

種々のキノジメタン類と
電子受容性キノイド化合物との
共結晶の固相重合反応性

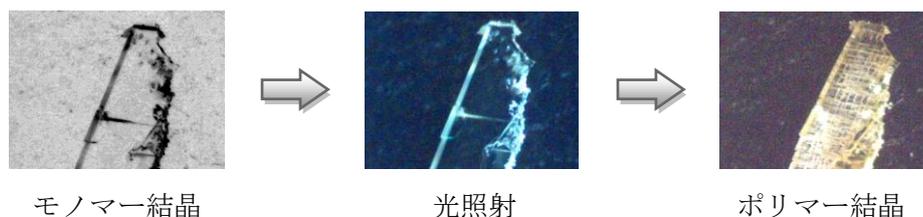
平成 24 年度
三重大学大学院 工学研究科
分子素材工学専攻
高分子設計化学講座
山村 元紀

目次

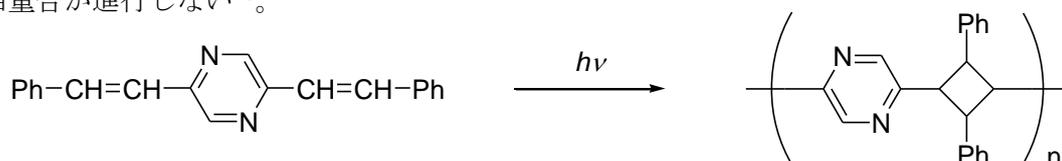
第一章	緒言	1
第二章	実験	6
2-1	7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン (3) の合成	10
2-2	<i>N</i> ,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (BMI, 8) の合成	21
2-3	2,5-ジメチル-1,4-ジシアノキノンジイミン (DCNQI-Me₂, 9) の合成	25
2-4	示差走査熱量測定 (DSC)	26
2-5	熱重量測定 (TG-DTA)	26
2-6	重合方法	26
2-7	粉末 X 線回折測定 (XRD)	26
2-8	単結晶 X 線構造解析	27
2-9	UV-vis スペクトル測定	27
2-10	試薬及び溶媒の精製	28
2-11	使用した装置	29
第三章	結果と考察	79
3-1	2,3-ジシアノベンゾキノン (4) の合成検討	80
3-2	RCQ と DDQ 、 BMI の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定	81
3-3	RCQ と種々のキノイド型アクセプターとの共結晶の作製	86
3-4	種々の共結晶の光固相重合	95
3-5	粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)	98
3-6	光固相重合生成物の元素分析	100
3-7	熱重量測定 (TG 測定)	101
3-8	示差走査熱量測定 (DSC 測定)	102
3-9	RCQ/BMI 共結晶の熱固相重合反応性	105
3-10	結晶構造と固相重合反応性	107
第四章	総括	122
	参考文献	124
	謝辞	126

第一章 緒言

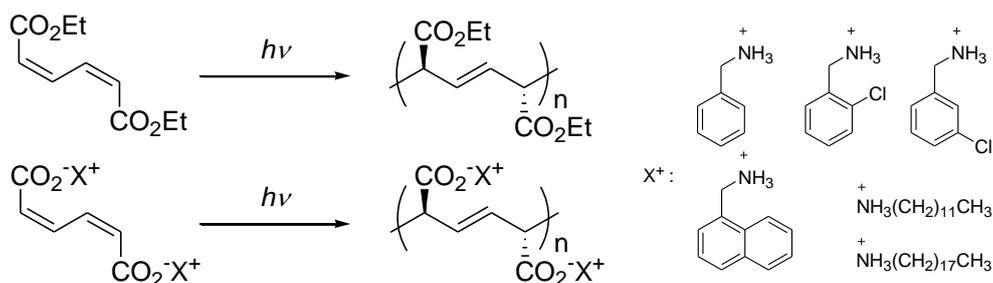
固相重合とは、固体のモノマーを固体状態のまま重合させる方法のことで、これまでに様々な例が報告されている。固相重合の中には、モノマー結晶格子に支配され重合が進行するトポタクチック重合や対称性を維持したまま重合が進行するトポケミカル重合と呼ばれる特異的な重合様式があり、特にトポケミカル重合は、位置選択性や立体規則性などのポリマーの精密構造制御という観点から注目されている。しかし、その報告例は以下に挙げる数例に限られている。



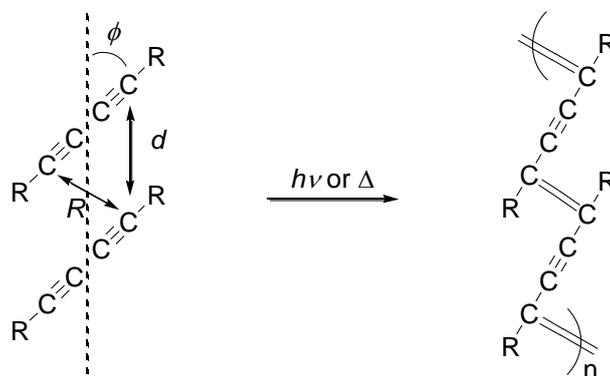
ジオレフィン化合物の重合では、結晶中でのモノマー分子の配列様式として、近接の二重結合間の距離が約 3.7 \AA で分子が点対称に位置している様式、近接の二重結合間の距離が約 $4.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ で分子が線対称に位置している様式、近接の二重結合間の距離が 4.7 \AA 以内にならない様式の 3 種類がある。前 2 者の様式では光固相重合が進行するが、最後の様式では光固相重合が進行しない¹⁾。



ムコン酸ジアルキルの重合では、ムコン酸ジアルキルの 3 種類の異性体、*cis,cis*-, *cis,trans*-, *trans,trans*-体の内 *cis,cis*-ムコン酸ジエチルだけが、UV 照射下で高立体特異性重合をし、*trans*-1,4-構造を持つポリマーを生成する。また、*cis,cis*-モノマーの光重合に対し、ジラジカル種が生成する重合機構が提唱されており²⁾、更に結晶サイズ制御による分子量制御も検討されている²⁾。最近では、ベンジル基などの芳香環のパッキング、及びアンモニウム塩形成による水素結合を利用してモノマーのジエン骨格を重合しやすいようにパッキングさせること (反応炭素間距離が 4.2 \AA 以内) に成功し、ソルビン酸アンモニウム塩にも応用され、これらのモノマーでもトポケミカル重合が進行していることが見出されている²⁾。



ジアセチレンの重合では、微結晶状の単結晶ジアセチレンモノマーを光・放射線や熱などによって励起することにより、固相重合が進行し、モノマー結晶と同形態でほぼ同じ完全さの単結晶状で共役高分子であるポリジアセチレンが得られる³⁾。トポケミカル重合する典型的な結晶構造はジアセチレン骨格が下図のようにモノマーのスタッキング距離 $d \sim 5 \text{ \AA}$ 、スタッキング軸に対するモノマーの傾き $\theta \sim 45^\circ$ 、反応炭素間距離 $R = 3.5 \sim 4.0 \text{ \AA}$ といった構造をとることが明らかになっている。結晶構造が予想できる相互作用 (CT 相互作用、水素結合など) を有する置換基を導入することによりクリスタルエンジニアリングの観点よりジアセチレン骨格を並べ、重合させる研究が盛んに行われている⁴⁾。さらに最近ではトリアセチレン誘導体へと展開されている⁵⁾。



ムコン酸誘導体やジアセチレンのようにトポケミカル重合するモノマーの結晶構造解析が進むにつれて、トポケミカル重合が進行するのに必要なモノマー骨格のパッキング条件が次第に明らかになりつつある。しかし、必要な配置で結晶化するようにモノマー分子を設計することは現在のところ困難で、try and error に頼っているのが現状である。

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

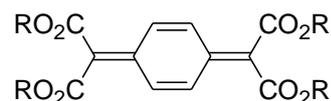
キノジメタンは高反応性で結晶として単離できないが、エキソ位炭素上に電子供与性あるいは電子受容性基を導入すると室温で結晶として単離できるようになる。伊藤、岩月らはこの単離可能な置換キノジメタン化合物の溶液重合を中心にした研究により、ビニル化合物にない特異な重合挙動を報告している。この単離可能な置換キノジメタンの中にも固相で重合する例が報告されている。例えば、Acker と Hertler は、7,7,8,8-テトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタン (**MeCQ**) の結晶は 175°C の熱、または光を照射することによって重合し、高い結晶性のある X 線パターンを示す生成物を与えることを報告している。さらに、鋭い分解点が存在すること、IR スペクトルは 1,4-置換のベンゼン環の存在を示すことから、ポリマーもしくは環状ダイマーの生成を指摘している⁷⁾。また、Hall らも **MeCQ** が大変容易に単独重合し、散乱光中室温でさえも重合が進行すること、 $142 - 180^\circ\text{C}$ の熱を

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

そこで当研究室ではこれまでに、種々のアルコキシ基を有する 7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類 (**RCQ**) の固相重合反応性について検討を行ってきた。その結果、いくつかの興味深い現象を見出している⁸⁻¹¹⁾。

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

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



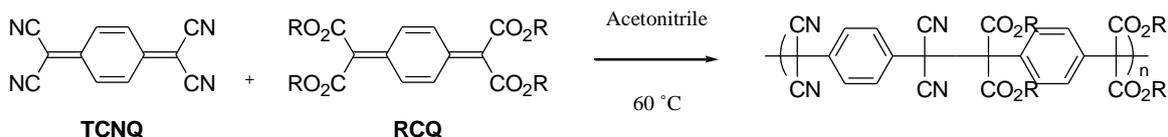
RCQ

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

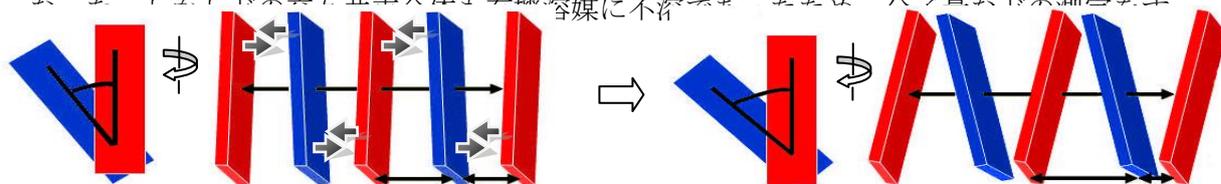
3. O₂ との共重合: **EtCQ** は O₂ 雰囲気下でのみ固相重合が進行し、結晶性の高い O₂ との交互共重合体を与える。

