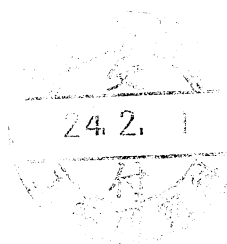


置換キノンメチドイミンと 種々の電子供与性モノマーとの無触媒重合機構



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

高分子設計化学研究室

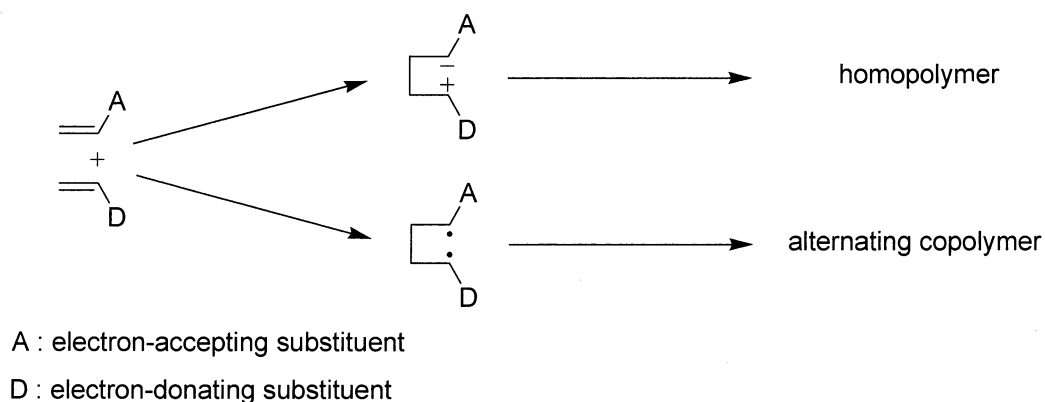
Tran Thi Uyen Sa

目次

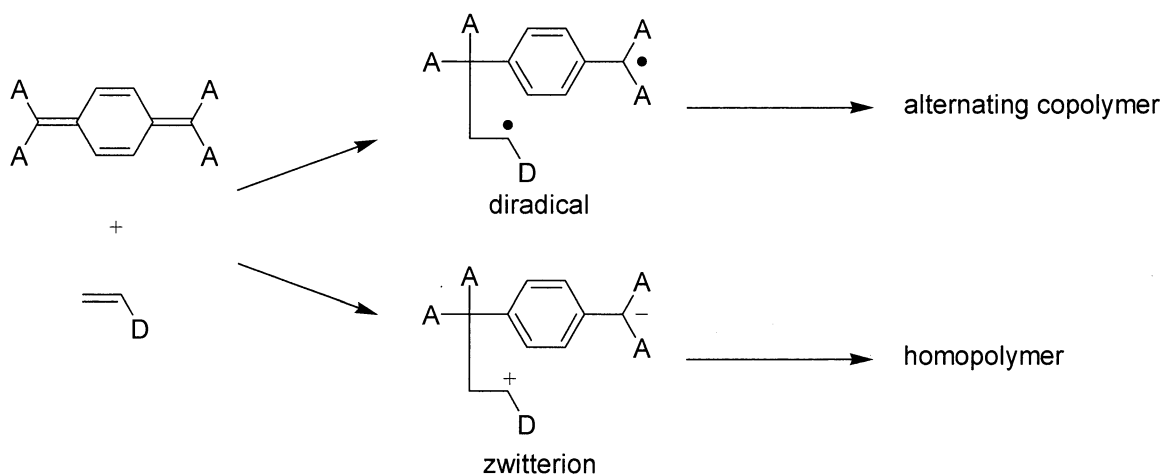
第 I 章 緒言	1
第 II 章 実験	6
2-1 N,7,7-tricyanobenzoquinone methide imine (BMI) の合成	8
2-1-1 4-ジシアノメチレンシクロヘキサノンの合成	8
2-1-2 7,7-ジシアノベンゾキノンメチド (CQM) の合成	9
2-1-3 N,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (BMI) の合成	10
2-2 BMI とスチレン誘導体との無触媒重合	11
2-3 分子量の経時変化測定	11
2-4 試薬及び溶媒の精製	12
2-5 使用した装置	13
第 III 章 結果と考察	23
3-1 BMI と MeOS _t との無触媒重合	23
3-1-1 BMI と MeOS _t との無触媒重合の結果	24
3-1-2 添加剤存在下での無触媒重合	26
3-1-3 分子量の経時変化測定	28
3-1-4 無触媒重合機構の考察	30
3-2 BMI と MeSt との無触媒重合	31
3-2-1 BMI と MeSt との無触媒重合の結果	31
3-2-2 添加剤存在下での無触媒重合	33
3-2-3 分子量の経時変化測定	34
3-2-4 無触媒重合機構の考察	36
3-3 BMI と他のスチレン誘導体との無触媒重合	37
3-4 電子受容性キノイドモノマーと電子供与性スチレン誘導体との無触媒重合	39
参考文献	63
謝辞	64

第 I 章 緒言

電子受容性オレフィンモノマーと電子供与性オレフィンモノマーとの無触媒反応では、電子供与性モノマーのカチオン単独重合体あるいは電子受容性モノマーのアニオン単独重合体もしくは交互共重合体が得られる。この無触媒反応を説明するために H. K. Hall Jr. らは、“bond-forming initiation theory”を提案している。これは、電子受容性オレフィンモノマーと電子供与性オレフィンモノマーとの間でそれぞれのモノマーの電子受容性及び電子供与性に応じてジラジカルまたは双性イオンテトラメチレン中間体が生成し、ジラジカル中間体からは交互共重合が進行し、双性イオンからはイオン単独重合が進行する、というものである。

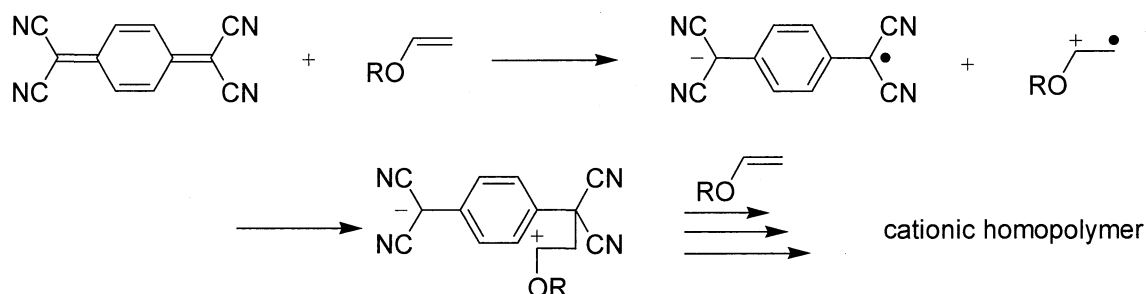


この理論は、対称電子受容性置換キノイド化合物と電子供与性オレフィンモノマーとの無触媒重合にも拡張されており、下記のような *p*-フェニレンテトラメチレン中間体を経由して、交互共重合もしくは単独重合が進行すると説明されている。

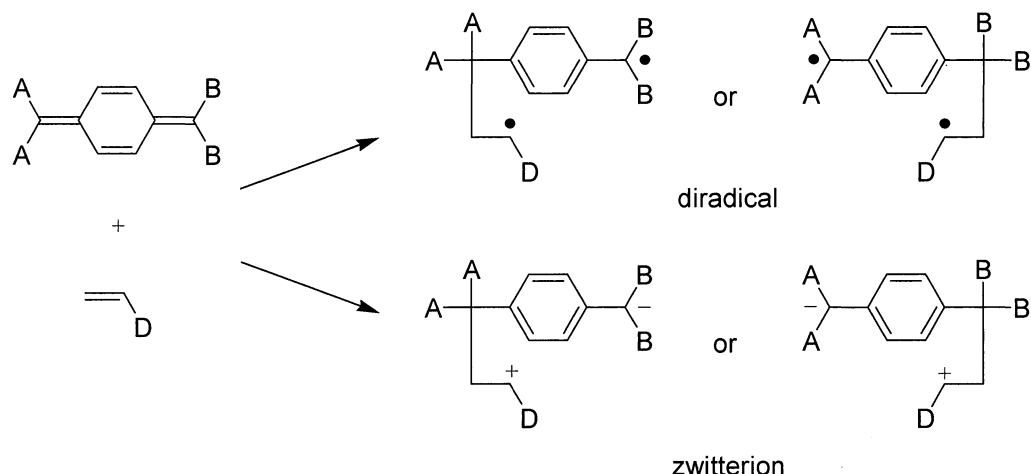


7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) は、ラジカル、アニオン、カチオン開始剤によっては単独重合しないが、スチレンのような電子供与性モノマーとは、無触媒交互共重合し、さらに電子供与性の強いブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、プ

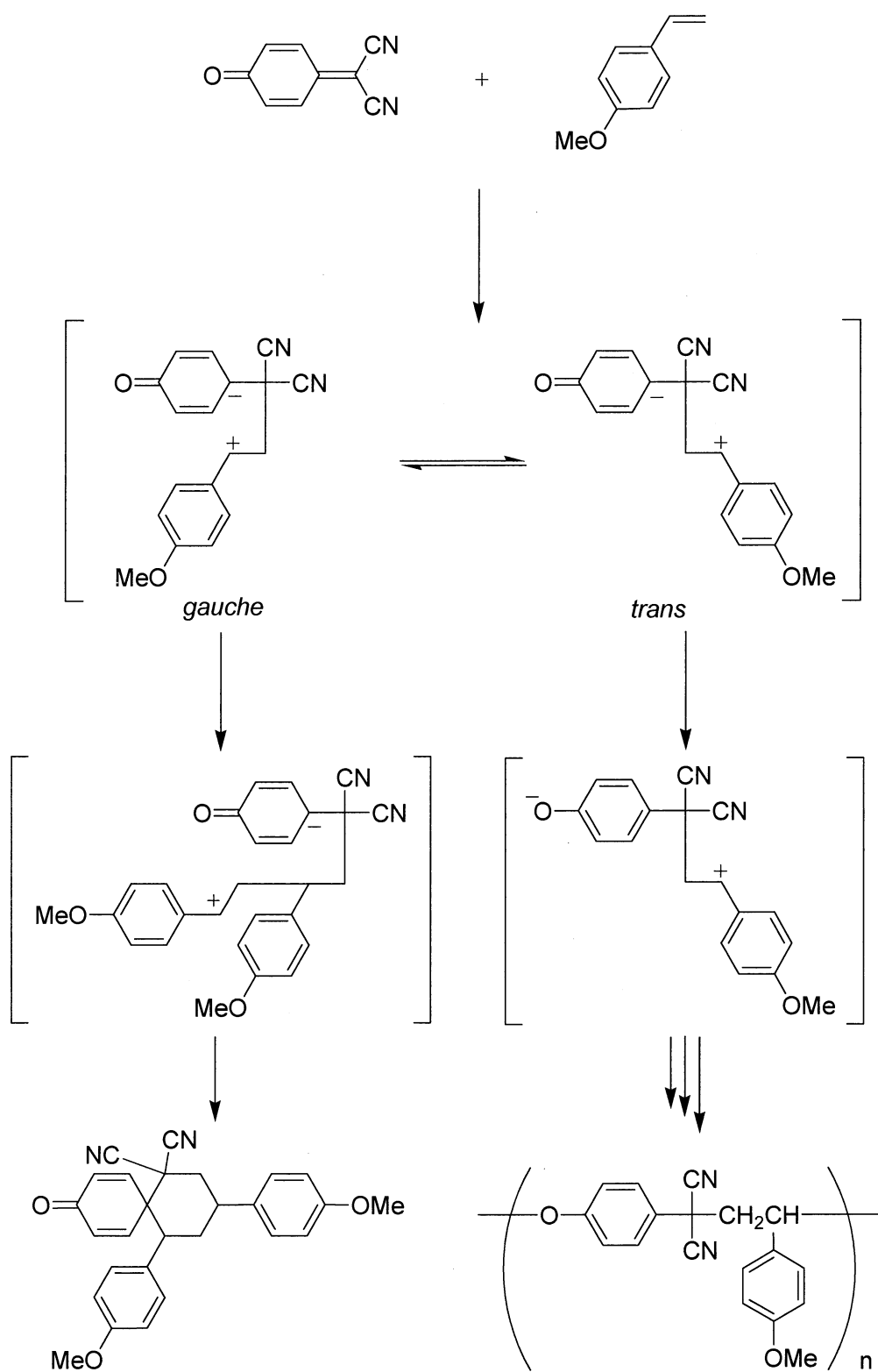
ロピルビニルエーテルのようなビニルエーテル類 (VE) とでは VE の単独重合を引き起こす。TCNQ が VE の単独重合を引き起こす重合機構について、Stille らは、TCNQ と VE との間で電荷移動 (CT) 錯体が形成され、ついで one electron transfer 反応が起き、ラジカルアニオンとラジカルカチオンが生成し、ラジカル同士の結合から双性イオン中間体が形成され、そのカチオン末端より VE のカチオン重合が起こることを提案している。



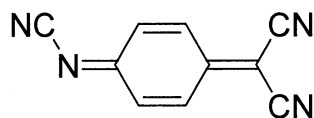
一方、非対称置換キノイド化合物の場合は、電子供与性モノマーとの無触媒重合において、対称置換キノイド化合物の場合と同様の反応機構が考えられるが、下記のような異なる二つの反応経路が存在する。



以前、当研究では非対称電子受容性置換キノイド化合物である 7,7-ジシアノベンゾキノンメチド (CQM) と *p*-メトキシスチレン (MeOSt) との無触媒重合について検討した。その結果、MeOSt が CQM のジシアノメチレン炭素と反応した *trans* 型双性イオン中間体を生成し、それらのカップリング反応を経由した交互共重合が進行することを見出し、交互共重合体の生成においても双性イオン中間体が関与する事を明らかにした。

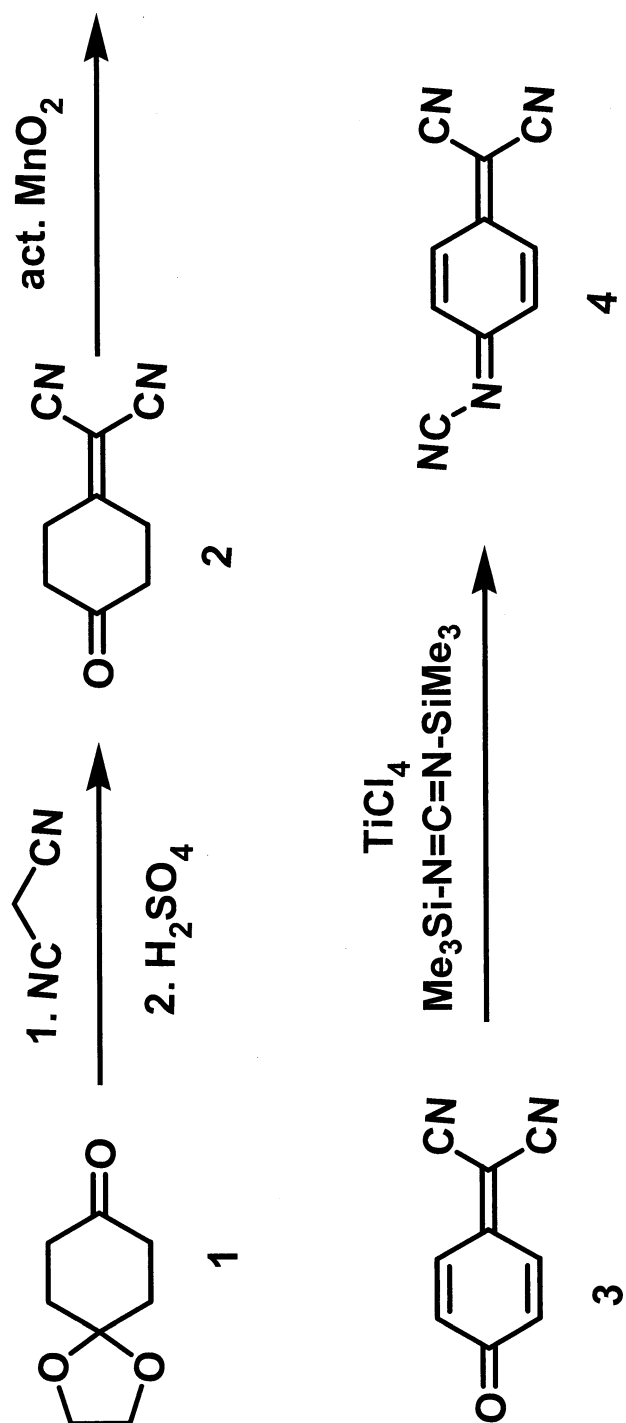


本研究では、電子受容性置換キノイド化合物と電子供与性モノマーとの無触媒重合に関するさらなる知見を得ることを目的に、比較的高い電子受容性を有し、単独重合性のある非対称キノンメチドイミン *N*,7,7-tricyanobenzoquinone methide imine (**BMI**) を合成し、電子供与性モノマー類との無触媒重合を行い、生成物の解析より、中間体及び重合機構について調査した。



BMI

第Ⅱ章 実験



Scheme 1

2-1 *N*,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (BMI) の合成 (Scheme 1)

2-1-1 4-ジシアノメチレンシクロヘキサノン (2) の合成

100 ml マイヤーに 1,4-シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール (1) 5.00 g (32.0 mmol)、マロノニトリル 2.11 g (32.0 mmol) を入れてヒートガンで加熱溶解させた。この溶液に、蒸留水 15 ml に β -アラニン 0.15 g (1.68 mmol) を溶解させた溶液を加え、ヒートガンで加熱し、白色固体を得た。この固体をブフナーを用いて濾別し蒸留水で洗浄した。その後、減圧乾燥し、白色固体として 8-(ジシアノメチレン)-1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカンを得た。得られた白色固体と 2% H_2SO_4 水溶液 120 ml を 500 ml ナスフラスコに取り、1 時間還流撹拌した。反応液を室温まで放冷後、クロロホルム 50 ml で 4 回抽出し、蒸留水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。濾別後、エバポレーターを用いて減圧下で濾液からクロロホルムを留去し、淡黄色固体として 4-ジシアノメチレンシクロヘキサノン (2) を得た。

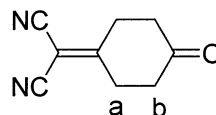
Yield : 3.87 g (75.4 %)

mp : 45.0 – 45.5 °C

^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm (Fig.1)

a. 3.10 (t, $J = 6.48$ Hz, 4H)

b. 2.61 (t, $J = 7.02$ Hz, 4H)

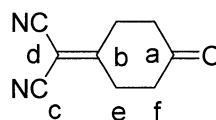


^{13}C NMR (CDCl_3) δ , ppm (Fig.2)

a. 207.2 d. 85.0

b. 180.5 e. 37.0

c. 110.9 f. 29.6



IR (KBr) cm^{-1} (Fig.3)

$\nu_{\text{C-H}}$: 2929

$\nu_{\text{C-N}}$: 2234

$\nu_{\text{C=O}}$: 1729

2-1-2 7,7-ジシアノベンゾキノンメチド (CQM, 3) の合成

500 ml ナスフラスコに、4-ジシアノメチレンシクロヘキサノン (2) 3.87 g (24.2 mmol) を入れ、塩化メチレン 264 ml に溶解させた。この溶液に活性化二酸化マンガン 15.8 g (181.7 mmol) を加えて2時間還流撹拌した。濾別後、エバポレーターを用いてオレンジ色の濾液から塩化メチレンを留去し、粗生成物の CQM を得た。この結晶を少量の塩化メチレンに溶解し、塩化メチレンを溶離液に用いたシリカゲルカラムに通し、溶出した赤いバンドを集めた。減圧下で塩化メチレンを留去し赤色固体を得た。この固体を、塩化メチレン/n-ヘキサン混合溶媒で再結晶し、オレンジ色針状結晶として CQM (3) を得た。

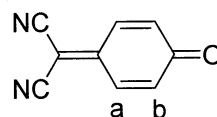
Yield : 1.30 g (33.6 %)

mp : 146.0 - 147.5 °C

^1H NMR (CDCl_3) δ , ppm (Fig.4)

a. 7.68 (d, $J = 10.3$ Hz, 2H)

b. 6.69 (d, $J = 10.3$ Hz, 2H)

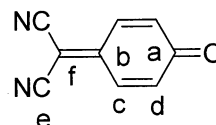


^{13}C NMR (CDCl_3) δ , ppm (Fig.5)

a. 185.2 d. 132.9

b. 153.1 e. 110.9

c. 138.8 f. 90.8



IR (KBr) cm^{-1} (Fig.6)

$\nu_{\text{C-H}}$: 3050

$\nu_{\text{C-N}}$: 2225

$\nu_{\text{C=O}}$: 1657

$\nu_{\text{C=C}}$: 1548

2-1-3 N,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (BMI, 4) の合成

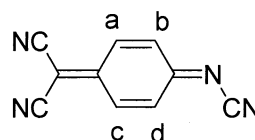
滴下ロートを取り付けた 200 ml ナスフラスコに **CQM (3)** 0.48 g (3.08 mmol) を取り、ベンゼン 50 ml を加え溶解した。窒素下水浴中でこの溶液に四塩化チタン 0.91 ml (8.28 mmol) を滴下し、次いで N,N'-ビストリメチルシリルカルボジイミド 1.17 g (9.24 mmol) を溶解したベンゼン溶液 10 ml を滴下した。滴下終了後室温で 2 日間反応した。反応混合物に蒸留水 50 ml を加え、ベンゼン層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾別後、減圧で濾液を約 10 ml に濃縮するとオレンジ色固体が析出した。この固体をガラスフィルターで濾別し、ベンゼン/n-ヘキサン混合溶液で再結晶してオレンジ色の板状結晶として **BMI (4)** を得た。濃縮した時にオレンジ色固体を除いた濾液と再結晶した濾液を合わせ、さらに濃縮し、その濃縮液をベンゼンを溶媒としてシリカゲルカラムに通した。オレンジ色の第 1 バンドと赤色の第 2 バンドをそれぞれを集めた。赤色の第 2 バンドの溶液を減圧下においてベンゼンを除いてオレンジ色の固体を得た。この固体をベンゼン/n-ヘキサン混合溶液で再結晶してオレンジ色の板状結晶として **BMI (4)** を得た。オレンジ色の第一バンドからは、未反応の CQM が 103 mg 回収された。

Yield : 261 mg (47.3 %)

mp : 184 - 186 °C

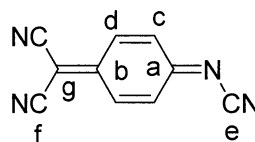
¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm) (Fig.7)

- a. c. 7.67 (m, 2H)
- b. 7.39 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H)
- d. 7.19 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H)



¹³C NMR (CDCl₃) δ, ppm (Fig.8)

- | | |
|-----------|-----------|
| a. 173.65 | e. 127.72 |
| b. 151.25 | f. 113.41 |
| c. 134.40 | g. 92.10 |
| d. 132.34 | |



IR (KBr) cm⁻¹ (Fig.9)

