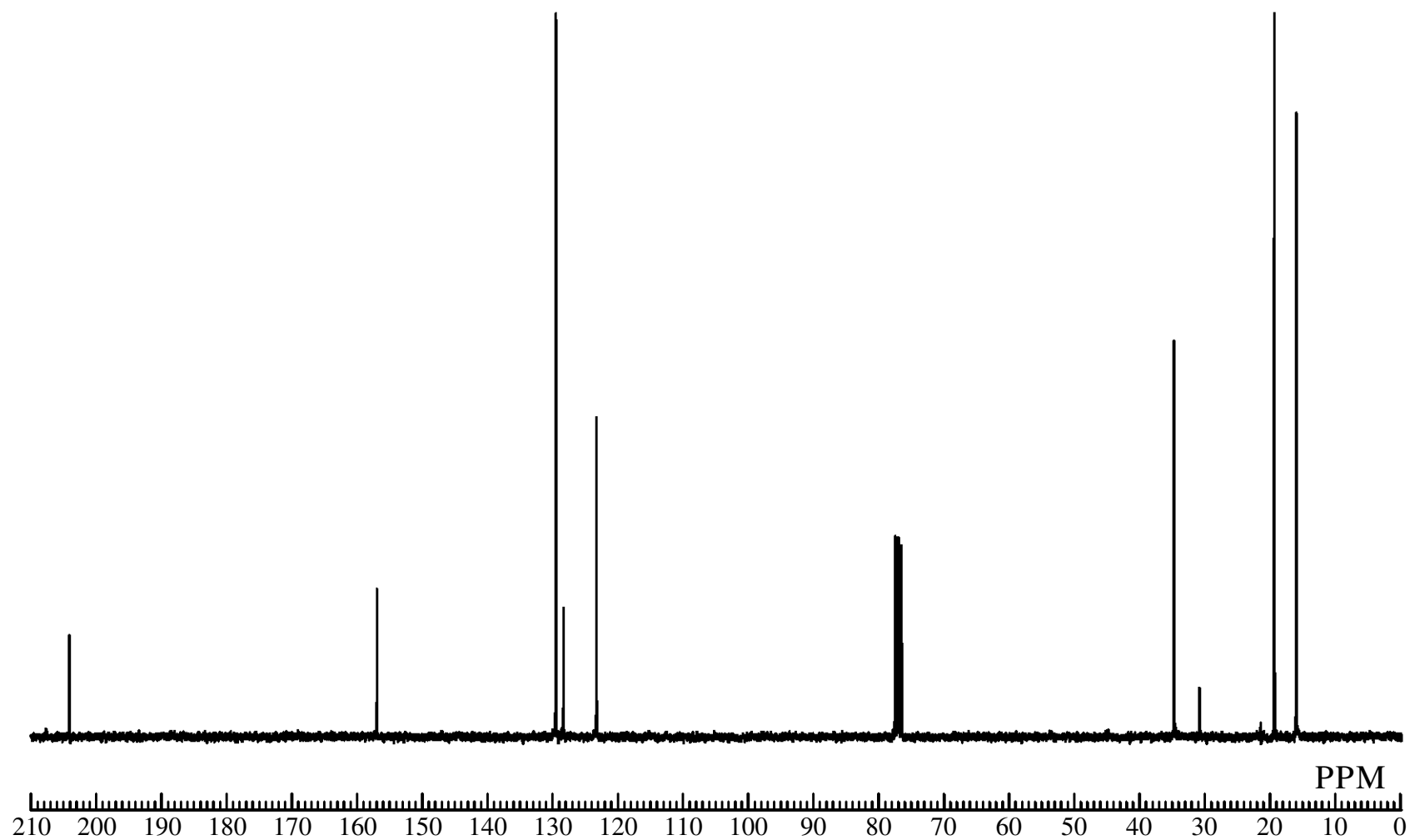


Fig. 17 ^{13}C NMR spectrum of 4-Isobutyryl-2,6-dimethylphenol (**12**) (CDCl_3)

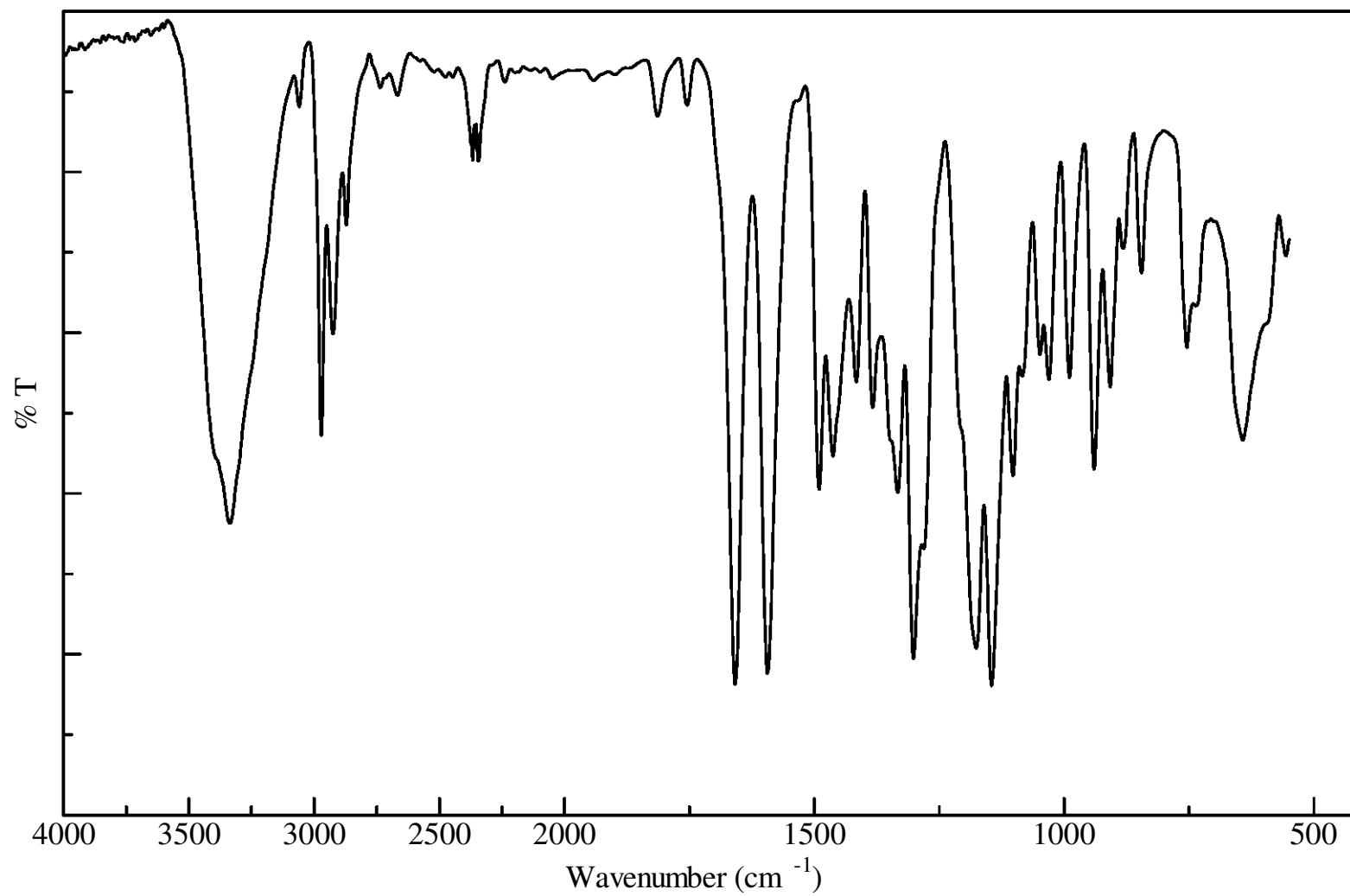


Fig. 18 IR spectrum of 4-Isobutyryl-2,6-dimethylphenol (**12**) (KBr)

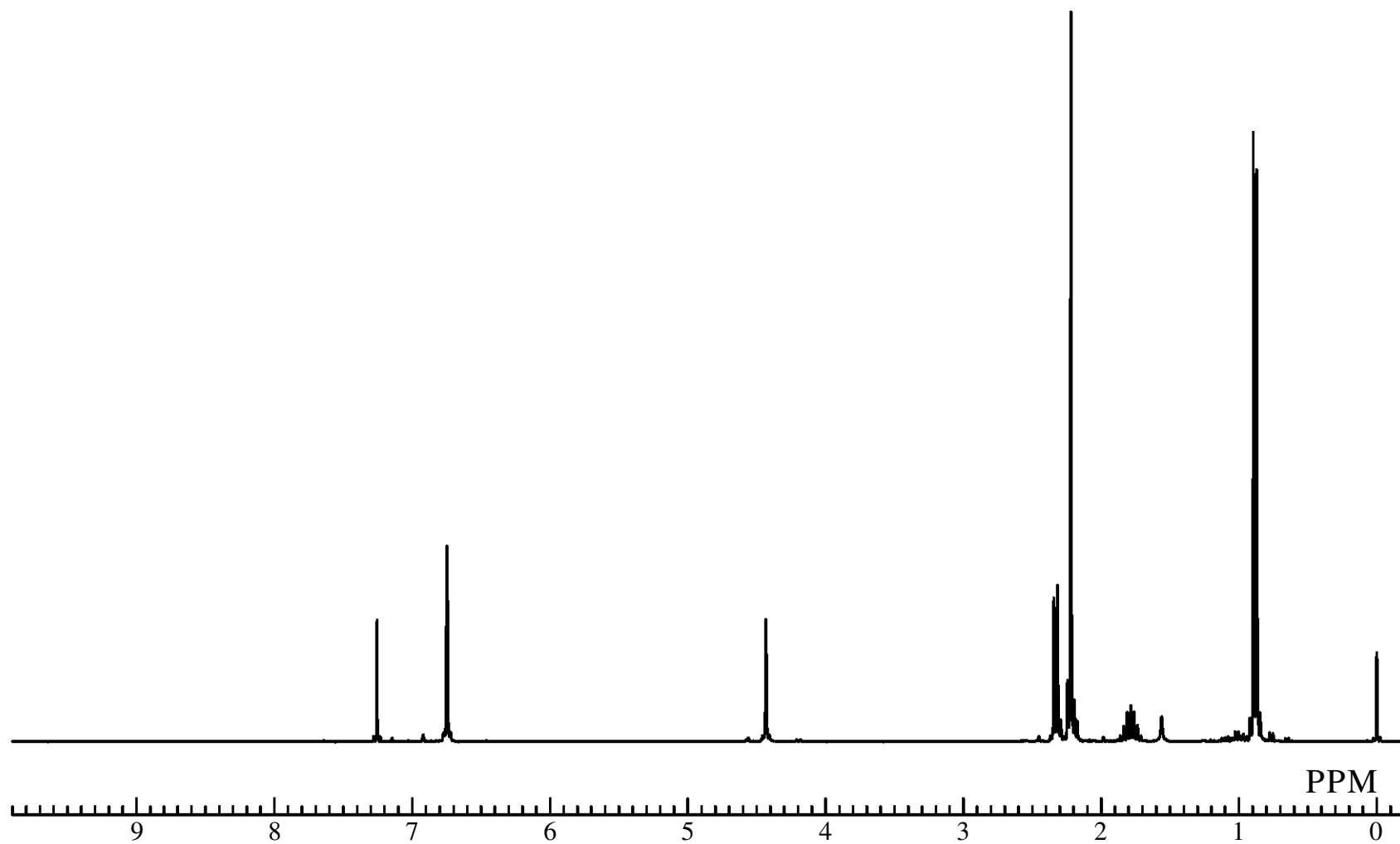


Fig. 19 ^1H NMR spectrum of 4-Isobutyl-2,6-dimethylphenol (**13**) (CDCl_3)

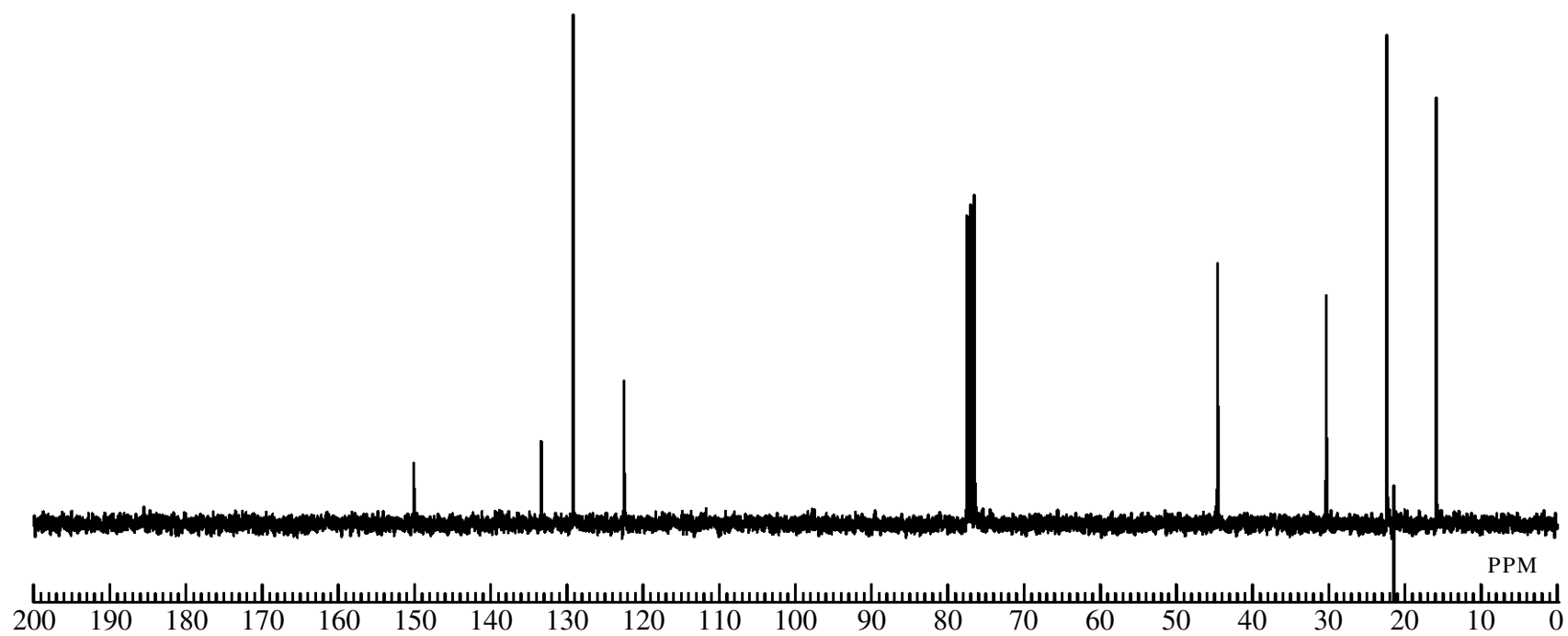


Fig. 20 ^{13}C NMR spectrum of 4-Isobutyl-2,6-dimethylphenol (**13**) (CDCl_3)

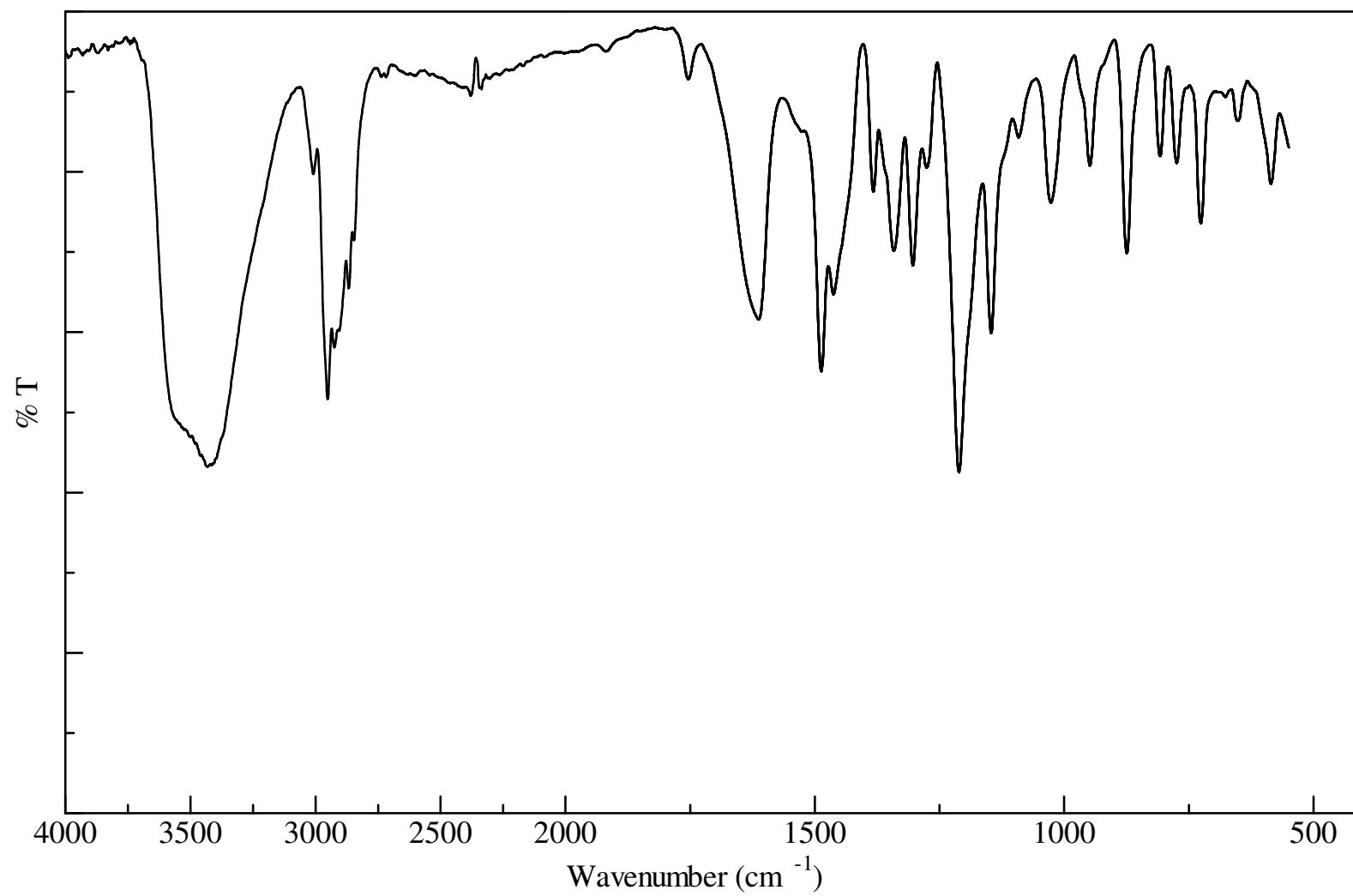


Fig. 21 IR spectrum of 4-Isobutyl-2,6-dimethylphenol (**13**) (KBr)

Fig. 22 ^1H NMR spectrum of 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**) (CDCl_3)

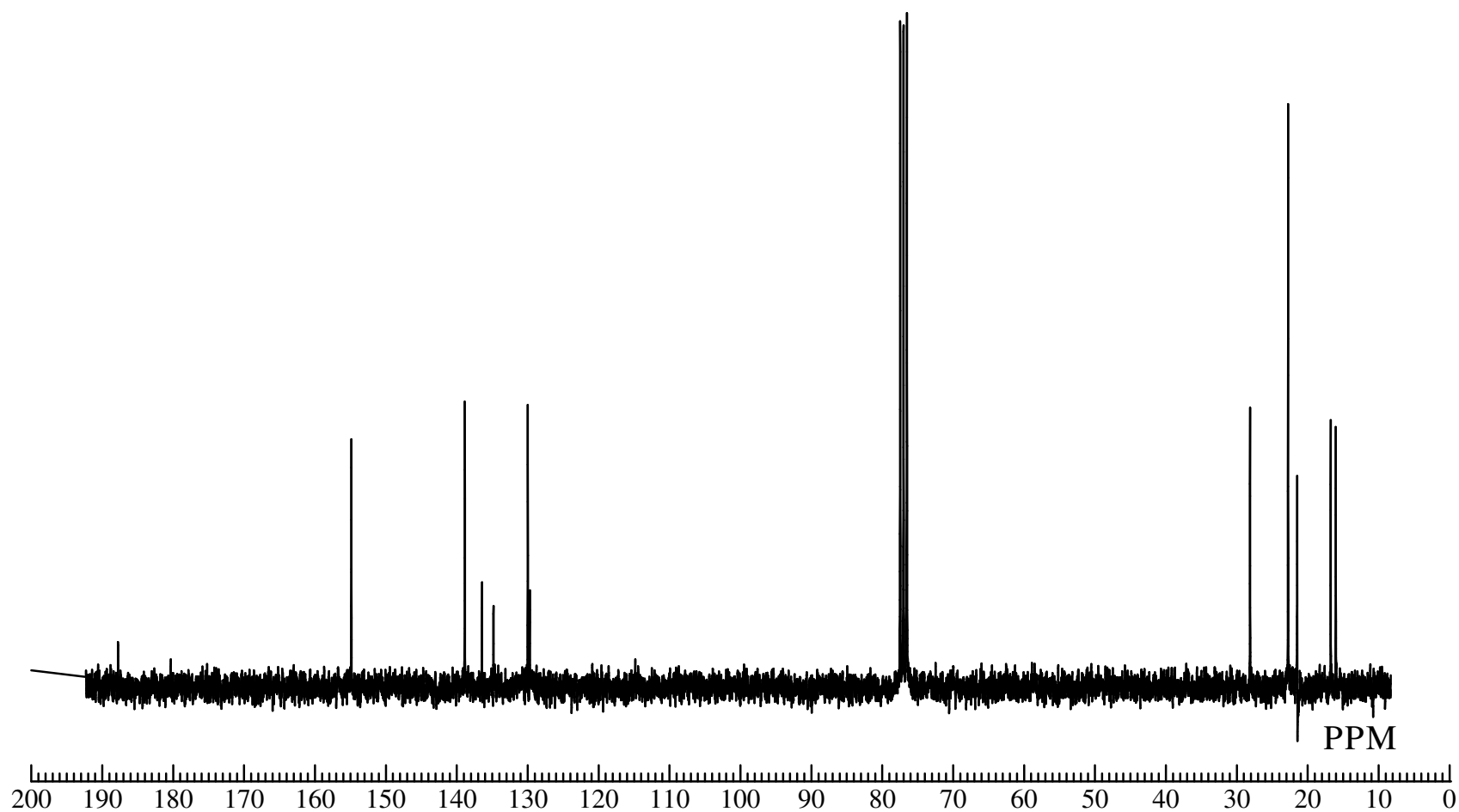


Fig. 23 ^{13}C NMR spectrum of 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**) (CDCl_3)