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

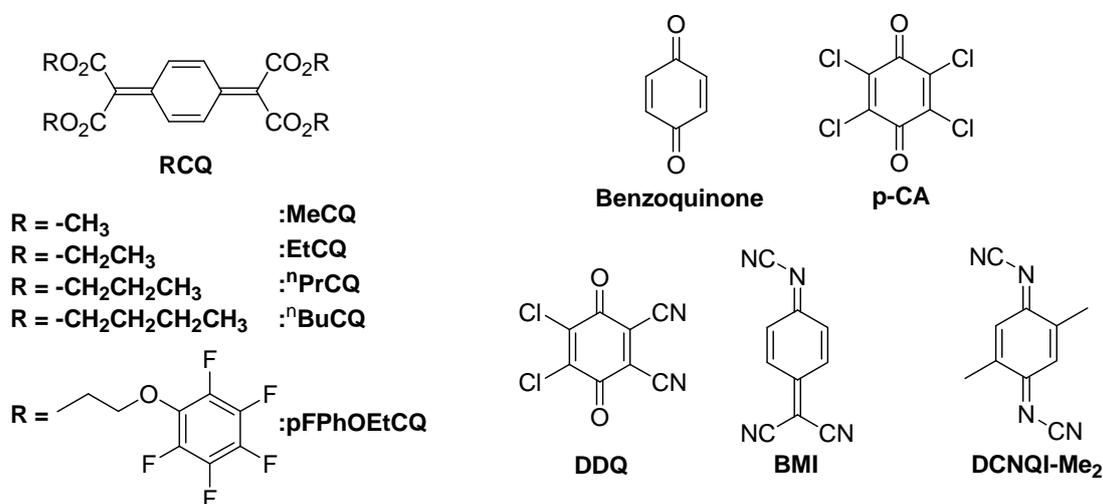
一方、以前の研究で **RCQ** は電子受容性モノマーとして作用し電子供与性モノマーとアセトニトリル中で電荷移動錯体を形成し、無触媒で交互共重合するが、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (**TCNQ**) のような非常に電子受容性の強いモノマーともアセトニトリル中で電荷移動錯体を形成し、無触媒で交互共重合することが見出され、**RCQ** は電子受容性としても電子供与性としても作用する両性的な挙動をとるモノマーであるということが報告されている。¹³⁻¹⁵⁾



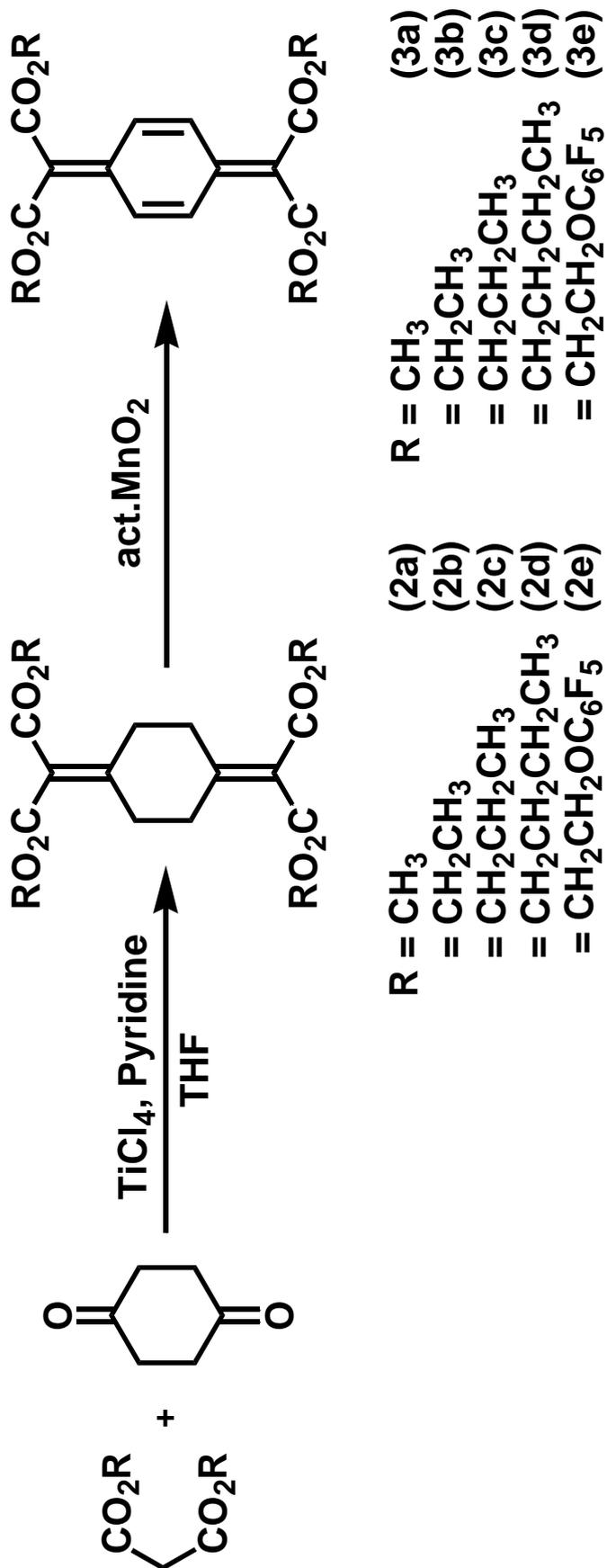
そこで最近、RCQ が電子受容性の強いテトラシアノキノジメタン (TCNQ) と溶液中で電荷移動 (CT) 錯体を形成することに着目し、CT 相互作用を利用した結晶構造の制御を目的に、種々の RCQ と TCNQ からなる共結晶の固相重合反応性と結晶構造について調査された。その結果、直鎖アルキル基 (Me, Et, ⁿPr, ⁿBu) を有する RCQ は TCNQ と交互にねじれてスタッキングした結晶構造を形成し、光照射又は加熱によりラジカルを重合活性種としたシス特異的なトポケミカル共重合が進行し、交互共重合体を生成することが明らかに



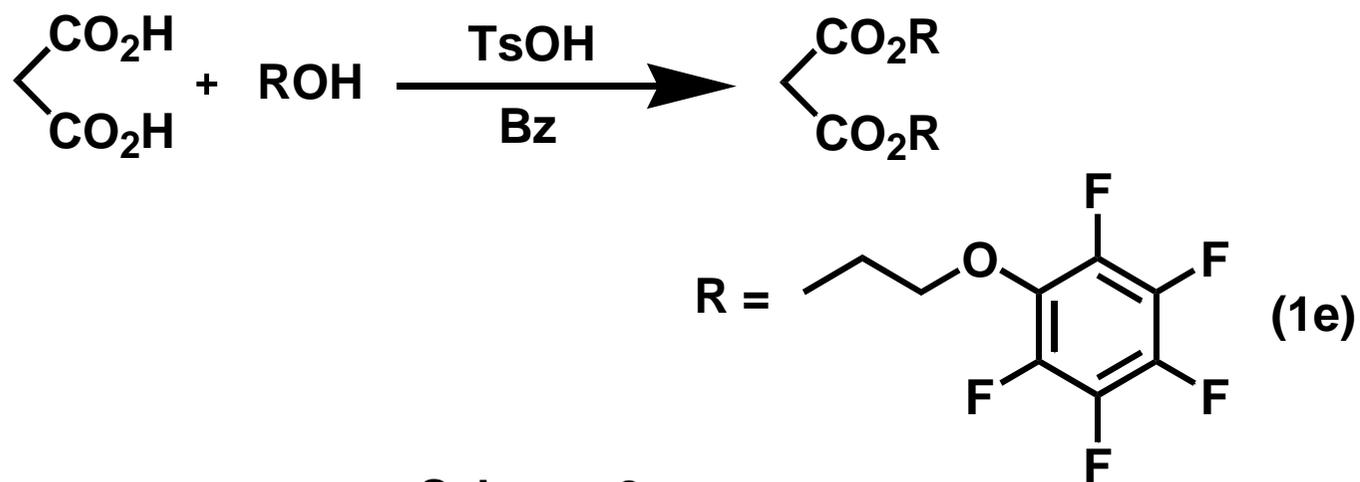
以上の背景から本研究では、TCNQ に替わる種々の電子受容性キノイド化合物 (Benzoquinone, p-CA, DDQ, BMI, DCNQI-Me₂) と RCQ との共結晶を作製し、その結晶構造と反応性について RCQ/TCNQ との比較を調査した。