- $\nu_{\text{C-H}}$: 3053
- $\nu_{\text{C=N}}$: 2228
- $\nu_{\text{C=N}}$: 2167
- $\nu_{\text{C=C}}$: 1546
- $\delta_{\text{C-H}}$ 861

2-2 BMI とスチレン誘導体との無触媒重合

ナスフラスコに所定量の **BMI** 及びスチレン誘導体の塩化メチレン溶液を加え、窒素置換後、室温で 24 時間行った。反応溶液を大過剰のヘキサンに注ぎ、反応生成物をヘキサン可溶部と不溶部に分別した。可溶部は溶媒を減圧留去して ^1H NMR スペクトル及び GPC 測定を行った。不溶部は減圧下で乾燥し ^1H NMR スペクトル及び GPC 測定を行った。

2-3 分子量の経時変化測定

BMI とスチレン誘導体との共重合を行い、0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 時間後、溶液の一部を取り出し、THF で 100 倍に希釈して、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) (Multi) の測定を行った。

2-4 試薬及び溶媒の精製

(1) MeOSt

市販のメトキシスチレンに水素化カルシウムを加えて減圧蒸留した。

bp 78.0 °C / 7.5 mmHg

(2) MeSt

市販の *p*-メチルスチレンに水素化カルシウムを加えて減圧蒸留した。

bp 170 °C / 7.5 mmHg

(3) ClSt

市販の *p*-クロロスチレンに水素化カルシウムを加えて減圧蒸留した。

bp 192 °C / 7.5 mmHg

(4) St

市販のスチレンを 5% チオ硫酸ナトリウム水溶液、蒸留水、5% 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順にそれぞれ 3 回ずつ洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。盧別後、盧液に水素化カルシウムを加えて減圧蒸留した。

bp. 46.7 – 47.2 °C / 20 mmHg

5) 塩化メチレン

市販の塩化メチレンを濃硫酸と振り混ぜ、蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで予備乾燥後、水素化カルシウムを加え、窒素雰囲気下、終夜還流後、蒸留した。

bp 40 °C

6) ベンゼン

市販のベンゼンを濃硫酸で洗浄し、さらに蒸留水で洗浄後、水酸化ナトリウムで中性にし、塩化カルシウムを加えて予備乾燥した。さらに金属ナトリウムを加え 6 時間還流後、蒸留した。

bp 80.0 - 80.5 °C

2-5 使用した装置

1) ^1H 及び ^{13}C NMR スペクトル測定

日本電子

高分解能核磁気共鳴装置 JOEL JNM-EX270

2) 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

3) GPC 測定

溶離液: THF

標準物質: ポリスチレン

高分子用

Pump: JASCO PU-1580

Detector: JASCO UV-2075, JASCO RI-930

Column: TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M \times 2

低分子用

Pump: JASCO PU-2080

Detector: TOSOH UV-8020, JASCO RI-2031

Column: TOSOH TSKgel G2500H₈+G3000H₈

4) 融点測定

Yanaco

MP-S3 型融点測定装置

5) 元素分析

Yanaco

CHN コーダー MT-5 型

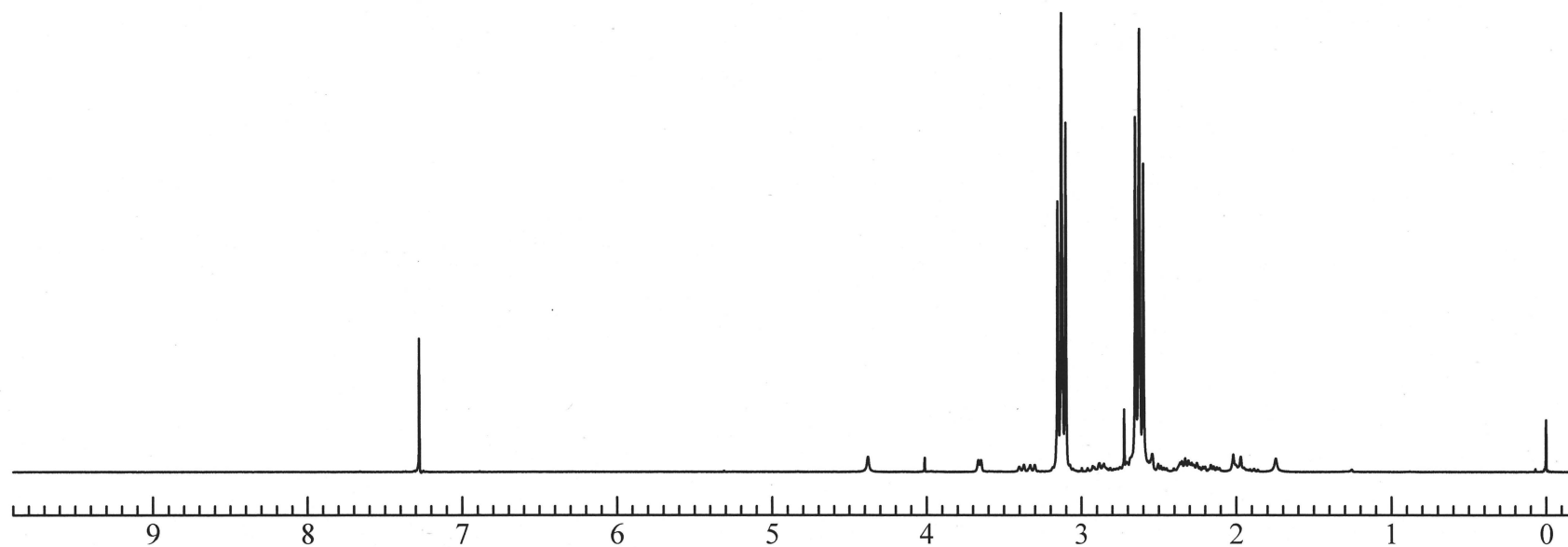


Fig.1 ^1H NMR spectrum of 4-(dicyanomethylene)cyclohexanone (**2**) (CDCl_3)

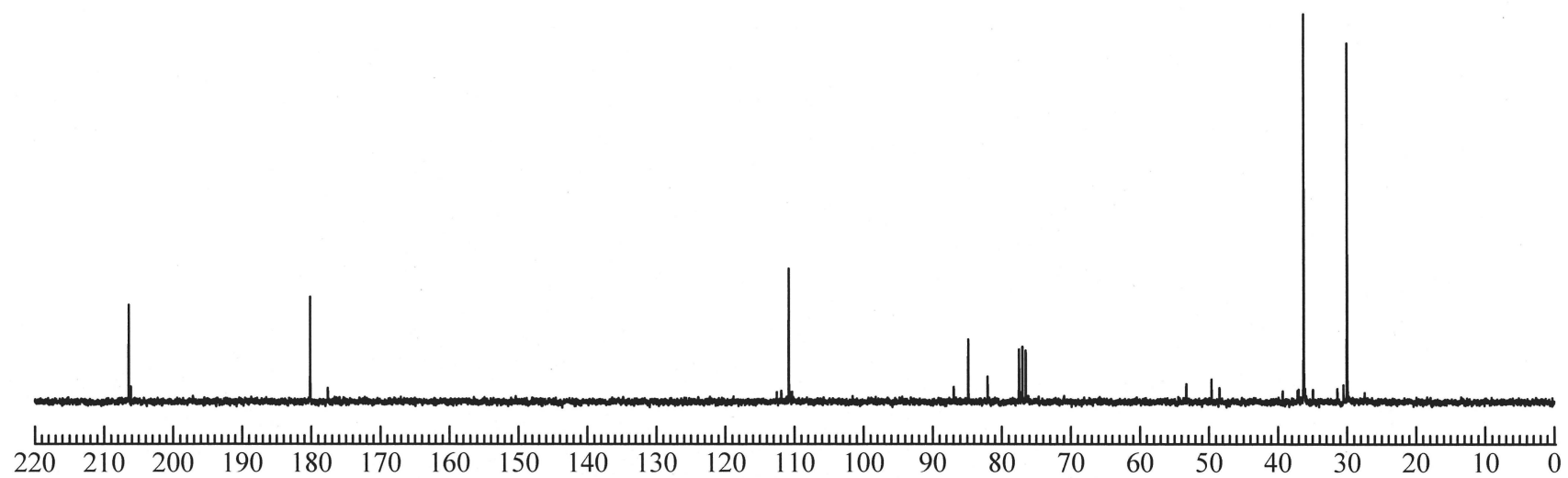


Fig.2 ^{13}C NMR spectrum of 4-(dicyanomethylene)cyclohexanone (2) (CDCl_3)

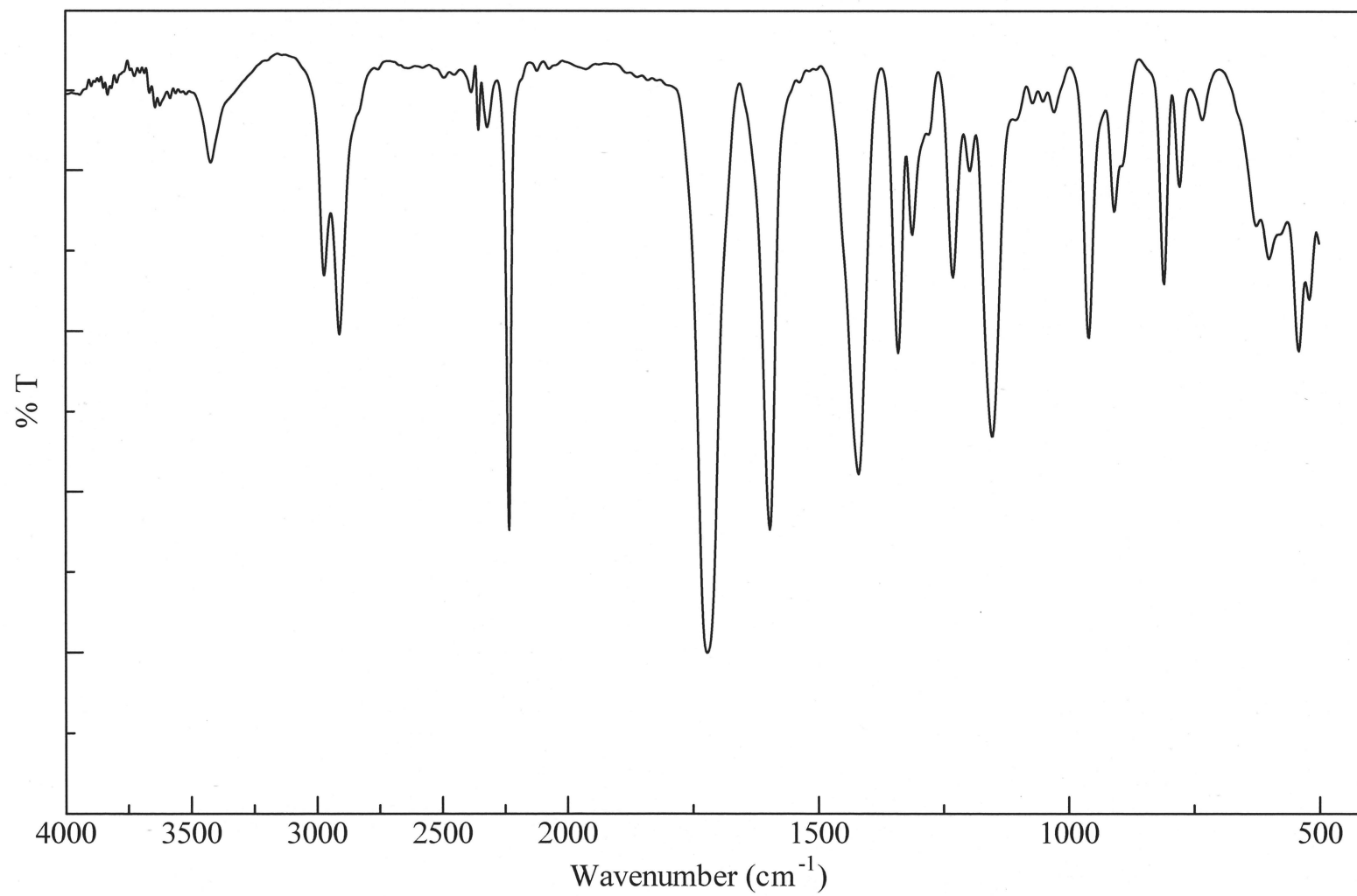


Fig.3 IR spectrum of 4-(dicyanomethylene)cyclohexanone (**2**) (KBr)

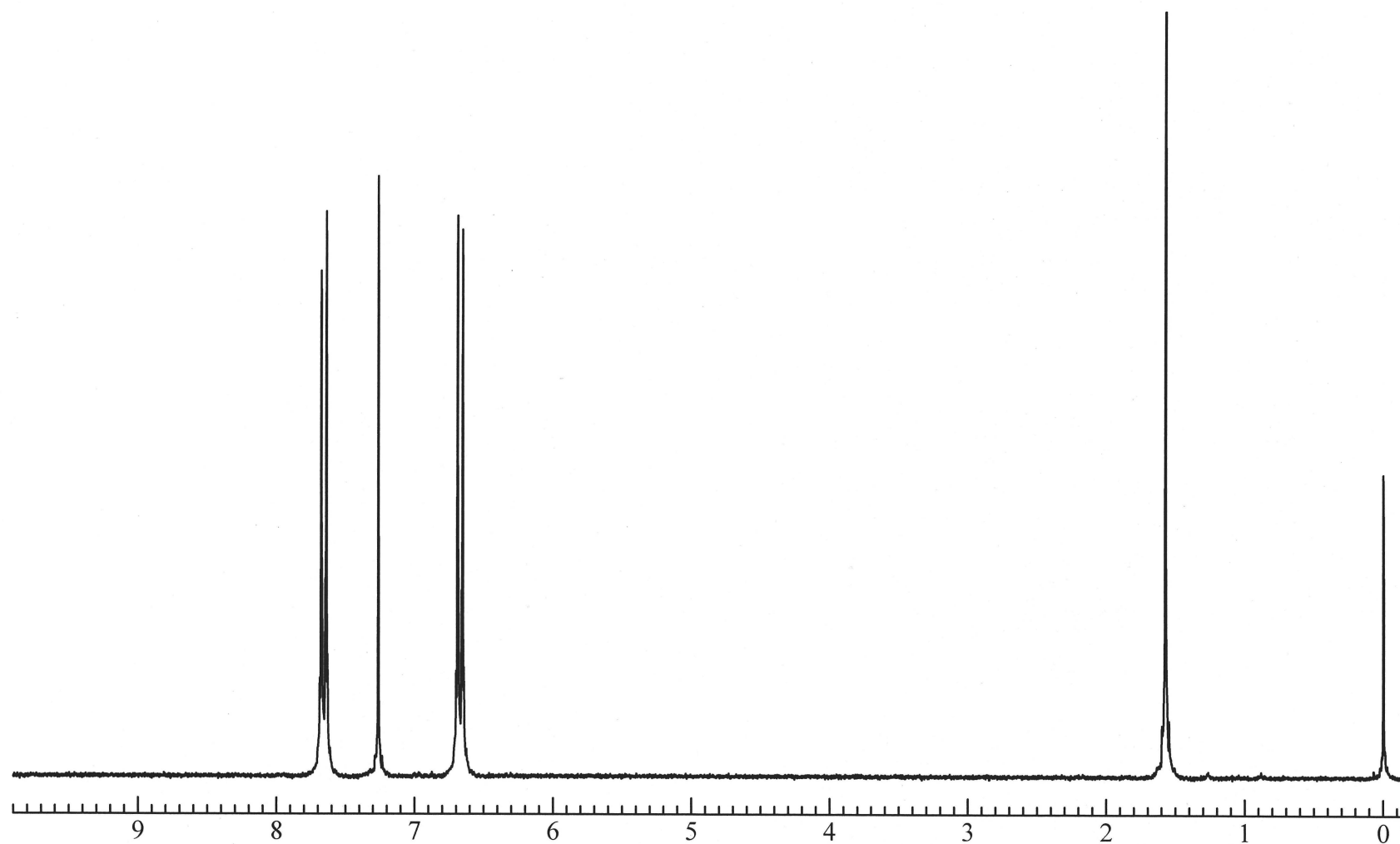


Fig.4 ^1H NMR spectrum of 7,7- dicyanobenzoquinone methide (3) (CDCl_3)

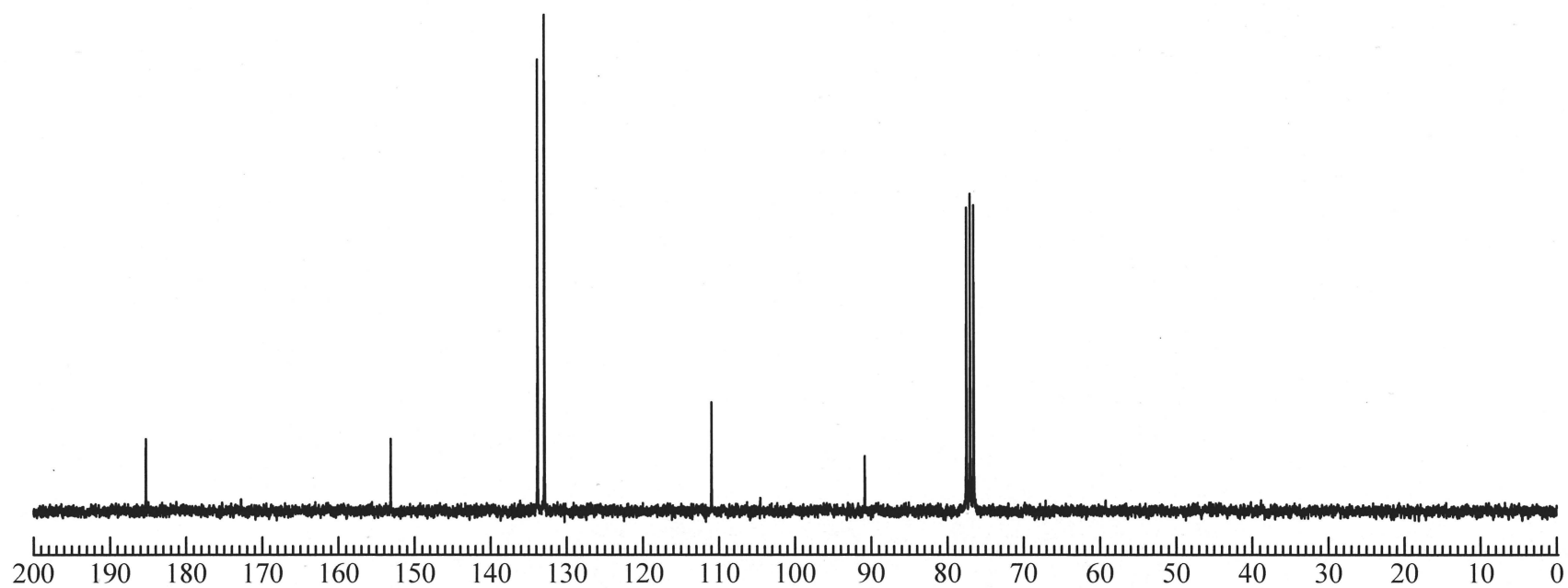


Fig.5 ^{13}C NMR spectrum of 7,7- dicyanobenzoquinone methide (**3**) (CDCl_3)

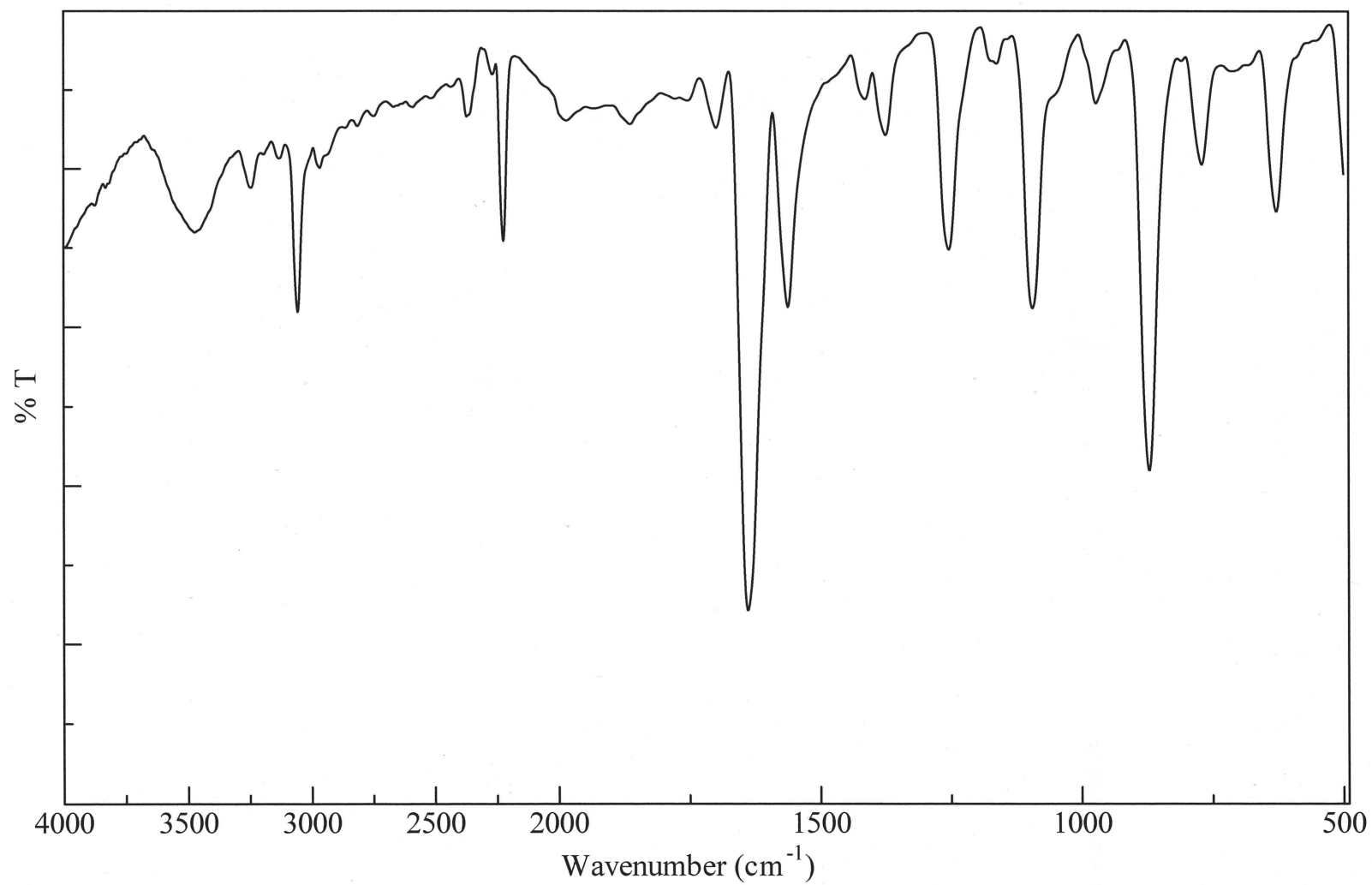


Fig.6. IR spectrum of 7,7- dicyanobenzoquinone methide (**3**) (KBr)