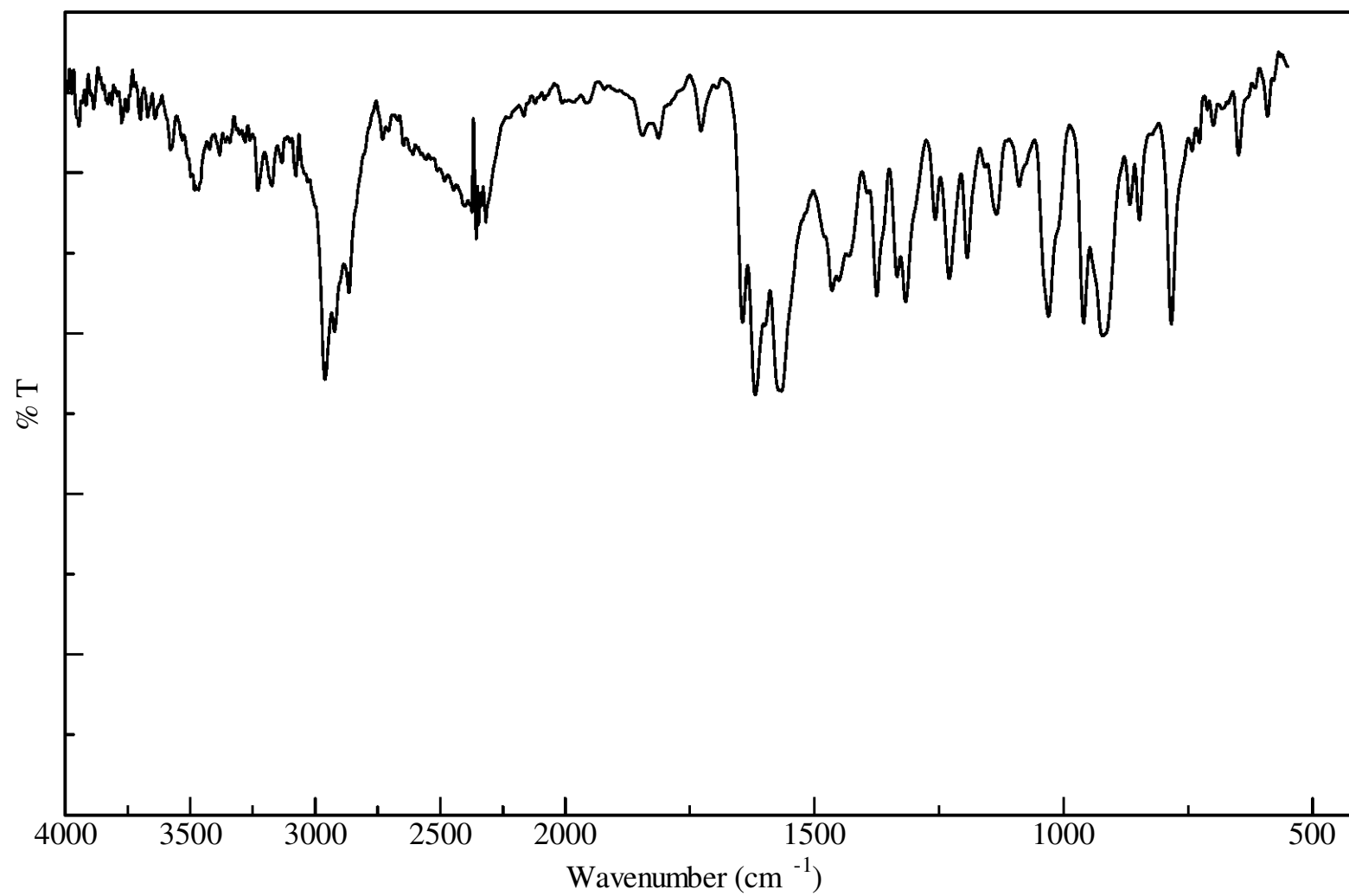


Fig. 24 IR spectrum of 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**) (KBr)

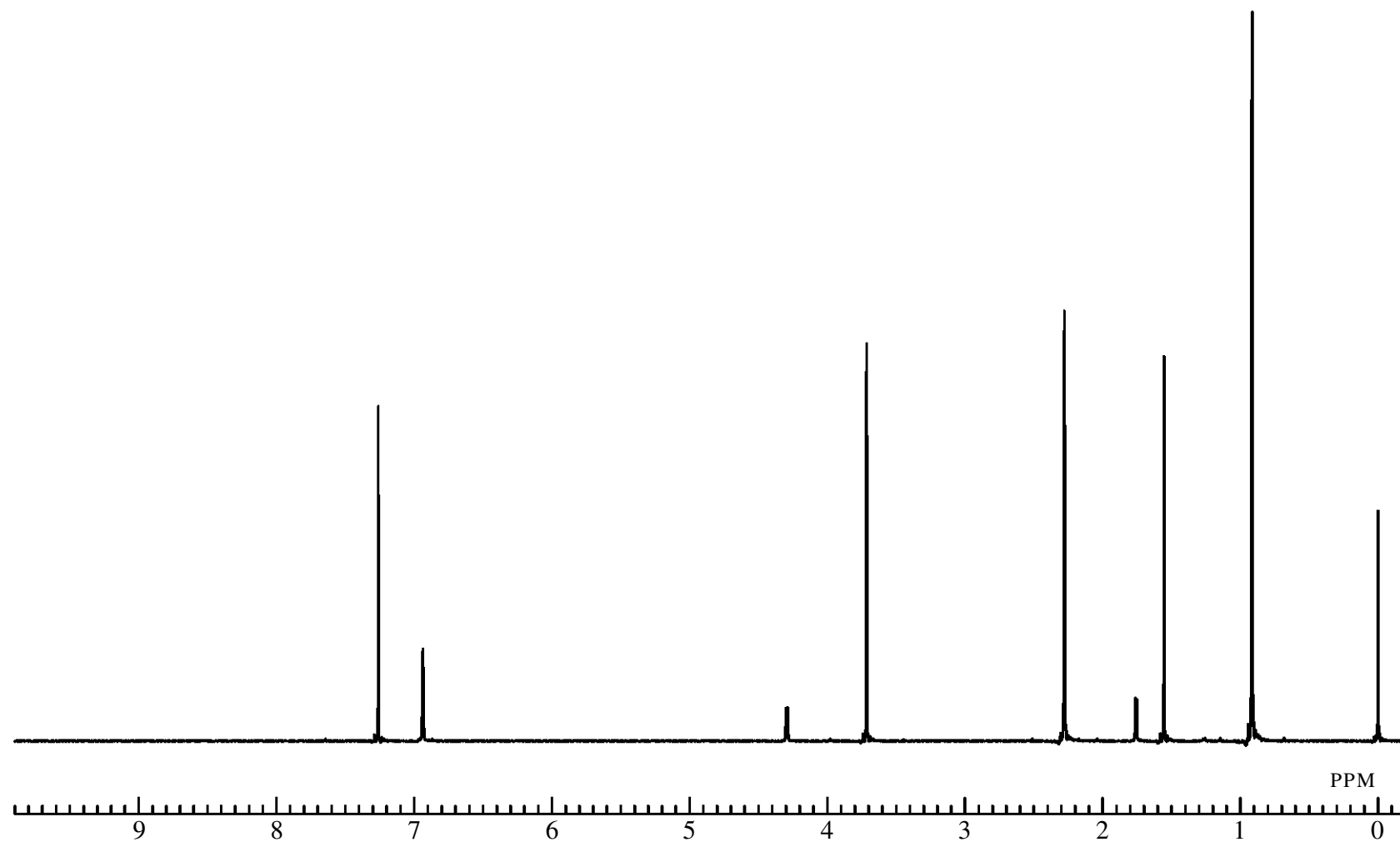


Fig. 25 ^1H NMR spectrum of 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl-neopentyl Alcohol (**18**) (CDCl_3)

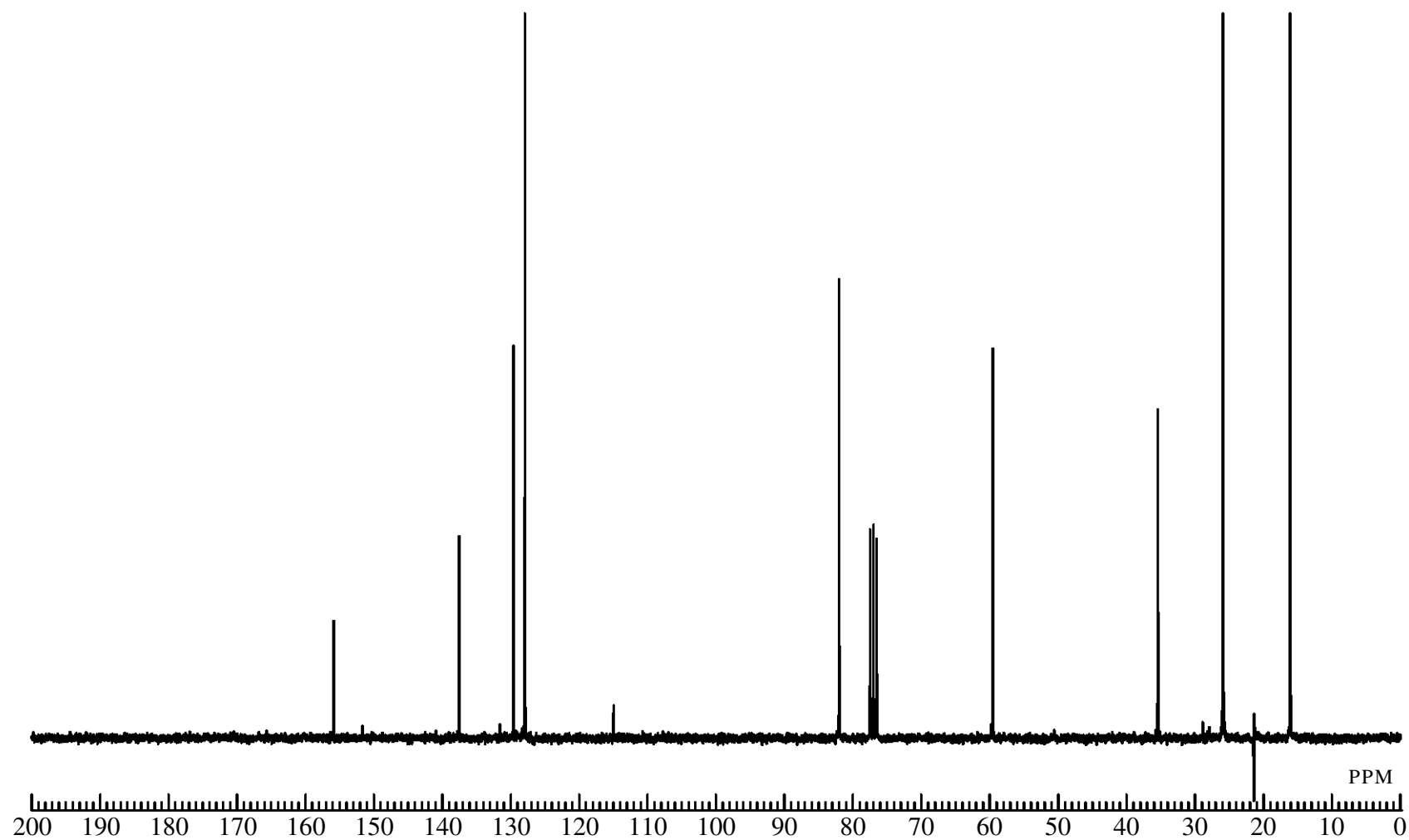


Fig. 26 ^{13}C NMR spectrum of 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl-neopentyl Alcohol (**18**) (CDCl_3)

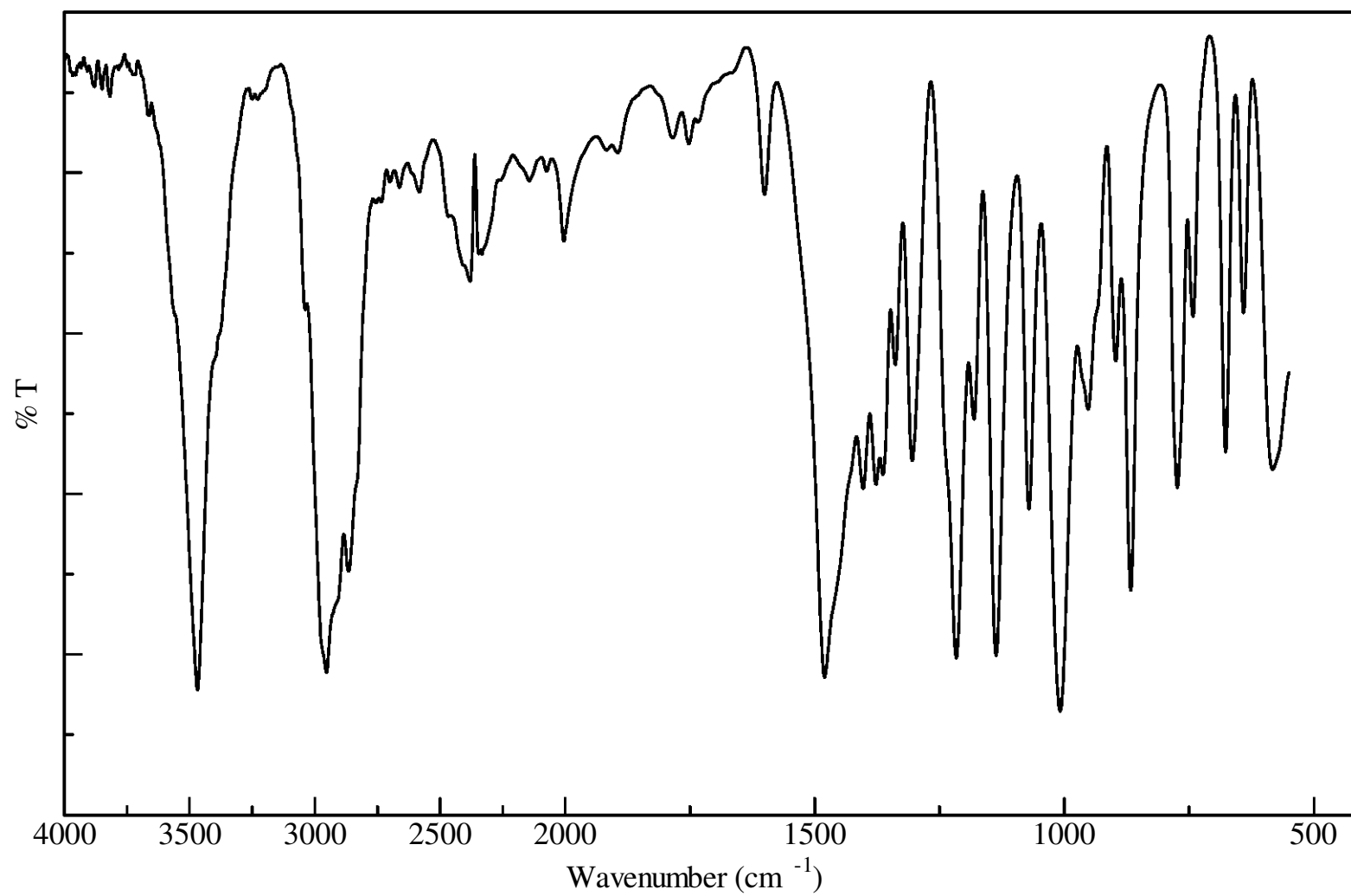


Fig. 27 IR spectrum of 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl-neopentyl Alcohol (**18**) (KBr)

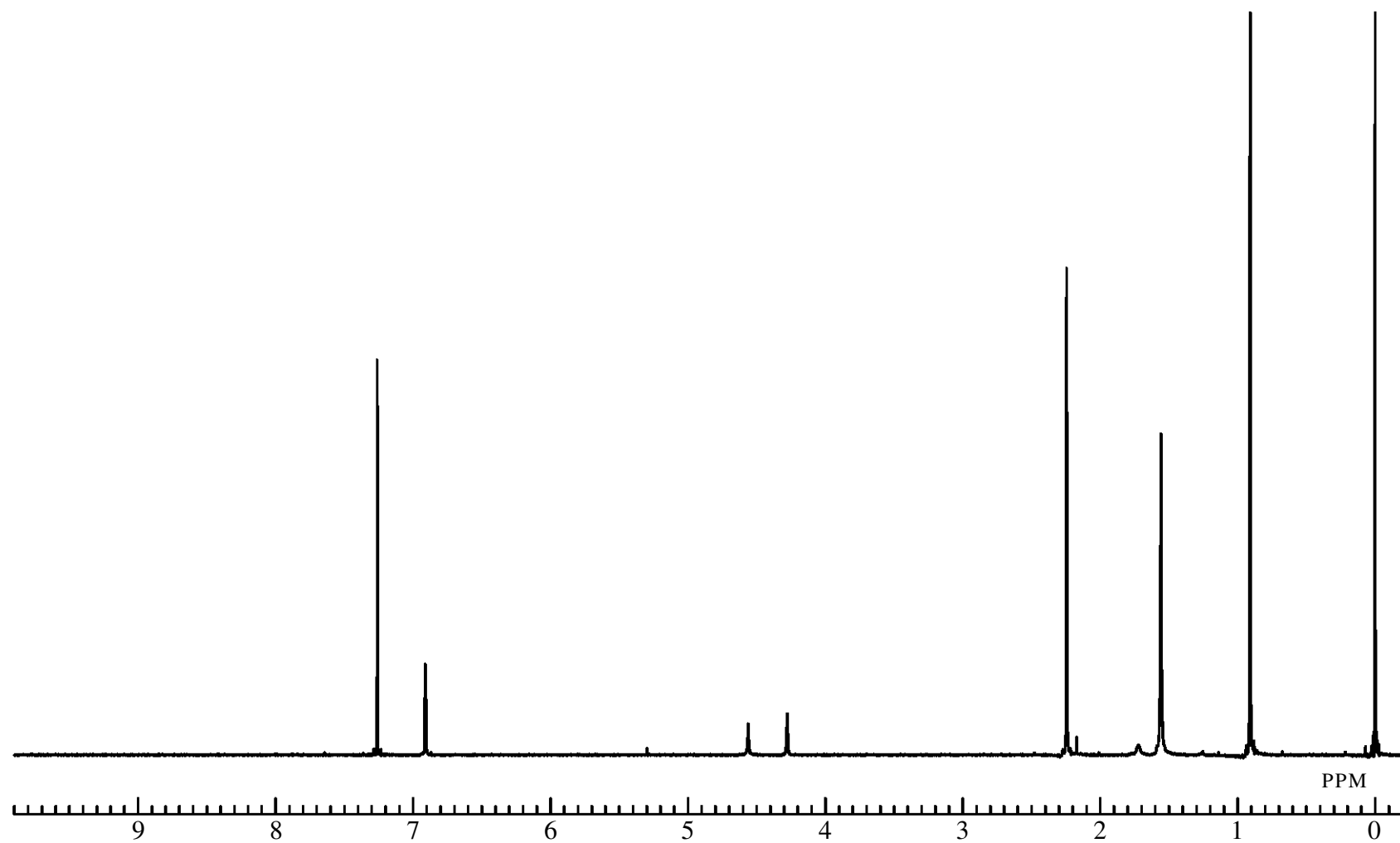


Fig. 28 ^1H NMR spectrum of 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenylneopentyl Alcohol (**19**) (CDCl_3)

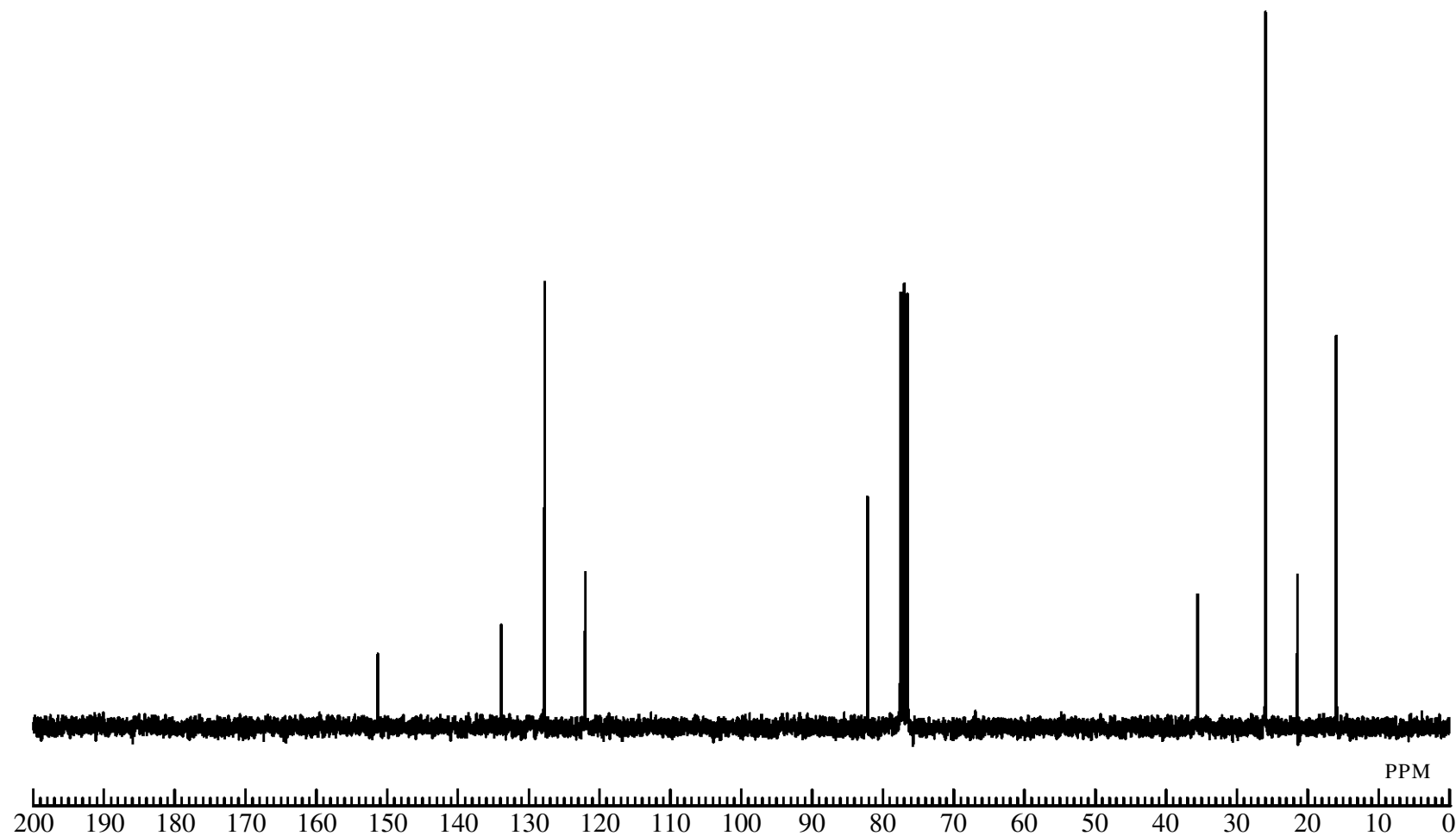


Fig. 29 ^{13}C NMR spectrum of 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenylneopentyl Alcohol (**19**) (CDCl_3)

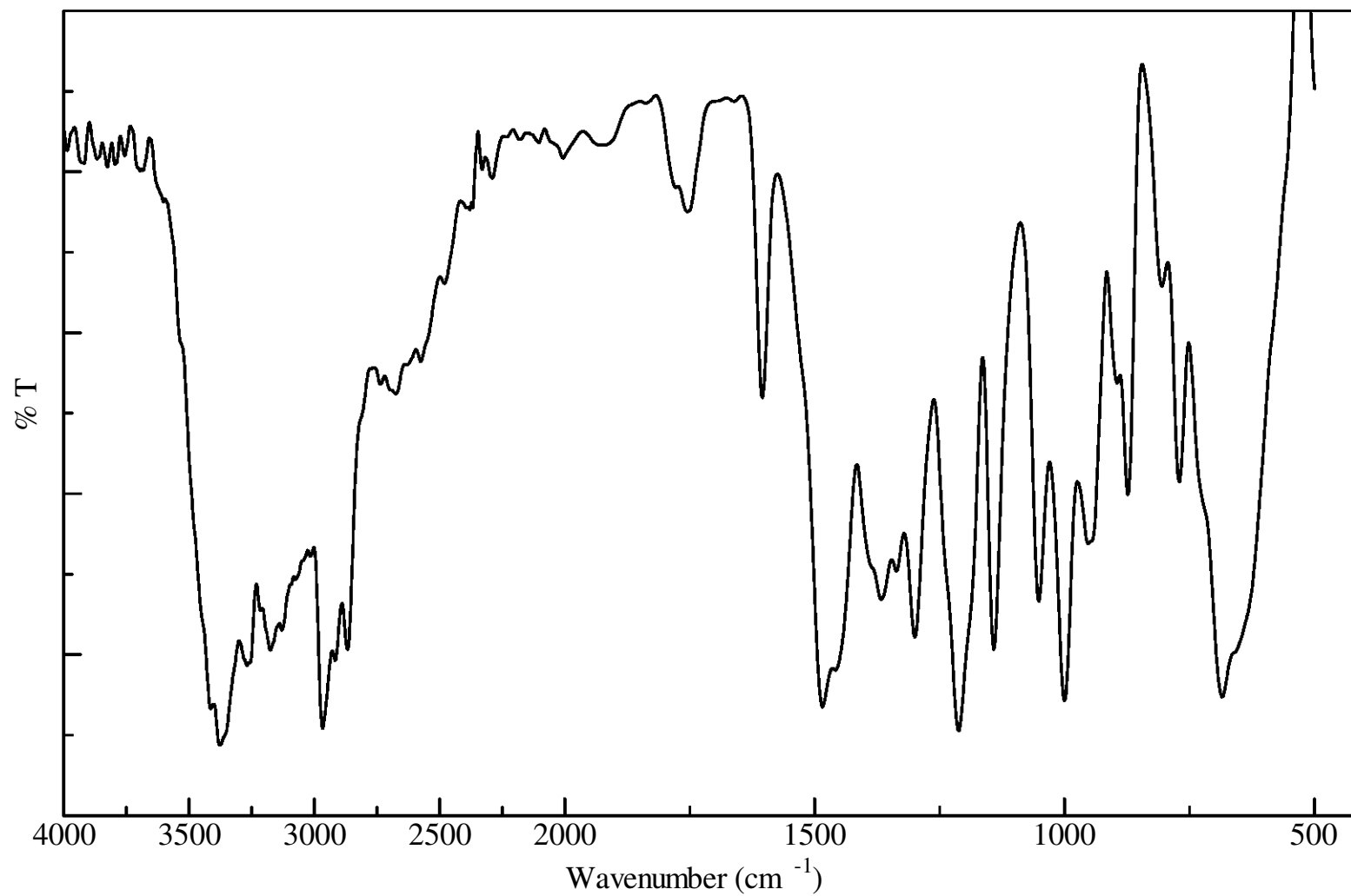


Fig. 30 IR spectrum of 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenylneopentyl Alcohol (**19**) (KBr)