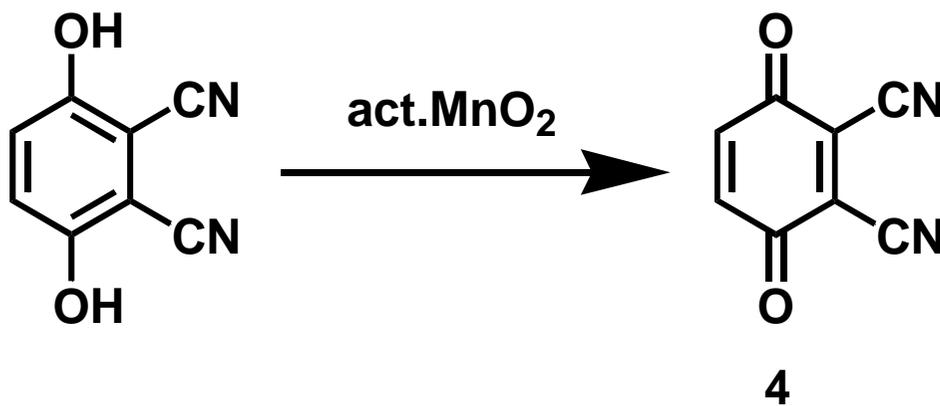
第二章 実験



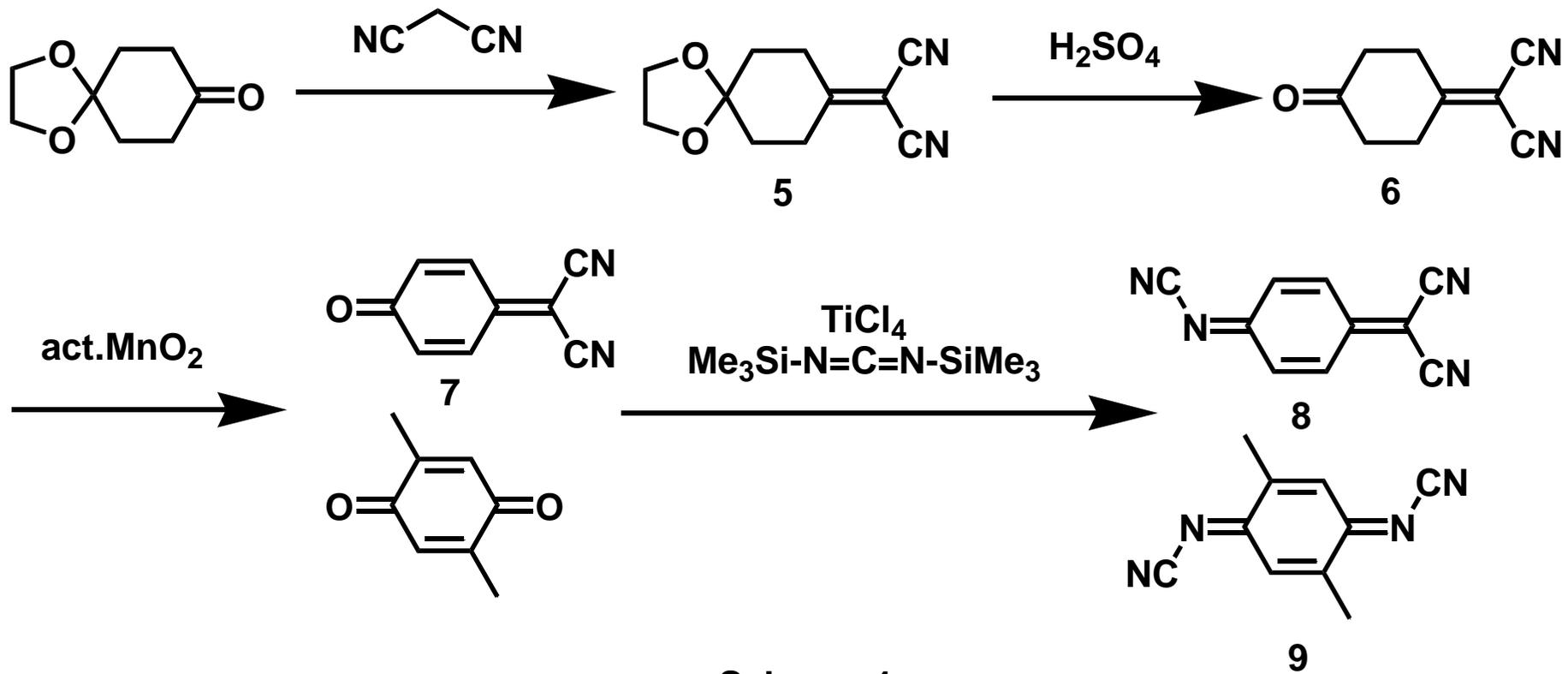
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

2-1 7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン (**3**) の合成

Scheme 1, 2 に示した経路で行った。

2-1-1-1 マロン酸ジ(2-ペンタフルオロフェノキシエチル) (**1e**) の合成²¹⁾

50 ml ナスプラスチックにマロン酸 1.25 g (12.0 mmol)、ペンタフルオロフェノキシエタノール 5.47 g (24.0 mmol)、*p*-トルエンスルホン酸 0.008 g (0.044 mmol) を取り溶媒にベンゼン 12 ml を加え、水抜き管をつなぎ攪拌しながら還流させた。24 時間反応させ、飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、分液後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ベンゼンを減圧留去し、淡黄色液体のマロン酸ジ(2-ペンタフルオロフェノキシエチル) (**1f**) を得た。

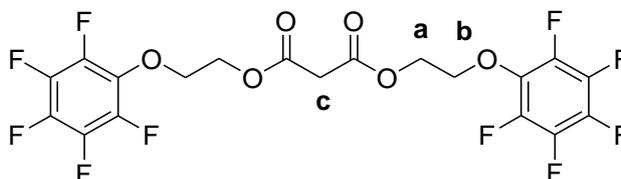
収量 5.52 g

収率 87.8%

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 1

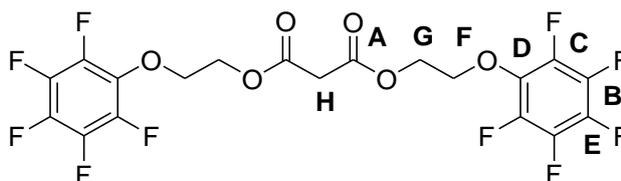
(a)	4.50	(t, <i>J</i> = 3.2 Hz, 4H)
(b)	4.40	(t, <i>J</i> = 3.2 Hz, 4H)
(c)	3.48	(s, 2H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 2

(A)	165.9	(B)	143.5
(C)	139.7	(D)	136.1
(E)	133.2	(F)	72.7
(G)	63.8	(H)	40.8



IR (NaCl), cm⁻¹

Fig. 3

ν_{C-H}	2963	$\nu_{C=O}$	1760
$\nu_{aromatic}$	1510	$\nu_{C(=O)-O}$	1265
ν_{C-F}	990		

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

500 ml の三ツ口フラスコに精製 THF 200 ml を入れ、0 °C 窒素下で攪拌しながら、TiCl₄ 19.8 ml (180 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサンジオン 2.24 g (20.0 mmol) とマロン酸ジメチル 6.60 g (50.0 mmol) を THF 80 ml に溶かした混合溶液をゆっくり滴下した。滴下後約 30 分攪拌した後、精製ピリジン 22.6 ml (280 mmol) と精製 THF 50 ml の混合溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻し、さらに 40 時間攪拌した。反応後、反応溶液に蒸留水を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去し黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム/酢酸エチル = 20/1) に通し、第一成分を集め溶離液を減圧留去して白色固体を得た。この固体をベンゼン/ヘキサンにより再結晶して白色針状結晶として 1,4-ビス[ジ(メトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2a**) を得た。

収量 4.69 g

収率 68.9%

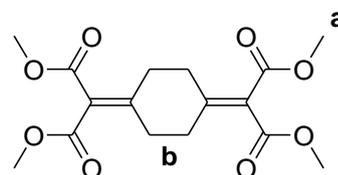
mp 130 - 131 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

(a) 3.78 (s, 12H)

(b) 2.75 (s, 8H)

Fig. 4



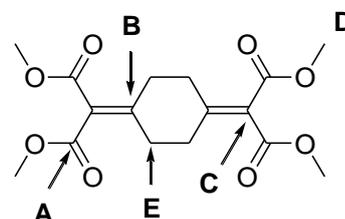
¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

(A) 165.5 (B) 158.0

(C) 122.9 (D) 52.0

(E) 29.2

Fig. 5



IR (KBr), cm⁻¹

ν_{C-H} 2953 ν_{C=O} 1730

ν_{C=C} 1638 ν_{C(=O)-O} 1240

Fig. 6

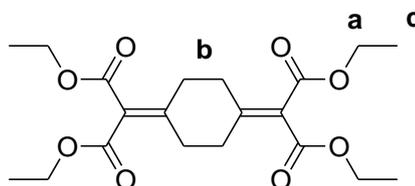
2-1-2-2 1,4-ビス[ジ(エトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2b**) の合成^{8b)}

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

収量 5.11 g
 収率 51.7%
 mp 56 - 57 °C

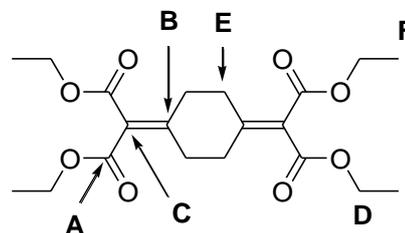
¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 7

(a)	4.27	(q, <i>J</i> = 7.2 Hz, 8H)
(b)	2.75	(s, 8H)
(c)	1.30	(t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 8

(A)	165.0	(B)	157.2
(C)	123.5	(D)	60.7
(E)	29.1	(F)	14.1



IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 9

ν_{C-H}	2980	$\nu_{C=O}$	1722
$\nu_{C=C}$	1645	$\nu_{C(=O)-O}$	1243

2-1-2-3 1,4-ビス[ジ(プロポキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2c**) の合成^{16b)}

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

収量 4.71 g
 収率 52.1%
 mp 43 - 44 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 10

(a)	4.13	(t, <i>J</i> = 5.0 Hz, 8H)
(b)	2.75	(s, 8H)
(c)	1.75 – 1.60	(m, 8H)
(d)	0.98	(t, <i>J</i> = 8.3 Hz, 12H)