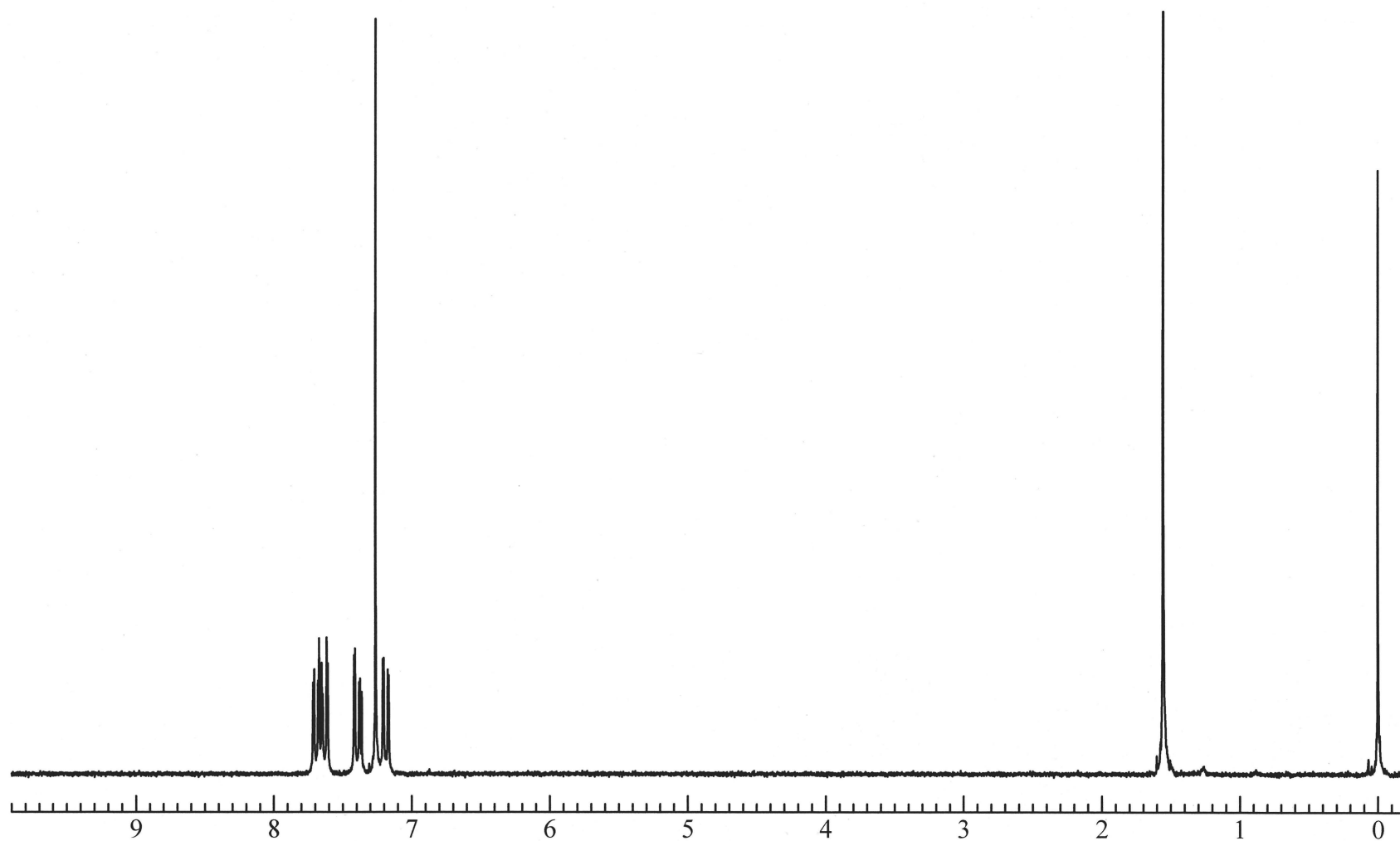


Fig.7 ^1H NMR spectrum of *N*,7,7-tricyanobenzoquinonemethideimine (**4**) (CDCl_3)

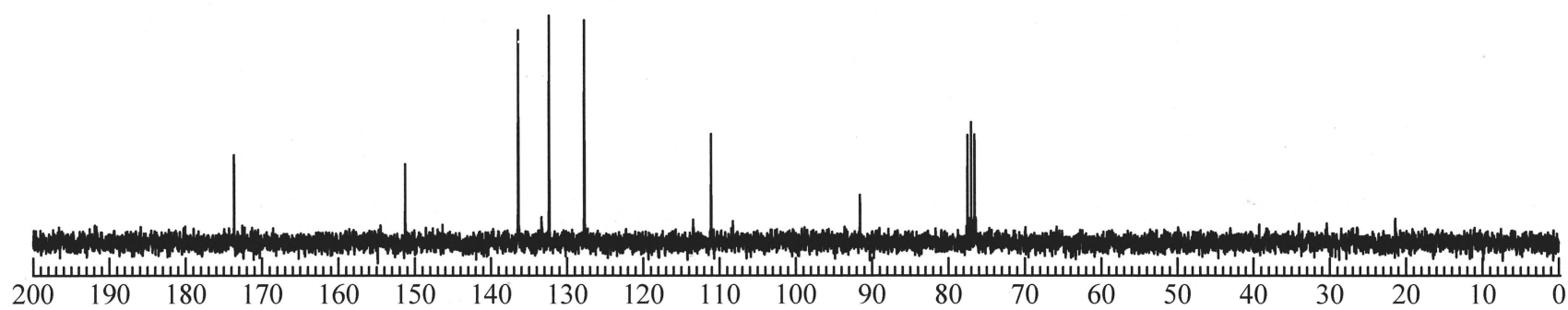


Fig.8 ^{13}C NMR spectrum of *N*,7,7-tricyanobenzoquinonemethideimine (4) (CDCl_3)

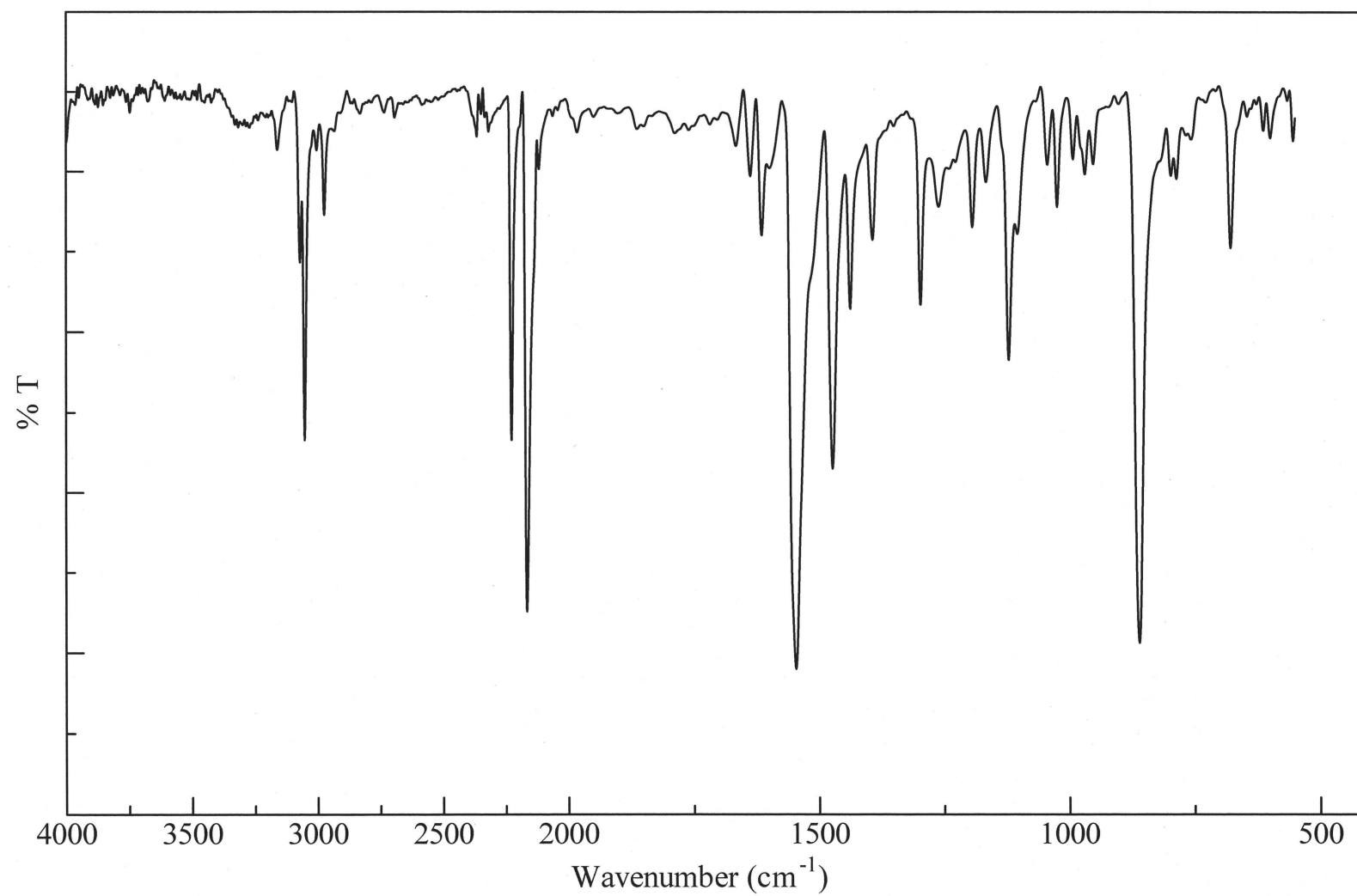


Fig. 9 IR spectrum of *N*,7,7-tricyanobenzoquinonemethideimine (**4**) (KBr)

第 III 章 結果と考察

3-1 BMI と MeOSt との無触媒重合

3-1-1 BMI と MeOSt との無触媒重合

BMI と MeOSt との無触媒重合を塩化メチレン中、室温、種々の仕込み比 (1:1, 2:1, 1:2) で行った。重合結果を Table 1 にまとめて示す。

Table 1. Spontaneous polymerization of BMI with MeOSt at room temperature for 24 h

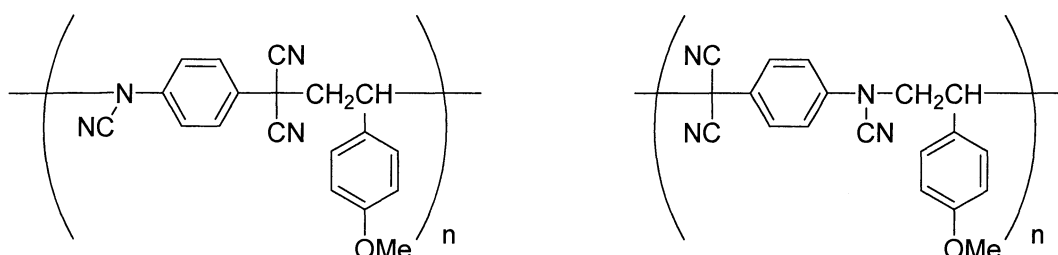
Run	BMI mg (mmol)	MeOSt mg (mmol)	BMI mol%	CH ₂ Cl ₂ ml	polymer yield ^{a)} %	M_n ^{b)}	BMI mol% in Copolymer ^{c)}
1	40.0 (0.222)	29.8 (0.222)	50.0	5.8	65.9	11.2×10^3	48.8
2	106.6 (0.592)	39.72 (0.296)	66.7	11.5	64.9	9.5×10^3	57.4
3	53.31 (0.296)	79.43 (0.592)	33.3	11.5	51.2	15.2×10^3	47.6

a) hexane-insoluble part

b) Determined by GPC (polystyrene standard, THF)

c) Determined by elemental analysis

仕込み比が 1:1 の系 (run 1) のヘキサン不溶部より白色固体が得られた。この白色固体の ¹H NMR スペクトル (Fig. 10) より 7.8 - 6.7, 5.0, 3.8, 3.3 及び 2.8 ppm にピークが観測され、芳香族プロトン、MeOSt ユニットのメチンプロトン、メトキシプロトン、二本のメチレンプロトンにそれぞれ帰属できる。MeOSt ユニットのメチン及びメチレンプロトンのケミカルシフトが MeOSt の単独重合体のそれらのピーク (1.0 - 2.0 ppm 付近) と比較して低磁場シフトしていた。また、IR スペクトル (Fig. 11) から特徴的なピーク (1504 cm⁻¹) が観測された。BMI と MeOSt の交互共重合体であることが示唆された。ここで交互共重合体は、下記の二種の構造が考えられる。



MeOSt ユニットのメチレンプロトンのケミカルシフトから、メチレン基に窒素が隣接した場合、さらに低磁場にシフトすると考えられるため、ヘキサン不溶部より得られた白色固体は、上記左の構造をした交互共重合体であると予想された。また元素分析値 (C, 67.24% H, 4.45% N, 17.07%) から計算したコポリマー中の BMI ユニットの割合は、48% であり、交互共重合体であることが支持された。一方、ヘキサン可溶部の ¹H NMR スペクトル (Fig.

12) には主に未反応の BMI が観察された。

仕込み比を変えた系 (run 2, 3) では、ヘキサン不溶部の ^1H NMR スペクトル (Fig. 13, 16)、ヘキサン可溶部の ^1H NMR スペクトル (Fig. 15, 18)、ヘキサン不溶部の IR スペクトル (Fig. 14, 17)、より交互共重合体が得られることがわかった。また不溶部の元素分析値 (run 2 : C, 68.12% H, 4.13% N, 20.01% , run 3 : C, 67.51% H, 4.32% N, 17.52%) から計算したコポリマー中の BMI ユニットの割合は、それぞれ 57.4%、47.6% であり。仕込み比によらず主に交互共重合体が生成していることがわかった。しかし、**BMI** が過剰の場合は BMI の割合の若干多い共重合体が生成した。これは **BMI** 単独重合性が高いためと考えられる。

3-1-2 添加剤存在下での無触媒重合

BMI と **MeOSt** との無触媒重合における中間体の解析を行うために、イオン禁止剤として酢酸、ラジカル禁止剤として **TEMPO** を添加して、仕込み比 1 : 1、塩化メチレン中、室温、24 時間で無触媒重合を検討した。この重合結果を Table 2 に示す。

Table 2. Spontaneous polymerization of **BMI** with **MeOSt** using various additives

Run	BMI mg (mmol)	MeOSt mg (mmol)	BMI mol%	Additive	polymer yield ^{a)} mg	M_n ^{b)}
0	40.0 (0.222)	29.8 (0.222)	50.0	None	48.7	11.2×10^3
1	40.0 (0.222)	29.8 (0.222)	50.0	TEMPO 347 mg	90.3	7.4×10^3
2	40.0 (0.222)	29.8 (0.222)	50.0	AcOH 0.5 ml	0	-

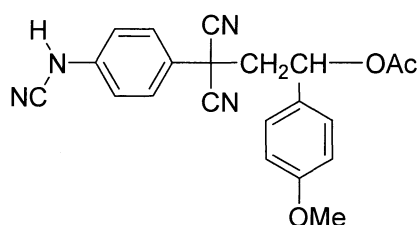
Temp. rt time : 24 h solv. CH_2Cl_2 (5.8 ml)

a) hexane-insoluble part

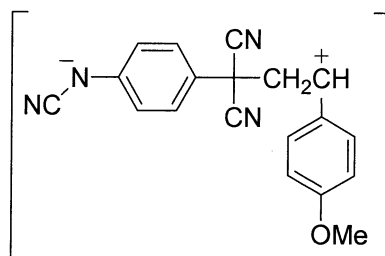
b) Determined by GPC (polystyrene standard, THF)

TEMPO を添加した系 (run1) では、ヘキサン不溶部よりポリマーが得られ、 ^1H NMR スペクトル (Fig. 19) から交互共重合体であることが分かった。また、分子量に **TEMPO** 無添加の系 (run 0 in Table 2) と著しい違いは観察されなかった。ヘキサン可溶部は未反応原料であった。

一方、酢酸を添加した系 (run 2) では、交互共重合体は全く得られなかった。反応生成物をクロロホルム/*n*-ヘキサンによる溶解-再沈殿を数回行い、不溶部の ^1H NMR スペクトル (Fig. 20) を測定した。5.8 ppm のピークはメチンプロトン、3.8 ppm 付近のピークはメトキシ基のプロトン、2.1 ppm 付近のピークはアセチル基のプロトン、2.4 ppm および 2.9 ppm 付近のピークはメチレンプロトンにそれぞれ帰属でき、**BMI**、**MeOSt** 及び酢酸の 1 : 1 : 1 付加体が見られることが分かった (収量 : 48.0 mg)。また、 $\text{DMSO}-d_6$ での ^1H NMR スペクトル (Fig. 21) 測定では 10.6 ppm にシアノ基が結合した窒素上のプロトンに帰属されるピークが観測されたことから、酢酸の付加体は下の図に示した構造であることが分かった。

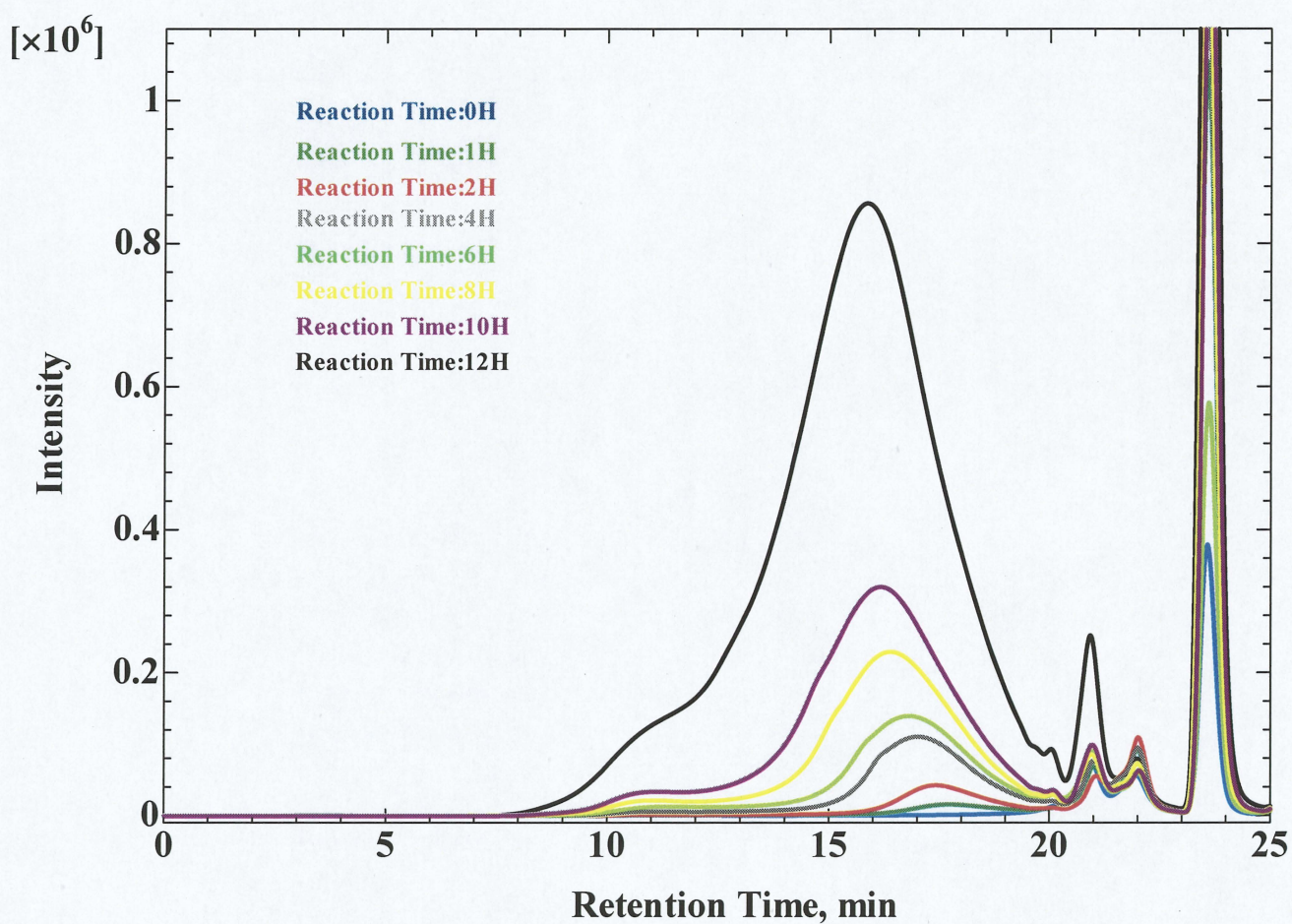


以上の結果から、**BMI**と**MeOS**tとの無触媒重合にはラジカル的な中間体の関与はなく、右記のような双性イオン中間体が関与していることがわかった。

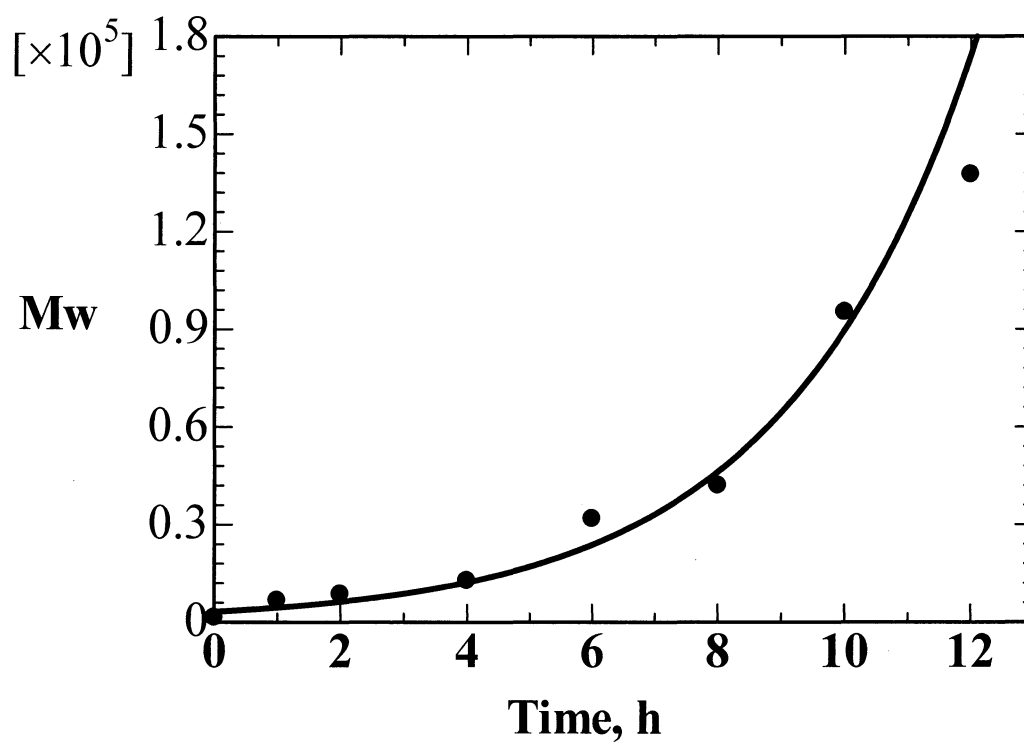


3-1-3 分子量の経時変化測定

BMI/MeOSt の共重合におけるポリマーの生成量および分子量の経時変化を調査するため、0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 時間後に反応系をサンプリングし、GPC (Multi) を測定した。その結果を下の図に示す。