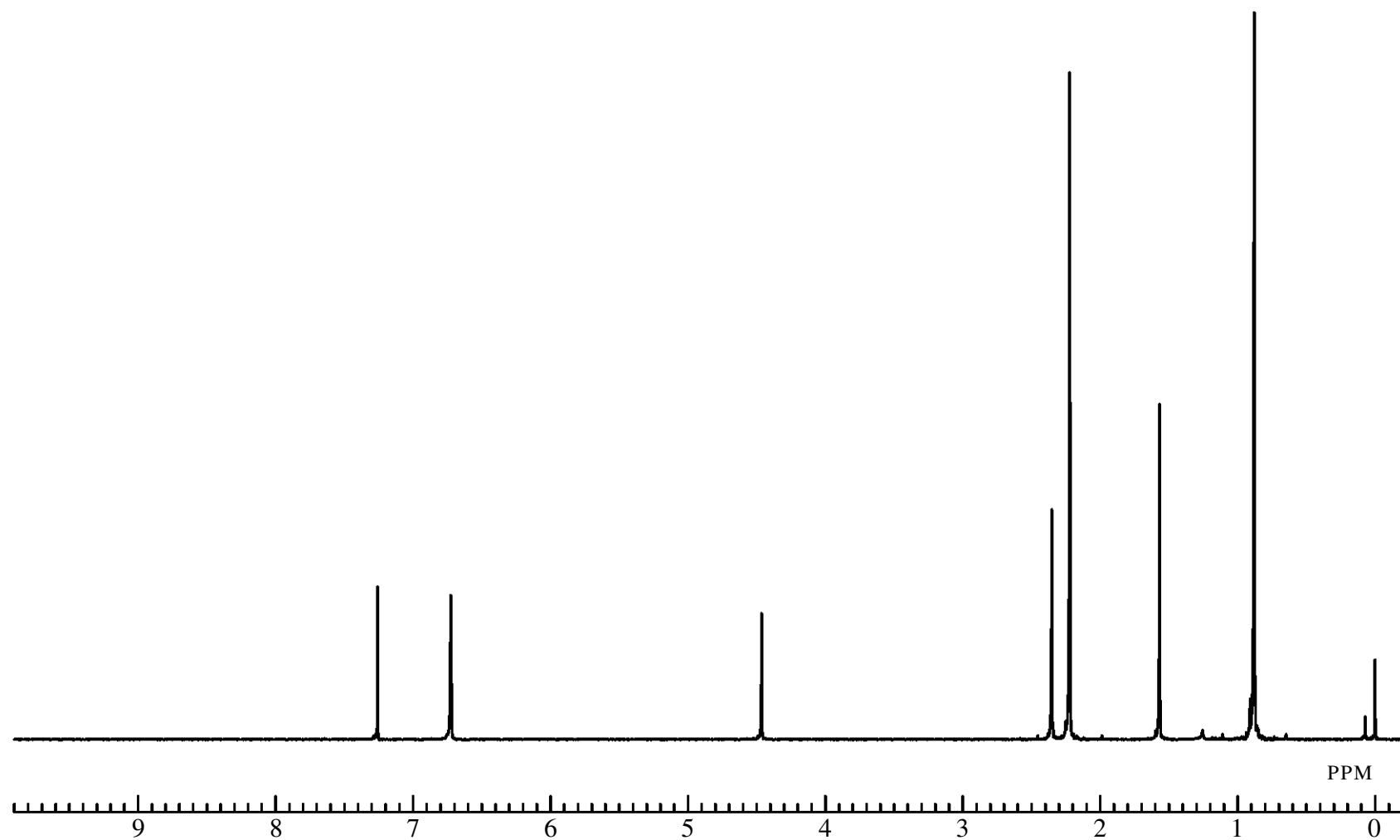


Fig. 31 ^1H NMR spectrum of 4-Neopentyl-2,6-dimethylphenol (**20**) (CDCl_3)

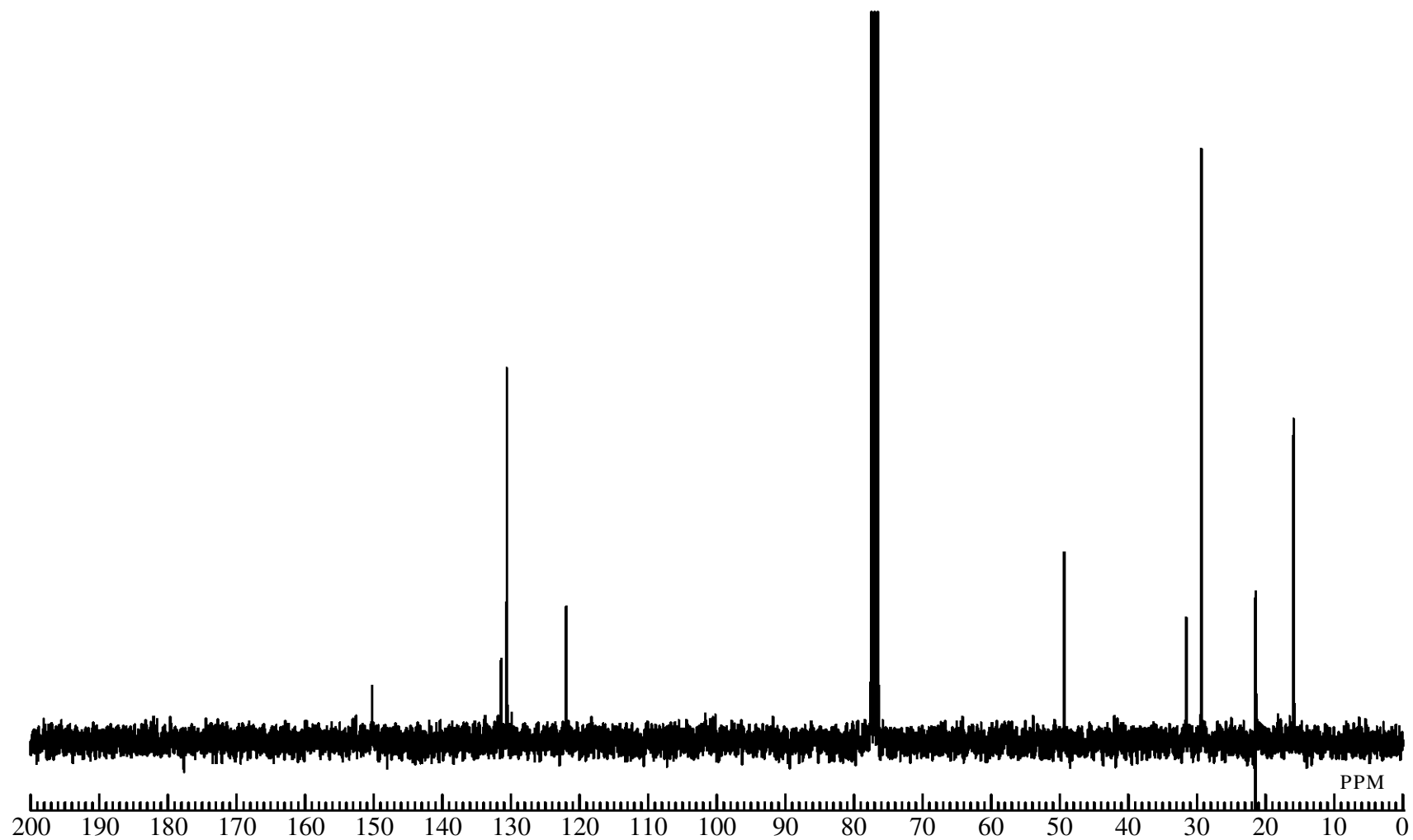


Fig. 32 ^{13}C NMR spectrum of 4-Neopentyl-2,6-dimethylphenol (**20**) (CDCl_3)

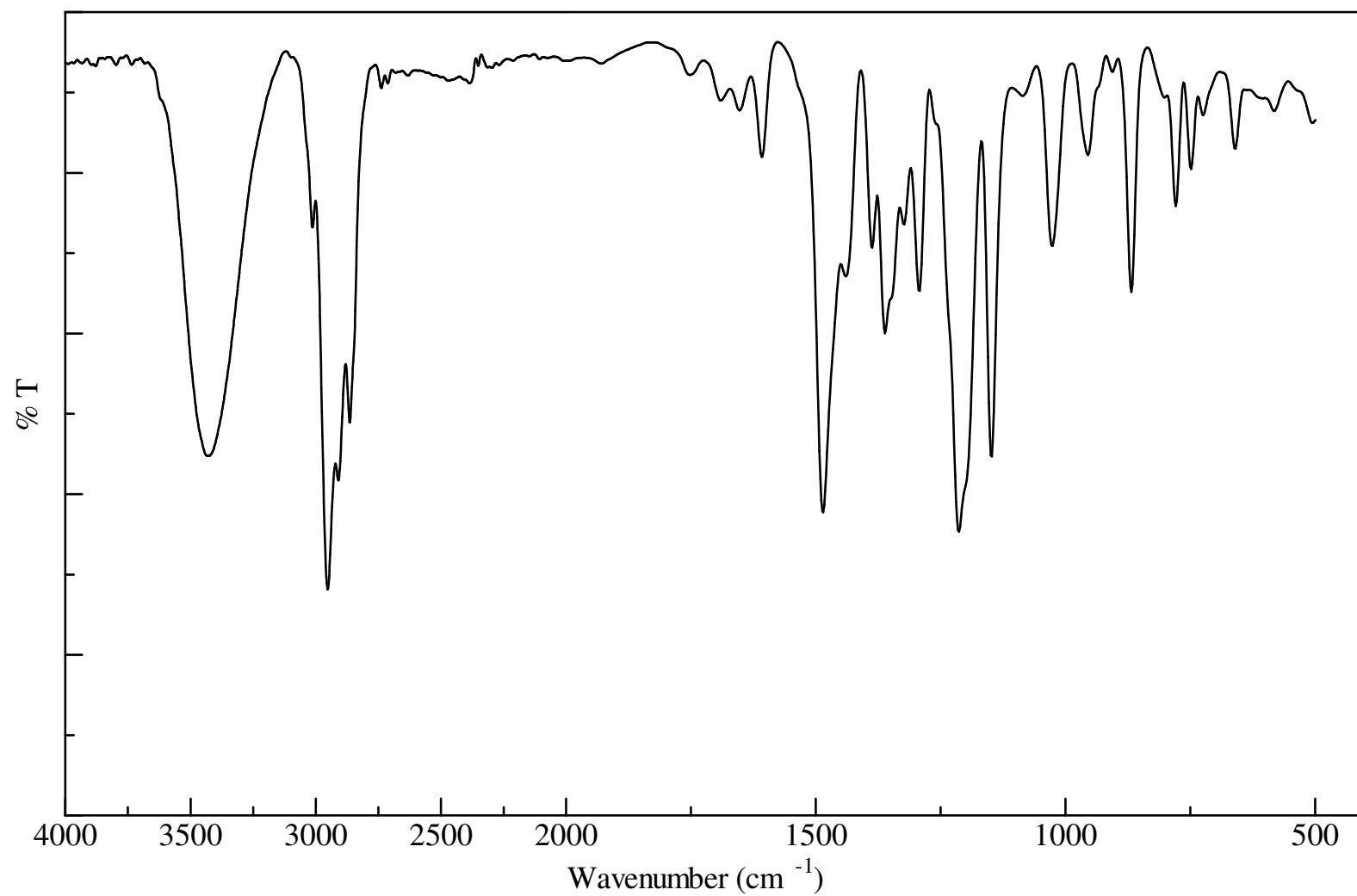


Fig. 33 IR spectrum of 4-Neopentyl-2,6-dimethylphenol (**20**) (KBr)

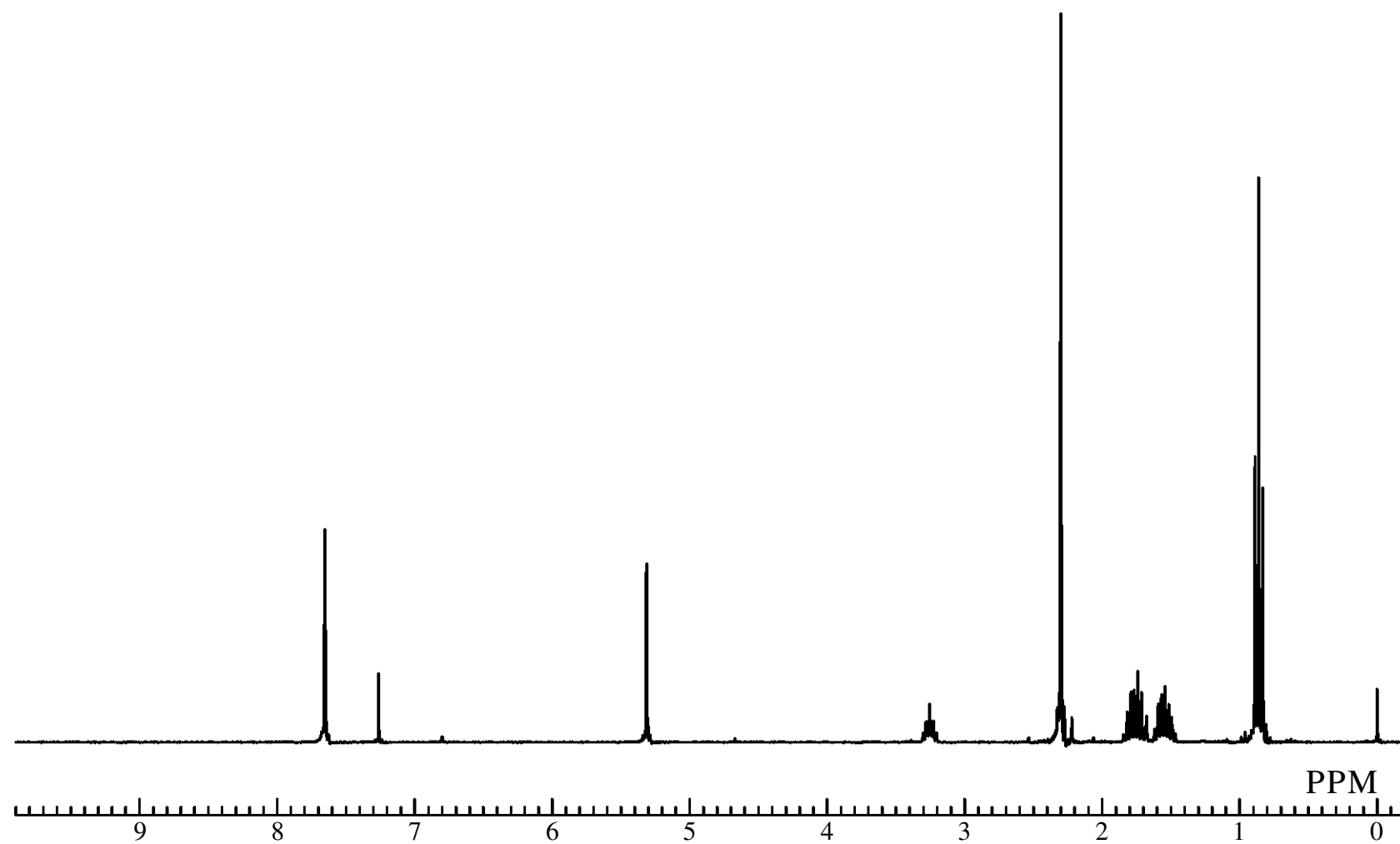


Fig. 34 ^1H NMR spectrum of 4-(2-Ethylbutyryl)-2,6-dimethylphenol (**23**) (CDCl_3)

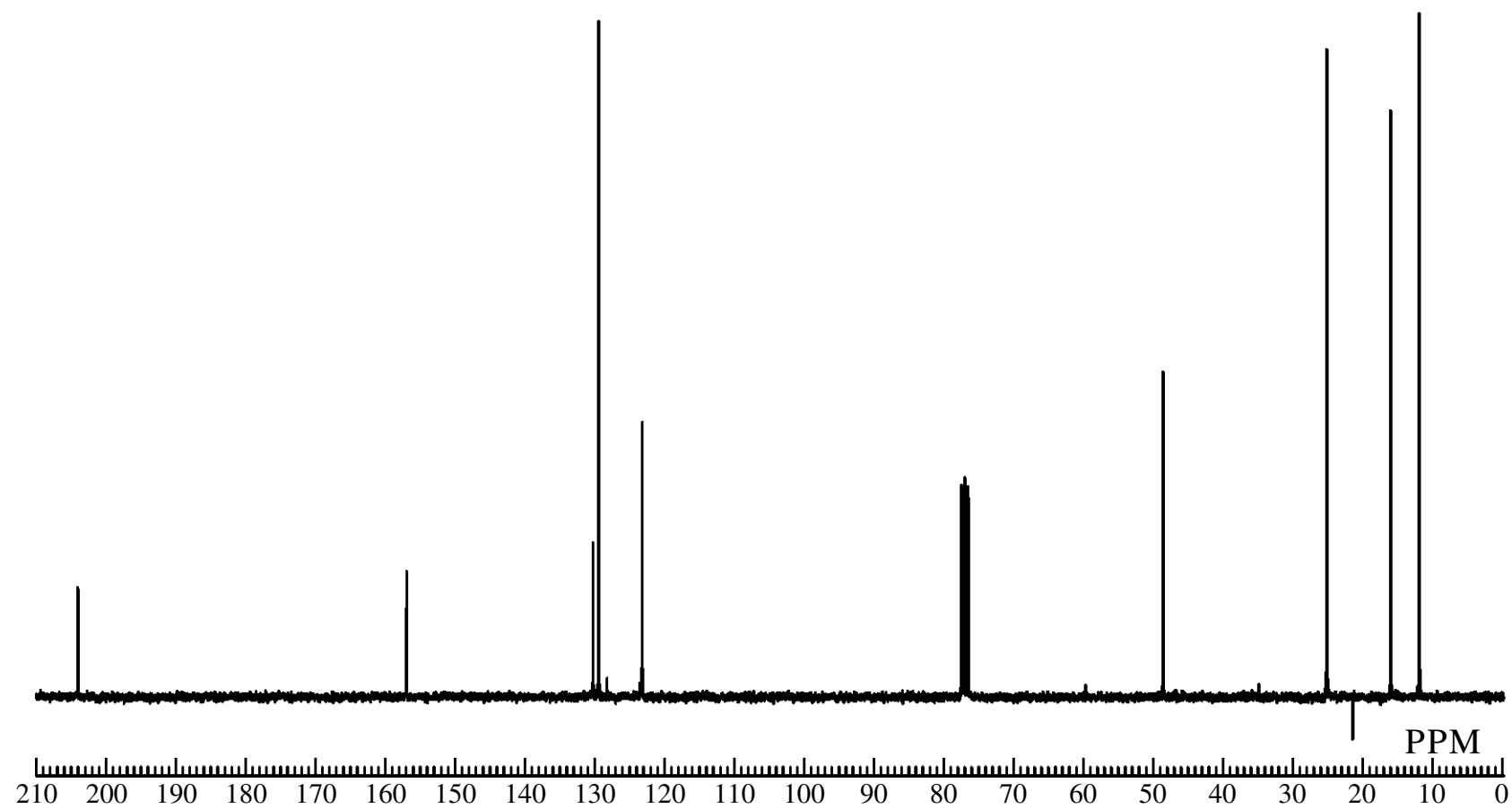


Fig. 35 ^{13}C NMR spectrum of 4-(2-Ethylbutyryl)-2,6-dimethylphenol (**23**) (CDCl_3)

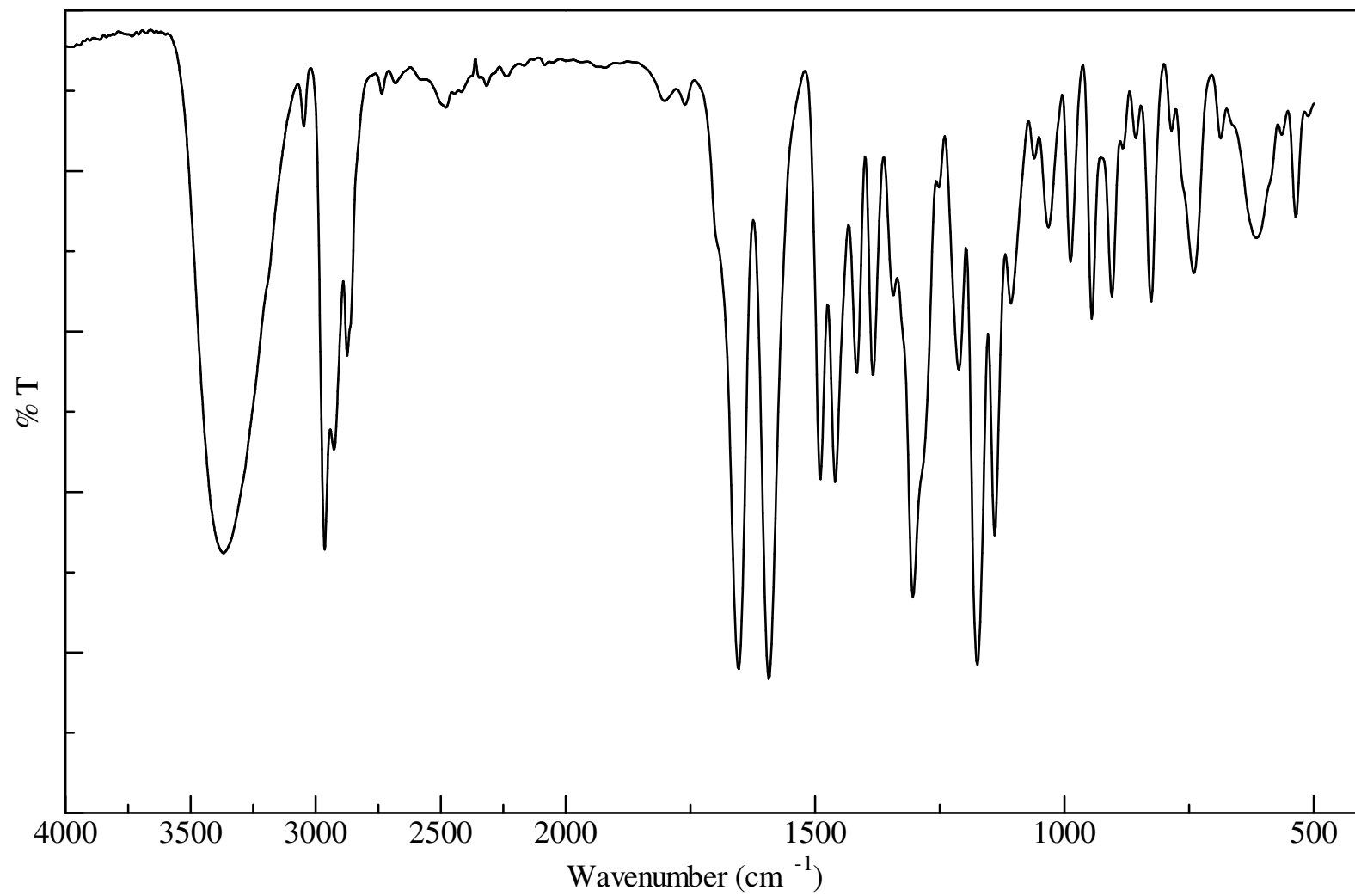


Fig. 36 IR spectrum of 4-(2-Ethylbutyryl)-2,6-dimethylphenol (**23**) (KBr)