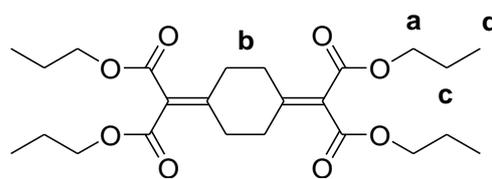
¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 11

(A)	165.5	(B)	157.0
(C)	123.6	(D)	66.7
(E)	29.3	(F)	21.9
(G)	10.4		

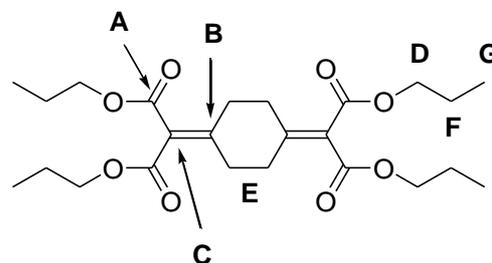
IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 12

ν_{C-H}	2975	$\nu_{C=O}$	1732
$\nu_{C=C}$	1649	$\nu_{C(=O)-O}$	1240

2-1-2-4 1,4-ビス[ジ(ブトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2d**) の合成^{16b)}

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

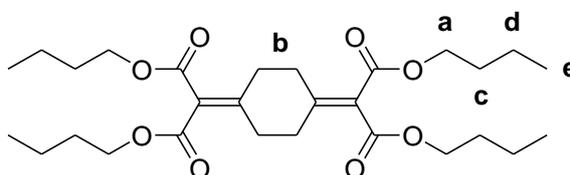
収量 2.85 g

収率 56.1%

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 13

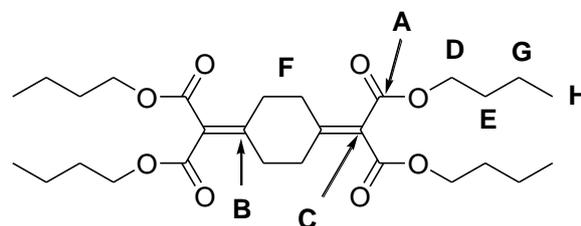
(a)	4.18	(t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 8H)
(b)	2.75	(s, 8H)
(c)	1.60 – 1.70	(m, 8H)
(d)	1.31–1.46	(m, 8H)
(e)	0.95	(t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 14

(A)	165.3	(B)	157.7
(C)	123.4	(D)	64.9
(E)	30.4	(F)	29.1
(G)	18.9	(H)	13.3



IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 15

$\nu_{\text{C-H}}$	2960	$\nu_{\text{C=O}}$	1727
$\nu_{\text{C=C}}$	1638	$\nu_{\text{C(=O)-O}}$	1241

2-1-2-5 1,4-ビス[ジ(2-ペンタフルオロフェノキシエトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2e**) の合成²⁾

100 ml の三ツロフラスコに精製 THF 25 ml を入れ、0 °C、窒素下で攪拌しながら、TiCl₄ 2.1 ml (15.0 mmol) を約 10 分かけてゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に 1,4-シクロヘキサンジオン 0.28 g (2.50 mmol) とマロン酸ジ(2-ペンタフルオロフェノキシエチル) (**1e**) 2.62 g (5.00 mmol) を 7 ml の精製 THF に溶かした混合溶液を約 10 分かけてゆっくり滴下した。滴下後、約 1 時間攪拌した後、精製ピリジン 1.63 ml (20.0 mmol) と精製 THF 3 ml の混合溶液を約 10 分かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻しさらに 2 日間攪拌した。反応後、反応溶液に蒸留水 100 ml を加え、THF を減圧留去した後、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和 NaCl 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去し黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム) に通し、第 1 成分を集め溶離液を減圧留去し、白色固体を得た。この固体をベンゼン / ヘキサン混合溶媒により再結晶して白色針状結晶として 1,4-ビス[ジ(2-ペンタフルオロフェノキシエトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2e**) を得た。

収量 1.19 g

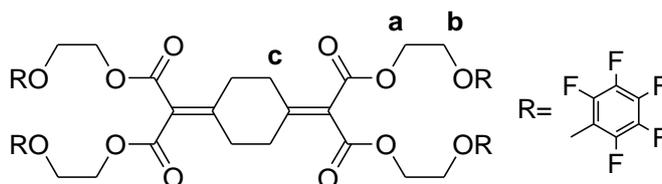
収率 43.2%

mp 100 - 101 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

(a)	4.50 (t, <i>J</i> = 3.2 Hz, 8H)
(b)	4.40 (t, <i>J</i> = 3.2 Hz, 8H)
(c)	2.82 (s, 8H)

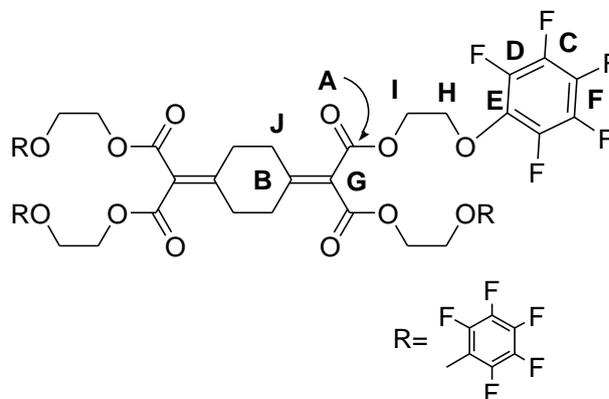
Fig. 16



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

(A)	164.4	(B)	160.0
(C)	143.6	(D)	139.7
(E)	135.9	(F)	133.0
(G)	122.2	(H)	72.6
(I)	63.4	(J)	29.3

Fig. 17



IR (KBr), cm⁻¹

ν_{C-H}	2960	$\nu_{C=O}$	1727
$\nu_{aromatic}$	1520	$\nu_{C(=O)-O}$	1265

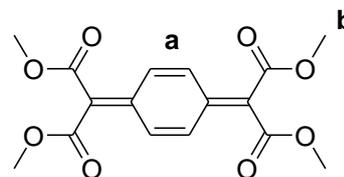
Fig. 18

ν_{C-F} 990
 2-1-3-1 7,7,8,8-テトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタン (**3a**) の合成^{8b)}

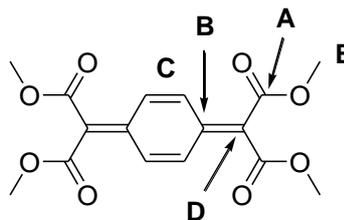
500 ml の三ツロフラスコにベンゼン 300 ml と活性化二酸化マンガン 4.09 g (47.0 mmol) を加え還流し、**2a** 344 mg (1.01mmol) をベンゼン 50 ml に溶解した溶液を一気に加え、2 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色固体を得た。この操作を 6 回繰り返して、集めた固体をシリカゲルカラム (eluent: クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をベンゼン / ヘキサン混合溶媒により再結晶した後、メタノールから再結晶により再結晶して黄色針状結晶として 7,7,8,8-テトラキス(メトキシカルボニル)キノジメタン (**3a**) を得た。

収量 489 mg
 収率 24.0%
 mp 142 - 143 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ , ppm Fig. 19
 (a) 7.45 (s, 4H)
 (b) 3.86 (s, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ , ppm Fig. 20
 (A) 165.1 (B) 139.3
 (C) 130.1 (D) 125.6
 (E) 52.8



IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 21
 ν_{C-H} 2957 $\nu_{C=O}$ 1720, 1713
 $\nu_{C=C}$ 1574 $\nu_{C(=O)-O}$ 1258, 1227

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

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

収量 257 mg
 収率 38.3%
 mp 87 - 88 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 22

(a)	7.45	(s, 4H)
(b)	4.32	(q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 8H)
(c)	1.33	(t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 12H)

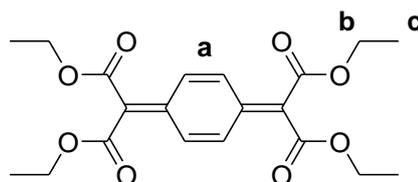
¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 23

(A)	164.5	(B)	138.9
(C)	131.0	(D)	126.5
(E)	61.7	(F)	14.3

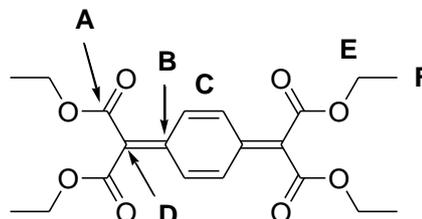
IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 24

ν_{C-H}	2980	$\nu_{C=O}$	1728, 1672
$\nu_{C=C}$	1572	$\nu_{C(=O)-O}$	1260, 1220

2-1-3-3 7,7,8,8-テトラキス(プロポキシカルボニル)キノジメタン (**3c**) の合成^{16b)}

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

収量 371.2 mg

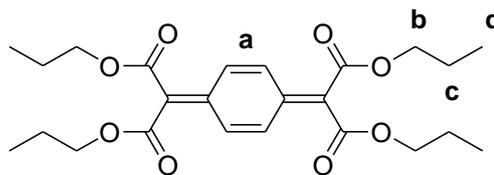
収率 25.1%

mp 38 - 39 °C

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 25

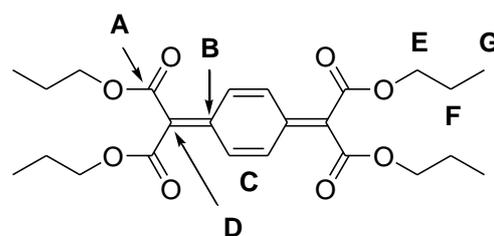
(a)	7.45	(s, 4H)
(b)	4.23	(t, <i>J</i> = 5.5 Hz, 8H)
(c)	1.80 – 1.65	(m, 8H)
(d)	0.97	(t, <i>J</i> = 8.3 Hz, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm