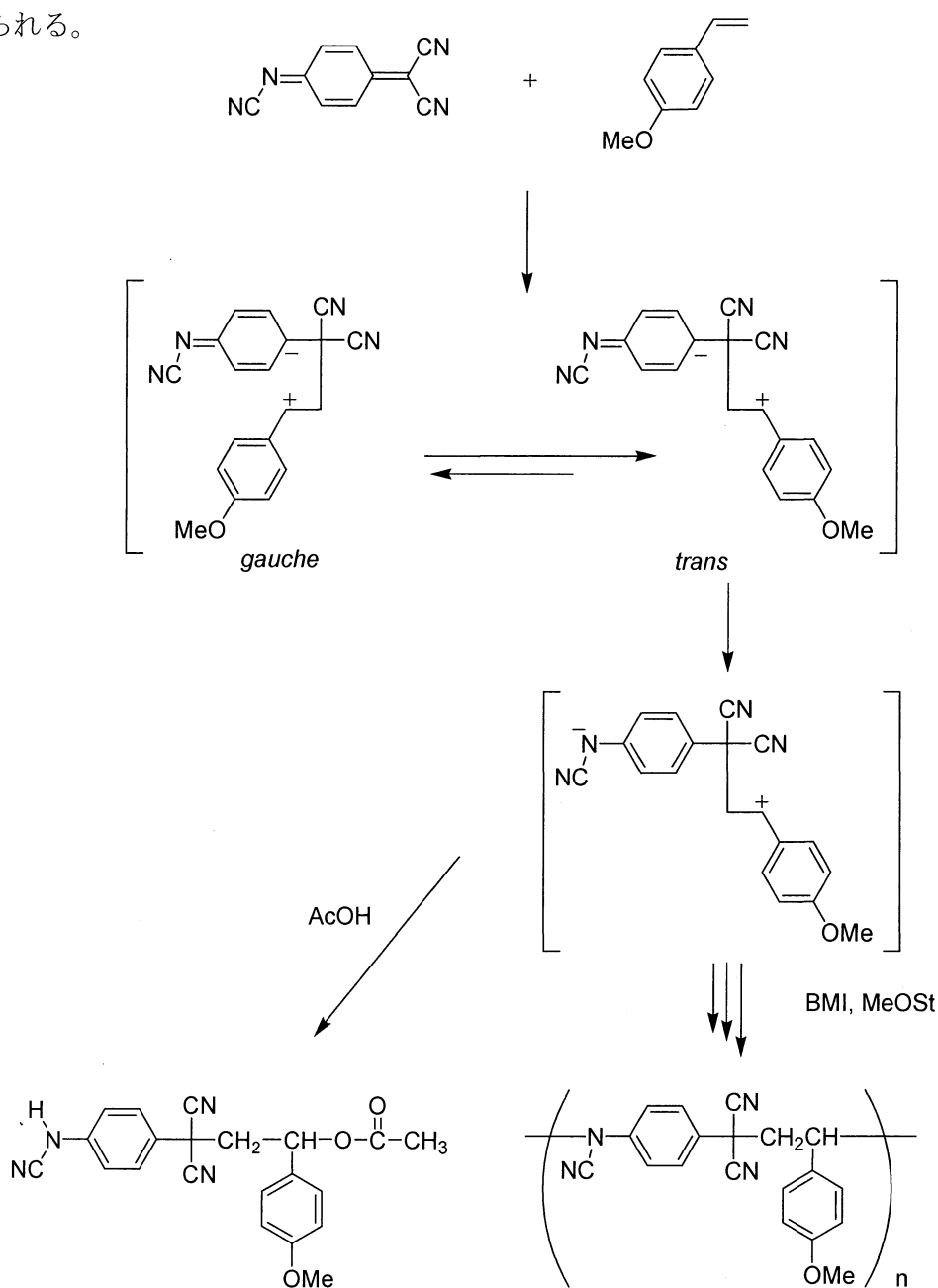


ポリマーの生成量は時間の経過とともに加速度に増加する傾向を示した。一方、生成ポリマーの重量平均分子量 (M_w) を時間に対してプロットすると、下図のように重合初期には分子量が低いものの、重合後期に急激に増加することが分かった。この結果から、逐次生長機構による重合が進行していることが示唆された。



3-1-4 無触媒重合機構の考察

BMI と **MeOSt** の無触媒重合は、酢酸添加実験から双性イオン中間体が重合に関与し、分子量の経時変化測定から、逐次生長機構により重合が進行し、主に交互共重合体が生成することが明らかになった。これらの結果から、**BMI** と **MeOSt** の無触媒重合機構は、以下のスキームに示すように、まず **BMI** と **MeOSt** の間で双性イオン中間体が生成し、*trans* 型双性イオンの芳香族化により生じたパラフェニレン型双性イオン中間体がお互いに逐次的にカップリングすることにより交互共重合体を生成し、酢酸存在下ではパラフェニレン型双性イオン中間体に酢酸が付加した **BMI** / **MeOSt** / 酢酸 = 1 : 1 : 1 付加体を生成したと考えられる。



3-2 BMI と MeSt との無触媒重合

3-2-1 BMI と MeSt との無触媒重合

BMI と MeSt との無触媒重合を塩化メチレン中、室温、種々の仕込み比 (1 : 1, 2 : 1, 1 : 2) で行った。重合結果を Table 3 にまとめて示す。

Table 3. Spontaneous polymerization of BMI with MeSt at room temperature for 24h

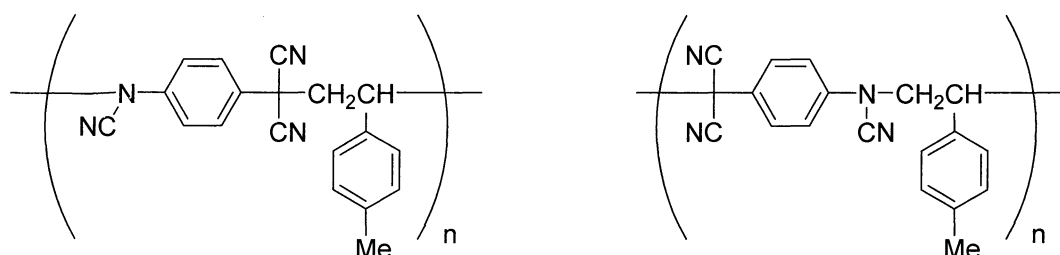
Run	BMI mg (mmol)	MeSt mg (mmol)	BMI mol%	CH ₂ Cl ₂ ml	polymer yield ^{a)} %	M_n ^{b)}	BMI mol% in Copolymer ^{c)}
1	40.0 (0.222)	26.24 (0.222)	50.0	5.8	35.2	7.8×10^3	39.5
2	53.31 (0.296)	17.49 (0.148)	66.7	5.8	65.3	3.4×10^3	47.7
3	26.66 (0.148)	34.98 (0.296)	33.3	5.8	57.4	13.4×10^3	48.4

a) hexane-insoluble part

b) Determined by GPC (polystyrene standard, THF)

c) Determined by elemental analysis

仕込み比が 1 : 1 の系 (run 1) のヘキサン不溶部より淡黄色固体が得られた。この固体の ¹H NMR スペクトル (Fig. 24) より 7.7 - 6.9, 5.0, 3.3, 2.8 及び 2.3 ppm にピークが観測され、芳香族プロトン、MeSt ユニットのメチンプロトン、2 つのメチレンプロトン、メチルプロトンにそれぞれ帰属できる。MeSt ユニットのメチン、メチレンのケミカルシフトが MeSt の単独重合体のそれらのピーク (1.0 - 2.0 ppm 付近) と比較して低磁場シフトしていることから、BMI と MeSt の交互共重合体であることが示唆された。



MeSt ユニットのメチレンプロトンのケミカルシフトから、メチレン基に窒素が隣接した場合、さらに低磁場にシフトすると考えられるため、ヘキサン不溶部より得られた淡黄色固体は、上記左の構造をした交互共重合体であると予想された。また元素分析値 (C, 67.35% H, 4.31% N, 15.51%) から計算したコポリマー中の BMI ユニットの割合は 39.5% であり、主に交互共重合体が支持された。一方、ヘキサン可溶部の ¹H NMR スペクトル (Fig. 25) には主に未反応の BMI が観察された。

仕込み比を変えた系 (run 2, 3) でも、ヘキサン不溶部の ^1H NMR スペクトル (Fig. 26, 28) より主に交互共重合体を得られていることがわかった。また、これらの元素分析値 (run 2 : C, 64.97% H, 4.84% N, 18.10%, run 3 : C, 67.84% H, 4.97% N, 18.30%) から計算したコポリマー中の **BMI** ユニットの割合は 47.7%、48.4% であり、仕込み比にかかわらず交互共重合体を得られることがわかった。一方、ヘキサン可溶部の ^1H NMR スペクトル (Fig. 27, 29) には主に未反応の **BMI** が観察された。

3－2－2 添加剤存在下での無触媒重合

BMI と **MeSt** との無触媒重合における中間体の解析を行うために、イオン禁止剤として酢酸、ラジカル禁止剤として **TEMPO** を添加して、仕込み比 1 : 1、塩化メチレン中、室温、24 時間で無触媒重合を検討した。この重合結果を Table 4 に示す。

Table 4. Spontaneous polymerization of **BMI** with **MeSt** using various additives

Run	BMI mg (mmol)	MeSt mg (mmol)	BMI mol%	Additive	polymer yield ^{a)} mg	<i>M_n</i> ^{b)}
0	40.0 (0.222)	26.24 (0.222)	50.0	None	23	7.8×10 ³
1	40.0 (0.222)	26.24 (0.222)	50.0	AcOH 0.5 ml	13	4.4×10 ³
2	40.0 (0.222)	26.24 (0.222)	50.0	TEMPO 347 mg	0	-

Temp. rt time : 24 h solv. CH₂Cl₂ (5.8 ml)

a) Hexane-insoluble part

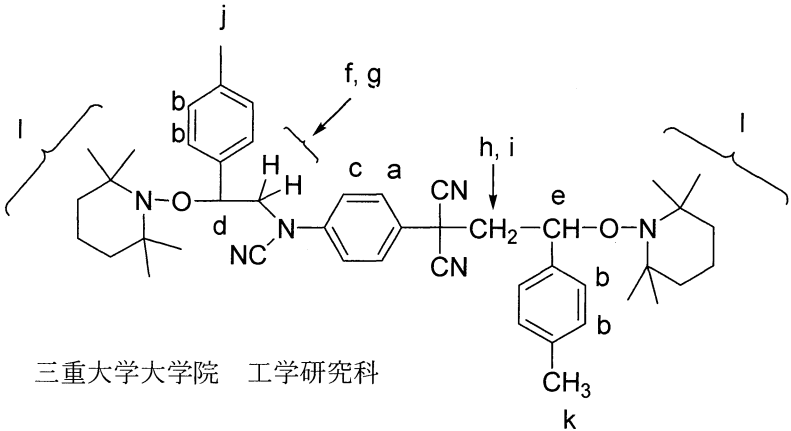
b) Determined by GPC (polystyrene standard , THF)

酢酸を添加した系 (run 1) では、ヘキサン不溶部よりポリマーが得られ、¹H NMR スペクトル (Fig. 30) から交互共重合体であることがわかった。また、分子量や収量は酢酸無添加の系 (run 0 in Table 4) と著しい違いは観察されなかった。ヘキサン可溶の ¹H NMR スペクトル (Fig. 31) には未反応原料であった。

一方、**TEMPO** を添加した系 (run 2) では、交互共重合体は全く得られなかった。可溶部のチャートの 28 min を分取し、**BMI**、**MeSt**、**TEMPO** の 1 : 2 : 2 付加体に帰属されるピークを確認した。可溶部の ¹H NMR スペクトル (Fig. 32) から **BMI** と **MeSt** との無触媒重合はジラジカル的な中間体に関与することが分かった。

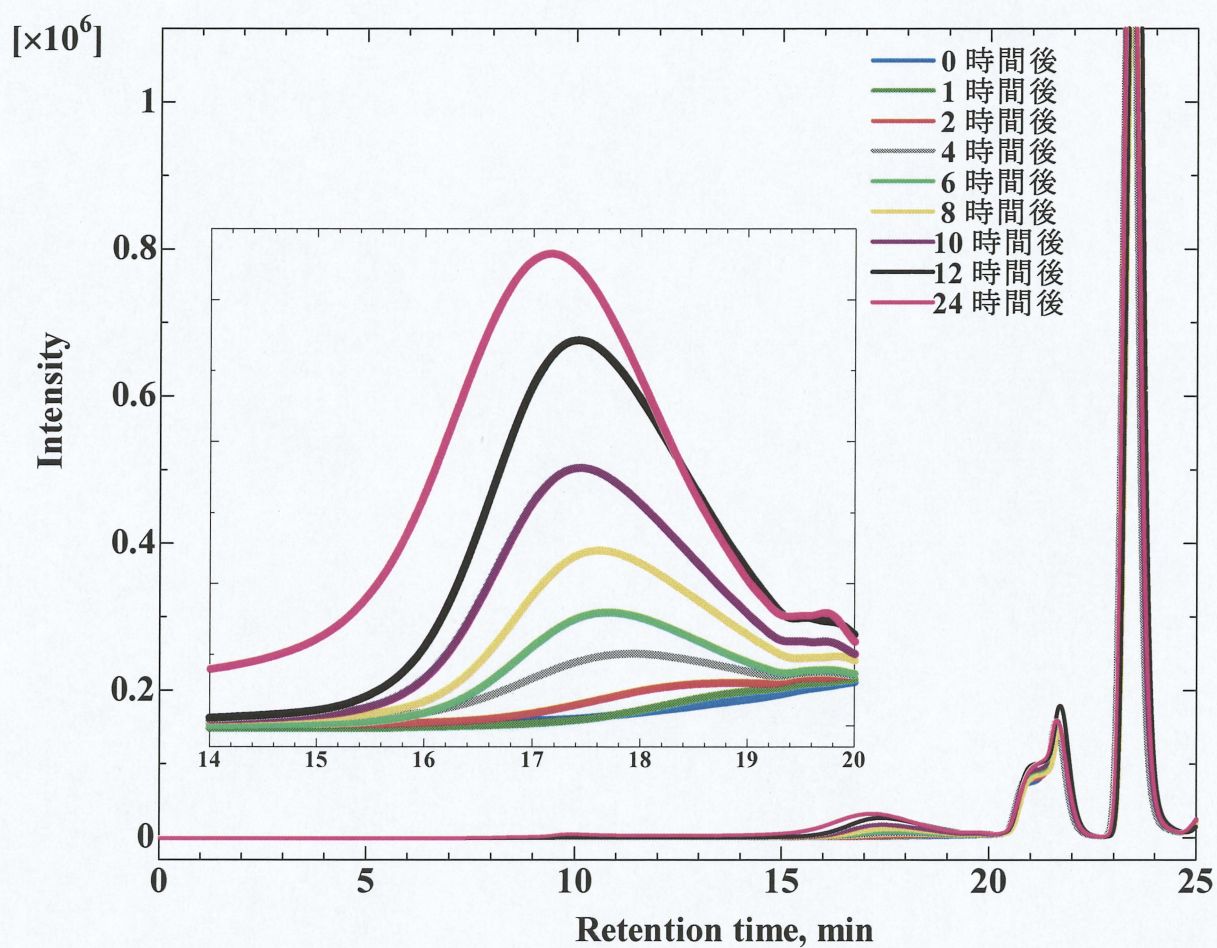
¹H NMR (CDCl₃) δ, ppm (Fig.32)

a. 7.419	d. 5.093	g. 3.780	j, k. 2.370
b. 7.225	e. 4.800	h. 3.150	l. 0.6 ~ 1.6
c. 7.066	f. 4.506	i. 2.769	

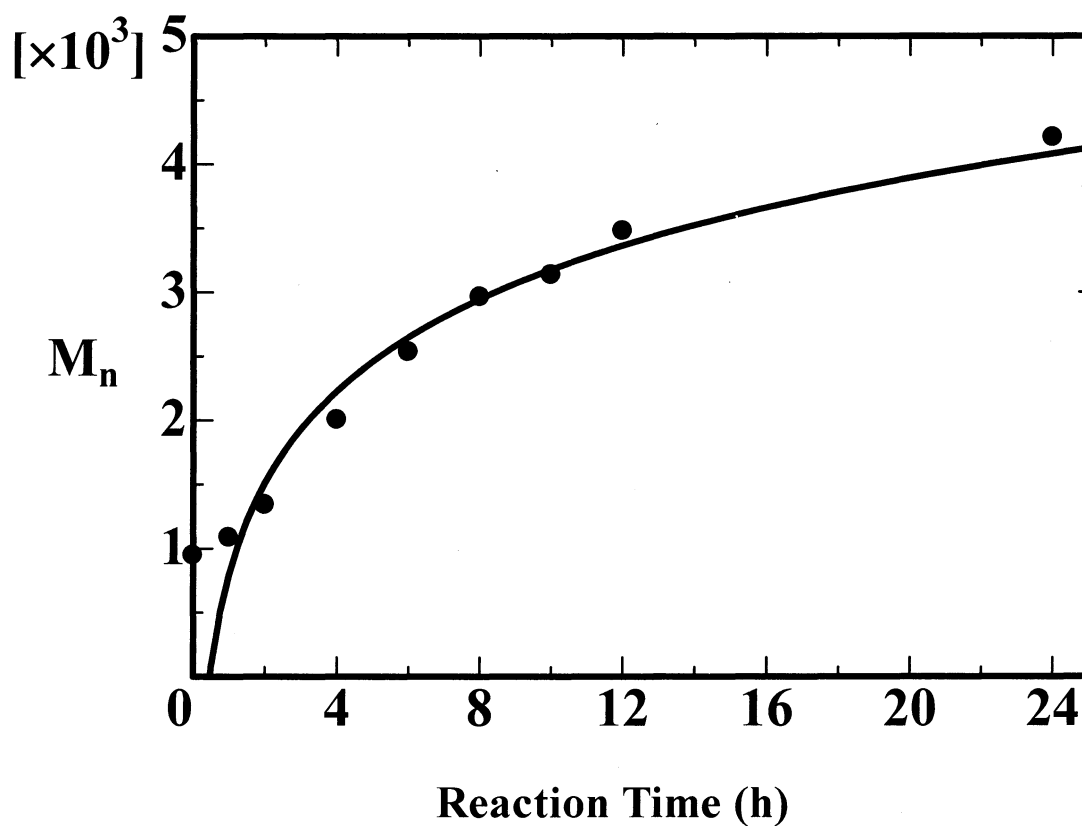


3-2-3 分子量の経時変化測定

BMI/MeSt の共重合におけるポリマーの生成量および分子量の経時変化を調査するため、0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24 時間後に反応系をサンプリングし、GPC (Multi) を測定した。その結果を下の図に示す。



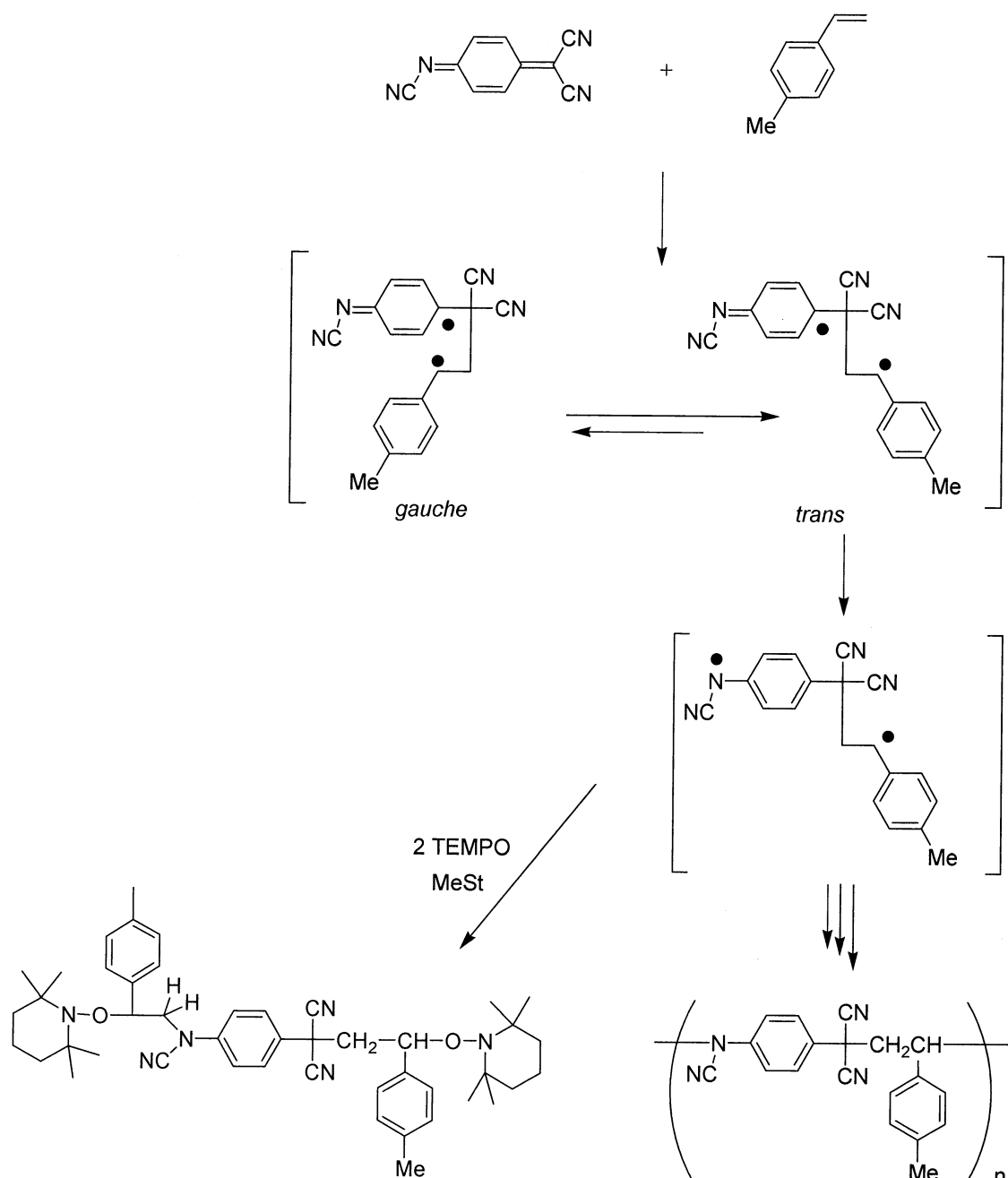
ポリマーの生成量は時間の経過とともに加速度に増加する傾向を示した。一方、生成ポリマーの重量平均分子量 (M_n) を時間に対してプロットすると、下図のように重合初期には時間の経過とともに直線的に増加するものの、しだいに増加の割合がゆるやかになることが分かった。この結果から、典型的な連鎖生長機構になる重合が起きていることが示唆された。