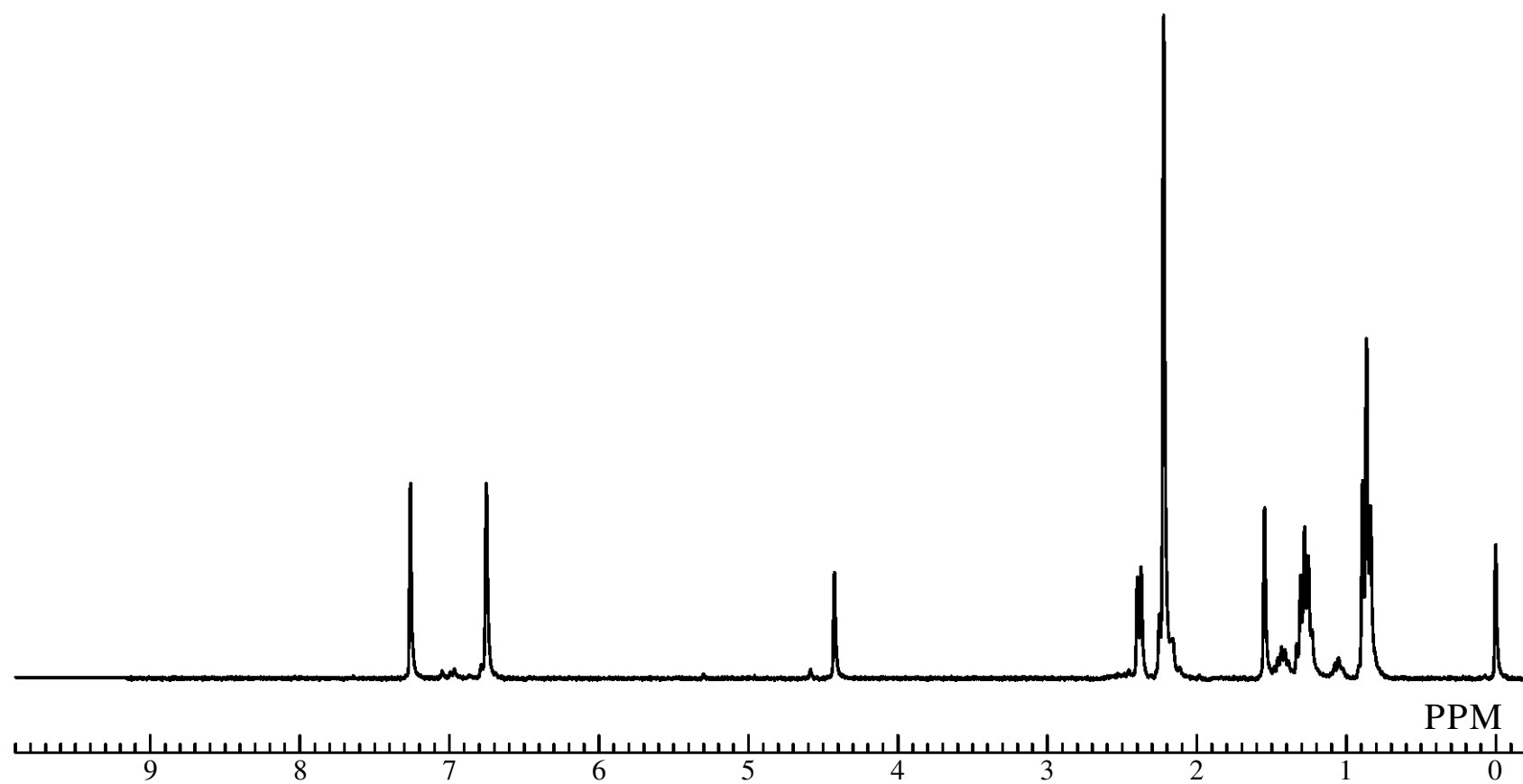


Fig. 37 ^1H NMR spectrum of 4-(2-Ethylbutyl)-2,6-dimethylphenol (**24**) (CDCl_3)

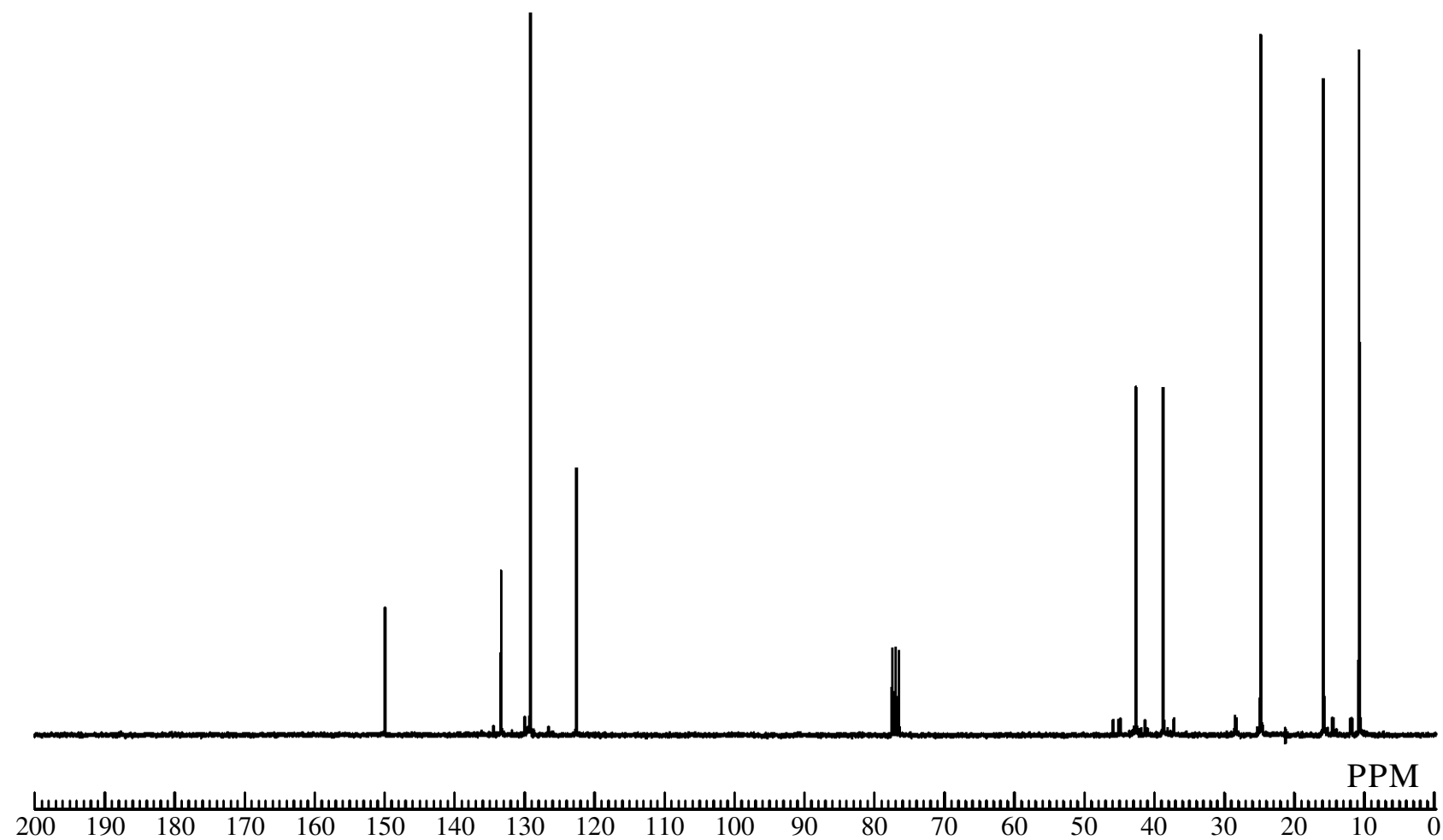


Fig. 38 ^{13}C NMR spectrum of 4-(2-Ethylbutyl)-2,6-dimethylphenol (**24**) (CDCl_3)

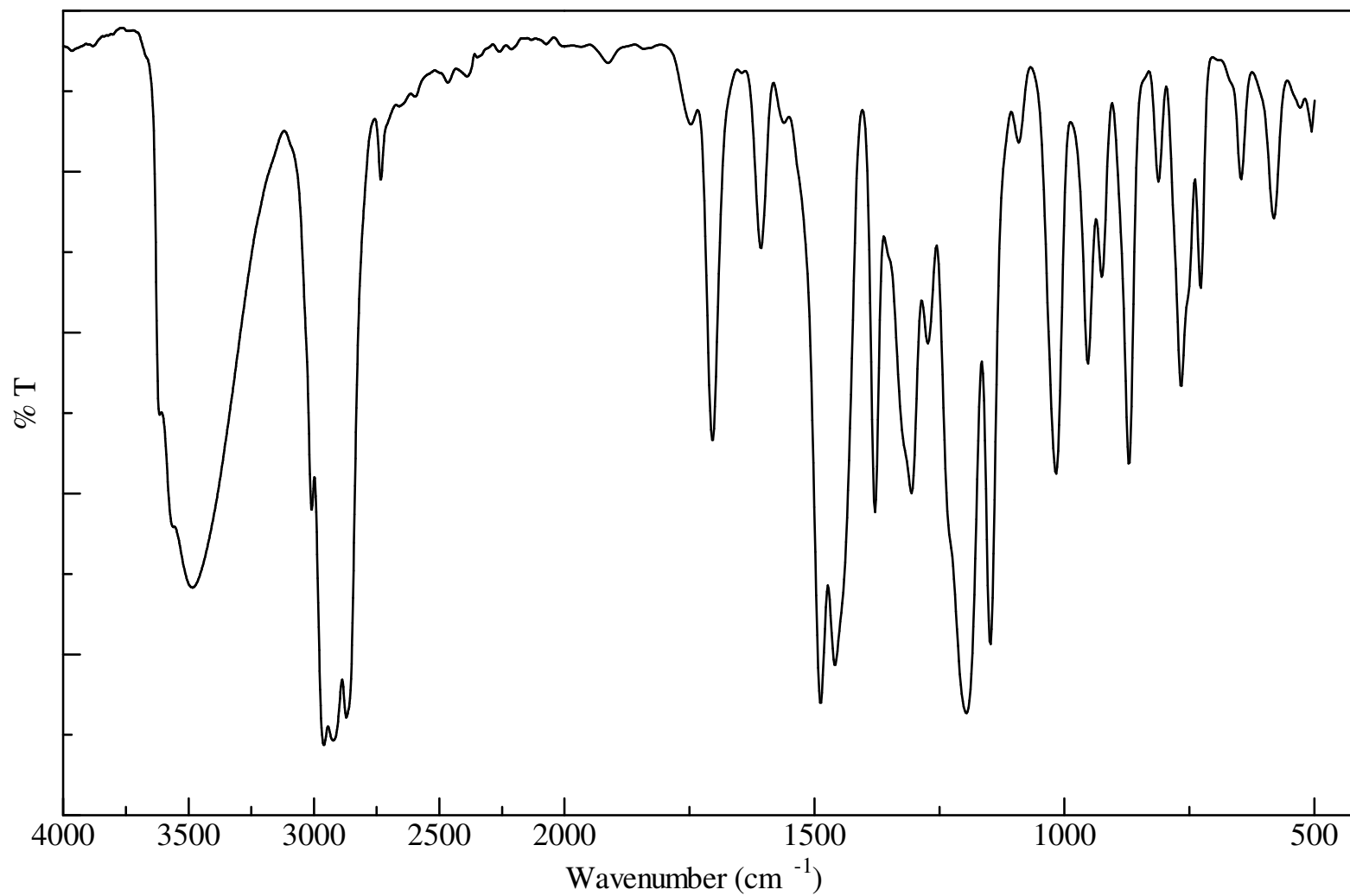


Fig. 39 IR spectrum of 4-(2-Ethylbutyl)-2,6-dimethylphenol (**24**) (NaCl)

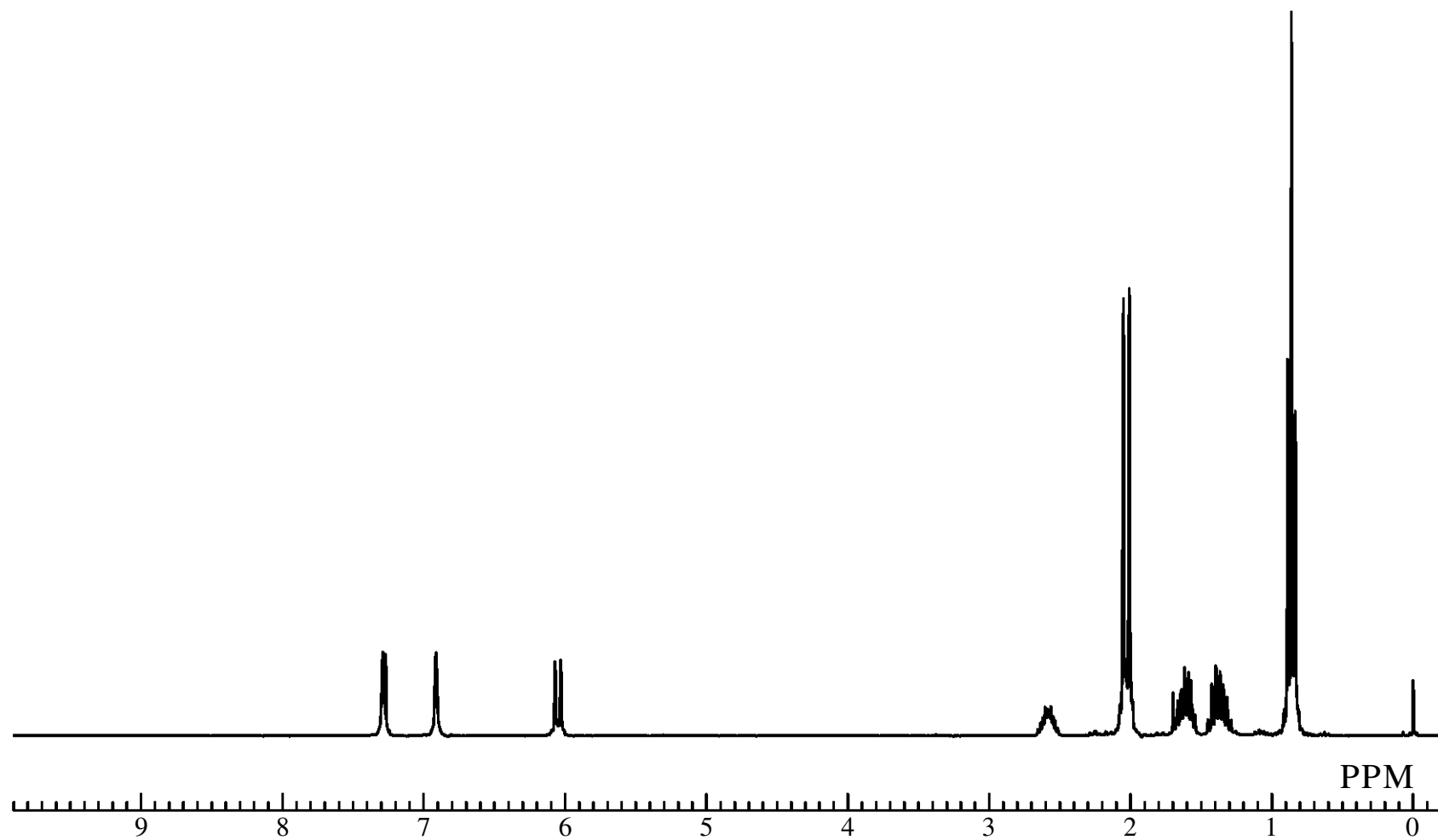


Fig. 40 ^1H NMR spectrum of 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**25**) (CDCl_3)

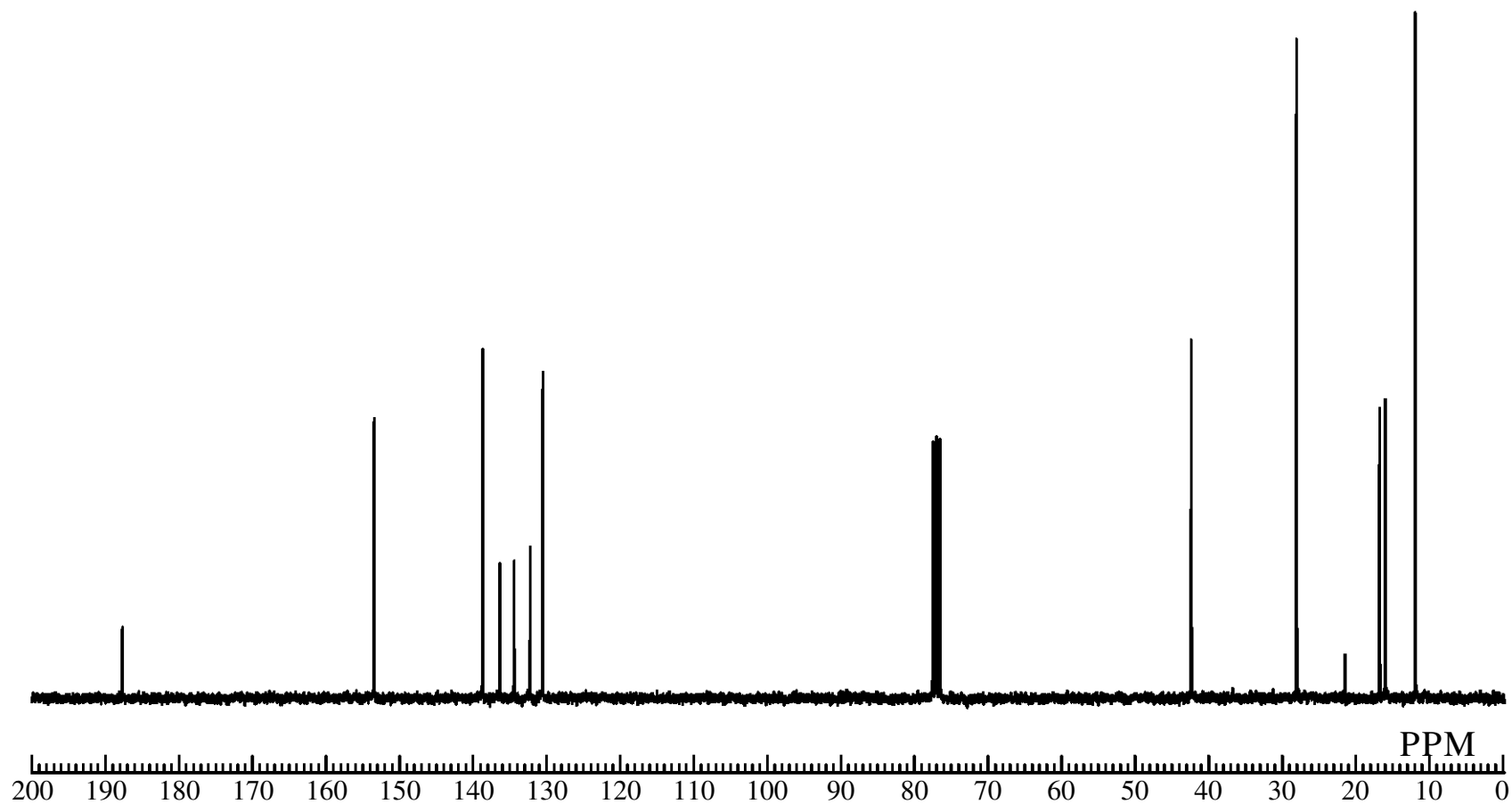


Fig. 41 ^{13}C NMR spectrum of 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**25**) (CDCl_3)

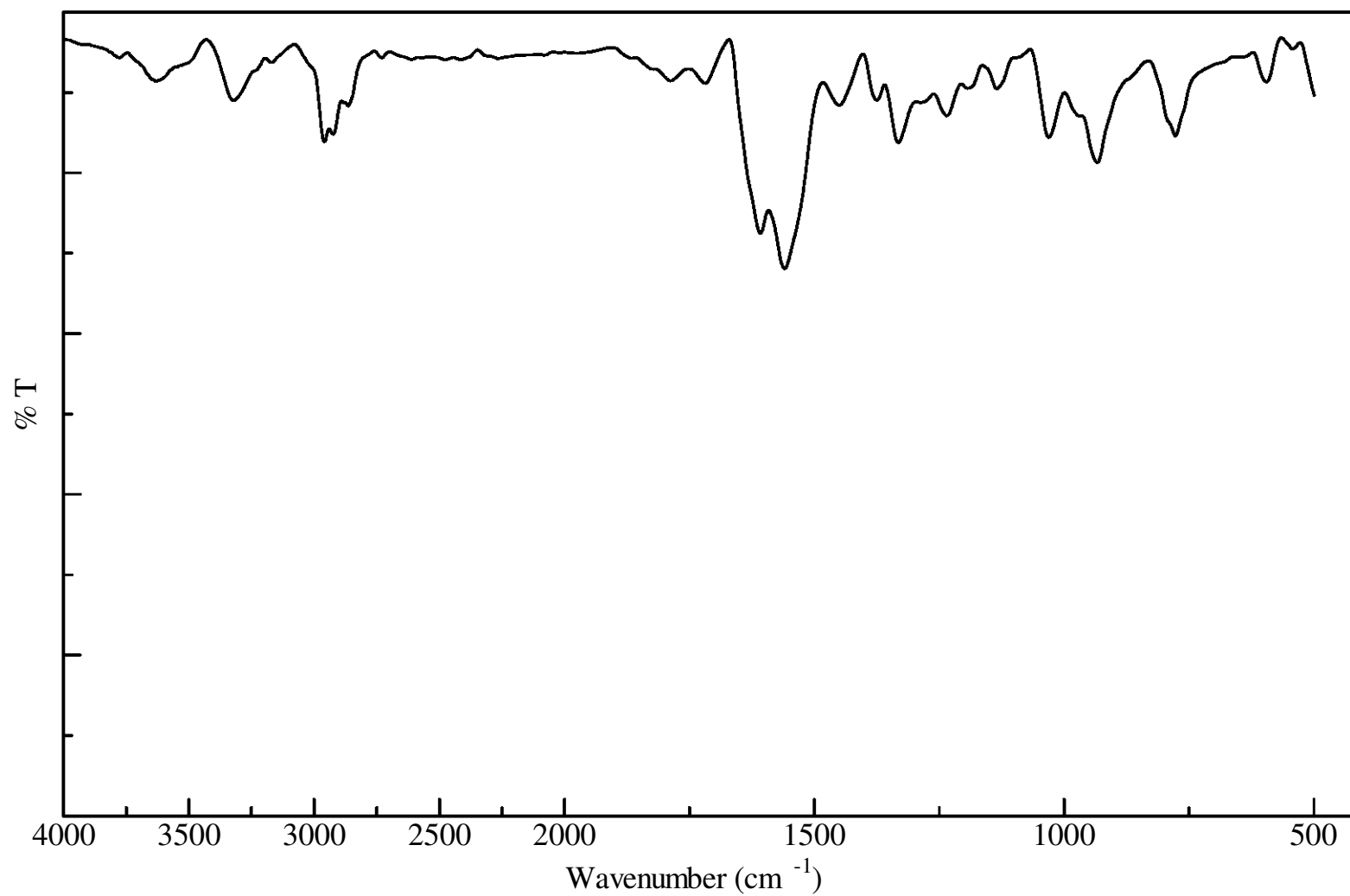


Fig. 42 IR spectrum of 7- (3-Pentyl))-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**25**) (KBr)