Fig. 26

(A)	164.9	(B)	137.9
(C)	130.0	(D)	126.3
(E)	67.0	(F)	21.9
(G)	10.4		



IR (KBr), cm⁻¹

Fig. 27

$\nu_{\text{C-H}}$	2972	$\nu_{\text{C=O}}$	1715
$\nu_{\text{C=C}}$	1578	$\nu_{\text{C(=O)-O}}$	1214

2-1-3-4 7,7,8,8-テトラキス(ブトキシカルボニル)キノジメタン (**3d**) の合成^{16b)}

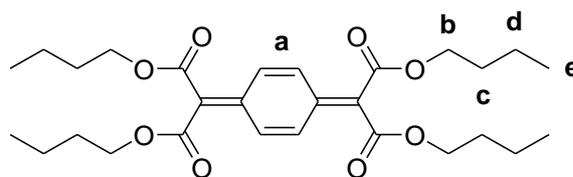
3a と同様の反応を行い、活性化二酸化マンガン 3.42 g (39.3 mmol) と **2d** 500 mg (0.983 mmol) を、20 分間加熱還流した。反応後、ろ過し、その黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色液体を得た。この操作を 3 回繰り返す、集めた液体をシリカゲルカラム (eluent : クロロホルム) に通し、黄色の第一成分を得た。クロロホルムを減圧留去して、黄色液体として 7,7,8,8-テトラキス(ブトキシカルボニル)キノジメタン (**3d**) を得た。

収量 281 mg

収率 18.9%

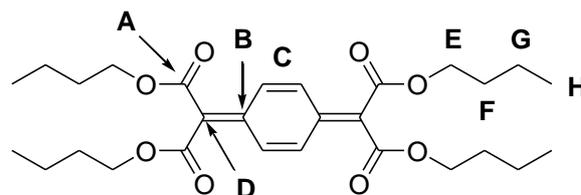
¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 28

(a)	7.45	(s, 4H)
(b)	4.26	(t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 8H)
(c)	1.62 – 1.72	(m, 8H)
(d)	1.34 – 1.47	(m, 8H)
(e)	0.94	(t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 29

(A)	164.9	(B)	138.8
(C)	130.0	(D)	126.1
(E)	65.6	(F)	30.4
(G)	19.0	(H)	13.6



IR (NaCl), cm⁻¹ Fig. 30

$\nu_{\text{C-H}}$	2961, 2873	$\nu_{\text{C=O}}$	1731
$\nu_{\text{C=C}}$	1578	$\nu_{\text{C(=O)-O}}$	1203

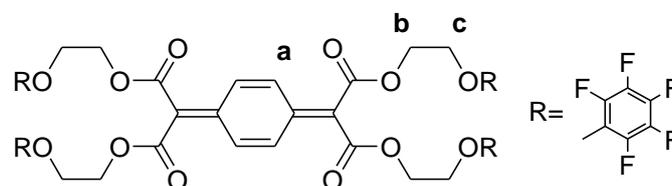
2-1-3-5 7,7,8,8-テトラキス(2-ペンタフルオロフェノキシエトキシカルボニル)キノジメタン (**3e**) の合成²¹⁾

200 ml の三ツロフラスコにベンゼン 80 ml と活性化二酸化マンガン 0.93 g (10.7 mmol) を加え還流し、1,4-ビス[ジ(2-ペンタフルオロフェノキシエトキシカルボニル)メチレン]シクロヘキサン (**2e**) 200 mg (0.18 mmol) をベンゼン 20 ml に溶解した溶液を一気に加え、1 時間加熱還流した。反応後、ろ過し、黄色のろ液からベンゼンを減圧留去して、黄色固体を得た。この固体をクロロホルム / ヘキサン混合溶媒により再結晶して淡黄色針状結晶として 7,7,8,8-テトラキス(2-ペンタフルオロフェノキシエトキシカルボニル)キノジメタン (**3e**) を得た。

収量 51 mg
 収率 25.3%
 mp 83 – 84 °C

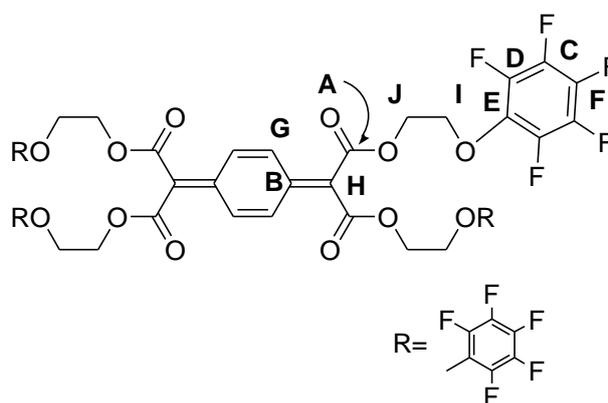
¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 31

(a)	7.50	(s, 4H)
(b)	4.58	(t, <i>J</i> = 4.0 Hz, 8H)
(c)	4.40	(t, <i>J</i> = 4.0 Hz, 8H)



¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 32

(A)	164.1	(B)	164.0
(C)	143.5	(D)	139.8
(E)	136.1	(F)	133.0
(G)	130.2	(H)	125.0
(I)	72.5	(J)	64.1



IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 33

ν_{C-H}	2970	$\nu_{C=O}$	1727
$\nu_{C=C}$	1517	$\nu_{aromatic}$	1451
$\nu_{C(=O)-O}$	1200	ν_{C-F}	995

2-2 *N*,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (**BMI**, **8**) の合成²²⁾

Scheme 4 に示した経路で行った。

2-2-1 8-(ジシアノメチレン)-1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン (**5**) の合成

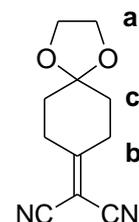
100 ml のナスフラスコに 1,4-シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール 5.00 g (32.0 mmol) とマロノニトリル 2.11 g (32.0 mmol) を入れヒートガンで加熱溶解した。この溶液に、 β -アラニン 0.15 g (1.68 mmol) を蒸留水 15 ml に溶かした水溶液を加え、ヒートガンにより加熱し、析出した固体を濾過し、白色固体を得た。この固体を蒸留水で洗浄し、減圧乾燥を行い、白色固体として 8-(ジシアノメチレン)-1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカンを得た。

収量 5.87 g

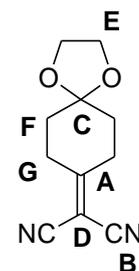
収率 95.4%

mp 112 - 113 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ , ppm		Fig. 34
(a)	4.03	(s, 4H)
(b)	2.86	(t, $J = 6.5$ Hz, 4H)
(c)	1.88	(t, $J = 6.5$ Hz, 4H)



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ , ppm		Fig. 35
(A)	182.0	(B) 111.4
(C)	106.1	(D) 83.7
(E)	64.7	(F) 34.4
(G)	31.5	



IR (KBr), cm ⁻¹		Fig. 36
ν_{C-H}	2972	ν_{C-N} 2233
$\nu_{C=O}$	1715	ν_{C-O} 1247

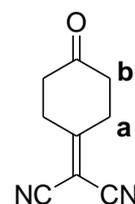
Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂	64.69	5.92	13.72
Found	64.58	5.94	13.45

2-2-2 4-ジシアノメチレンシクロヘキサノン (6) の合成

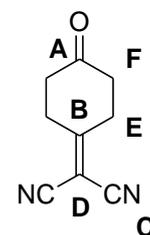
ジムロート冷却器を取り付けた 500 ml のナスフラスコに 8-(ジシアノメチレン)-1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン 4.50 g (23.4 mmol) を入れ、120 ml の 2% 硫酸水溶液を加え、1 時間還流撹拌した。放冷後、クロロホルムにより抽出した。その抽出溶液を蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去して、淡黄色固体として 4-ジシアノメチレンシクロヘキサノン (6) を得た。

収量 3.35 g
 収率 89.3%
 mp 44 – 45 °C

^1H NMR (CDCl_3), δ , ppm	Fig. 37
(a) 3.13	(t, $J = 7.0$ Hz, 4H)
(b) 2.60	(t, $J = 7.2$ Hz, 4H)



^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm	Fig. 38
(A) 207.2	(B) 180.5
(C) 110.8	(D) 85.0
(E) 37.1	(F) 29.5



IR (KBr), cm^{-1}	Fig. 39
$\nu_{\text{C-H}}$ 2930	$\nu_{\text{C-N}}$ 2235
$\nu_{\text{C=O}}$ 1715	

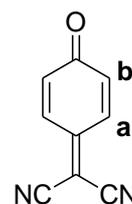
Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$	67.48	5.03	17.49
Found	66.24	4.97	17.76

2-2-3 7,7-ジシアノベンゾキノンメチド (**CQM**, **7**) の合成

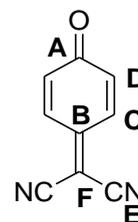
500 ml のナスフラスコに 4-ジシアノメチレンシクロヘキサノン 3.87 g (24.2 mmol)、塩化メチレン 260 ml を取り、還流攪拌させながら、活性化二酸化マンガン 15.8 g (182 mmol) を加え、2 時間還流攪拌した。反応終了後、活性化二酸化マンガンを濾別し、塩化メチレンを減圧留去して、赤色固体を得た。この固体を、シリカゲルカラム (eluent : 塩化メチレン) に通し、赤色の第一成分を得た。塩化メチレンを減圧留去して、赤色固体を得た。この固体を塩化メチレン / ヘキサン混合溶媒により再結晶して赤色針状結晶として 7,7-ジシアノベンゾキノンメチド (**7**) を得た。