3-2-4 無触媒重合機構の考察

BMI と **MeSt** の無触媒重合は **TEMPO** の添加実験から、ジラジカル中間体が重合に関与し、分子量の経時変化の測定から連鎖生長機構で重合が進行し、主に交互共重合体が生成することが明らかになった。

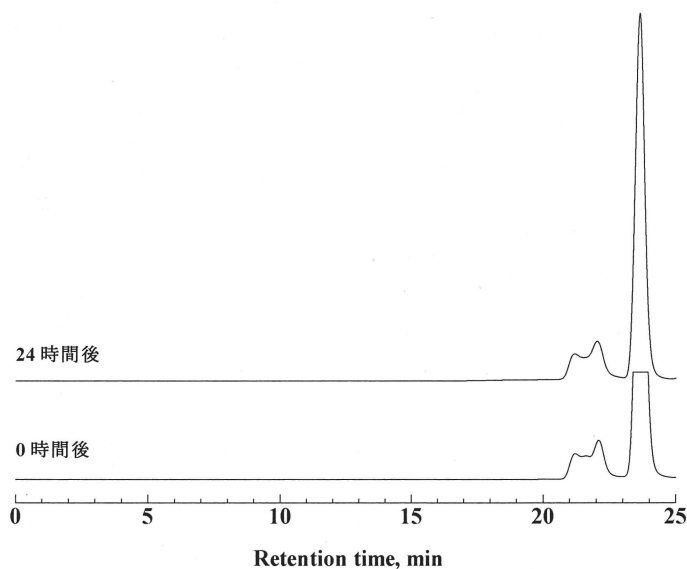
これらの結果から、**BMI** と **MeSt** の無触媒重合機構は以下のスキームに示すように、まずジラジカル中間体が生成し、*trans* 型ジラジカルから生じたパラフェニレンテトラメチレンジラジカル中間体が開始種となり、**BMI** と **MeSt** が交互に付加することにより、交互共重合体を生成すると考えられる。



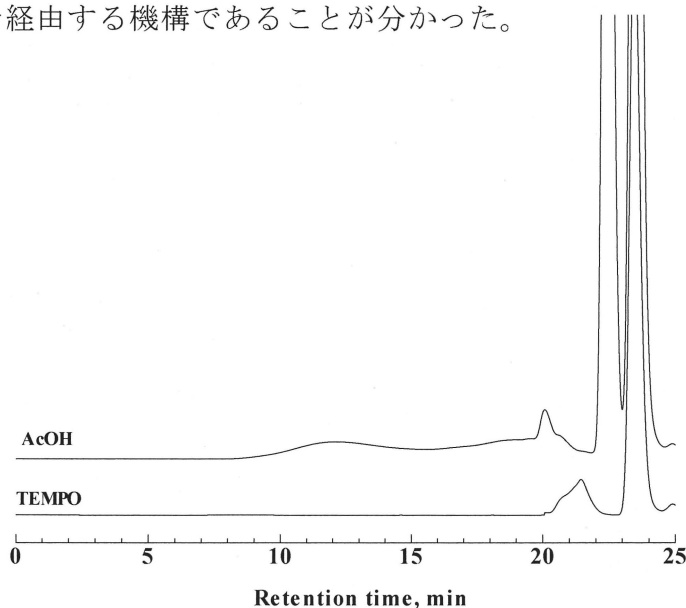
3-3 BMI とスチレン誘導体との無触媒重合

BMI と他のスチレン誘導体 (スチレン (St) および *p*-クロロスチレン (ClSt)) との無触媒重合を MeOSt, MeSt の場合と同様に検討した。

BMI と ClSt との無触媒重合では、下の図に示した 0, 24 時間後に測定した GPC (Multi) の結果から、ポリマーのピークは観測されず、無触媒重合が進行しないことが分かった。



一方、BMI と St との無触媒重合では、下の図に示した GPC (Multi) の結果から、酢酸を添加した場合には無触媒重合が進行し、分子量が $M_p = 1700$ 程度のポリマーが生成したのに対して、TEMPO を添加した場合には、全くポリマーは得られず、無触媒重合が進行しないことが分かった。これらの結果から、BMI と St の無触媒重合はラジカル中間体を經由する機構であることが分かった。

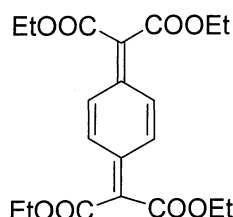


以上の結果から、**BMI** と電子供与性スチレン誘導体との無触媒重合において、**MeOSt** では双性イオン中間体、**MeSt** および **St** ではジラジカル中間体が関与した重合が進行し、**ClSt** では重合が進行しないことが明らかとなった。このような反応性の違いはスチレン誘導体の電子供与性から説明することができる。すなわち、本研究で用いたスチレン誘導体のパラ置換基 (MeO, Me, H, Cl) の Hammett の置換基定数 (σ_p) は、それぞれ -0.268、-0.170、0、+0.227 であり、MeO 基は電子供与性、Me 基は弱い電子供与性、Cl 基は電子吸引性の置換基である。そのため、スチレン誘導体の電子供与性は **MeOSt** > **MeSt** > **St** > **ClSt** の順に低下する。最も電子供与性の高い **MeOSt** では、電子受容性 **BMI** との電子的特性の差が大きいため双性イオン中間体を形成したのに対して、より電子供与性の低い **MeSt** および **St** では **BMI** との差が小さいためジラジカル中間体を形成し、さらに電子供与性の低い **ClSt** では、さらに **BMI** との差が小さいため中間体が形成されなかったと考えられる。

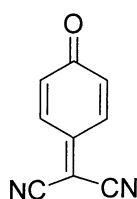
3-4 種々の電子受容性キノイドモノマーと電子供与性スチレン誘導体との無触媒重合

以下の検討から、電子受容性 BMI と電子供与性スチレン誘導体との無触媒重合機構は、BMI とスチレン誘導体の電子的特性の差により説明可能であり、“bond-forming initiation theory” に従うことが明らかとなった。そこで、キノイドモノマーの無触媒重合における、この理論の適応範囲に関する知見を得ることを目的に、種々の電子受容性キノイドモノマー 7,7,8,8-tetrakis(ethoxycarbonyl)quinodimethane (TECQ)、7,7-dicyanoquinone methide (CQM)、7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) と電子供与性スチレン誘導体との無触媒重合を、BMI の場合と同様に、酢酸あるいは TEMPO 存在下、塩化メチレン中、室温で 24 時間行い、重合の GPC 測定から中間体を評価した。その結果を下の表にまとめて示す。

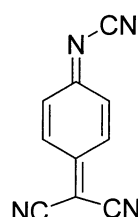
Monomer	ClSt	St	MeSt	MeOSt
TECQ	重合しない	ラジカル	ラジカル	ラジカル
CQM	重合しない	ラジカル	ラジカル	双性イオン
BMI	重合しない	ラジカル	ラジカル	双性イオン
TCNQ	重合しない	双性イオン	ラジカル	ラジカル



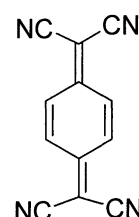
TECQ



CQM



BMI



TCNQ

電子受容性キノイドモノマー、TECQ、CQM、BMI、TCNQ の第一還元電位 (E_1) はそれぞれ -0.86, -0.04, +0.17, +0.19 V であることから、電子受容性は TECQ < CQM < BMI < TCNQ の順に高くなる。

表から明らかのように、最も電子受容性の高い TCNQ では逆転が見られるものの、TECQ、CQM、BMI とスチレン誘導体との無触媒重合は、電子的特性の差の大きい表の右下に向かって双性イオン中間体が関与した重合へ変化し、より小さい ClSt では重合が進行しないことが分かった。

以上の結果から、本研究で調査した電子受容性キノイドモノマーの無触媒重合は、TCNQ を除いて“bond-forming initiation theory” に従うことが明らかとなった。

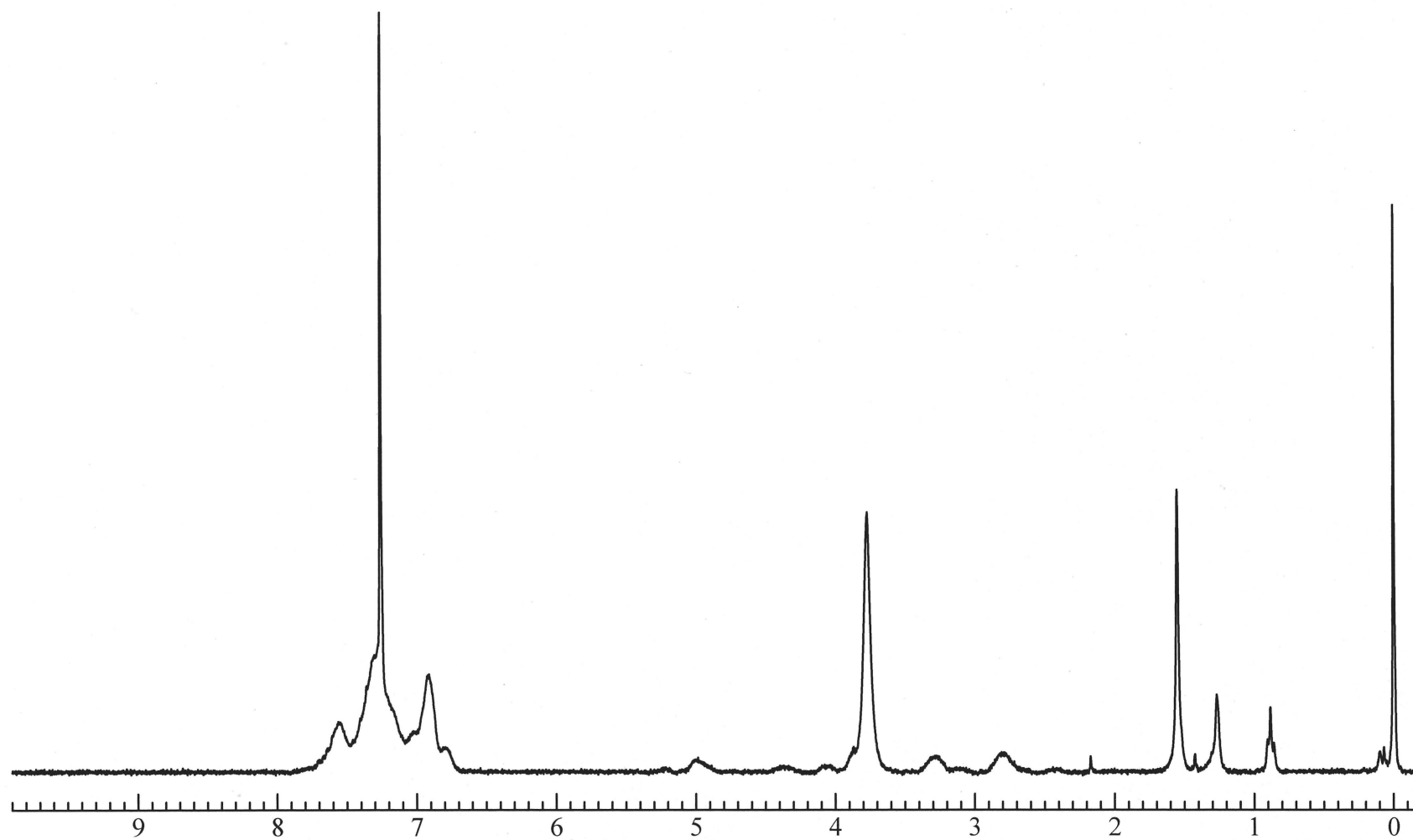


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table 1, run 1) (CDCl_3)

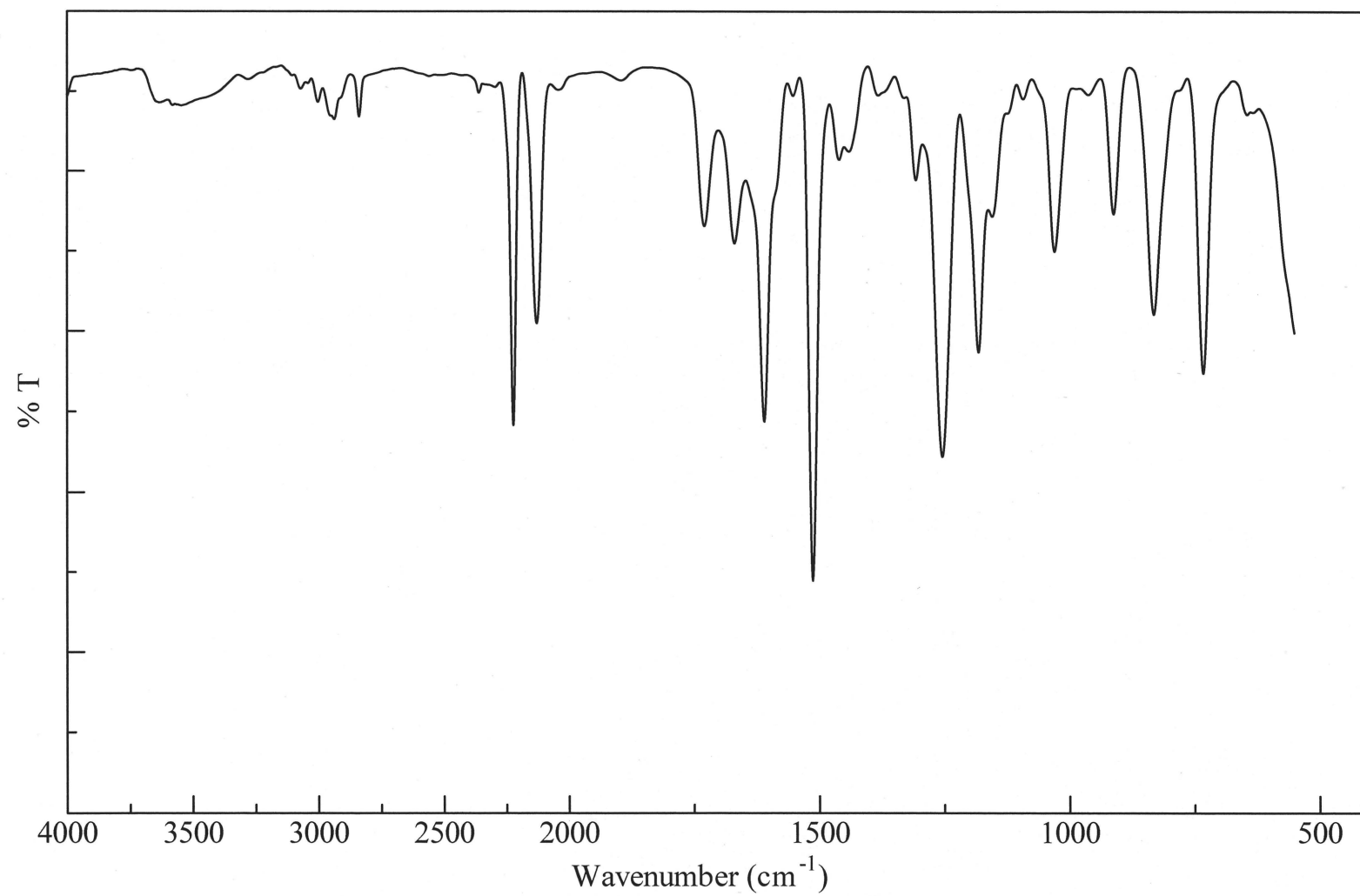


Fig. 11 IR spectrum of hexane-insoluble part (Table1. run 1) (NaCl)

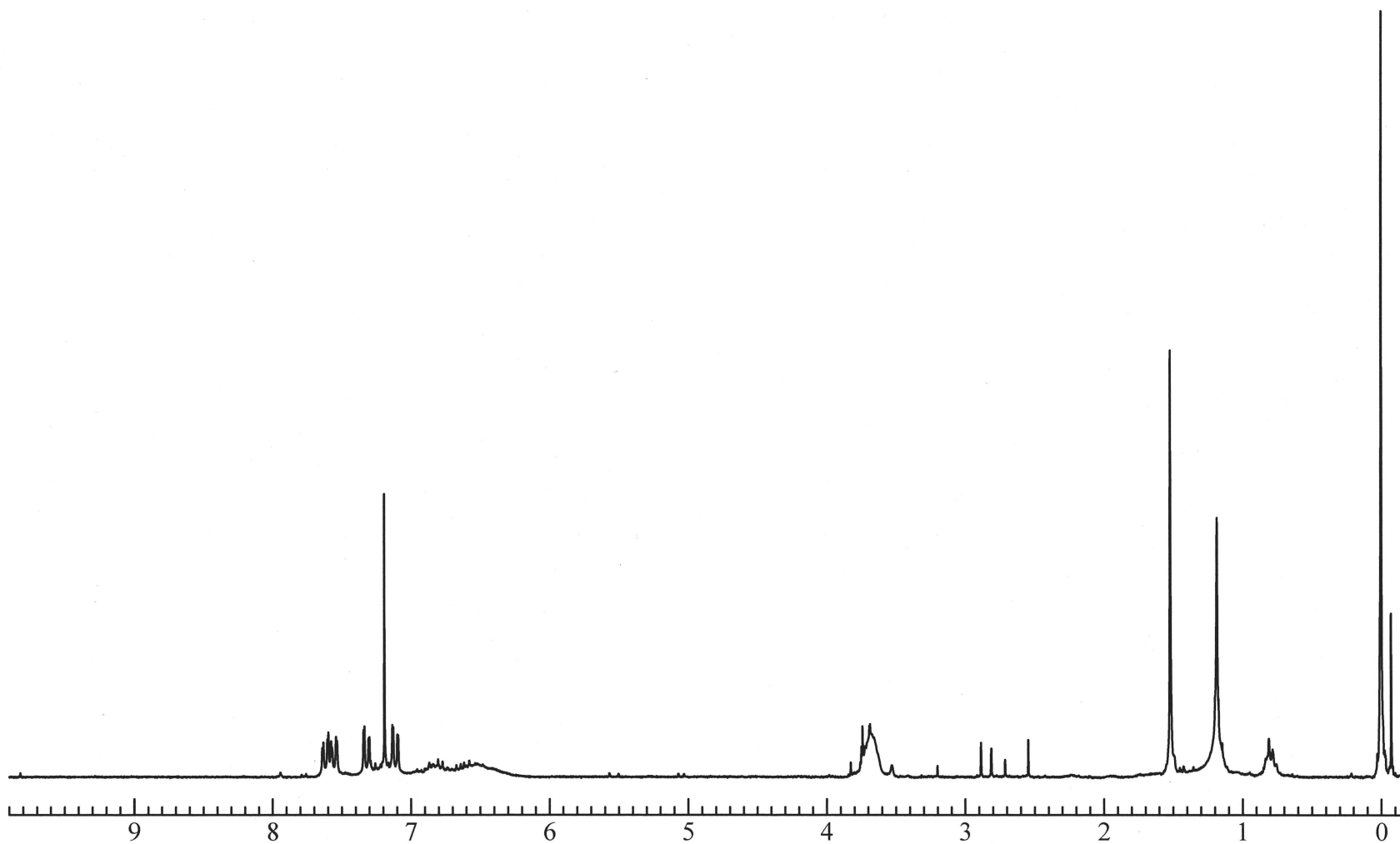


Fig. 12 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table 1, run 1) (CDCl_3)

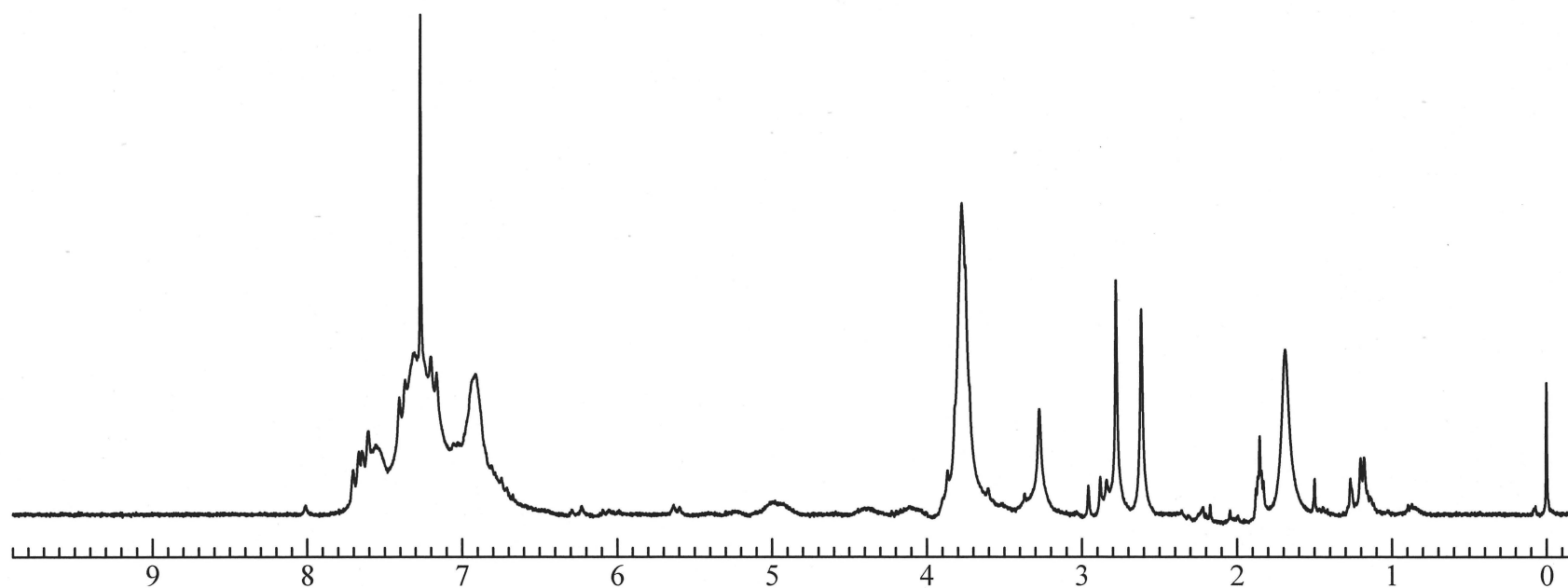


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table 1, run 2) (CDCl_3)