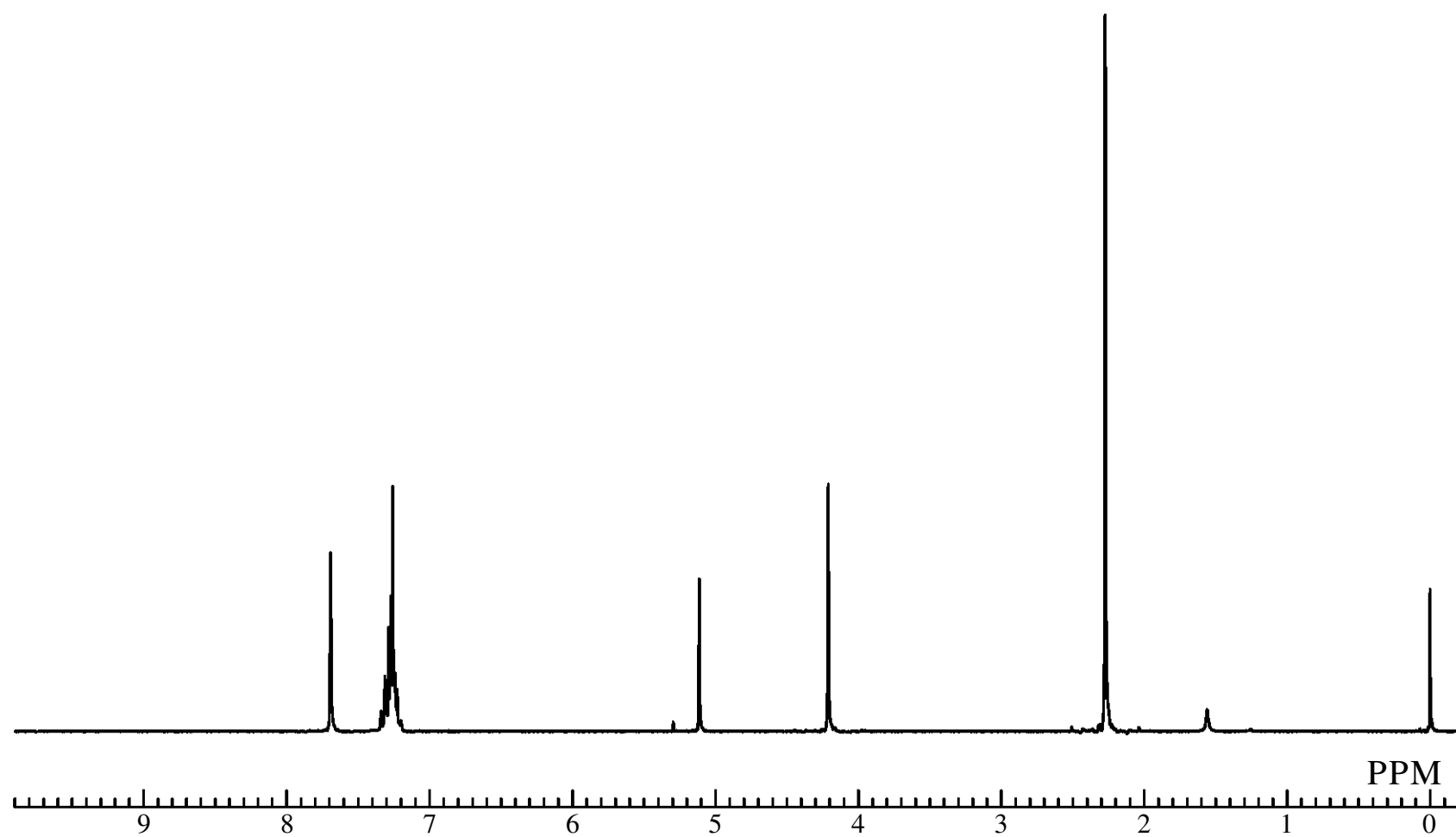


Fig 43. ^1H NMR spectrum of 4-Phenylacetyl-2,6-dimethylphenol (**27**) (CDCl_3)

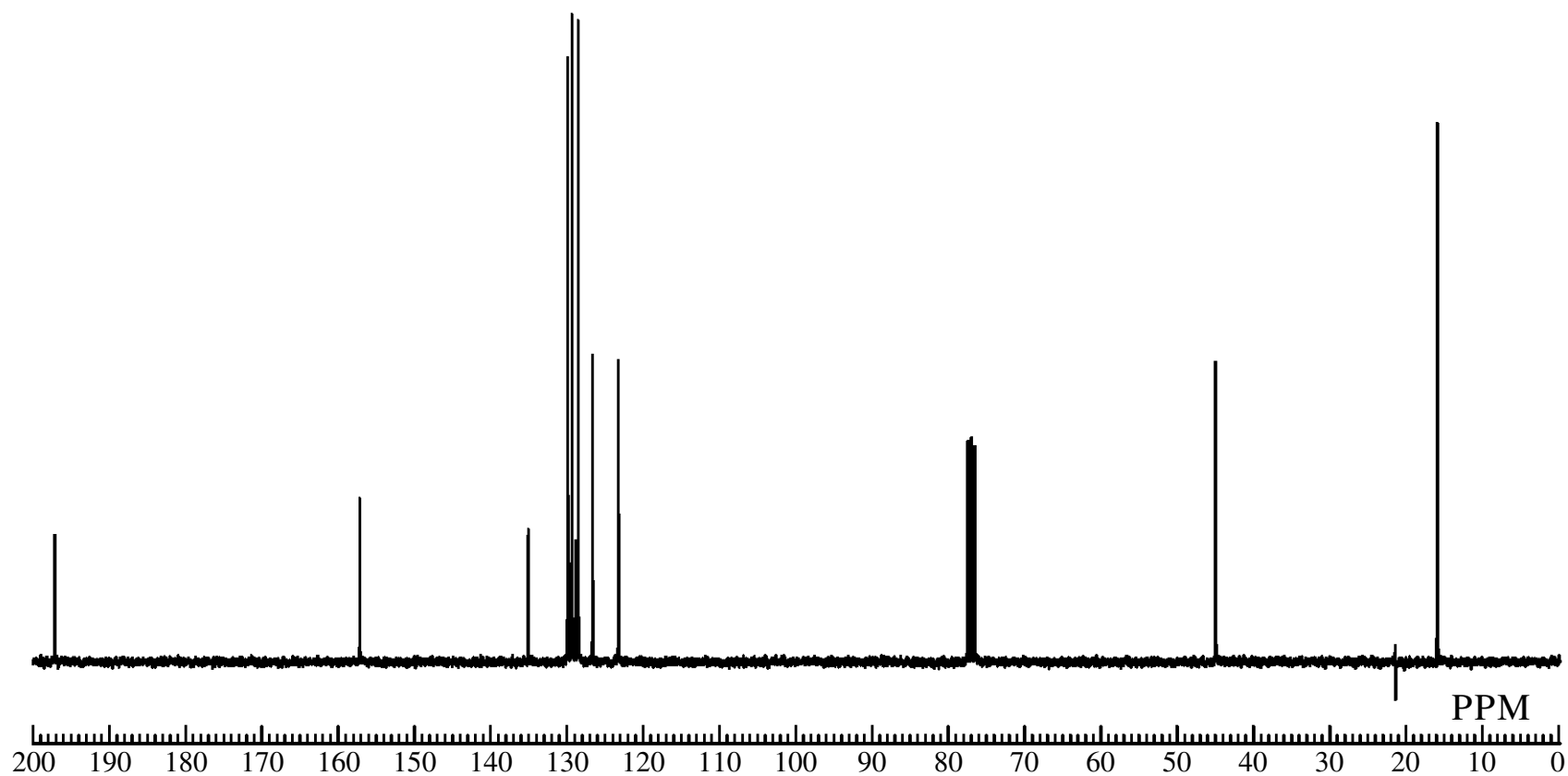


Fig. 44 ^{13}C NMR spectrum of 4-Phenylacetyl-2,6-dimethylphenol (**27**) (CDCl_3)

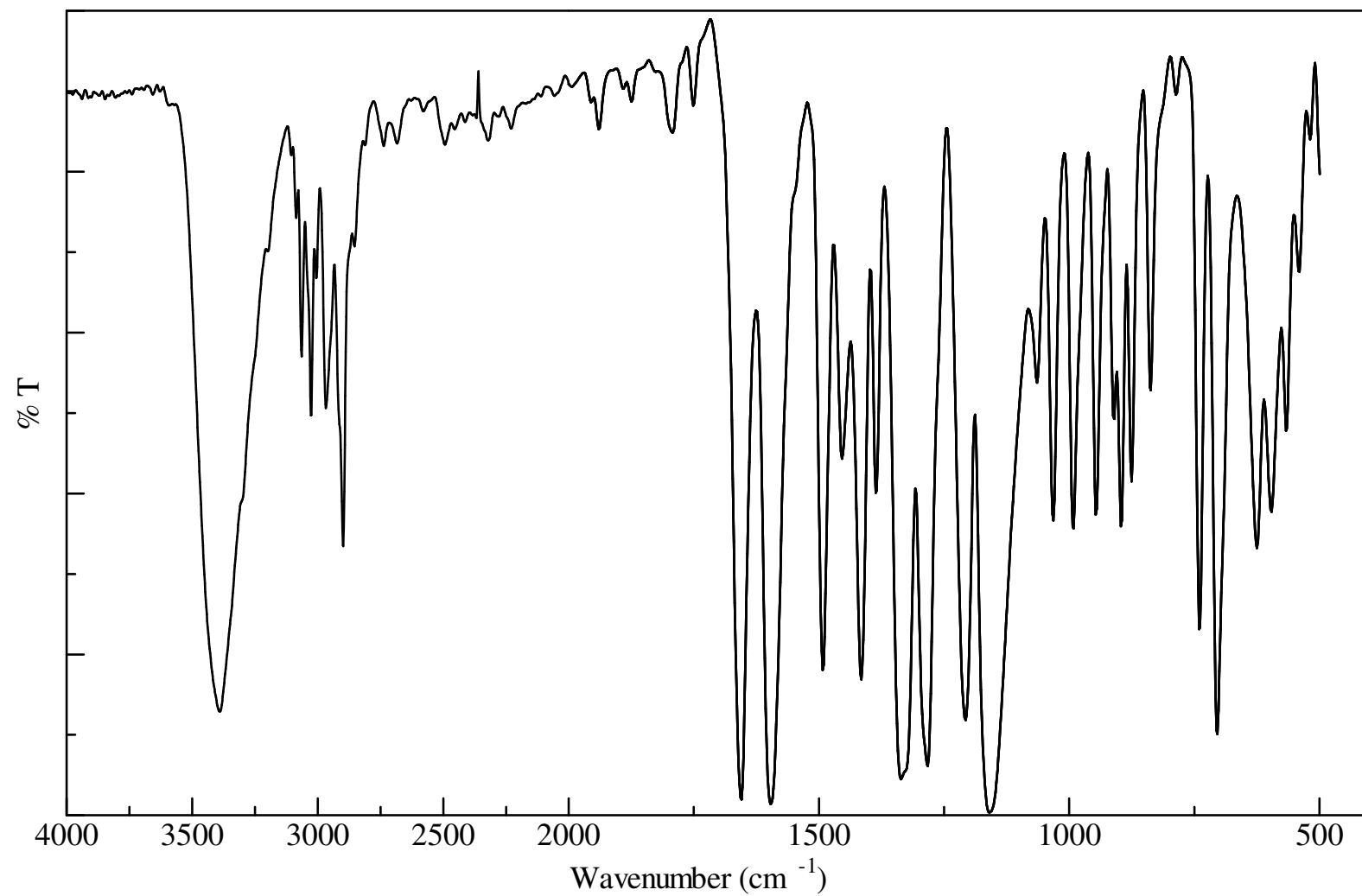


Fig. 45 IR spectrum of 4-Phenylacetyl-2,6-dimethylphenol (**27**) (KBr)

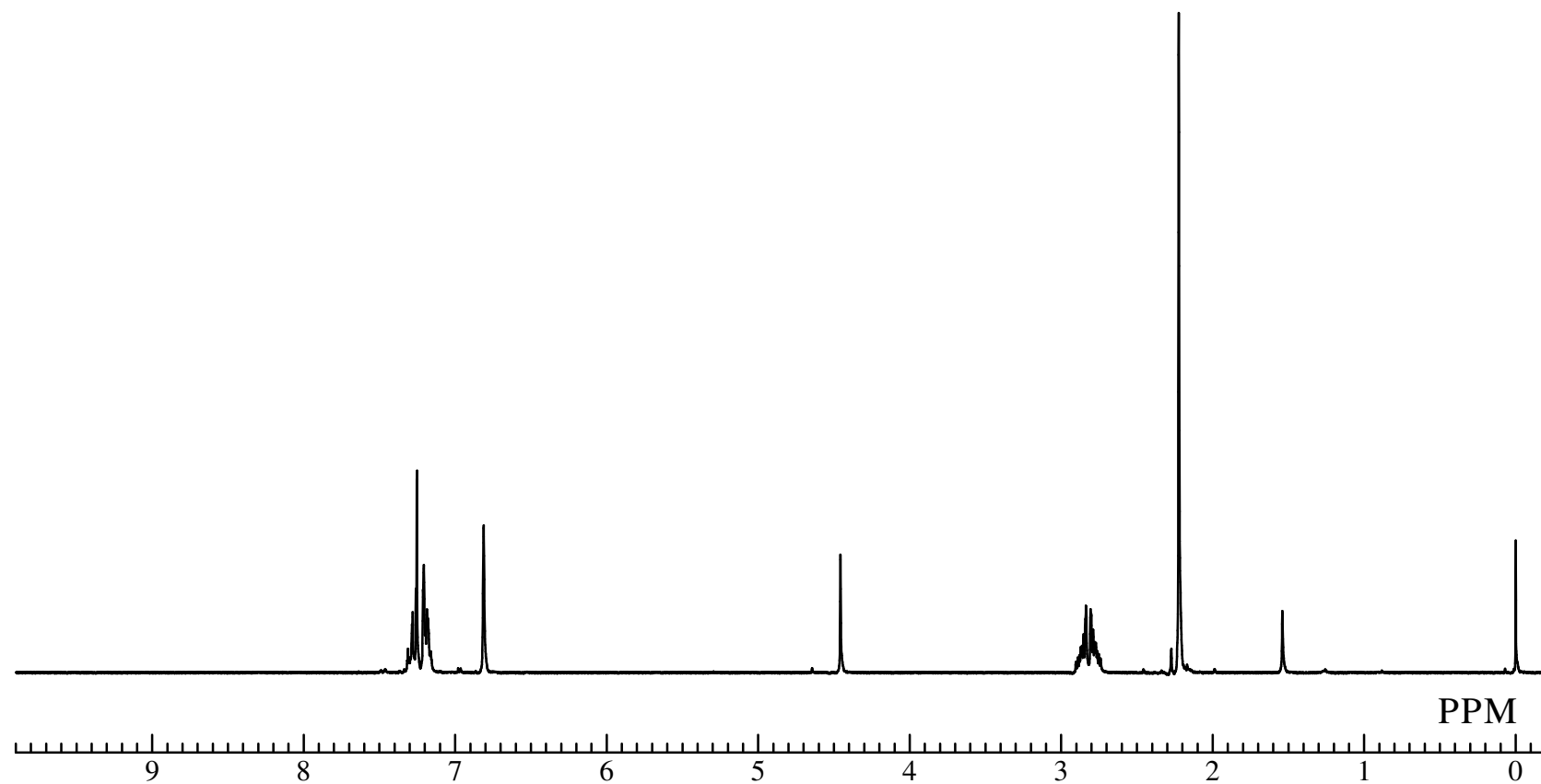


Fig. 46 ^1H NMR spectrum of 4-Phenethyl-2,6-dimethylphenol (**28**) (CDCl_3)

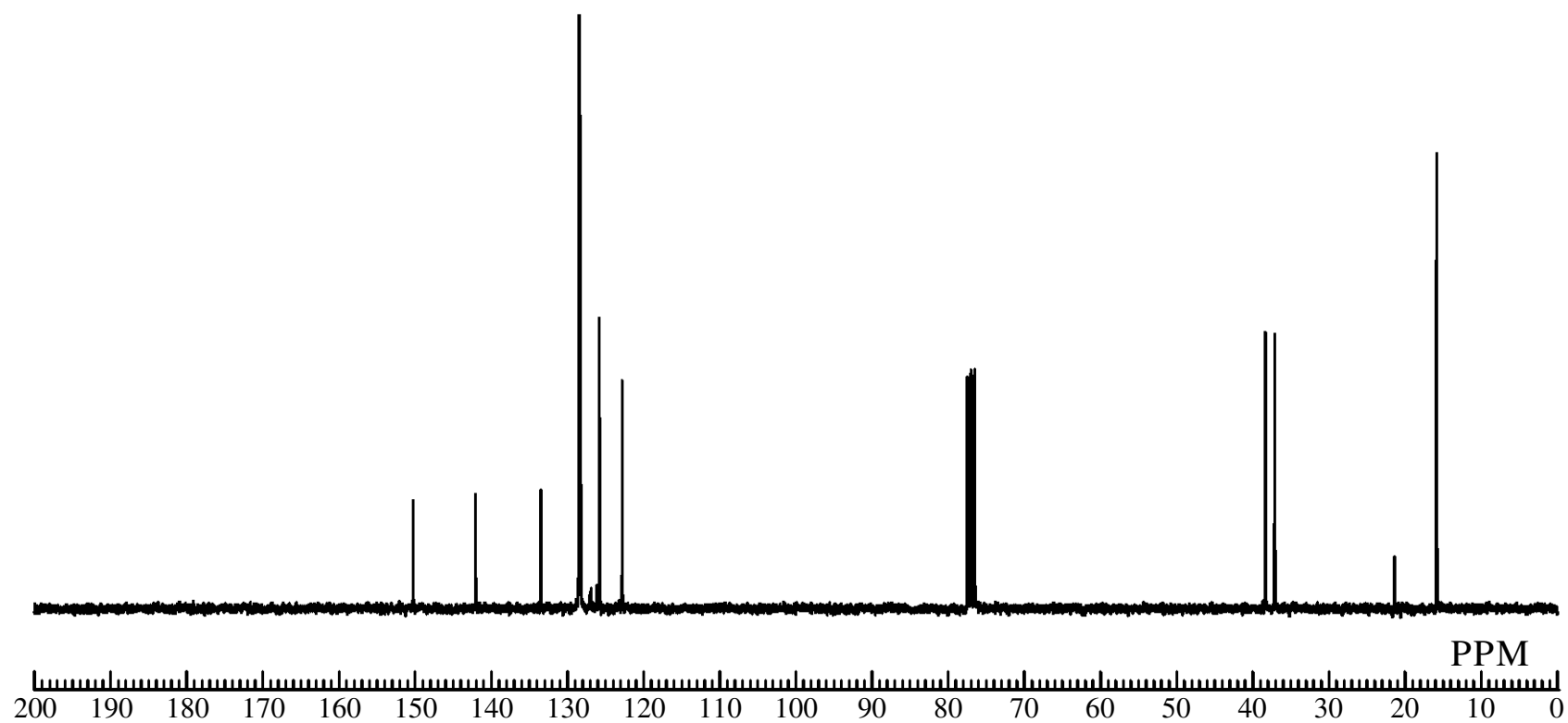


Fig. 47 ^{13}C NMR spectrum of 4-Phenethyl-2,6-dimethylphenol (**28**) (CDCl_3)

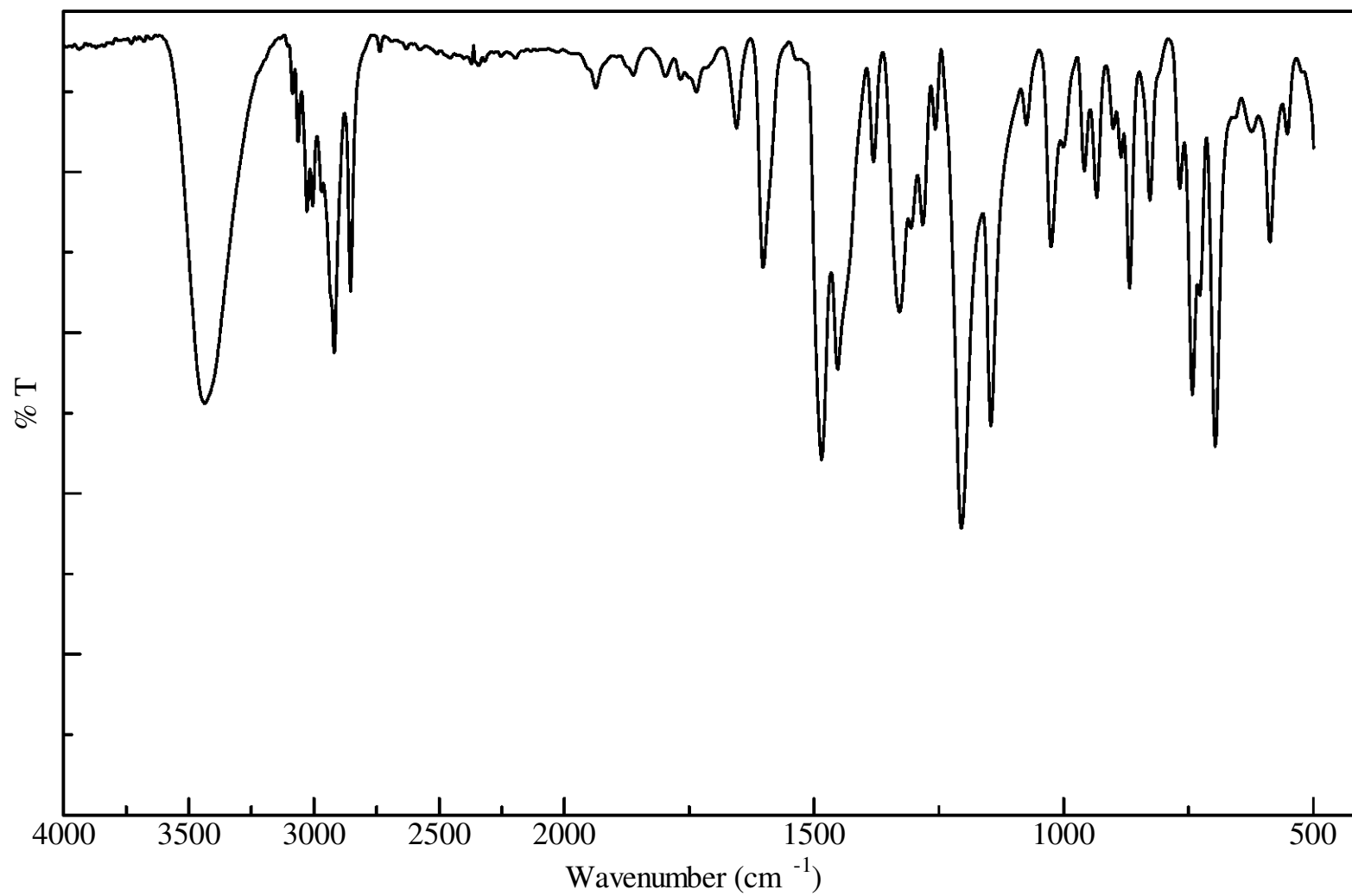
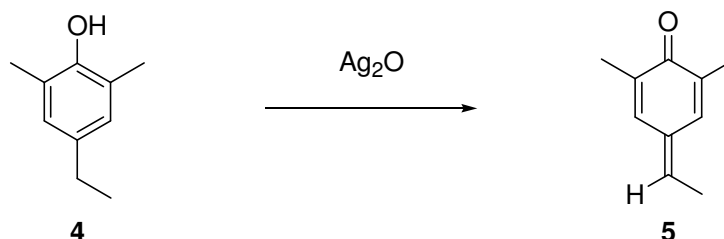


Fig. 48 IR spectrum of 4-Phenethyl-2,6-dimethylphenol (**28**) (KBr)

第三章

結果と考察

<3-1> モノマーの合成

<3-1-1> 7-Methyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (Me モノマー, **5**) の合成

4-Ethyl-2,6-dimethylphenol (**4**) を Ag_2O (I) を用いて酸化し、Me モノマー (**5**) の合成を試みた。合成条件を下記 Table 1 に示す。

Table 1. Synthesis of 7-Methyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**)

Run	4 mg (mmol)	Ag_2O g (mmol)	Solvent ml	Time h	Yield g (%)
1	100 (0.67)	290 (1.2)	Et_2O 5	1.8	-
2	18 (0.12)	56 (0.24)	CDCl_3 2	40	-
2	100 (0.67)	310 (1.33)	Hex 11	40	-

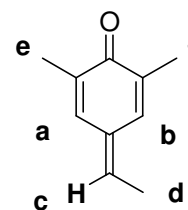
Run1 : 反応終了後、 Ag_2O をろ過するとキノンメチドの生成を示唆する黄色い溶液が得られたが、溶媒を減圧留去すると、淡黄色粘性液体となった。この淡黄色粘性液体の GPC を測定した結果、様々な重合度のオリゴマー混合物であることがわかった。またこのオリゴマー混合物の ^1H NMR を Fig. 49 に示す。

Run2 : 溶液の濃縮時にモノマーが反応したことが示唆されたため、溶媒に CDCl_3 を用いて酸化反応を行い反応溶液の ^1H NMR を直接測定した。モノマー溶液の ^1H NMR を Fig. 50 に示す。その結果、前駆体に特徴的な芳香環およびフェノールのプロトンは完全に消失し、キノンメチドモノマーの生成に由来するピークが明確に観測された。このことから溶液状態では、Me モノマーが存在していることが明らかとなった。また、この溶液を濃縮後、再度 ^1H NMR を測定した結果、キノンメチド骨格のプロトンは消失し、run1 と同様の種々のオリゴマー混合物に変化していることがわかった。このため Me モノマーは、高反応性であるため、濃縮時にモノマー同士が反応してしまうことが明らかとなった。