収量 1.56 g
 収率 41.2%
 mp 145 – 146 °C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ , ppm	Fig. 40
(a) 7.60	(d, $J = 10.3$ Hz, 2H)
(b) 6.69	(d, $J = 9.7$ Hz, 2H)



$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3), δ , ppm	Fig. 41
(A) 185.2	(B) 153.1
(C) 138.8	(D) 132.9
(E) 110.9	(F) 90.8



IR (KBr), cm^{-1}	Fig. 42
$\nu_{\text{C-H}}$ 3021	$\nu_{\text{C-N}}$ 2235
$\nu_{\text{C=O}}$ 1715	$\nu_{\text{C=C}}$ 1548

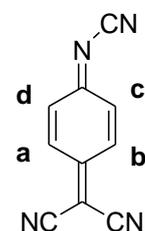
Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $\text{C}_9\text{H}_4\text{ON}_2$	69.23	2.58	17.94
Found	69.56	2.53	18.64

2-2-4 *N*,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (**BMI**, **8**) の合成

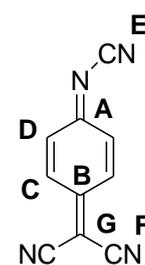
100 ml の三ツロフラスコに 7,7-ジシアノベンゾキノンメチド 1.00 g (6.42 mmol)、精製ベンゼン 50 ml を入れ、0 °C、窒素下で撹拌しながら、TiCl₄ 2.0 ml (17.3 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に *N,N*-ビストリメチルシリルカルボジイミド 2.35 g (18.6 mmol) を 10 ml の精製ベンゼンに溶かした溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻しさらに 2 日間撹拌した。反応後、反応溶液に蒸留水 50 ml を加え、ベンゼンで抽出した。その抽出溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ベンゼンを減圧留去して、赤色固体を得た。この固体をシリカゲルカラム (eluent: ベンゼン) に通し、第 2 成分を集め溶離液を減圧留去して、橙色固体を得た。この固体をベンゼン / ヘキサン混合溶媒により再結晶して橙色板状結晶として *N*,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (**8**) を得た。

収量 456 mg
 収率 40.4%
 mp 185 – 186 °C

¹ H NMR (CDCl ₃), δ, ppm		Fig. 43
(a,d)	7.67	(m, 2H)
(c)	7.59	(dd, <i>J</i> = 9.9 Hz, 1.9 Hz 1H)
(d)	7.19	(dd, <i>J</i> = 9.9 Hz, 1.9 Hz 1H)



¹³ C NMR (CDCl ₃), δ, ppm		Fig. 44
(A)	173.6	(B) 151.3
(C)	136.4	(D) 133.3
(E)	127.7	(F) 111.1
(G)	91.8	



IR (KBr), cm ⁻¹		Fig. 45
ν _{C-H}	3035	ν _{C-N} 2225, 2167
ν _{C=C}	1548	

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for C ₁₀ H ₄ N ₄	66.66	2.24	31.11
Found	66.52	2.16	31.53

2-3 2,5-ジメチル-1,4-ジシアノキノンジイミン (9) の合成

Scheme 4 に示した経路で行った。

100 ml の三ツロフラスコに *p*-キシロキノン 0.27 g (2.0 mmol)、精製塩化メチレン 8 ml を入れ、0 °C、窒素下で攪拌しながら、TiCl₄ 0.88 ml (8.0 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下後、その溶液に *N,N'*-ビストリメチルシリルカルボジイミド 0.93 g (5.0 mmol) を 2 ml の精製塩化メチレンに溶かした溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に戻しさらに 2 日間攪拌した。反応後、反応溶液に蒸留水 5 ml を加え、塩化メチレンで抽出した。その抽出溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。塩化メチレンを減圧留去して、橙色固体を得た。この固体をアセトニトリルにより再結晶して橙色板状結晶としてジメチルジシアノキノンジイミン (9) を得た。

収量 274 mg

収率 74.5%

¹H NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 46

(a)	7.32	(d, 2H)
(b)	2.24	(s, 6H)

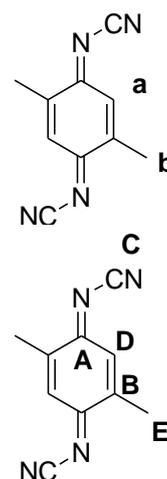
¹³C NMR (CDCl₃), δ, ppm Fig. 47

(A)	175.9	(B)	146.6
(C)	128.0	(D)	113.3
(E)	16.8		

IR (KBr), cm⁻¹ Fig. 48

ν _{C-H}	3453	ν _{C-N}	2165
ν _{C=C}	1538		

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for C ₁₀ H ₈ N ₄	65.21	4.38	30.42
Found	63.64	4.40	30.19



2-4 示差走査熱量測定 (DSC)

融点、重合温度、相転移温度などの調査を目的に DSC 測定を行なった。試料ホルダーにはアルミニウムを使用し、昇温、降温速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで測定はすべて窒素下で行なった。

2-5 熱重量測定 (TG-DTA)

分解温度の調査を目的に TG 測定を行なった。

TG では熱天秤によって温度に対する物質の重量変化を連続的に測定し、温度-試料の重量変化曲線を得る。この曲線により、試料の重量増加、減少を分析することが可能となる。試料及び参照物質を熱的に均一な電気炉の中におき、電気炉によって試料及び参照物質を一定速度で加熱又は冷却する。

試料の重量 (約 5 mg) を測定した後、アルミ製の試料ホルダー (アルミパン) につめて測定を行なった。昇温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで窒素気流下で測定を行なった。

2-6 重合方法

2-6-1 熱固相重合

パイレックス製のアンプル管 (直径 10 mm 、長さ 20 cm) にモノマーを所定量取り、脱気封管した。このアンプル管を所定温度に設定した恒温槽に入れ重合した。所定時間経過後、アンプル管を開封した。

2-6-2 光固相重合

パイレックス製のアンプル管 (直径 10 mm 、長さ 20 cm) にモノマーを所定量取り、脱気封管した。このアンプル管を 400 W 高圧 Hg ランプから 12 cm 離れたところに固定し、重合した。所定時間経過後、アンプル管を開封した。

2-7 粉末 X 線回折測定 (XRD)

固相状態で得られたポリマーの結晶性を評価するために、粉末 X 線回折測定を行なった。X 線源は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、ヨコ型広角ゴニオメータのソーラスリット、ダイバージェントスリット (DS) 1° に通してホルダー上の試料に照射した。それによって発生する回折線をスキヤタリングスリット (SS) 0.15 mm に通し、さらに熱分解グラフ

イトを使用した回折湾曲モノクロメーターを用いて単色化を行い、モノクロメーターレシービングスリット (RS) 0.6 mm を通して、NaI 単結晶を使用したシンチレーション計数管で測定した。測定は、管電圧 40 kV、管電流 40 mA で作動させ、測定角 $2\theta = 5\text{-}60^\circ$ の測定範囲で行なった。

2-8 単結晶 X 線構造解析

2-8-1 単結晶の作製

単結晶は様々な溶媒を用いて **RCQ** の溶液と種々のキノイド型アクセプターの溶液を調製し、サンプル瓶中で混合させた溶液を冷凍庫 (-20°C) に入れ再結晶、また室温での蒸発法を行なうことで作製した。溶液濃度、溶媒の量を変えることで結晶の大きさの制御を試みた。

2-8-2 単結晶 X 線構造解析

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

2-9 UV-vis スペクトル測定

RCQ とキノイド型アクセプターの間を生じる電荷移動相互作用を確認することを目的として **RCQ** / キノイド型アクセプターの単独系及び混合系における UV-vis スペクトル測定を行なった。溶媒にはクロロホルムを使用し、**RCQ** 及びキノイド型アクセプターの濃度を $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に調製した。固体反射法では硫酸バリウムに試料を混合し測定した。

2-10 試薬及び溶媒の精製

- ・ テトラヒドロフラン (THF)
 市販の THF に金属ナトリウムとベンゾフェノンを加え、一晩還流し蒸留した。
 bp 65 °C
- ・ ピリジン
 市販のピリジンに NaOH を加え、一晩還流し蒸留した。
 bp 115 °C
- ・ ベンゼン
 市販のベンゼンを濃硫酸、蒸留水の順で洗浄後、水酸化ナトリウムで中性し、塩化カルシウムを加えて予備乾燥した。さらに、金属ナトリウムとベンゾフェノンを加え、一晩還流し蒸留した。
 bp 80 °C
- ・ 塩化メチレン
 市販の塩化メチレンを濃硫酸、蒸留水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで予備乾燥した。水素化カルシウムを加え、一晩還流し蒸留した。
 bp 40 °C
- ・ *p*-ベンゾキノン (**p-BzQ**)
 市販のものを塩化メチレンにより再結晶した。
- ・ *p*-クロラニル (**p-CA**)
 市販のものをベンゼンにより再結晶した。
- ・ 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (**DDQ**)
 市販のものを塩化メチレンにより再結晶した。

以下の試薬は市販のものを精製せずに使用した。

- ・ 四塩化チタン (TiCl₄)
- ・ 1,4-シクロヘキサジオン
- ・ 活性化二酸化マンガン
- ・ マロン酸
- ・ *p*-トルエンスルホン酸
- ・ マロン酸ジメチル
- ・ マロン酸ジエチル
- ・ マロン酸ジプロピル
- ・ マロン酸ジブチル
- ・ ペンタフルオロアルコール

2-11 使用した装置

- ^1H , ^{13}C NMR スペクトル測定
JEOL JNM-EX270 FT NMR 装置
- FT-IR スペクトル測定
JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計
- 融点測定
Yanaco MP-S3 型融点測定装置
- 元素分析
Yanaco CHN CORDER MT-5 型 元素分析装置
- GPC 測定
高分子用 : ポンプ : JASCO PU-1580
検出器 : JASCO UV-2075
JASCO RI-930
カラム : TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M×2
eluent : THF standard : Polystyrene