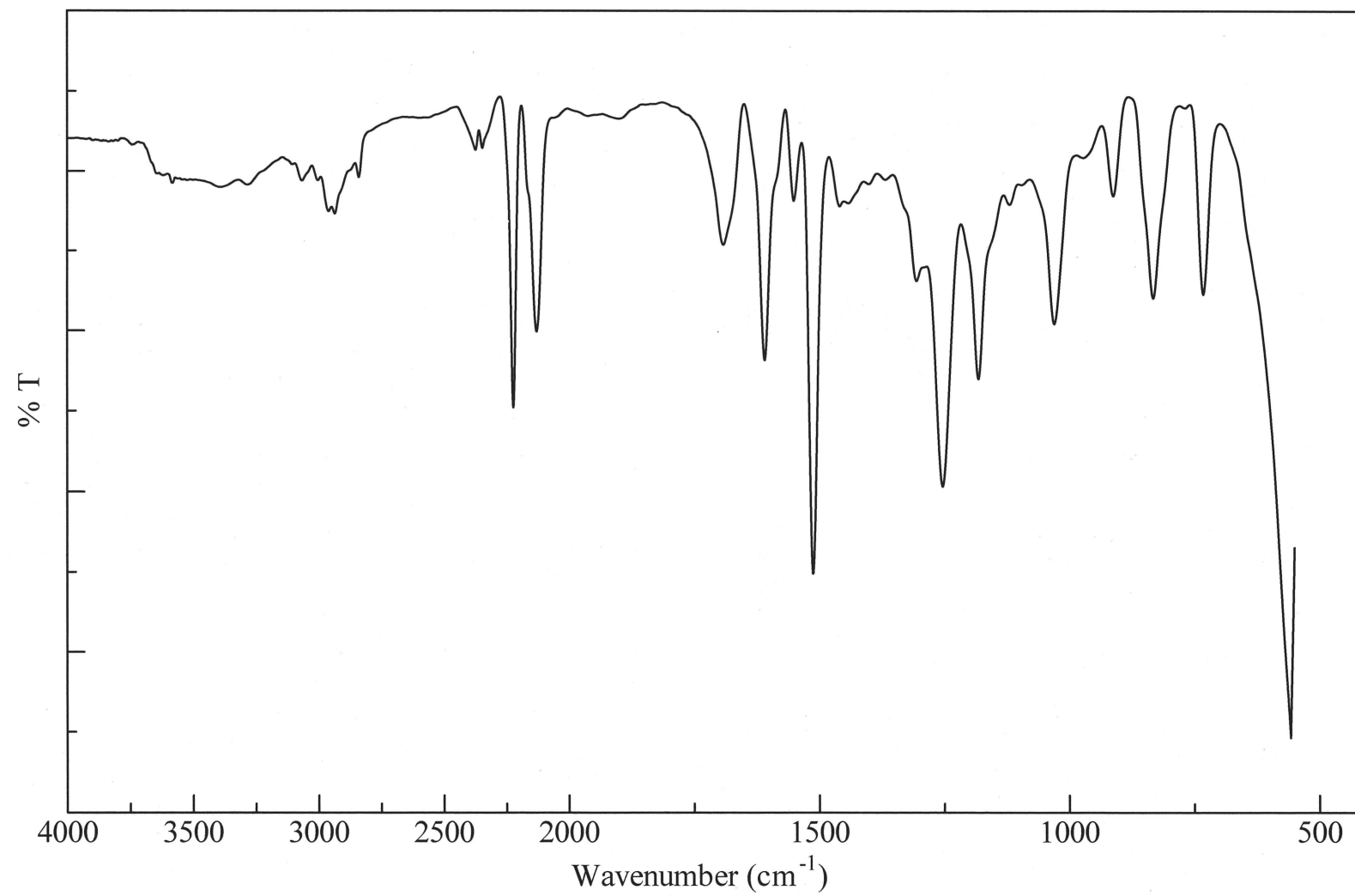


Fig. 14 IR spectrum of hexane-insoluble part (Table1. run 2) (NaCl)

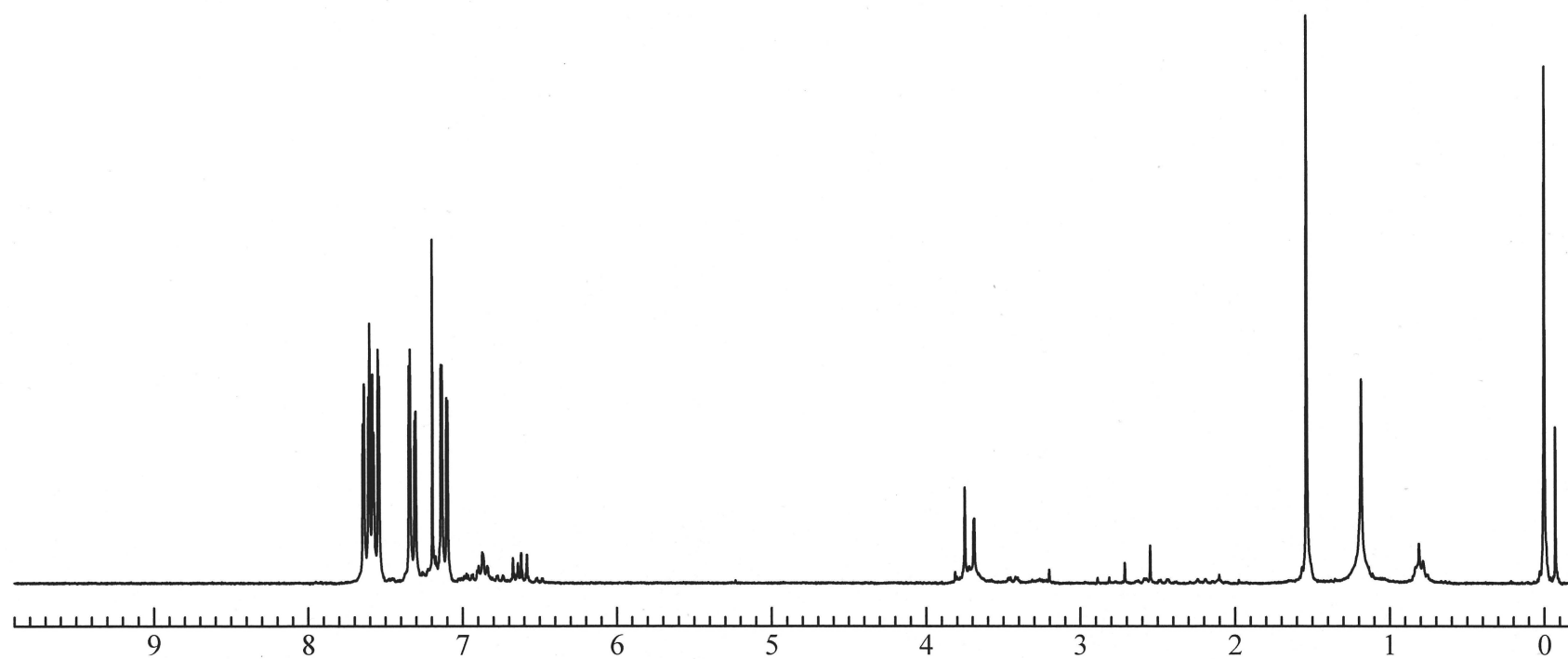


Fig. 15 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table 1, run 2) (CDCl_3)

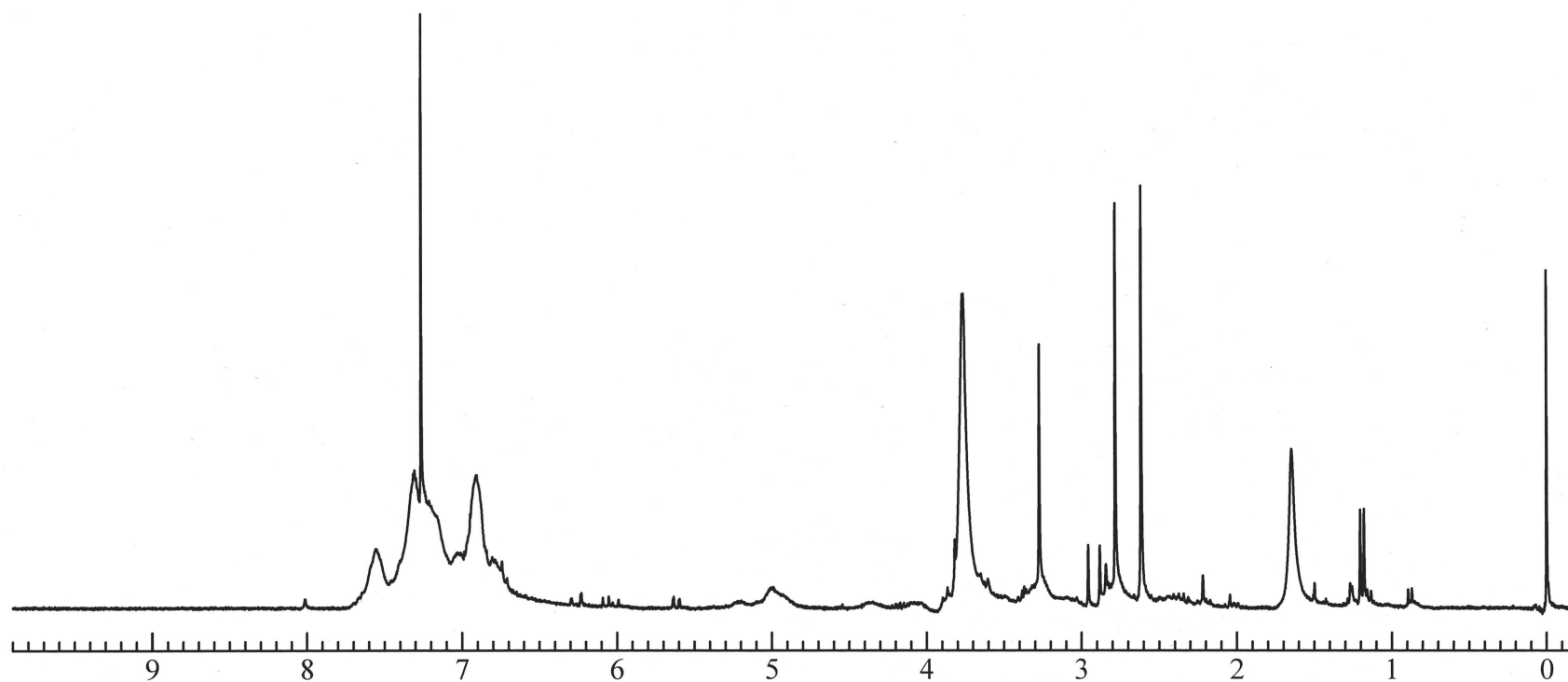


Fig. 16 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table 1, run 3) (CDCl_3)

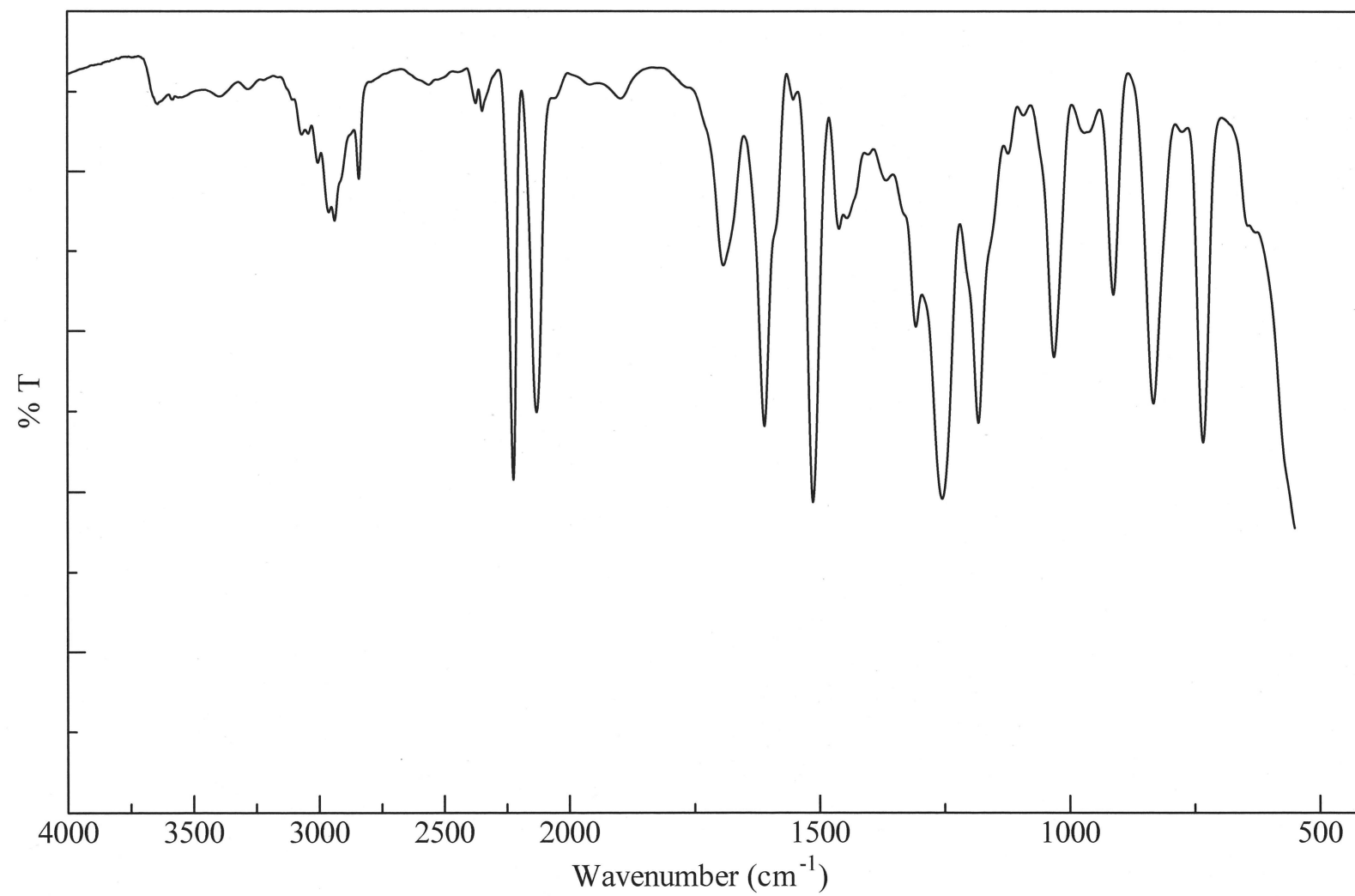


Fig. 17 IR spectrum of hexane-insoluble part (Table1. run 3) (NaCl)

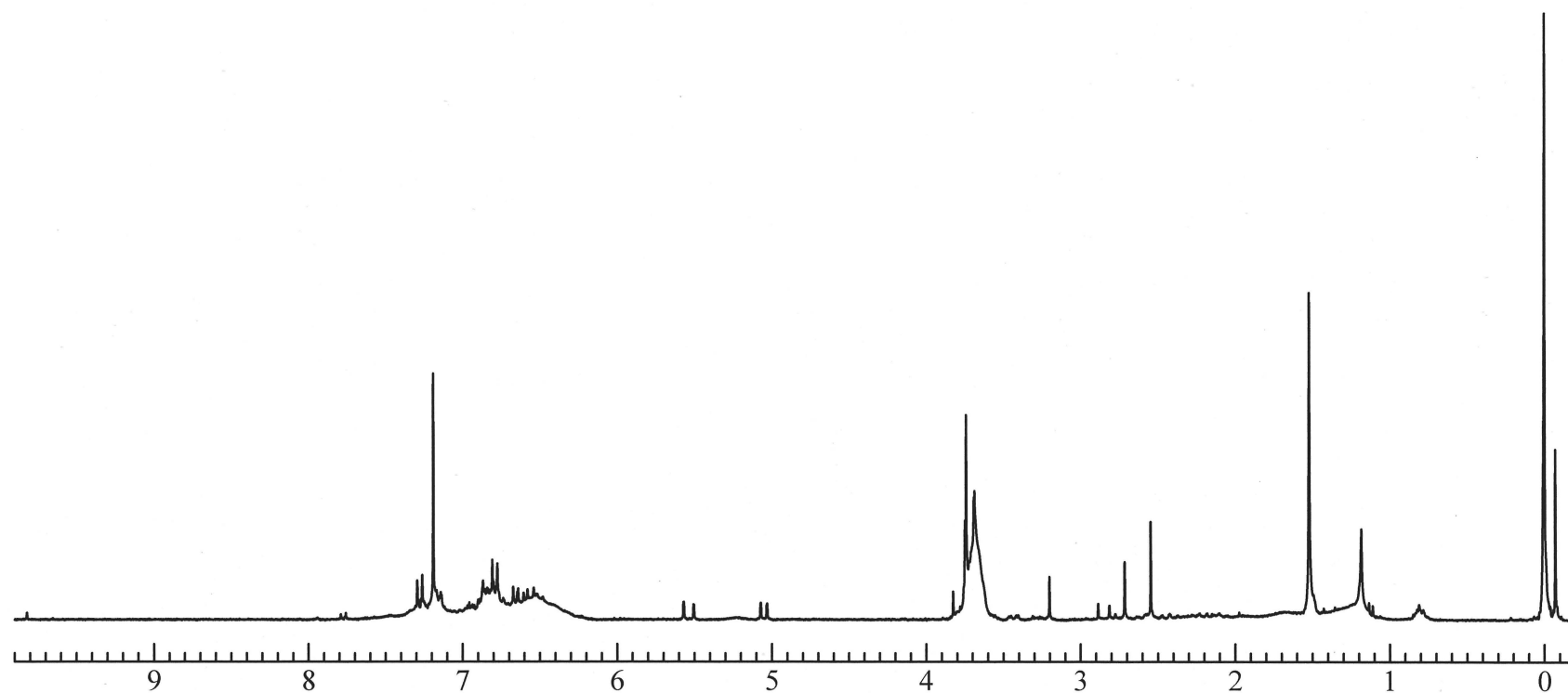


Fig. 18 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table 1, run 3) (CDCl_3)

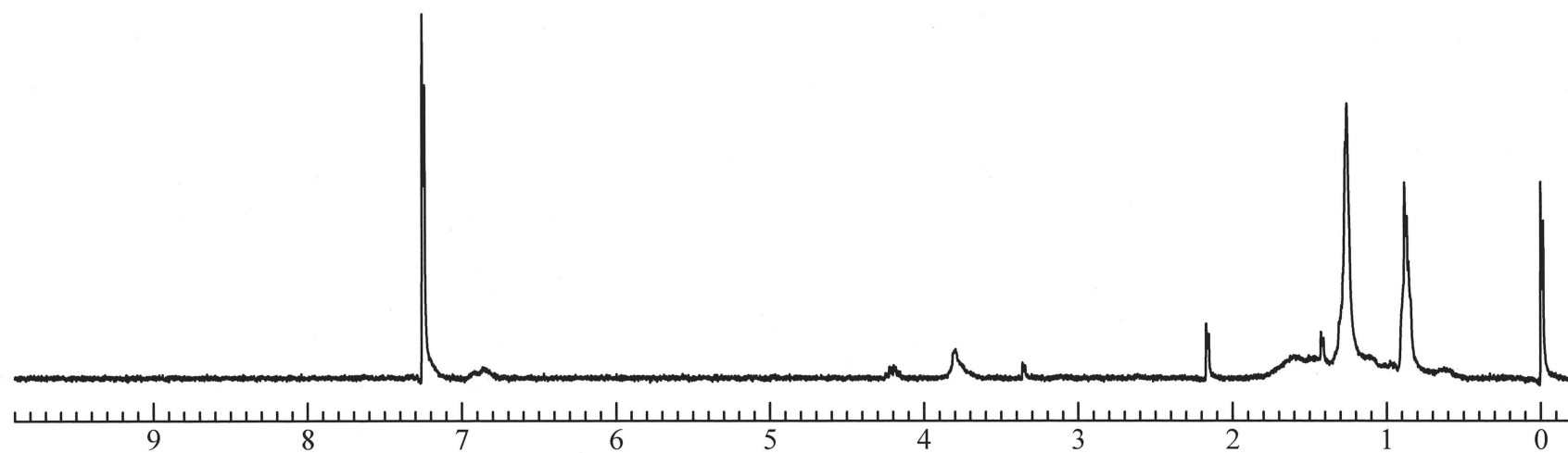


Fig. 19 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table2. run 1) (CDCl_3)

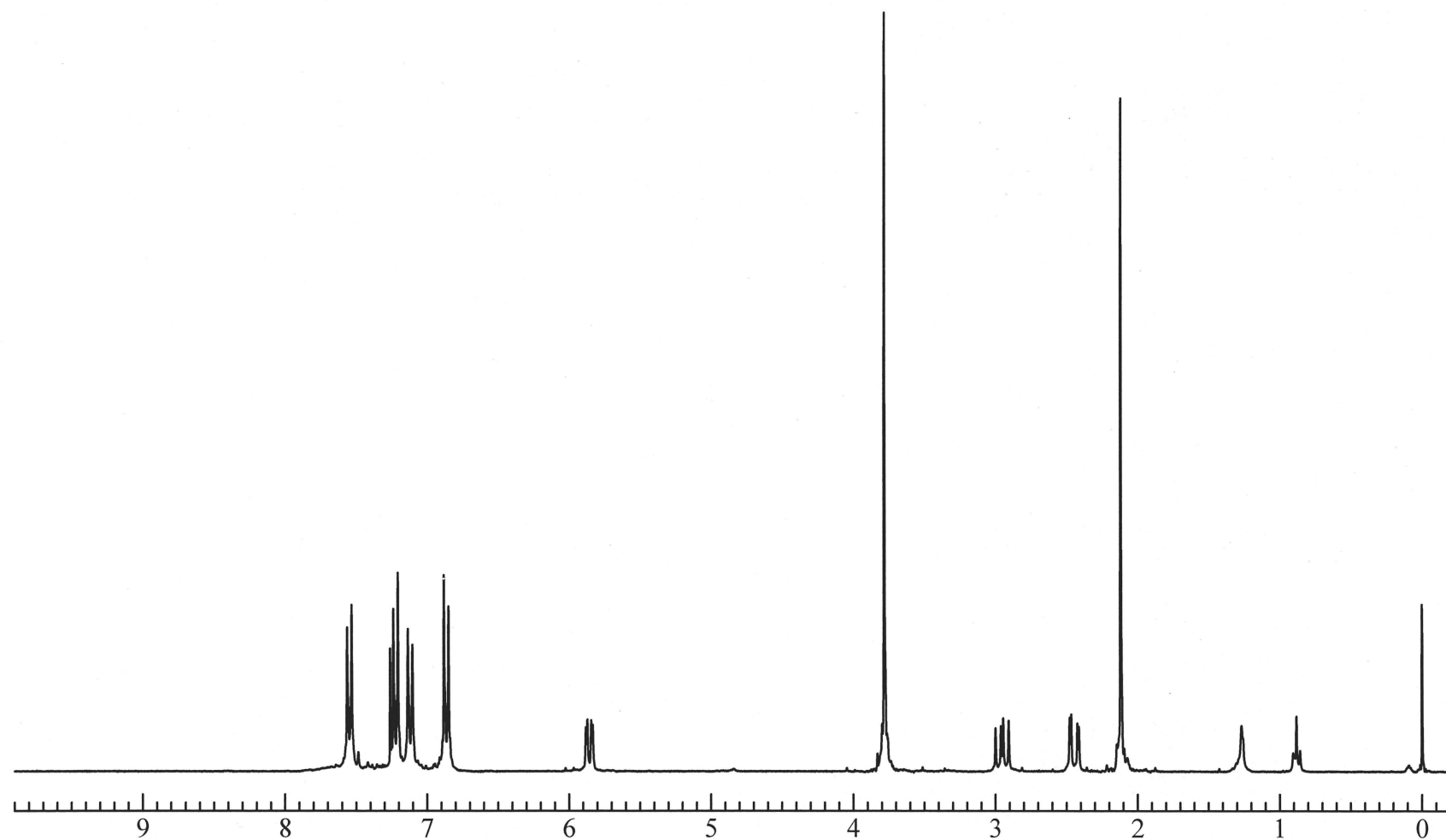


Fig.20 ^1H NMR spectrum of 1:1:1 (BMI : MeOSt : AcOH) adduct (Table2. run 2) (CDCl_3)