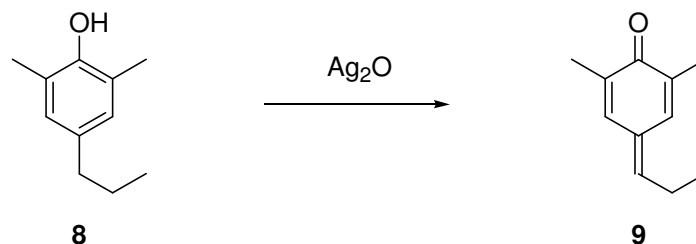
Run3 : 溶液状態では Me モノマーの存在が確認されたため、反応溶媒にヘキサンを用いて酸化反応を行い、 Ag_2O をろ過した後、ろ液を濃縮し、再結晶によるモノマー結晶の単離を試みた。しかし油状物質が析出し、結晶は得られなかった。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig. 50)

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| a) 7.34 (s, 2H) | b) 6.89 (s, 1H) |
| c) 6.59 (q, $J = 7.6$ Hz, 1H) | d) 2.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H) |
| e) 2.06 (s, 1H) | f) 2.00 (s, 1H) |



以上、**Me** モノマーは溶液状態では存在しているものの、高反応性のため、モノマーとして単離することはできなかった。

<3-1-2> 7-Ethyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (Et モノマー, **9**) の合成

4-Propyl-2,6-dimethylphenol (**8**)を Ag_2O (I) を用いて酸化し、Et モノマー (**9**) の合成を試みた。合成条件を下記 Table 2 に示す。

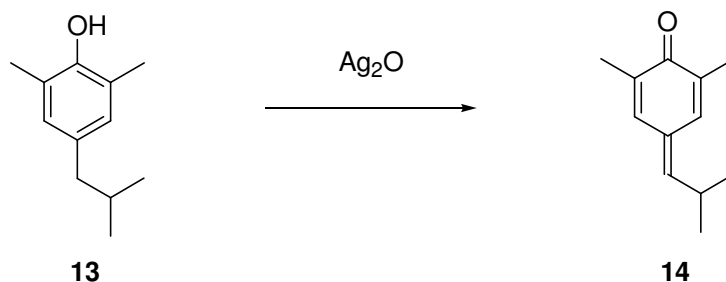
Table 2. Synthesis of 7-Ethyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**9**)

run	9 mg (mmol)	Ag_2O mg (mmol)	Solvent ml	Time min	Yield g (%)
1	50 (0.31)	140 (0.61)	Et_2O 5	60	-
2	20 (0.12)	56 (0.24)	CDCl_3 2	40	-
3	110 (0.67)	310 (1.33)	Hex 11	40	-

Run1 : 反応終了後、 Ag_2O をろ過すると Me モノマーの時と同様にキノンメチドの生成を示唆する黄色い溶液が得られたが、溶媒を減圧留去すると、淡黄色粘性液体となった。この淡黄色粘性液体の GPC を測定した結果、様々な重合度のオリゴマー混合物であることがわかった。オリゴマー混合物の ^1H NMR を Fig. 51 に示す。

Run2 : 溶液の濃縮時にモノマーが反応したことが示唆されたため、溶媒に CDCl_3 を用いて酸化反応を行い反応溶液の ^1H NMR を直接測定した。モノマー溶液の ^1H NMR を Fig. 52 に示す。その結果、前駆体に特徴的な芳香環およびフェノールのプロトンは完全に消失し、キノンメチドモノマーの生成に由来するピークが明確に観測された。このことから溶液状態では、Et モノマーが存在していることが明らかとなった。また、この溶液を濃縮後、再度 ^1H NMR を測定した結果、キノンメチド骨格のプロトンは消失し、run1 と同様の種々のオリゴマー混合物に変化していることがわかった。このため Et モノマーは、高反応性であるため、濃縮時にモノマー同士が反応してしまうことがわかった。

Run3 : 溶液状態では Et モノマーの存在を確認したため、反応溶媒にヘキサンを用いて酸化反応を行い、 Ag_2O をろ過した後、ろ液を濃縮し、再結晶によるモノマー結晶の単離を試みた。しかし低温では固体の析出は確認できたが、常温で固体が溶けてしまい、粘性液体が得られた。 ^1H NMR を測定したところ、モノマー**9**のピークは確認できたが、その他のピークもみられた。

<3-1-4> 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (ⁱPr モノマー, **14**) の合成

4-Isobutyl-2,6-dimethylphenol (**13**) を Ag_2O (I) を用いて酸化し、ⁱPr モノマー (**14**) の合成を試みた。合成条件を下記 Table 4 に示す。

Table 4. Synthesis of 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**)

Run	13 mg (mmol)	Ag_2O mg (mmol)	Solvent ml	Time min	yield mg (%)
1	22 (0.12)	56 (0.24)	Et_2O 2	30	-
2	22 (0.12)	56 (0.24)	CDCl_3 2	30	-
3	240 (1.3)	620 (2.7)	Hex 22	30	50 (21)

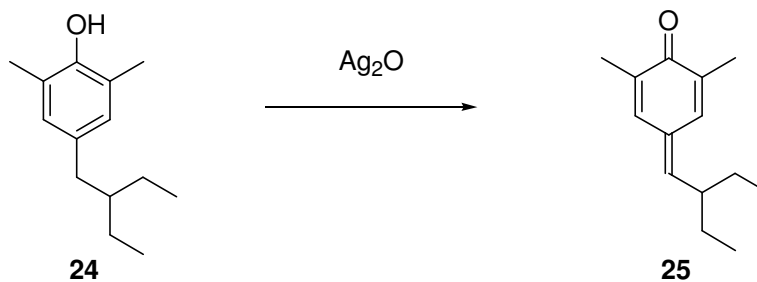
Run 1 : 反応終了後、 Ag_2O をろ過するとキノンメチドの生成を示唆する黄色い溶液が得られたが、溶媒を減圧留去すると、淡黄色粘性液体となった。この淡黄色粘性液体の GPC を測定した結果、トリマー、ダイマー、モノマーと思われるピークを観測した。またこの淡黄色粘性液体の $^1\text{H NMR}$ を測定したところモノマーとそれ以外のピークを観測した。 $^1\text{H NMR}$ を **Fig. 55** に示す。

Run 2 : 溶液の濃縮時にモノマーが反応したことが示唆されたため、溶媒に CDCl_3 を用いて酸化反応を行い反応溶液の $^1\text{H NMR}$ を直接測定した。モノマー溶液の $^1\text{H NMR}$ を **Fig. 56** に示す。その結果、前駆体に特徴的な芳香環およびフェノールのプロトンは完全に消失し、ⁱPr モノマーの生成に由来するピークが明確に観測された。このことから溶液状態では、ⁱPr モノマーが存在していることが明らかとなった。また、この溶液を濃縮後、再度 $^1\text{H NMR}$ を測定した結果、run 1 と同様にモノマーとそれ以外のピークを観測した。

Run 3 : 溶液状態では ⁱPr モノマーの存在を確認したため、反応溶媒にヘキサンを用いて酸化反応を行い、 Ag_2O をろ過した後、ろ液を濃縮し、再結晶によるモノマー結晶の単離を試みた。その結果、黄色針状結晶として **14** を得た。

以上、ⁱPr モノマー (**14**) は、反応溶媒を完全に減圧留去せず、再結晶することで安定なモノマー結晶として単離できることが明らかとなった。

<3-1-5> 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (3-Pen モノマー, **25**) の合成



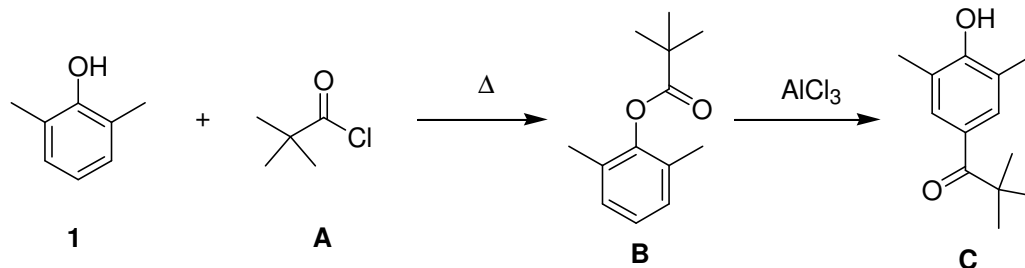
4-(2-Ethylbutyryl)-2,6-dimethylphenol (**24**) を Ag_2O (I) を用いて酸化し、3-Pen モノマー (**25**) の合成を試みた。合成条件を下記 Table 5 に示す。

Table 5. Synthesis of 7-(3-Pentyl)-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**25**)

Run	24 g (mmol)	Ag_2O g (mmol)	Et_2O ml	Time h	Yield g (%)
1	0.78 (3.8)	1.7 (7.5)	61	1	0.24 (27)

反応を終了後、 Ag_2O をろ過し、エーテルを減圧蒸留し、黄色固体を得た。ヘキサンで再結晶することにより、**25** を黄色針状結晶として得た。

以上の結果から 3-Pen モノマーは、ⁱPr モノマーとは異なり、反応溶媒を完全に減圧留去すると固体が得られ、ヘキサンで再結晶することにより、安定なモノマー結晶として得られることが明らかとなった。

<3-1-6> 7-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (^tBu モノマー, **21**) の合成

7-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**) の合成を、各種モノマーと同様に、エステル中間体 **B** から Fries 転位反応によるケトン (4-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl-2,2-dimethylpropanone (**C**)) を経由する反応経路で試みた。

(1) エステル中間体 **B** の合成

合成条件を下記の Table 6 に示す。

Table 6. Synthesis of Ester Intermediate (**B**)

run	1 g (mmol)	A g (mmol)	Temp °C	Time h	yield g (%)
1	3.4 (29)	3.9 (33)	160	62	5.4 (95)

反応終了後、NaHCO₃aq を加え CH₂Cl₂ で抽出し有機層を、飽和食塩水で洗浄、無水 MgSO₄ で乾燥後、溶媒を減圧留去し、黄色液体を得た。塩化メチレンを溶離液に用いたシリカゲルカラム により精製し、**B** を無色液体として得た。

・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm)

a) 7.04 (s, 3H)

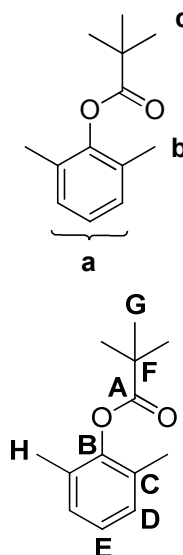
b) 2.13 (s, 6H)

c) 1.41 (s, 9H)

・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm)

A) 174.40 B) 144.92 C) 130.09 D) 128.54

E) 125.55 F) 39.29 G) 27.31 H) 16.25



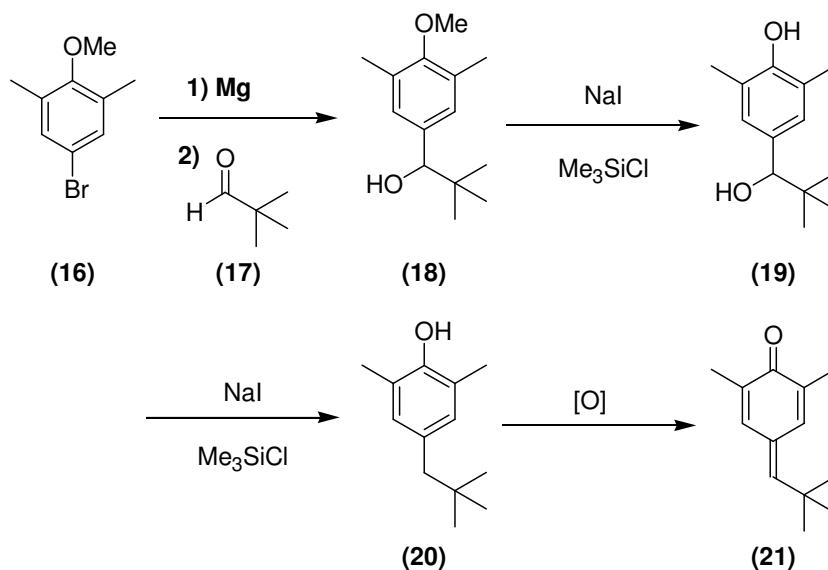
(2) Fries 転位反応によるケトン (C) の合成
合成条件を下記の Table 7 に示す。

Table 7 Synthesis of Ketone (C)

run	B g (mmol)	AlCl ₃ g (mmol)	Temp C	Time h	crude g
1	1.0 (4.9)	0.83 (6.2)	110	4	0.81
2	1.0 (4.9)	0.83 (6.2)	140	4	0.76
3	1.0 (4.9)	0.83 (6.2)	140	1	0.75

反応終了後、氷浴により冷却し、6*N* HCl 水溶液、蒸留水、塩化メチレンを加え分液し有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、黒色粘性液体を得た。¹H NMR を測定した結果、C の生成は、確認できなかった。

以上、嵩高い^tBu 基の場合、Frees 転位が全く進行せずケトン C の合成は困難であった。そこで、4-ブロモ-2,6 ジメチルアニソールとピバルアルデヒドからグリニャール反応を行った後に TMSCl により脱保護を行うことで前駆体 (20) を合成する方法を検討した。



モノマー前駆体である 4-Neopentyl-2,6-dimethylphenol (20) までは、合成可能であり、四段階目の反応である酸化銀を用いた酸化反応を行い、7-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (21) の合成を試みた。合成条件を下記の Table 8 に記す。

Table 8 Synthesis of 7-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**)

Run	20 mg (mmol)	Ag ₂ O mg (mmol)	Hex ml	Time min	Yield mg (%)
1	100 (0.52)	240 (1.04)	8.6	15	-
2	100 (0.52)	240 (1.04)	8.6	30	-
3	100 (0.52)	240 (1.04)	8.6	30	

Run1-3 反応終了後 Ag₂O をろ過し、溶媒を減圧留去し、黄色粘性液体を得た。

Run1: Crude の ¹H NMR を測定した結果、前駆体：モノマー**18**=1:1 で観測され、副生成物のピークも観測された。シリカゲルカラム (CH₂Cl₂) で精製した結果、副生成物は、取り除けたものの、モノマーは、得られず、前々駆体 **19** に変化していた。

Run2,3: Crude の ¹H NMR を測定した結果、モノマー**18**：副生成物=1:1 で観測された。シリカゲルの量を少なくし、シリカゲルカラム (CHCl₃) で精製した結果、副生成物は、取り除けたが、モノマー**21** と前々駆体 **19** とその他のピークがみられた。

酸化銀を酸化剤に用いた酸化では、モノマーの合成が困難であったため活性化二酸化マンガンをを用いて酸化を行った。合成条件を下記の Table 9 に記す。

Table 9 Synthesis of 7-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**)

Run	20 mg (mmol)	MnO ₂ mg (mmol)	CDCl ₃ ml	Time min	Yield mg (%)
1	5 (0.03)	4.5 (0.06)	0.4	15	-
2	5 (0.03)	4.5 (0.06)	0.4	60	
3	5 (0.03)	15 (0.18)	0.4	60	
4	5 (0.03)	68 (0.78)	0.4	60	
5	7.5 (0.04)	100 (1.15)	0.6	15	

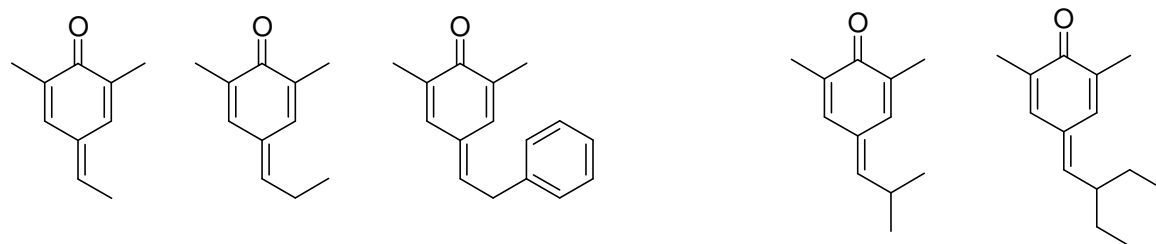
Run1-7: 反応終了後、活性化二酸化マンガンをろ過し、ろ液の ¹H NMR を測定した結果、前駆体 **20** とモノマー**21** と副生成物と思われるピークを観測した。下記の Table10 に積分比から求めた割合を示す。

Table 10 Synthesis of 7-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**21**)

Run	20	21	副生成物
1	0	6	4
2	9	1	0
3	9	1	0
4	3	5	2
5	0	6	4

以上酸化反応を行うと ^tBu モノマーは生成するものの、副反応が起こってしまい、モノマーを単離することはできなかった。

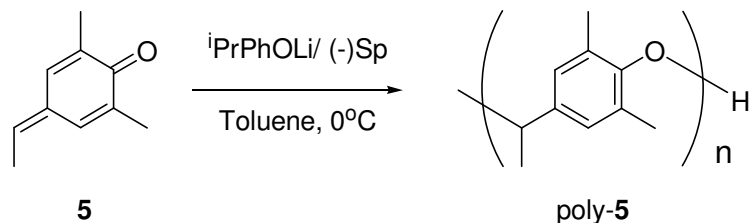
<3-1-7> 各モノマーの安定性



Me モノマー、**Et** モノマー、**Bn** モノマー、**ⁱPr** モノマー、**3-Pen** モノマーは、合成可能であったが安定性に違いがみられた。エキソ炭素上の置換基が第一級アルキル基の **Me**、**Et**、**Bn** 基である場合、溶液状態では存在できるものの、濃縮状態では、オリゴマーが生成するため反応性が高いことがわかった。一方エキソ炭素上の置換基が第二級アルキル基の **ⁱPr**、**3-Pentyl** 基の場合、室温で安定なモノマーが得られた。このことからエキソ炭素上のアルキル基を嵩高くすることにより、モノマーのエキソ炭素への攻撃が妨げられ、モノマーの安定性が向上すると考えられる。また今回合成できなかった **^tBu** 基を有するモノマーの場合は、三級アルキル基であるため、さらに安定性が増すことが予想される。

<3-2> 重合反応性の調査

<3-2-1> Me モノマーのアニオン重合反応性調査



Me モノマー (**5**) は、高反応性で単離できなかったため、dry Toluene 中、窒素下で酸化し、ガラスフィルターで酸化銀を濾過し、モノマー溶液を調製した。モノマー濃度は、 ^1H NMR の積分比から算出した。そのモノマー溶液を用いて、開始剤として iPrPhOLi / (-)-Sp を用い、トルエン中、 0°C で不斉アニオン重合を行った。その結果を Table 11 に示す。

Table 11. Asymmetric anionic polymerization of **5** with iPrPhOLi/(-)-Sp

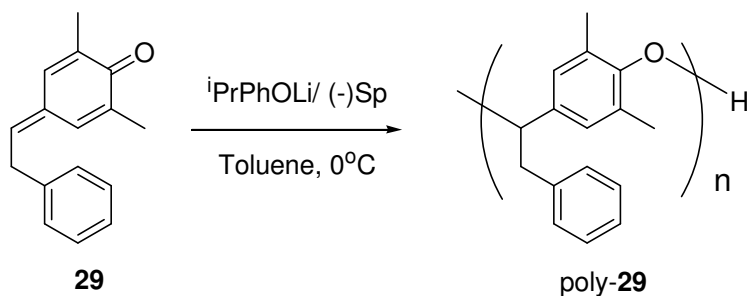
run	[M]/[I]	Time h	Yield ^{a)} %	Mn (DP) ^{b)}	Mw/Mn ^{b)}
1	5	48	26	1500 (10)	1.36
2	10	48	17	1900 (13)	1.48
3	20	72	8	2600 (17)	1.47
4	50	168	12	2100 (14)	1.51
5	100	168	8	2300 (15)	1.66

Conditions: [**29**]₀ = 0.18 mol / l, Temp. = 0°C , [Sp] / [I] = 1.1, Solvent: Toluene 4 ml

a) Hexane-insoluble part. b) Determined by GPC in THF.

いずれの重合条件においてもヘキサンに不溶なポリマーが得られたが、 ^1H NMR から開始末端である $^i\text{PrPhO}$ 基のピークがみられなかった。代わりに配位子である、(-)-Sp と思われるピークがみられたため、(-)-Sp により開始反応が起こっていることが示唆された。

<3-2-2> Bn モノマーのアニオン重合反応性



Bn モノマー (**29**) は、高反応性で単離できなかったため、dry Toluene 中、窒素下で酸化し、ガラスフィルターで酸化銀を濾過し、モノマー溶液を調製した。モノマー濃度は、 ^1H NMR の積分比から算出した。そのモノマー溶液をもちいて、開始剤として iPrPhOLi / (-)-Sp を用い、トルエン中、 0°C で不斉アニオン重合を行った。その結果を Table 12 に示す。

Table 12 .Asymmetric anionic polymerization of **29** with iPrPhOLi/(-)-Sp

run	[M]/[I]	Time h	Yield ^{a)} %	Mn ^{b)}	Mw/Mn ^{b)}
1	10	24	11	1000	1.12

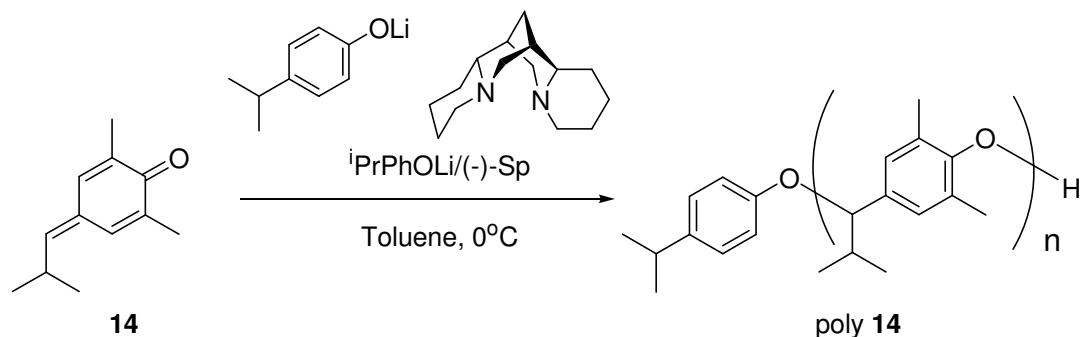
Conditions: [**29**]₀ = 0.18 mol / l, Temp.= 0°C , [Sp] / [I] = 1.1, Solvent: Toluene 4 ml

a) Hexane-insoluble part. b) Determined by GPC in THF.

得られたポリマーの ^1H NMR から開始末端である $^i\text{PrPhO}$ 基のピークが観測されなかった。代わりに配位子である、(-)-Sp とされるピークがみられたため、Me モノマーと同様に (-)-Sp により開始反応が起こっていることが示唆された。

<3-2-3> *i*Pr モノマー (**14**) の重合反応性

<3-2-3-1> *i*Pr モノマー (**14**) のアニオン重合性



7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**) の不斉アニオン重合は、開始剤として *i*PrPhOLi、不斉配位子として(-)-Sp を用い、トルエン中、0 °C で行った。その結果を Table 13 に示す。

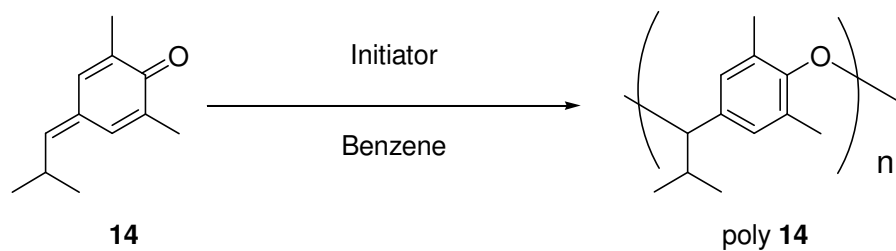
Table 13 .Asymmetric anionic polymerization of **14** with *i*PrPhOLi/(-)-Sp

run	[14] / [I]	Time h	Yield ^{a)} %	Mn ^{b)}	Mw/Mn ^{b)}
1	10	48	14	2400	1.08

Conditions: [**14**]₀ = 0.25 mol / l, Temp.=0 °C, [Sp] / [I] = 1.1, Solvent: Toluene 4 ml

a)Methanol-insoluble part. b) Determined by GPC in THF.