低分子用 : ポンプ : JASCO PU-2080
検出器 : TOSOH UV-8020
JASCO RI-2031
カラム : TOSOH TSKgel G2500H₈ & TSKgel G3000H₈
eluent : THF standard : Polystyrene
- 粉末 X 線測定 (XRD)
三重大学機器分析センターで測定を行なった。
RIGAKU 試料水平型多目的 X 線回折装置 UltimaIV
- 単結晶 X 線結晶構造解析
大阪大学大学院工学研究科・宮田研究室に依頼した。
RIGAKU RAXIS-RAPID Imaging Plate
- 示差走査熱量測定 (DSC)
SII EXSTRA6000 熱分析装置 DSC6220

- 熱重量測定 (TG-DTA)
SII EXSTAR6000 熱分析装置 TG / DTA6200

- UV-vis スペクトル測定
SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計

- 高圧 Hg ランプ
FUJI HL-400 / HB-400 EH-4

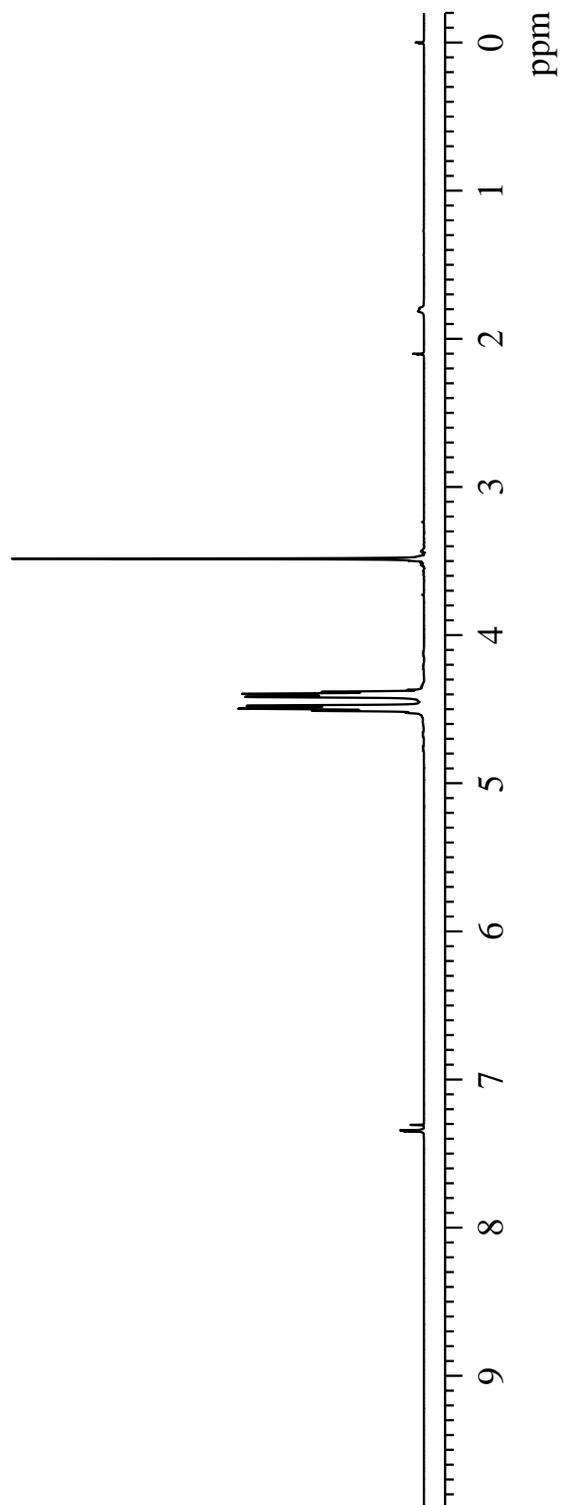


Fig.1 ^1H NMR spectrum of Di(2-pentafluorophenoxyethoxy) Malonate (**1e**) (CDCl_3)

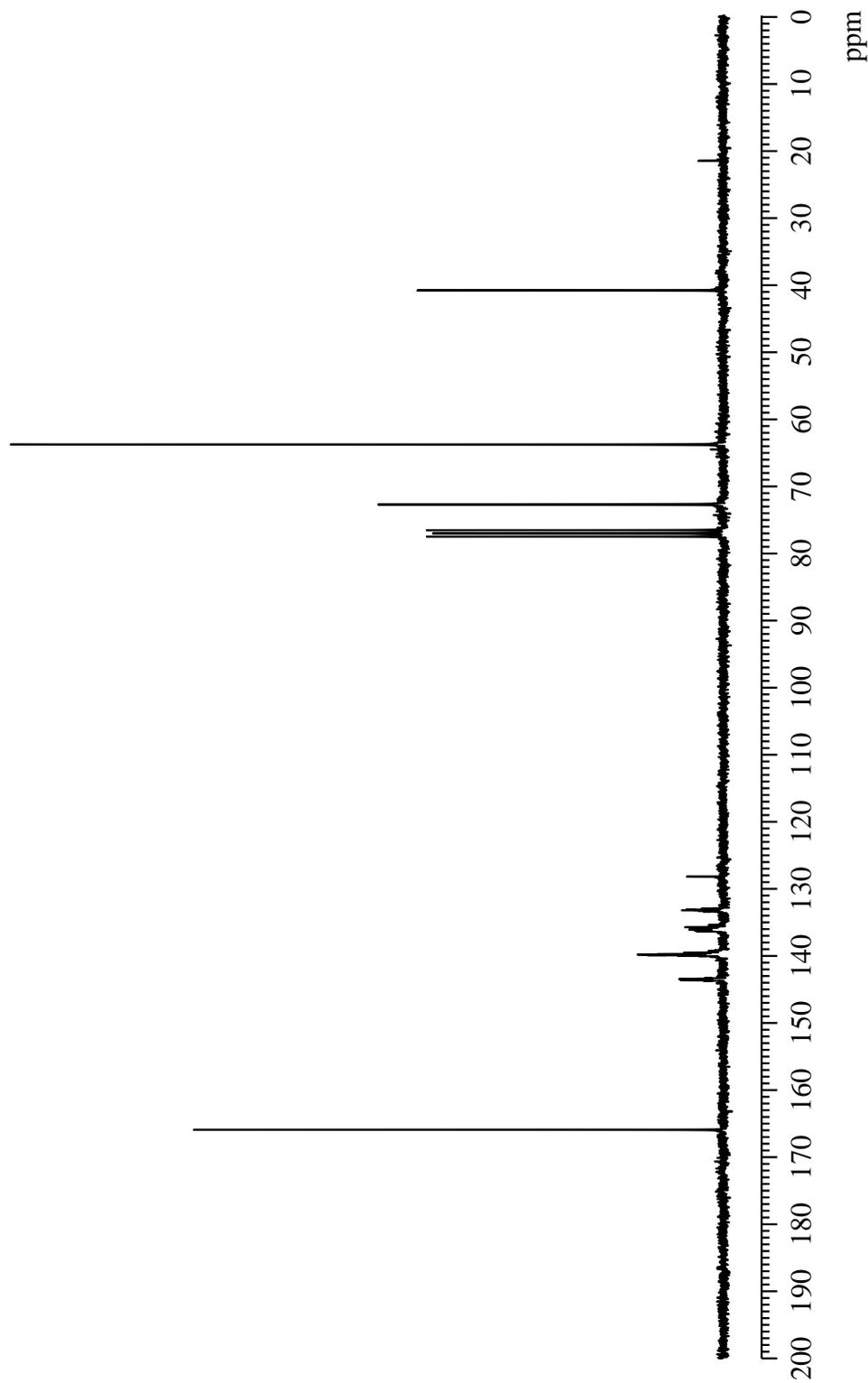


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of Di(2-pentafluorophenoxyethoxy) Malonate (**1e**) (CDCl_3)