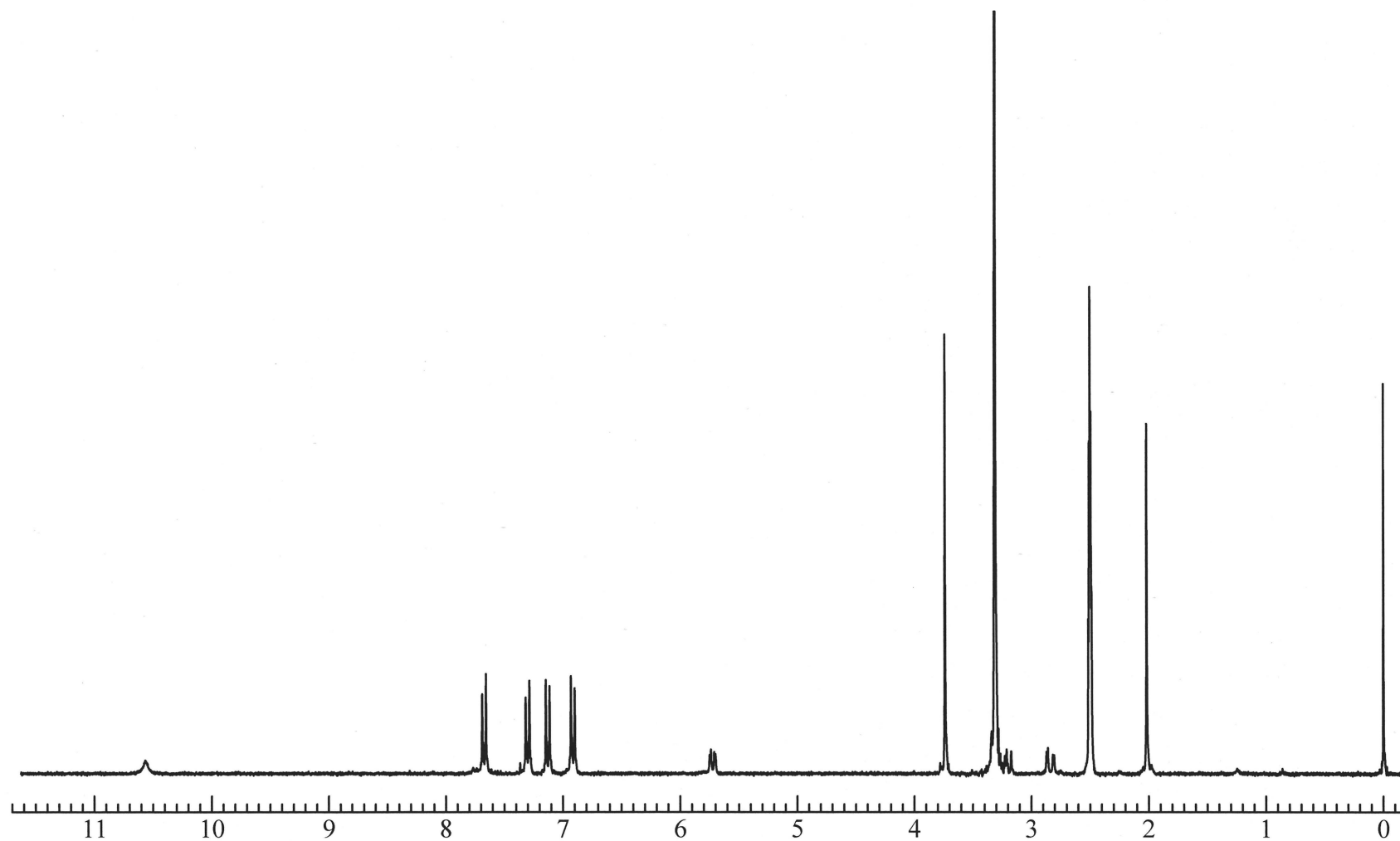


Fig.21 ^1H NMR spectrum of 1:1:1 (BMI : MeOSt : AcOH) adduct (Table2. run 2) (DMSO)

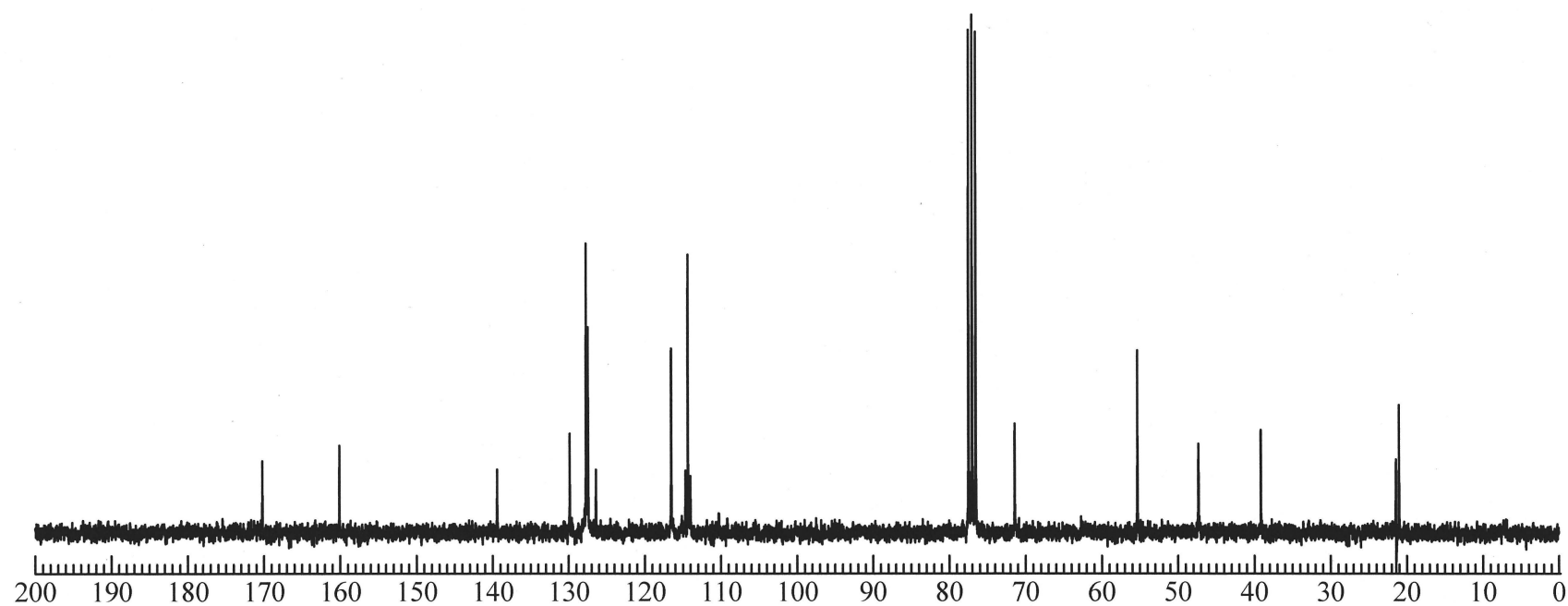


Fig.22 ^{13}C NMR spectrum of 1:1:1 (BMI : MeOSt : AcOH) adduct (Table2. run 2) (CDCl_3)

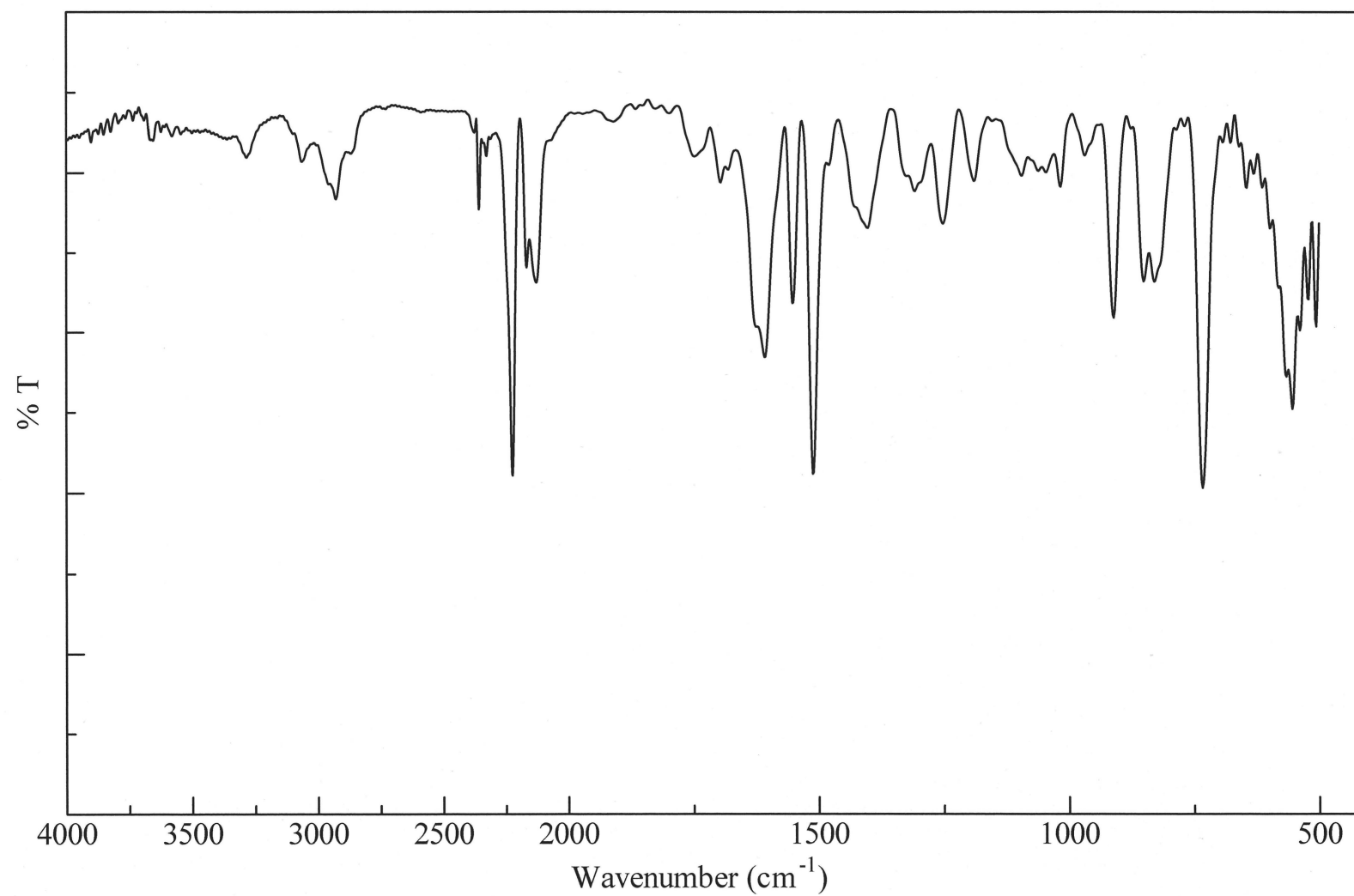


Fig.23 IR spectrum of 1:1:1 (BMI : MeOSt : AcOH) cyclo adduct (Table2. run 2) (NaCl)

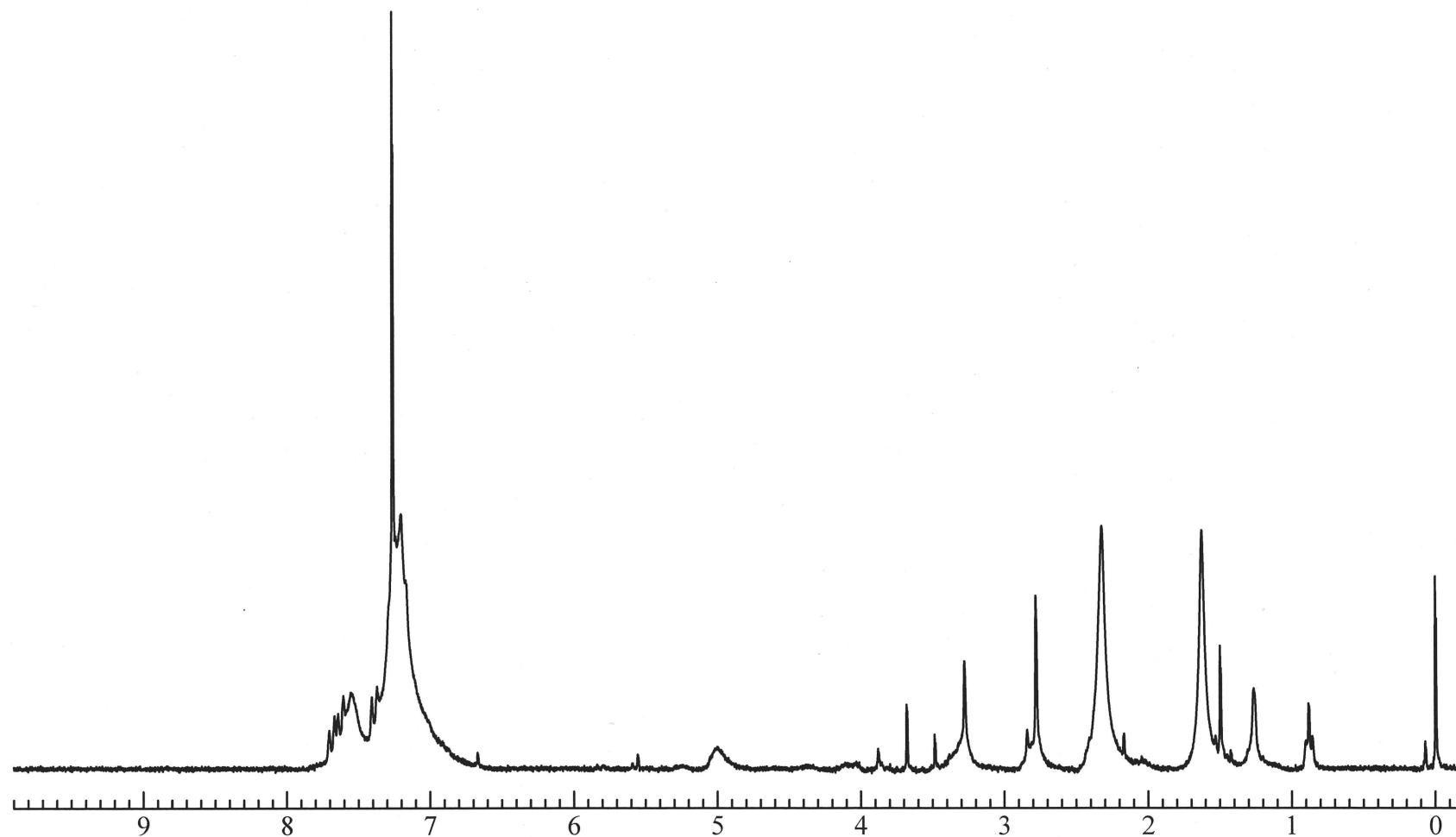


Fig. 24 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table3. run1) (CDCl_3)

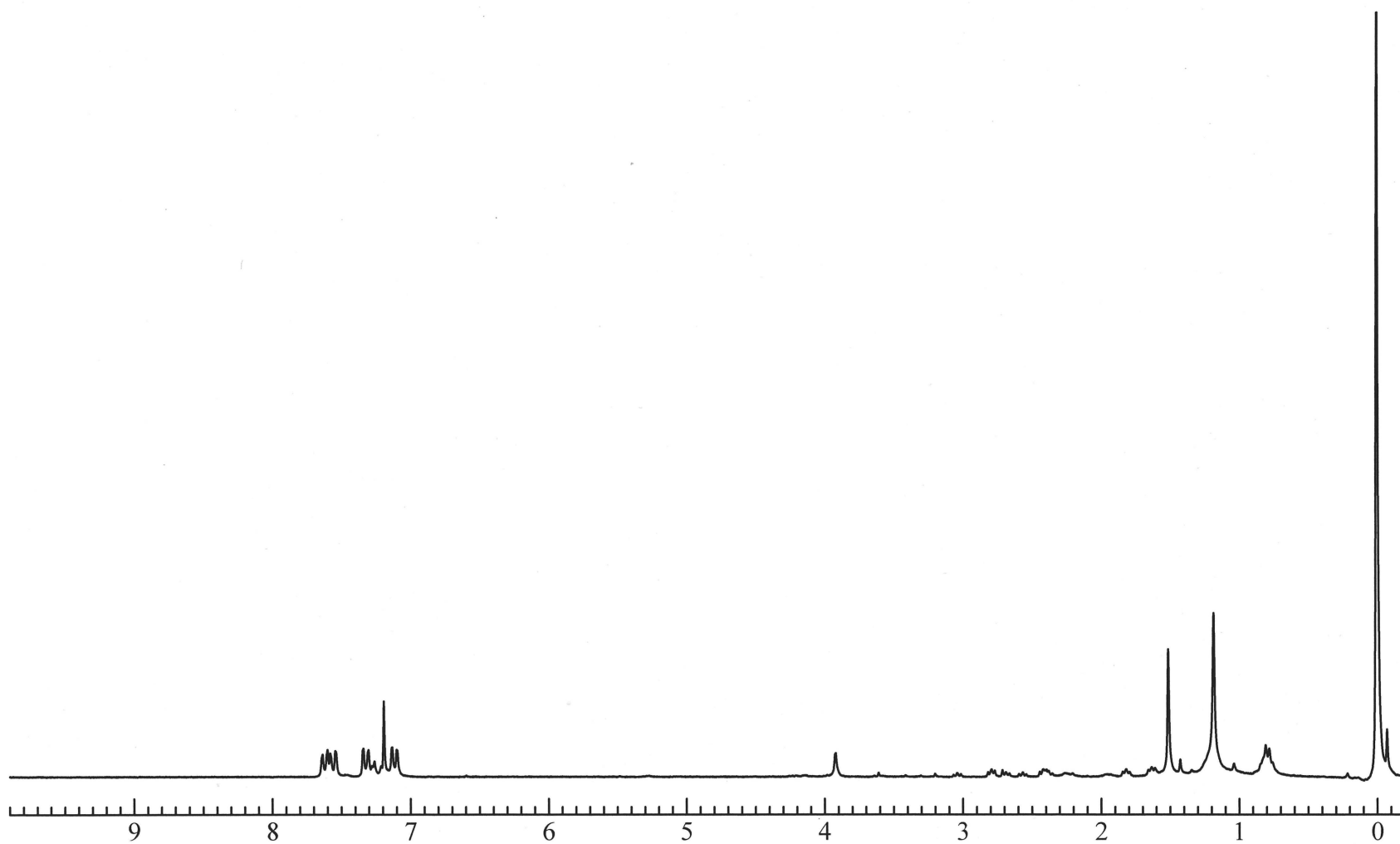


Fig. 25 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table3. run1) (CDCl_3)

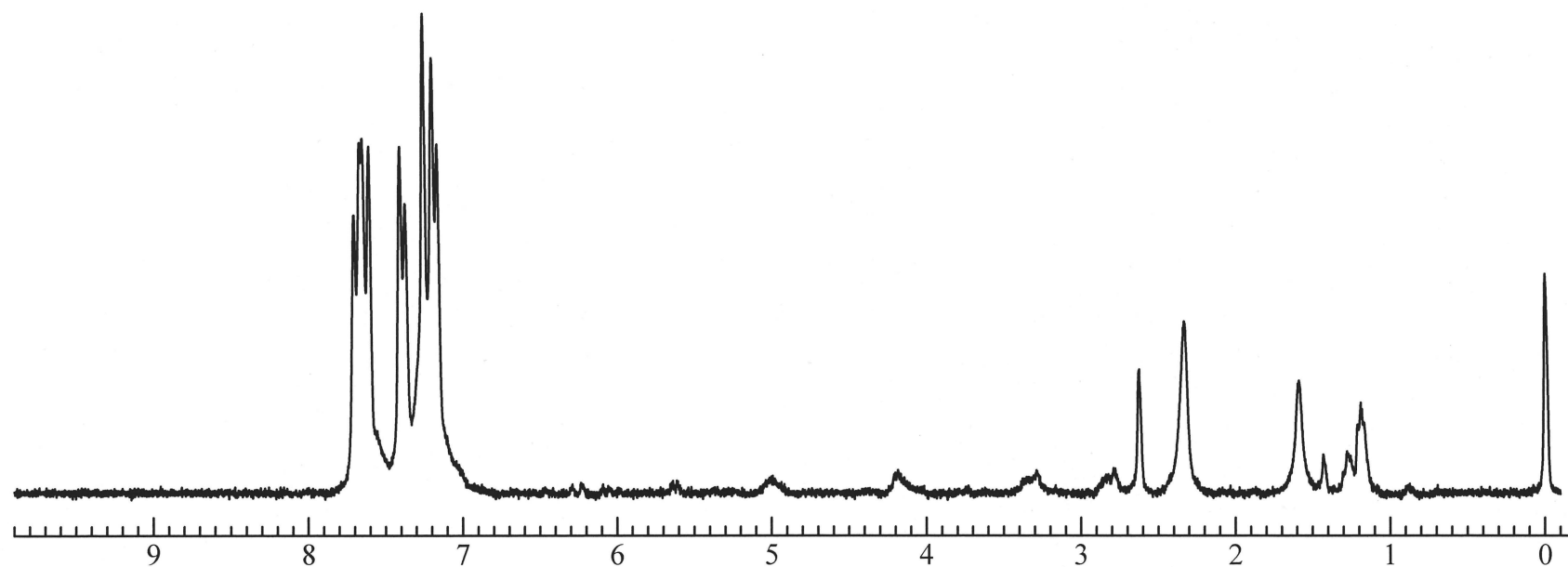


Fig. 26 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table3. run2) (CDCl_3)