所定時間経過後、停止剤として酢酸を添加し、メタノールに沈殿させることにより、白色粉末状のポリマーを得た。得られたポリマーの ¹H NMR スペクトルを **Fig. 56** に示す。開始末端に存在する *i*PrPhO 基のピーク、および停止末端のフェノールのピークが観測され、構造の明確なポリマーが生成していることが確認された。

<3-2-3-2> ^tPr モノマー (**14**) のラジカル重合性

7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**)のラジカル重合は、種々のラジカル開始剤を用い、ベンゼン中で行った。その結果を Table 14 に示す。

Table 14 .Radical polymerization of **14**

run	Initiator	[14] / [I]	Temp °C	Time h	Yield ^{a)} %	Mn ^{b)}	Mw/Mn ^{b)}
1	AIBN	30	60	24	-	-	-
2	AMBN	30	30	24	-	-	-

Conditions: [**14**]₀ = 1.19 mol / l, Temp.= 60 °C, Solvent : Benzene 0.4 ml

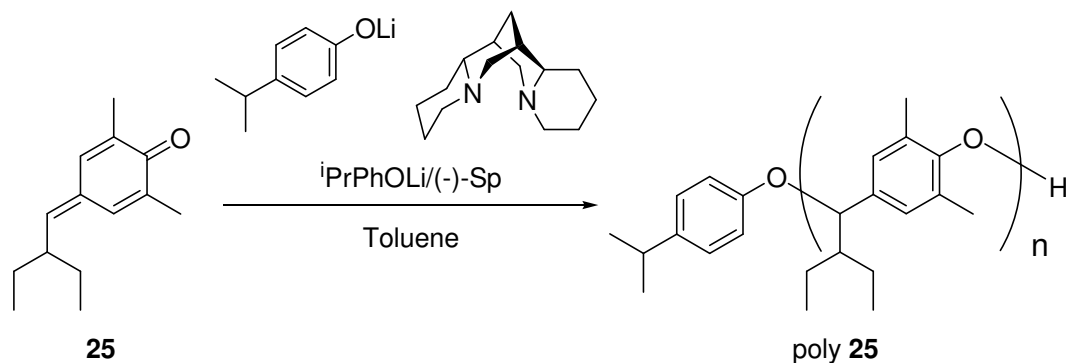
a) Methanol-insoluble part. b) Determined by GPC in THF.

run1,2:所定時間経過後、反応混合溶液を多量のメタノールに注ぎ込んだが、沈殿はみられず、GPC から も ポリマーの生成は確認できなかった。

以上 ^tPr モノマーはアニオン重合性を示すものの、ラジカル重合性は低いことが明らかとなった。

<3-2-4> 3-Pen モノマー (25) の重合反応性

<3-2-4-1> 3-Pen モノマー (25) のアニオン重合反応性



3-Pen モノマー (25) の不斉アニオン重合は、開始剤として $i\text{PrPhOLi} / (-)\text{-Sp}$ を用い、トルエン中、 0°C で行った。その結果を Table 15 に示す。

Table 15 .Asymmetric anionic polymerization of **25** $i\text{PrPhOLi/(-)-Sp}$

run	[M]/[I]	Time h	Temp $^\circ\text{C}$	Yield mg (%)	Mn (DP)	Mw/Mn
1	10	48	0	-	-	-
2	10	24	30	-	-	-
3	10	24	-78	-	-	-

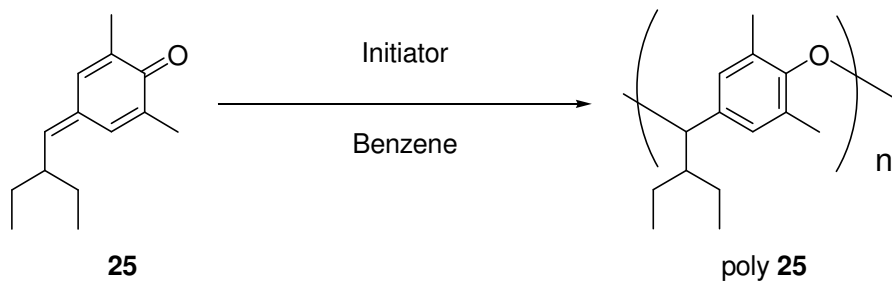
Conditions: $[\mathbf{25}]_0 = 0.25 \text{ mol/l}$, Temp.= 0°C , $[\text{Sp}] / [\text{I}] = 1.1$, Solvent: Toluene 4 ml

Run1-3 : 所定時間経過後、AcOH を加えて重合を停止させ、 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ で再沈殿を行ったが沈殿は得られなかった。

Run1 : GPC により上澄み溶液の分子量を測定した結果、モノマーと AcOH の反応物、オリゴマーのピークが観測された。

Run2 : 反応速度を上げるため昇温して重合を行った。GPC により上澄み溶液の分子量を測定した結果、モノマーと AcOH の反応物、オリゴマーのピークが観測された。

Run3 : 解重合の可能性が考えられたため低温で重合を行った。GPC により上澄み溶液の分子量を測定した結果、モノマーと AcOH の反応物のピークが観測された。

<3-2-4-2> 3-Pen モノマー (**25**) のラジカル重合反応性

3-Pen モノマーのラジカル重合は、種々のラジカル開始剤を用い、ベンゼン中で行った。その結果を Table 16 に示す。

Table 16 .Radical polymerization of **25**

run	Initiator	[25] / [I]	Temp °C	Time h	Yield ^{a)} %	Mn ^{b)}	Mw/Mn ^{b)}
1	AIBN	30	60	24	-	-	-
2	AMBN	30	30	24	-	-	-

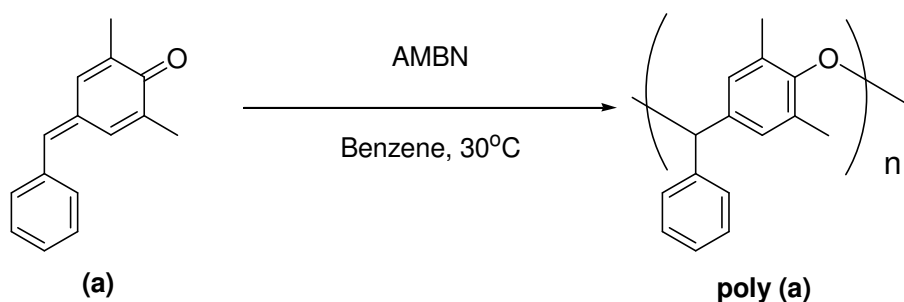
Conditions: [**25**]₀ = 1.19 mol / l, Temp. = 60°C, Solvent : Benzene 0.4 ml

a) Methanol-insoluble part. b) Determined by GPC in THF.

Run1,2 : 所定時間経過後、反応混合溶液を多量のメタノールに注ぎ込んだが、沈殿はみられず、GPC からでもポリマーの生成は確認できなかった。

以上 3-Pen モノマーには、置換基の嵩高さによりアニオン重合性、ラジカル重合性ともに乏しいことが明らかとなった。

<3-2-5> Ph モノマー(a)のラジカル重合反応性



Ph モノマー (a)のラジカル重合は、ラジカル開始剤として AMBN を用い、ベンゼン中、30 °C で行った。その結果を Table 17 に示す。

Table 17 .Radical polymerization of a

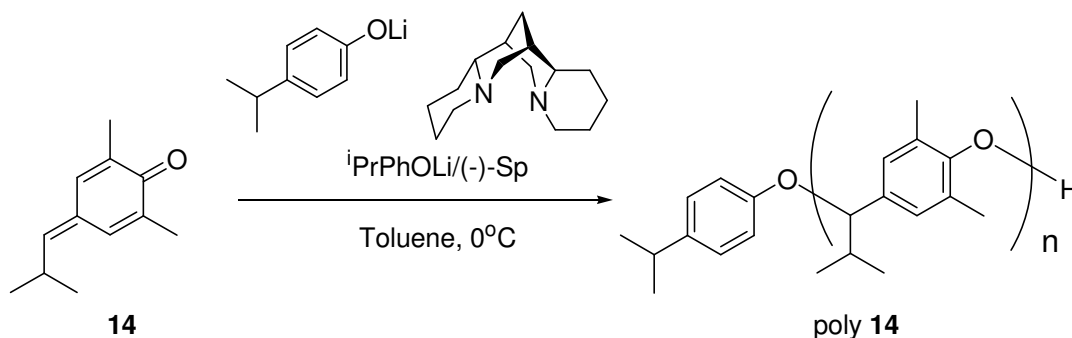
run	[a] / [I]	Time h	Yield ^{a)} %	Mn ^{b)}	Mw/Mn ^{b)}
1	30	24	6	2500	1.35

Conditions: $[\mathbf{25}]_0 = 1.19 \text{ mol / l}$, Temp. = 30°C, Solvent : Benzene 0.4 ml

b) Hexane-insoluble part. b) Determined by GPC in THF.

所定時間経過後、反応混合溶液を多量のヘキサンに注ぎ込み、白色粉末状のポリマーを得た。

以上 Ph モノマーには、ラジカル重合性があることが明らかとなった。

<3-3> *i*Pr モノマー (**14**) の不斉アニオン重合

*i*Pr モノマーにはアニオン重合性があるため開始剤比を変えて不斉アニオン重合を行った。開始剤として *i*PrPhOLi , 不斉配位子として(-)-Sp を用い、トルエン中、0 °C で行った。その結果を Table 17 に示す。

Table 17 .Asymmetric anionic polymerization of **14** with *i*PrPhOLi/(-)-Sp

run	[14] / [I]	Time h	Yield ^{a)} %	Mn ^{b)}	Mw/Mn ^{b)}	[α] ₄₃₅ ^{c)}
1	5	48	-	(1200) ^{d)}	(1.11)	(+5.7°)
2	10	48	14	2400	1.08	+15.2°
3	20	72	52	3600	1.05	+20.2°
4	50	168	94	4700	1.08	+33.5°
5	100	168	75	4900	1.10	+25.8°
6	160	336	61	6400	1.10	+16.3°
7	200	336	51	7000	1.10	+14.0°

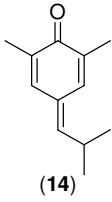
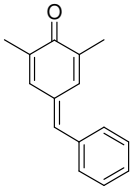
Conditions: [**14**]₀ = 0.25 mol / l, Temp. = 0 °C, [Sp] / [I] = 1.1, Solvent: Toluene 4 ml

c) Methanol-insoluble part. b) Determined by GPC in THF. c) in CHCl₃

d) Methanol-soluble part

開始剤比 5 の場合は、メタノールに不溶なポリマーは得られなかったが、開始剤比が 10 以上では、メタノール不溶部なポリマーが生成し、開始剤比の増加に伴い分子量は増加した。

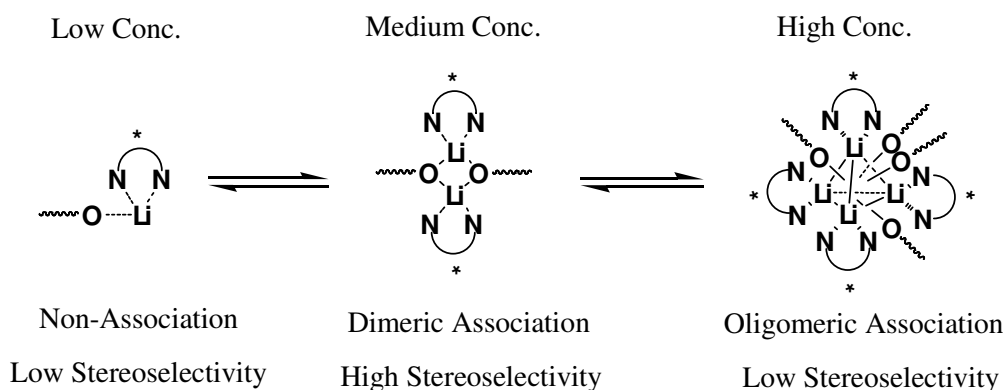
生成ポリマーの旋光度を測定した結果、いずれも正の旋光度を示し、エキソ炭素上に *i*Pr 基を有するキノンメチドにおいても、不斉アニオン重合により光学活性ポリマーが合成できることが明らかとなった。

monomer	[14] / [I]	Time h	Yield %	Mn	Mw/Mn	$[\alpha]_{435}$
 (14)	5	48	-	(1200)	(1.11)	(+5.7°)
	10	48	14	2400	1.08	+15.2°
	20	72	52	3600	1.05	+20.2°
	50	168	78	4200	1.08	+33.5°
	100	168	75	4900	1.10	+25.8°
	5	48	46	2800	1.12	-18.1°
	10	48	74	3200	1.10	-25.0°
	20	72	95	3300	1.13	-10.0°
	50	168	72	3300	1.14	-11.1°
	100	168	92	5600	1.21	-10.1°

芳香環を有するモノマーと比較して考察した。同程度の分子量のポリマーが得られ、エキソ炭素上の置換基がアルキル基であっても芳香環であっても、重合反応性には大きな影響を与えないことが分かった。

旋光度については置換基の違いによる大きな影響がみられ、フェニル基を有するモノマーでは負の旋光度を示し、*i*Pr 基を有するモノマーの場合は、正の旋光度を示した。この結果からエキソ炭素上の置換基がアルキル基であるか、芳香環であるかにより、不斉アニオン重合におけるポリマー主鎖の立体制御が大きく異なることが示唆された。

またフェニル基を有するモノマーでは、開始剤比 10 の場合に旋光度が最大となるのに対して、*i*Pr 基を有するモノマーの場合は、開始剤比 50 の場合に旋光度が最大の値を示した。



このように、ある開始剤比で旋光度が最大になる要因について、以前のフェニル基を有するキノンメチドモノマーの不斉アニオン重合についての研究において、複数の成長末端が会合し、その会合状態が立体制御に影響を与えているためと考えられている。つまり、非会合状態の成長反応では成長末端のフェノキシドアニオンとリチウム対カチオン、(-)-Sp, モノマーがそれぞれ 1:1:1:1 で相互作用し、重合に関与していると考えられるが、開始剤濃度の変

化により、上に述べた重合に関与する 4 つの組成比が変化し、複雑な会合体を形成している可能性がある。例えば、リチウムカチオンと (-)-Sp が 2 量体や 4 量体を形成した場合、非会合状態の時よりも反応サイトが密になるため、プロキラルモノマーのエナンチオ面への攻撃がより立体選択的になることにより、旋光度の上昇を招く事などが考えられている。

このことから ⁱPr 基を有するモノマーの不斉アニオン重合の場合もフェニル基を有するモノマーの不斉アニオン重合と同様に開始剤濃度による成長末端の会合状態の変化が存在し、開始剤比が 50 における開始剤濃度で形成される会合状態が最も効果的に立体配置を制御していると考えられる。

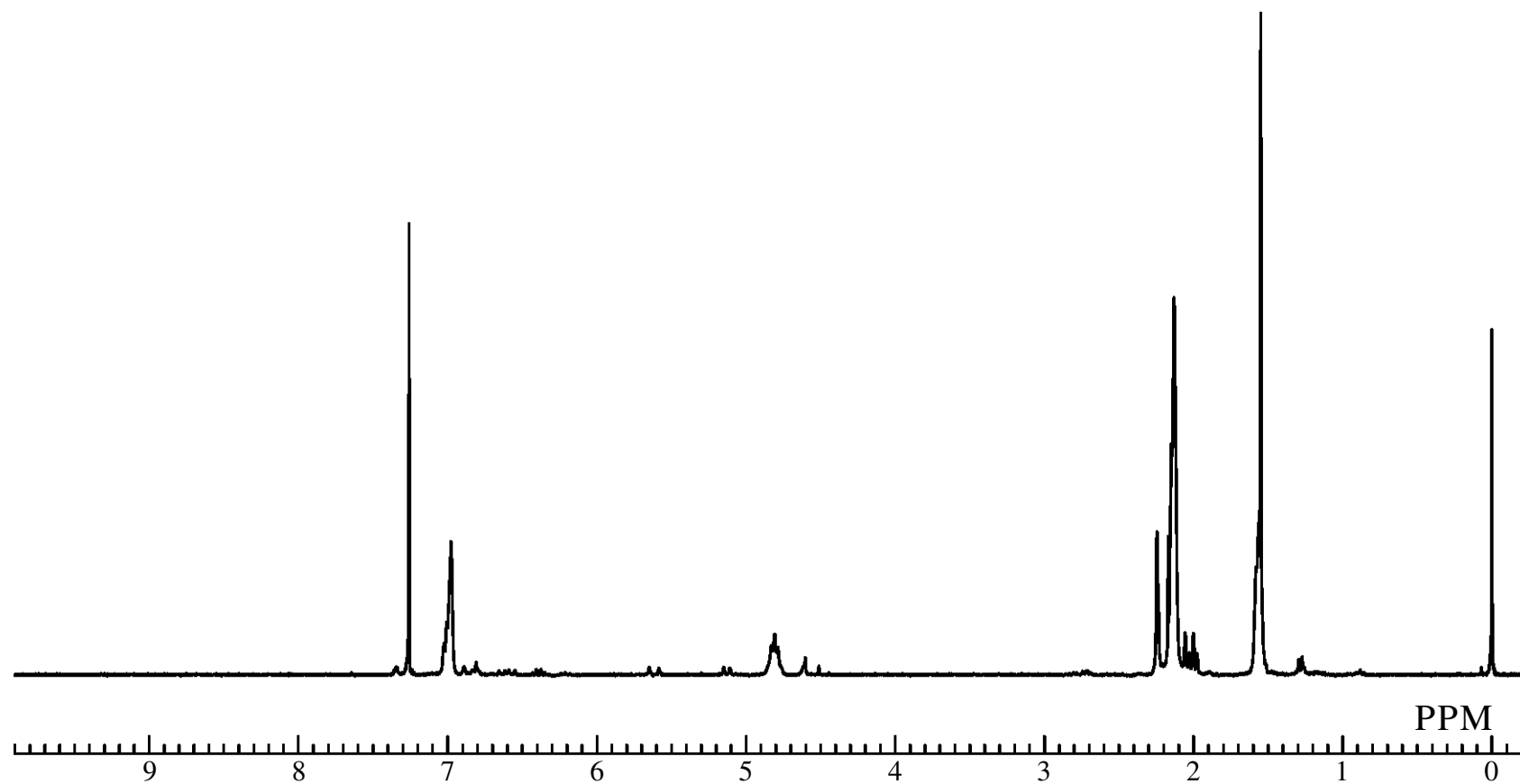


Fig. 49 ^1H NMR spectrum of 7-Methyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (5) Oligomer (CDCl_3)

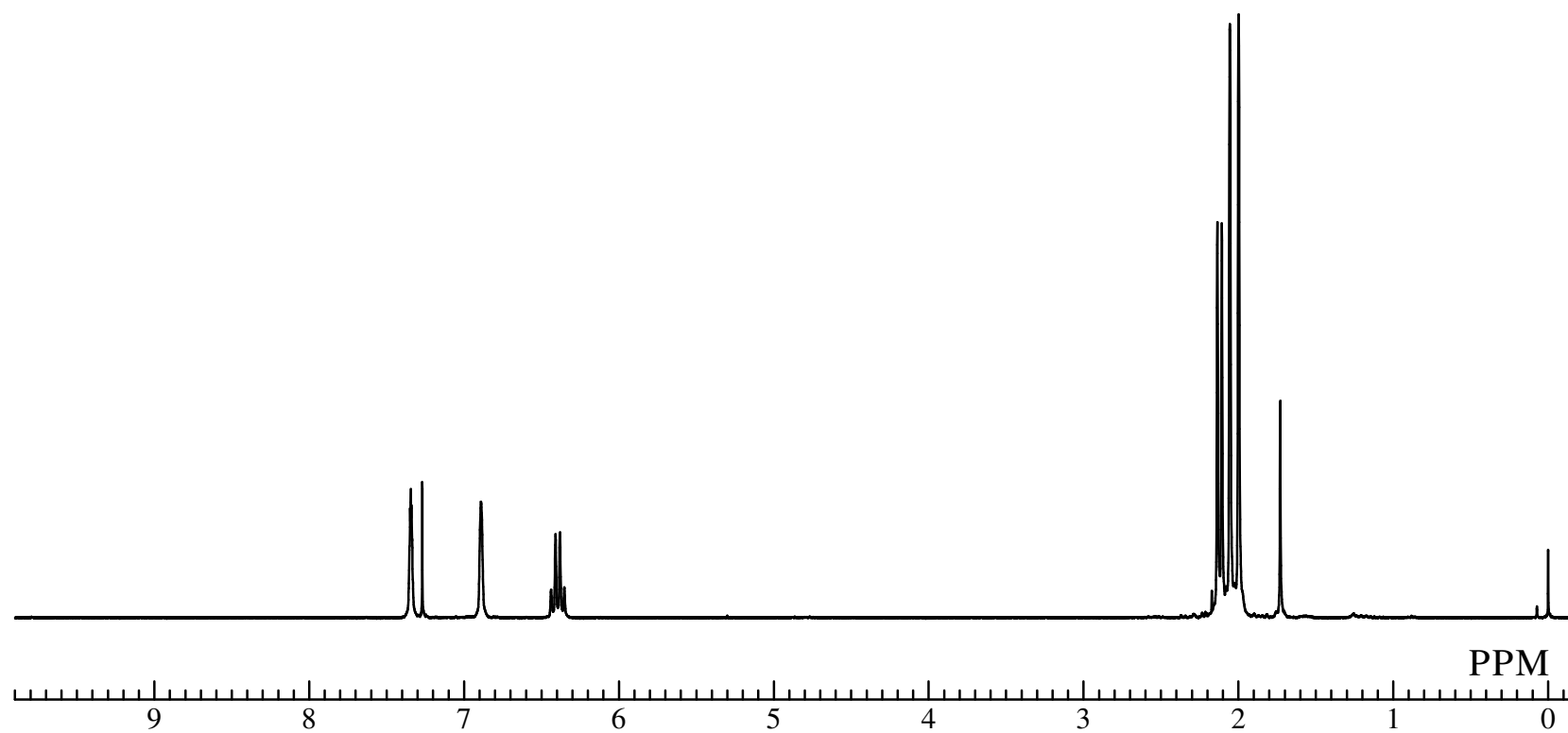


Fig. 50 ^1H NMR spectrum of 7-Methyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**5**) (CDCl_3)

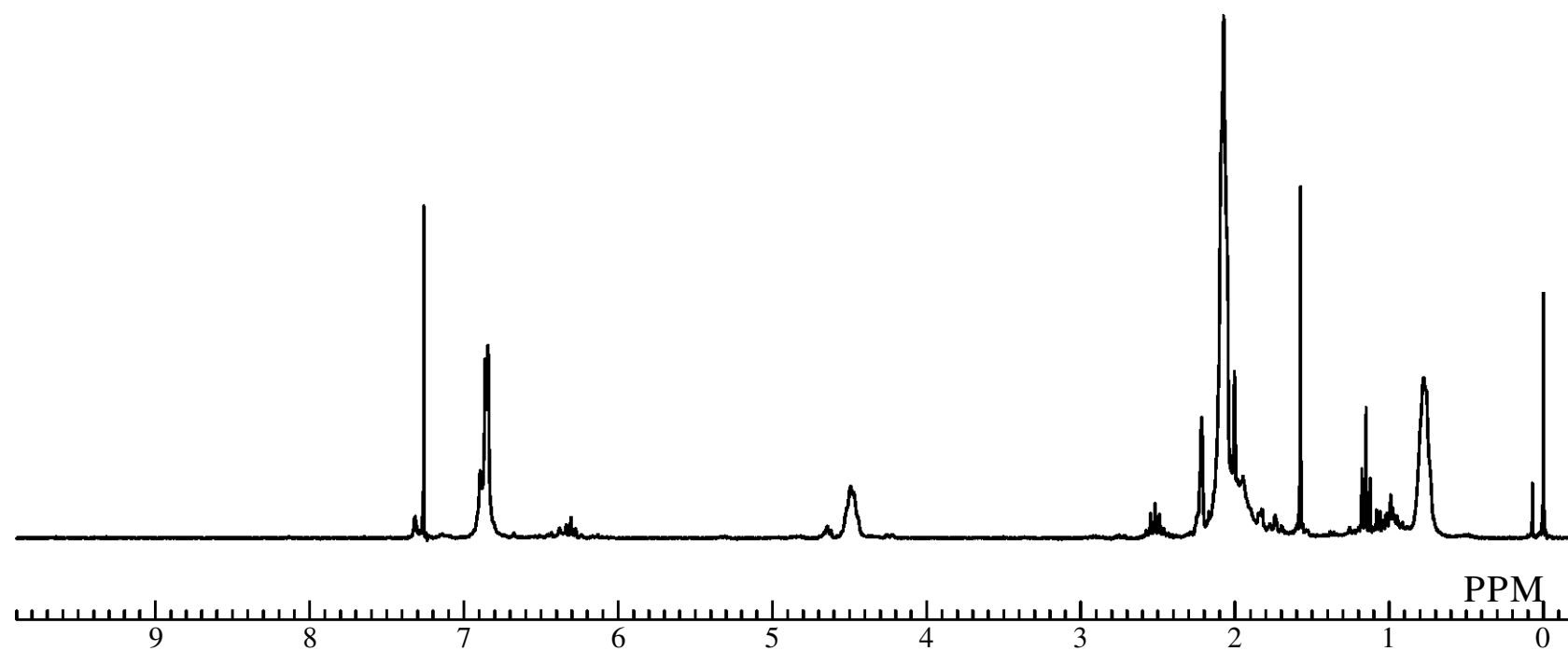


Fig. 51 ^1H NMR spectrum of 7-Ethyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**9**) Oligomer (CDCl_3)