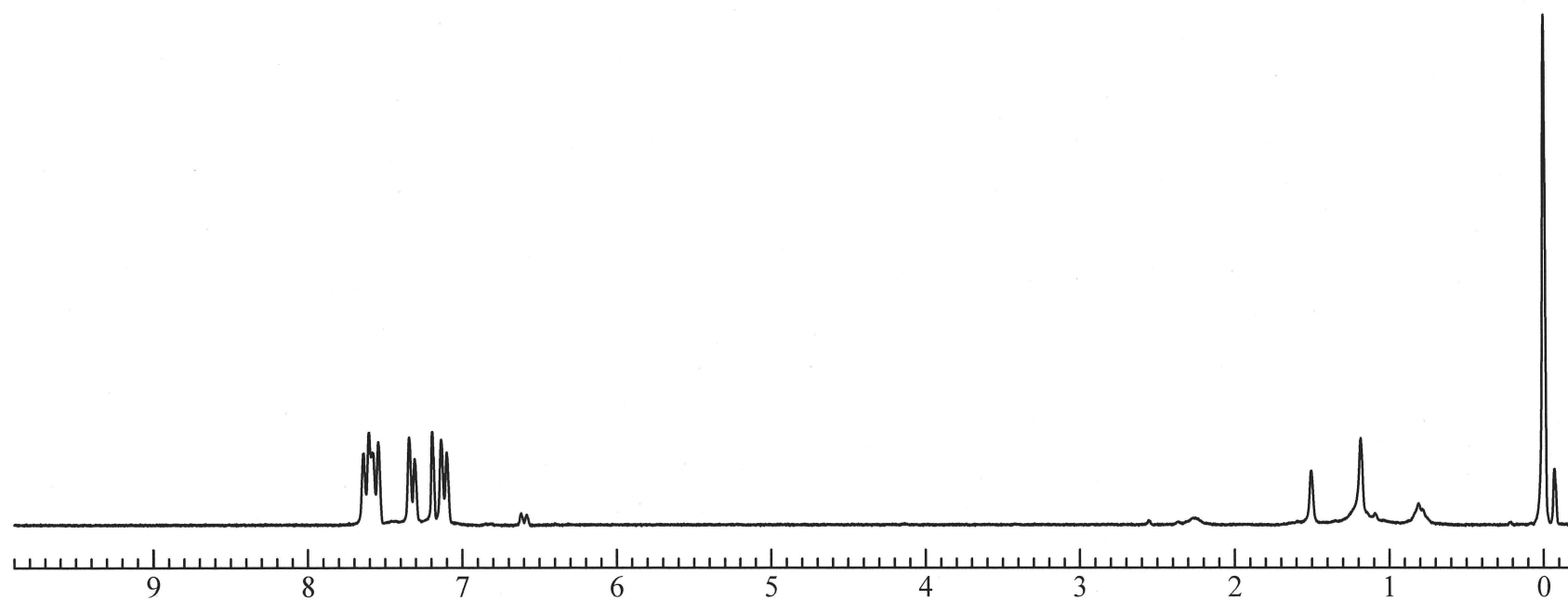


Fig. 27 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table3. run2) (CDCl_3)

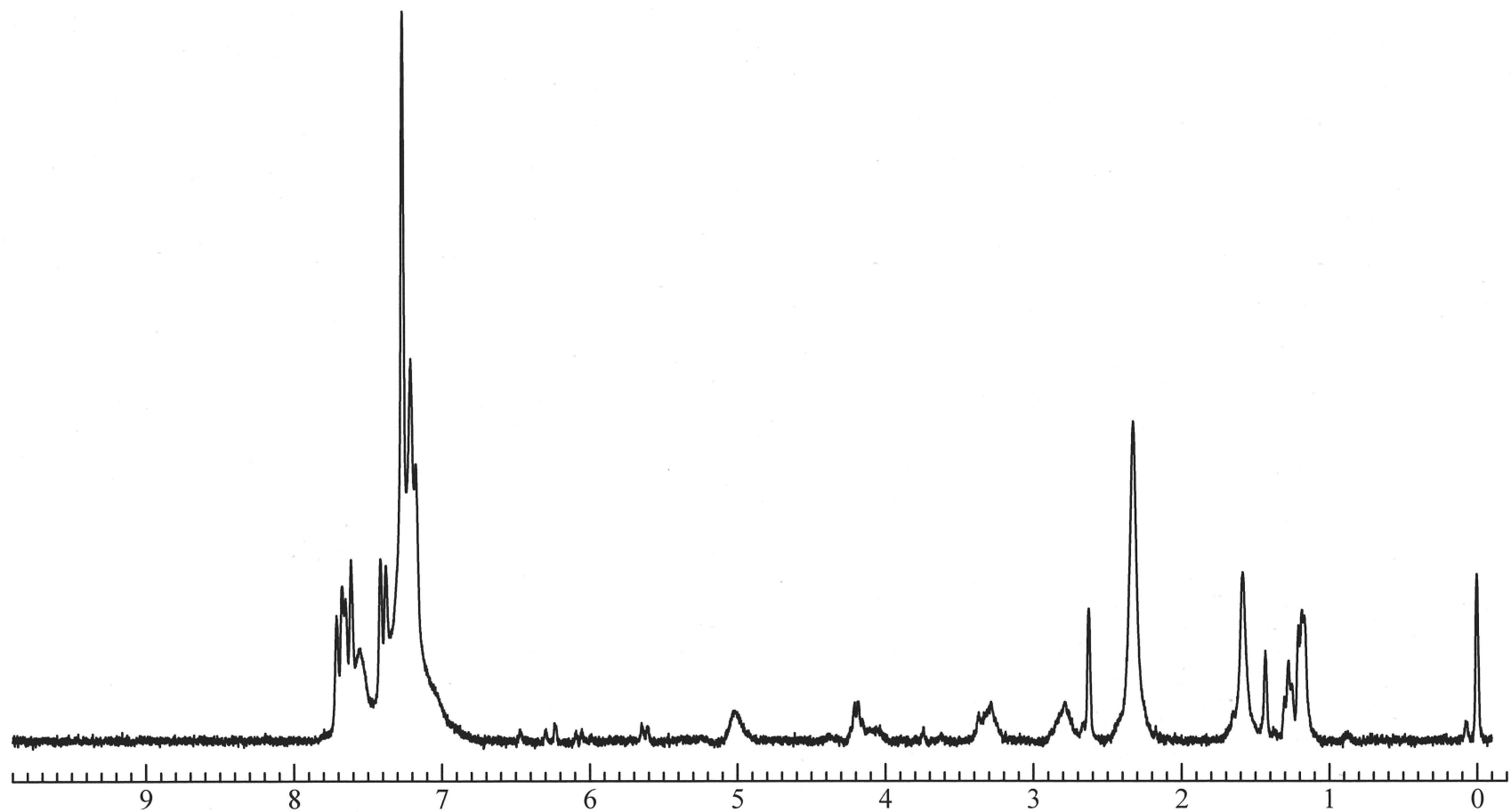


Fig. 28 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table3. run3) (CDCl_3)

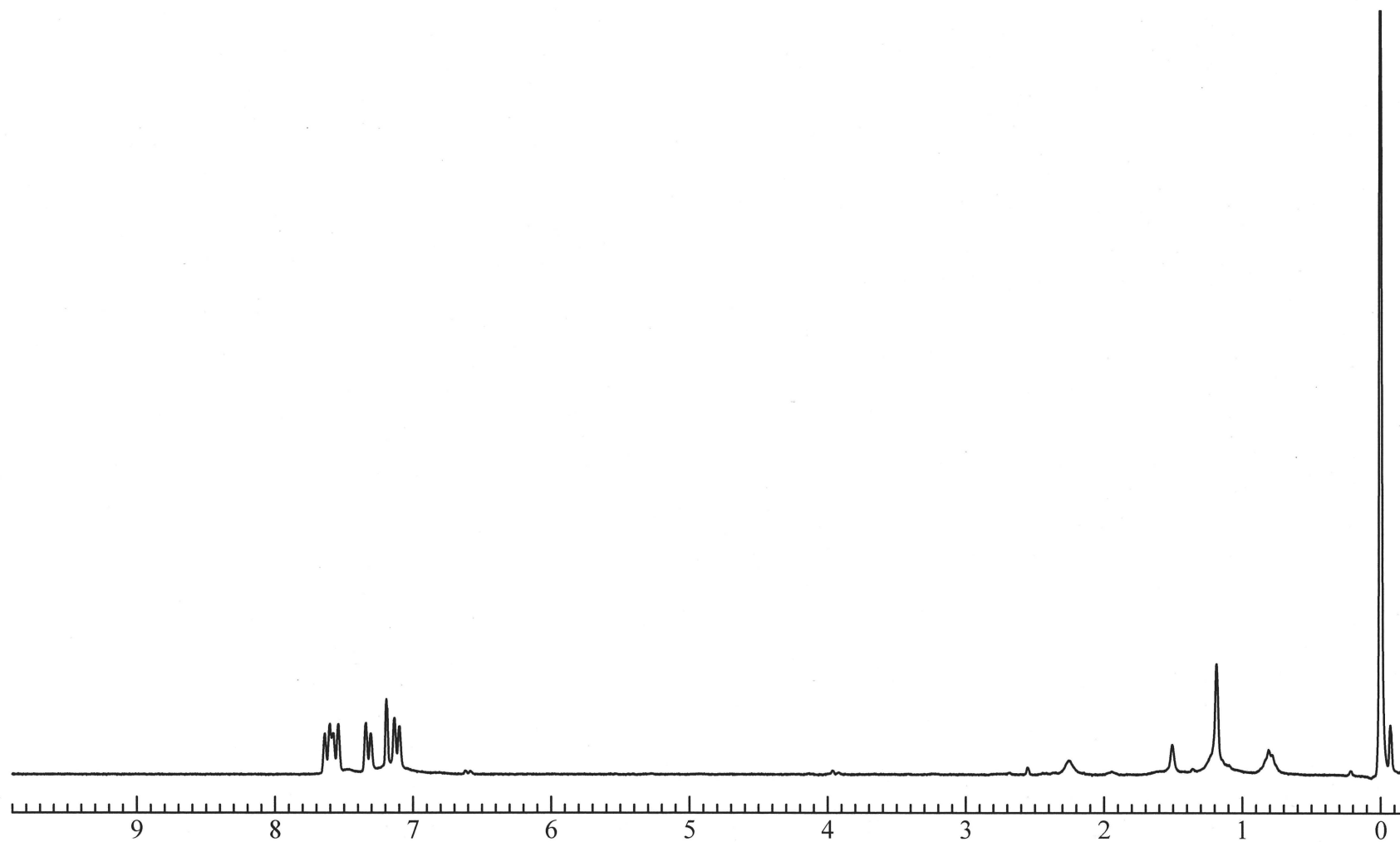


Fig. 29 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table3. run3) (CDCl_3)

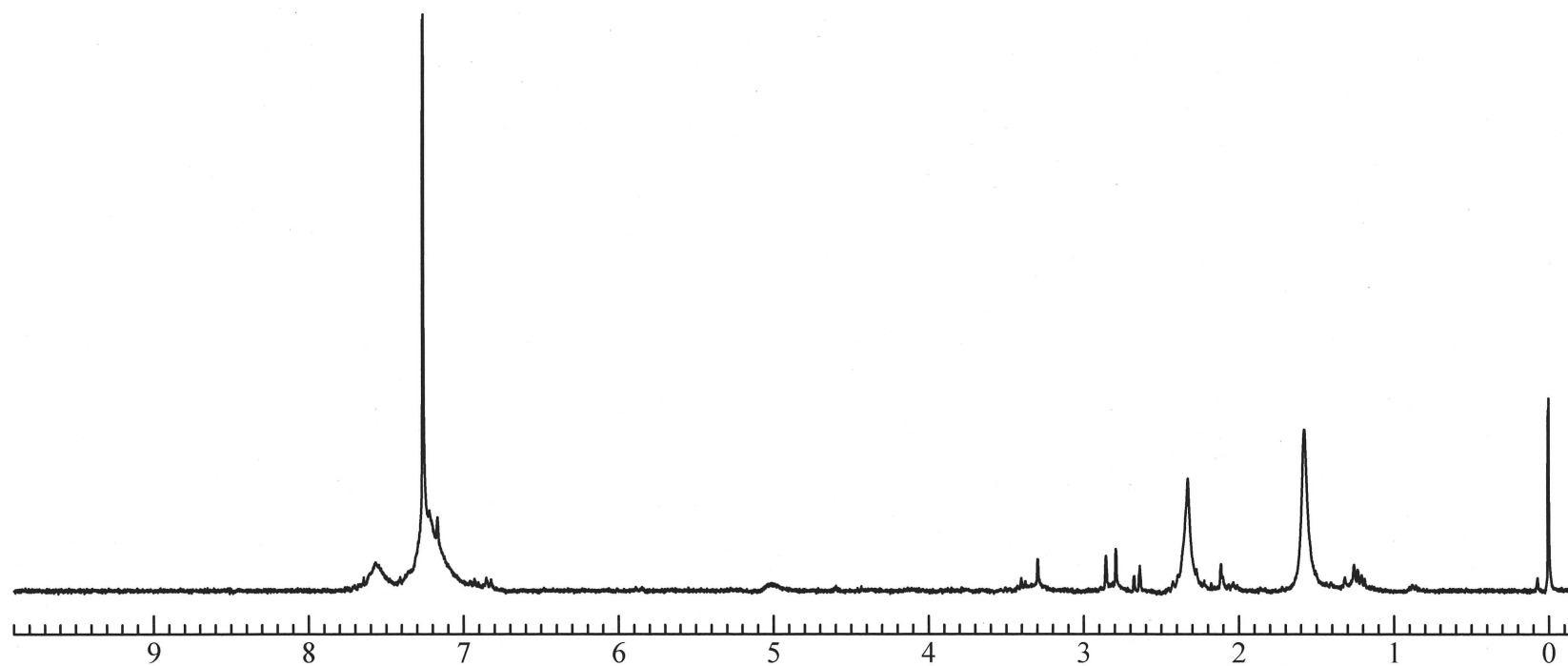


Fig.30 ^1H NMR spectrum of hexane-insoluble part (Table 4, run 1) (CDCl_3)

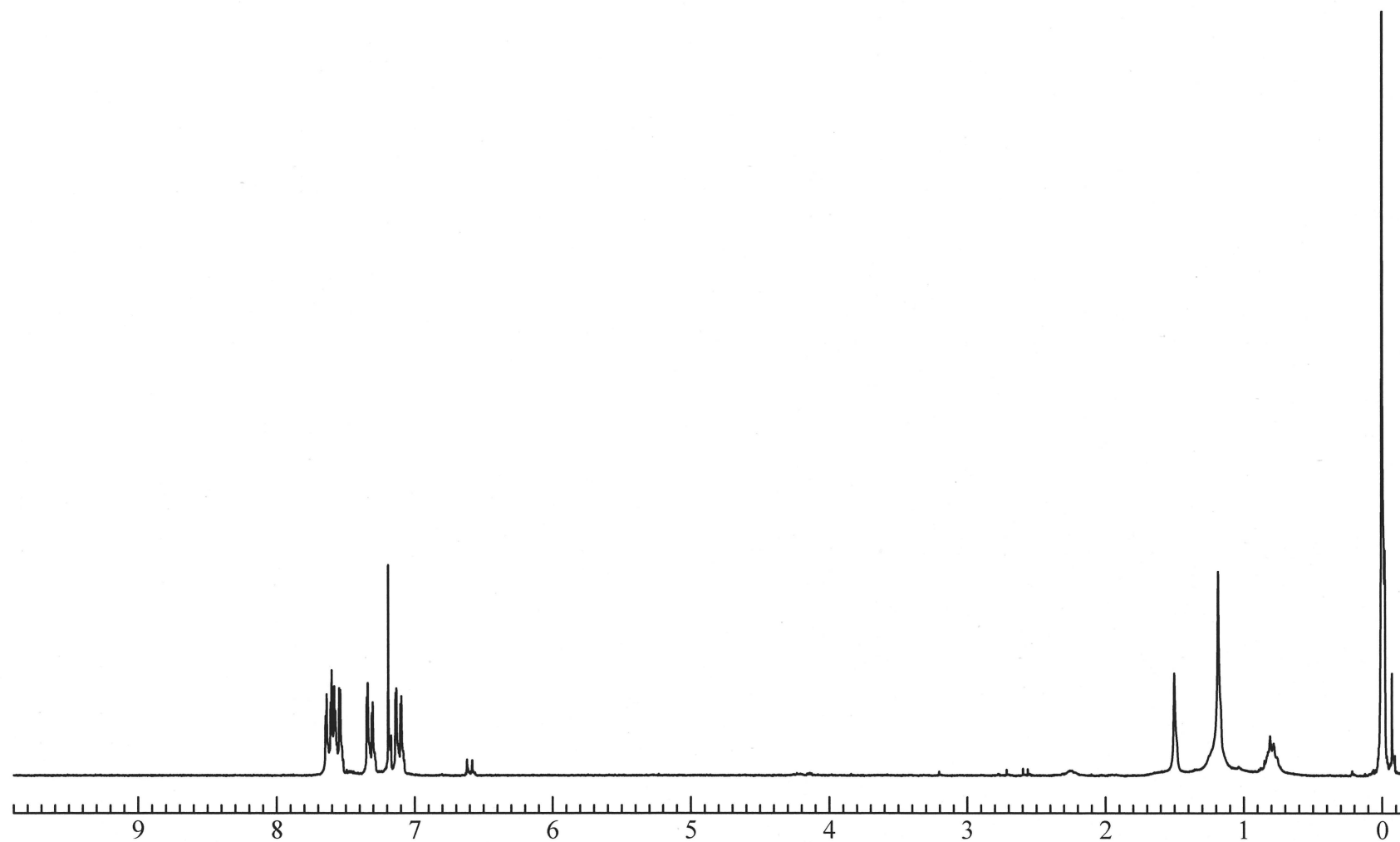


Fig.31 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table 4, run 1) (CDCl_3)

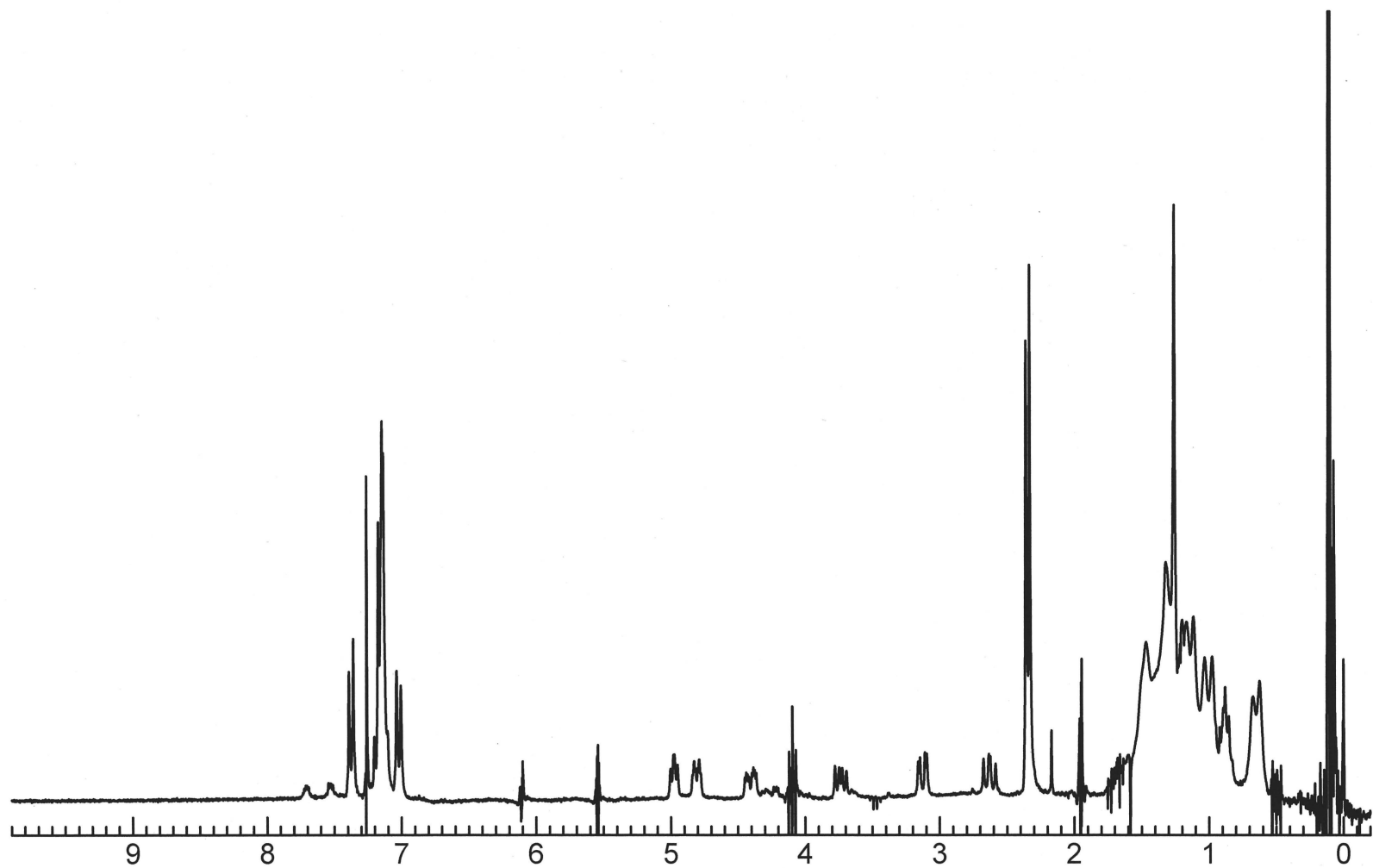


Fig.32 ^1H NMR spectrum of hexane-soluble part (Table 4, run 2) (CDCl_3)

参考文献

1. 伊藤 宏 昭和 63 年度修士論文
2. S.Iwatsuki, T.Itoh, and H.Itoh, *Chem. Lett.* 1187 (1988)
3. T.Itoh and H.K.Hall.Jr. *Macromolecules.*, **23**, 2836 (1990) .
4. 田中 伸林 平成 4 年度修士論文
5. 光田 幸寛 平成 12 年度修士論文
6. 川口 修司 平成 14 年度修士論文
7. S.Iwatsuki, T.Itoh, and N.Tanaka, *Macromolecules.*, **28**, 421 (1995) .
8. S.Hunig, *Eur. J. Org Chem.* 1998, 335-348

謝辞

最後に、高分子設計化学研究室 伊藤敬人教授、久保雅敬教授、宇野貴浩助手の各先生方には、ご多忙にもかかわらず、優しく暖かいご指導して下さったことを心より感謝いたします。

この論文を製作するにあたり、多大なる援助を頂いたドクターの川喜多さん、大変お世話になったことを感謝いたします。

GPC 測定を行うにあたり、ご指導をいただいた平井先生研究室の方々に感謝いたします。

また、日頃よりお世話になっている田村技官、平井事務員に心より深く感謝いたします。

そして、先輩方、同学年や後輩の方々どうもお付き合いありがとうございました。

ここで、日本での大学生活にあたり、遠く母国から励まして下さった両親、家族にも感謝いたします。

平成 24 年 2 月 10 日 Tran Thi Uyen Sa