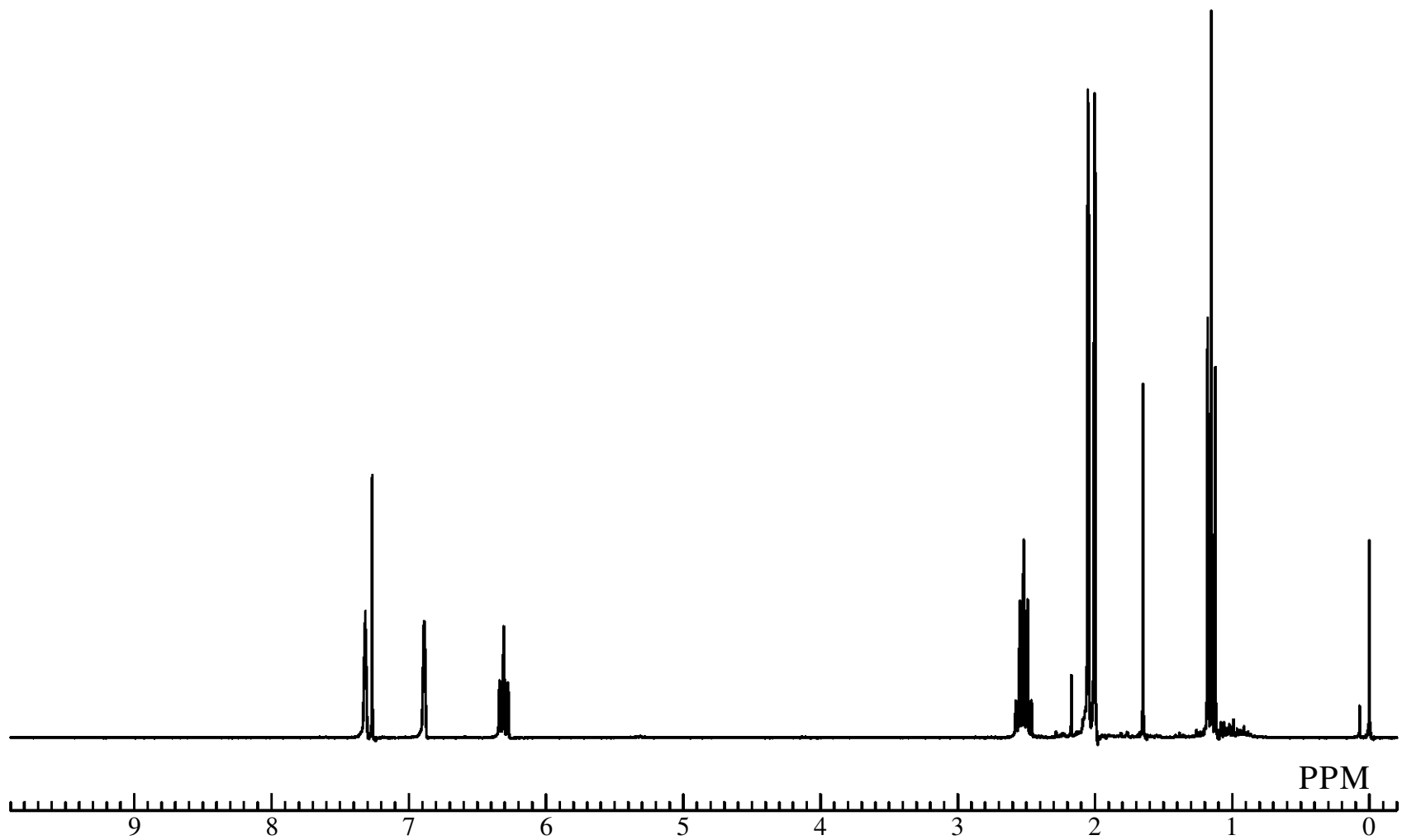


Fig. 52 ^1H NMR spectrum of 7-Ethyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**9**) (CDCl_3)

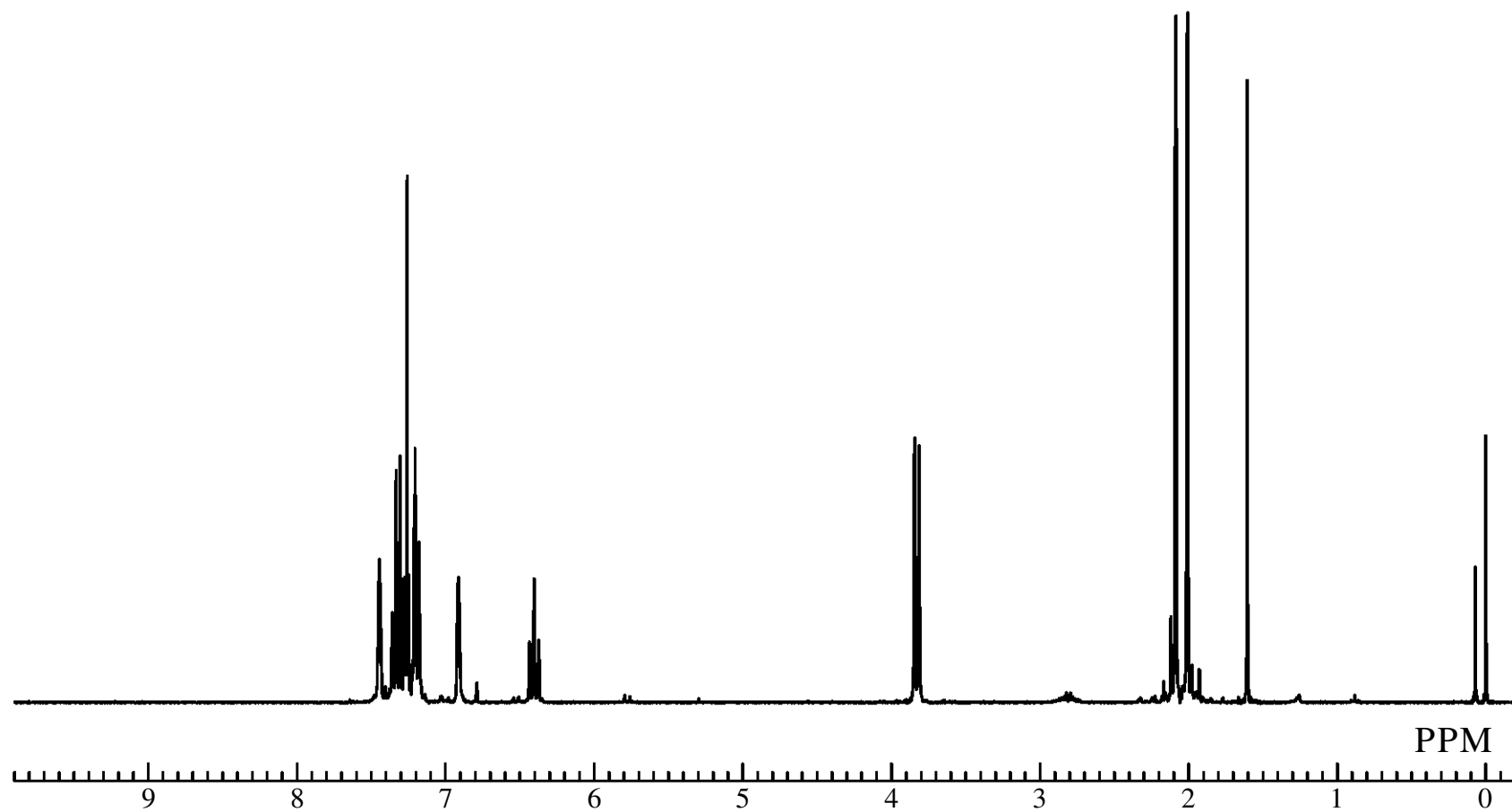


Fig. 53 ^1H NMR spectrum of 7-Benzyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**29**) (CDCl_3)

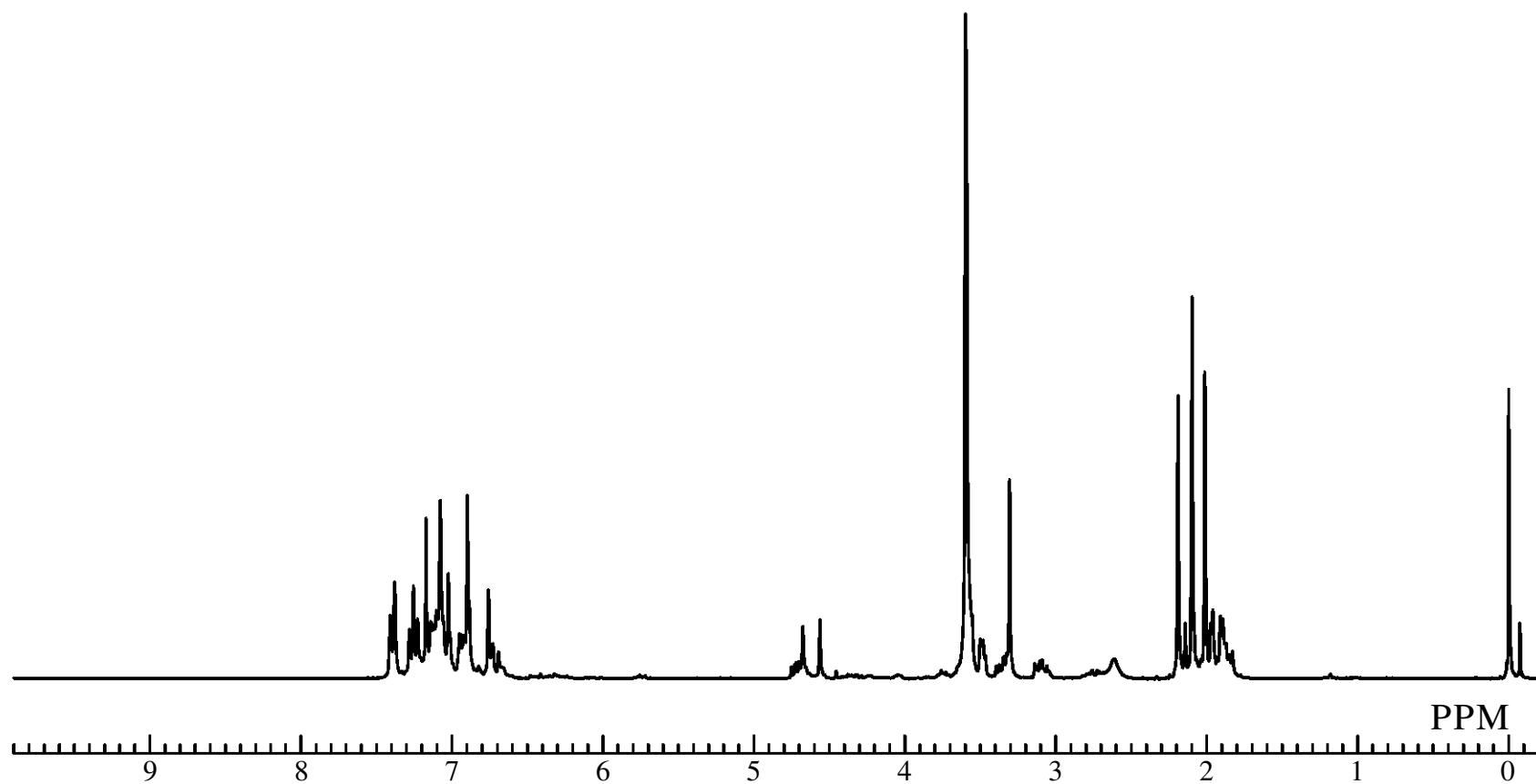


Fig. 54 ^1H NMR spectrum of 7-Benzyl -2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**29**) Oligomer (CDCl_3)

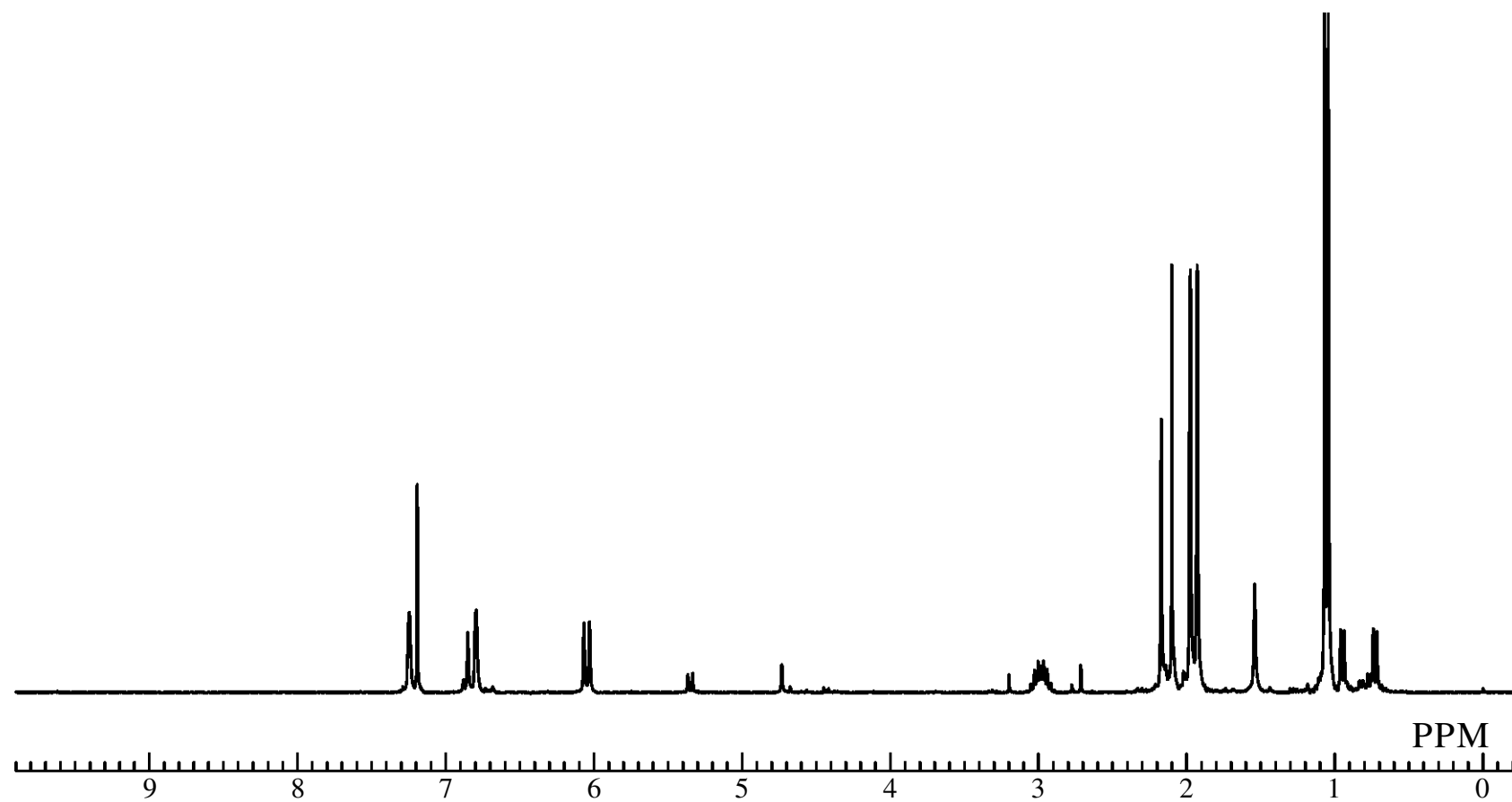


Fig. 55 ^1H NMR spectrum of 7-Isopropyl-2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone Methide (**14**) Oligomer (CDCl_3)

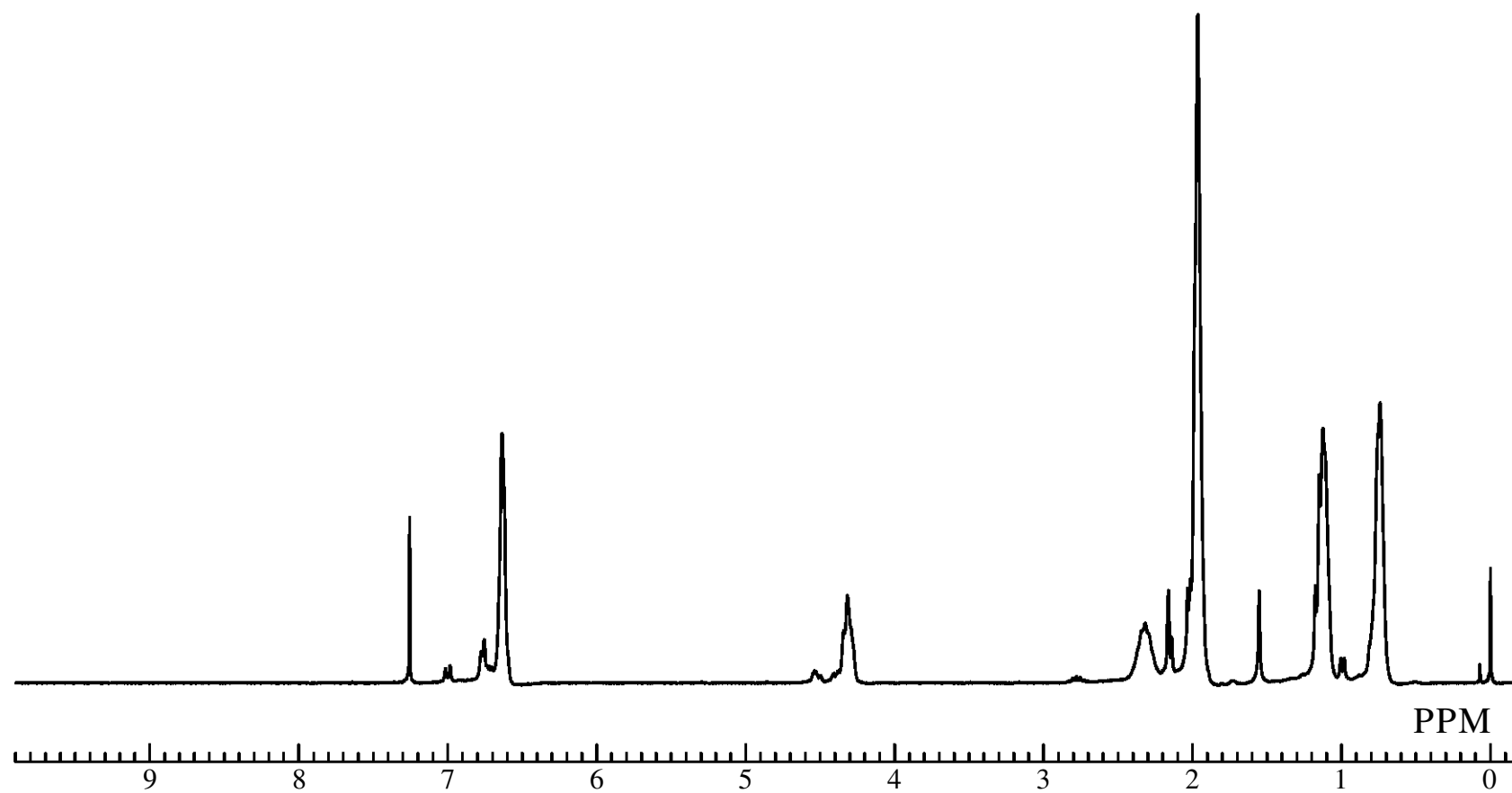


Fig. 56 ^1H NMR spectrum of poly(**14**) (CDCl_3)

第四章

総括

総括

2,6-Dimethyl-1,4-benzoquinone Methide の 7 位にアルキル基 (Me, Et, ⁱPr, 3-Pentyl 基) またはアラルキル基 (Bn 基) を導入したモノマーの安定性、重合反応性と不斉アニオン重合により得られたポリマーの旋光性について調査した。

第 1 級アルキル基である Me, Et, Bn 基を導入したモノマーの場合、高反応性であるため、溶液状態では存在できるものの、濃縮状態では、モノマー同士が反応するため、モノマーとして単離できなかった。しかし、第 2 級アルキル基である ⁱPr, 3-Pentyl 基を導入したモノマーの場合、室温で安定な結晶として単離可能であった。この結果からアルキル基を嵩高くすることでモノマーの安定性が向上することが明らかとなった。このことは、アルキル基を嵩高くすることによって、モノマーのエキソ炭素へ攻撃が妨げられるためと考えることができる。一方、第 3 級アルキル基の ^tBu 基を導入したモノマーは、副反応が起こり、合成する事が出来なかった。

各モノマーの重合反応性について調査した結果、Me, Bn 基を導入した高反応性のモノマーの場合、不斉アニオン重合によりポリマーが得られたものの、開始剤で開始反応が起きておらず、配位子で開始反応が起きていることが示唆された。ⁱPr 基を導入した安定なモノマーについては、ラジカル重合性は乏しいものの、アニオン重合性があり、ポリマーが得られた。一方、3-Pentyl モノマーの場合、ラジカル重合、アニオン重合ともに反応性は乏しかった。この原因として、アルキル基の嵩高さを大きく、成長末端がモノマーのエキソ炭素に攻撃しにくいと考えられた。また今まで検討してきた置換フェニル基を有するモノマーと比較した場合、置換フェニル基を有するモノマーには、アニオン重合性とラジカル重合性があるが、アルキル基を有するモノマーでは、ラジカル重合性は乏しく、アニオン重合性のみがあることが明らかとなった。

アニオン重合性を示した ⁱPr モノマーの不斉アニオン重合を様々な開始剤比で行った。その結果、開始剤比の増加に伴う、分子量の増加がみられた。また得られたポリマーの旋光性を調査した結果、今まで検討してきた置換フェニル基を有するモノマーとは逆の正の旋光性を示した。以上の結果からエキソ炭素上の置換基がアルキル基であるか芳香環であるかにより、不斉アニオン重合におけるポリマー主鎖の立体制御が大きく異なることが示唆された。

参考文献

- 1) T. I. Briggs, G.G.S. Dutton and E. Merler, *Canadian Journal of Chemistry*, **34**, 851 (1956).
- 2) Lon-Tang W. Lin, William Bromps, and Ta Yen Ching, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **31**, 3239 (1993).
- 3) 三成 昌也 平成 14 年度 修士論文
「置換ベンゾキノンメチド類の不斉アニオン重合に関する研究」
- 4) 太田 博史 平成 15 年度 修士論文
「7-アリール-2,6-ジメチルキノンメチド類の合成と不斉アニオン重合」
- 5) 山根 篤 平成 16 年度 卒業論文
「ハロゲン置換 7-フェニル-2,6-ジメチルキノンメチド類の不斉アニオン重合」
- 6) 山本 修平 平成 19 年度 修士論文
「種々の置換基を有する 7-アリールキノンメチド類の不斉アニオン重合」
- 7) 秋田 真歩 平成 22 年度 修士論文
「電子求引基を有する 7-アリール-2,6-ジメチルキノンメチド類の不斉重合」

謝辞

本研究を行うにあたり、伊藤敬人教授、久保雅敬教授、宇野貴浩助教に多大なるご指導を賜りました。謹んで感謝の気持ちを申し上げます。また日頃お世話になった田村雅史技術員、平井さとしさんに感謝いたします。伊藤先生は厳しいなと思うことがありましたが、おかげでかなり鍛えられたと思います。久保先生のジョーク?は、とてもおもしろく、日々を楽しく過ごすことができました。また特に宇野先生にはこの三年間、ことあるごとにご迷惑をおかけしてしまい誠に申し訳なく思っています。

また、7人の同級生とはとても楽しく学生生活を送ることができました。大西は7研の学生リーダーとして頑張ってくれましたね。ありがとう。こうちゃん、やっぱり冬の坊主は頭が寒いです、ニット帽大切にします。コニタンの知識の量には驚かされました、研究ではいろいろ教えてくれてありがとう。シャモのジョークにはブラックユーモアがあふれていました、日々楽しく過ごすことができました。しんぺい、サッカーうますぎです、サッカー教えてくれてありがとう。ディン、ウィンサー結婚おめでとう、ベトナムに招待してくれてありがとう、ヤギ肉美味しかったです。

後輩のみんなは、元気でよろしいが、如何せん先輩への突き上げが激しい、先輩を敬いましょう。これから高分子を引っ張って行ってください。

最後になりましたが、私の研究生生活を支援してくださった研究室の皆様、友人、家族に感謝いたします。ありがとうございました。