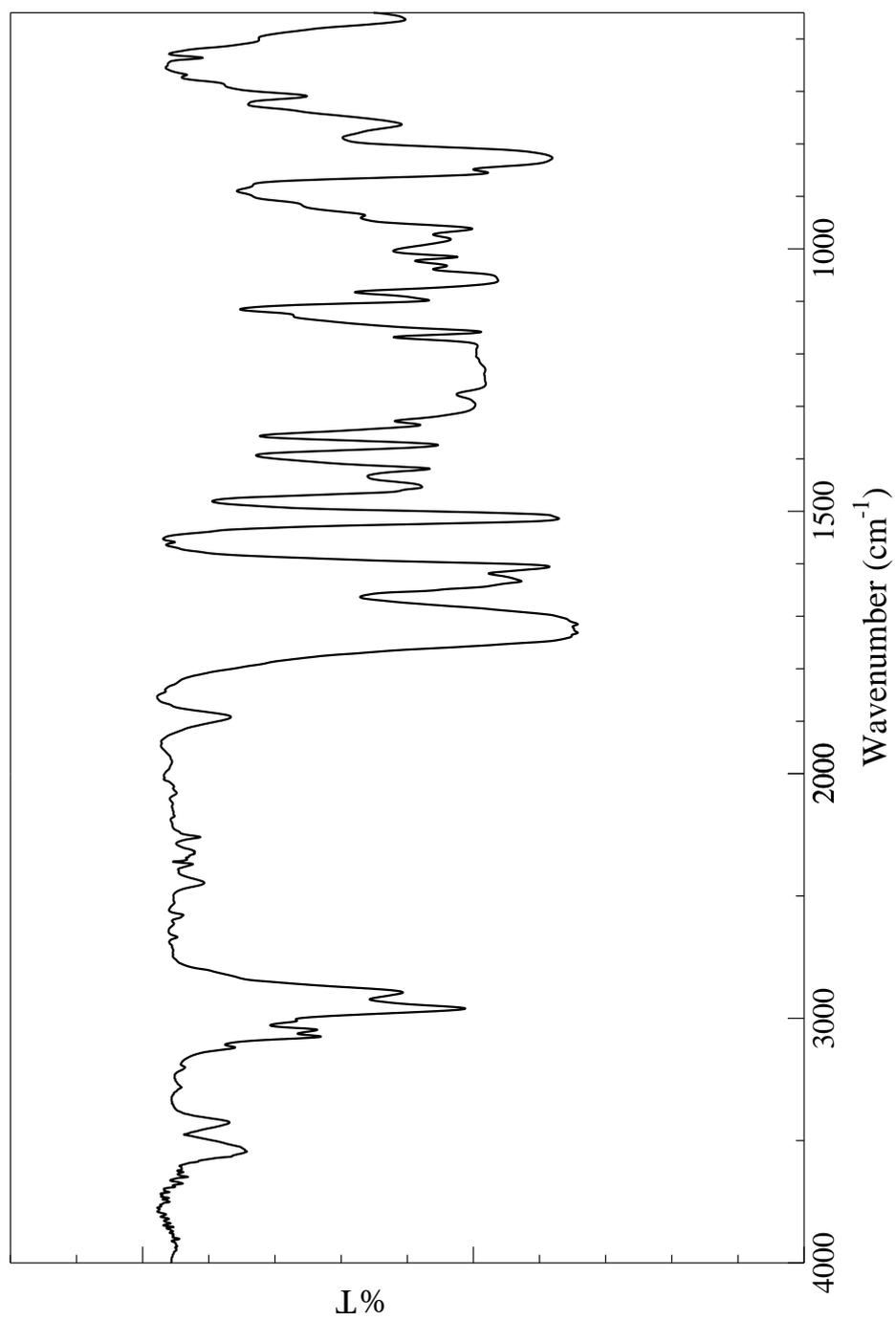


Fig. 3 IR spectrum of Di(2-pentafluorophenoxyethoxy) Malonate (**1e**) (NaCl)

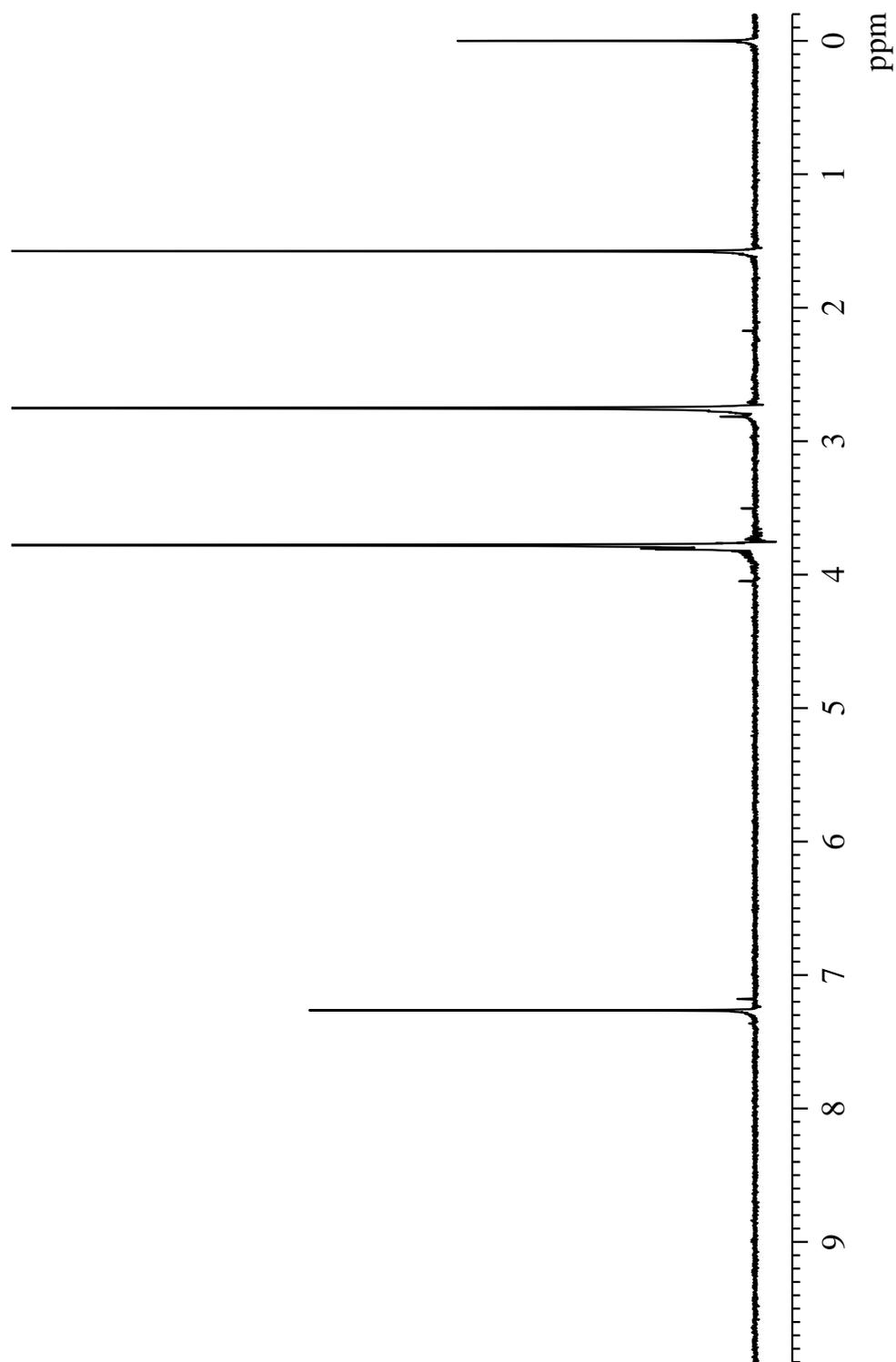


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(methoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2a**) (CDCl_3)

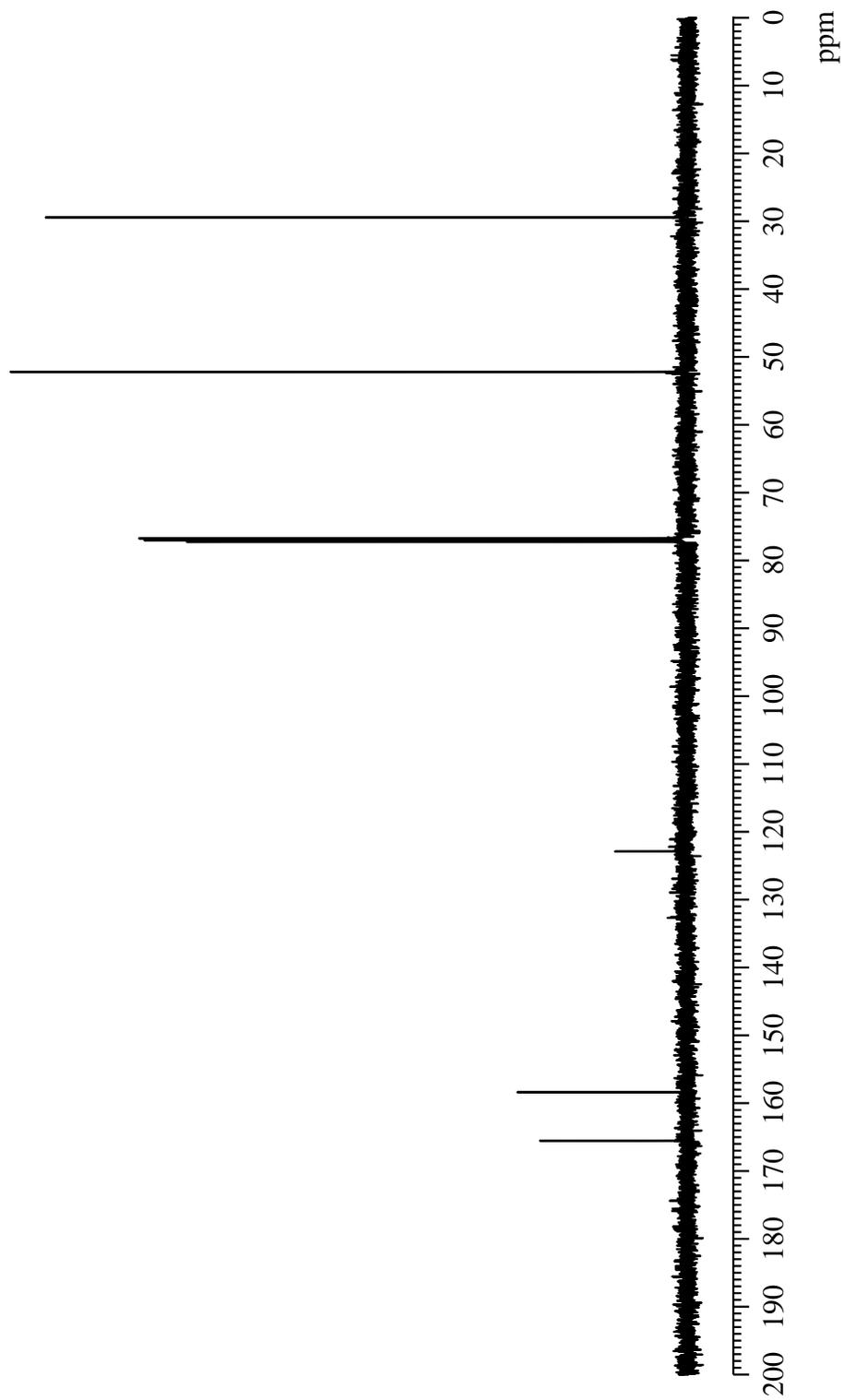


Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(methoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (2a) (CDCl_3)

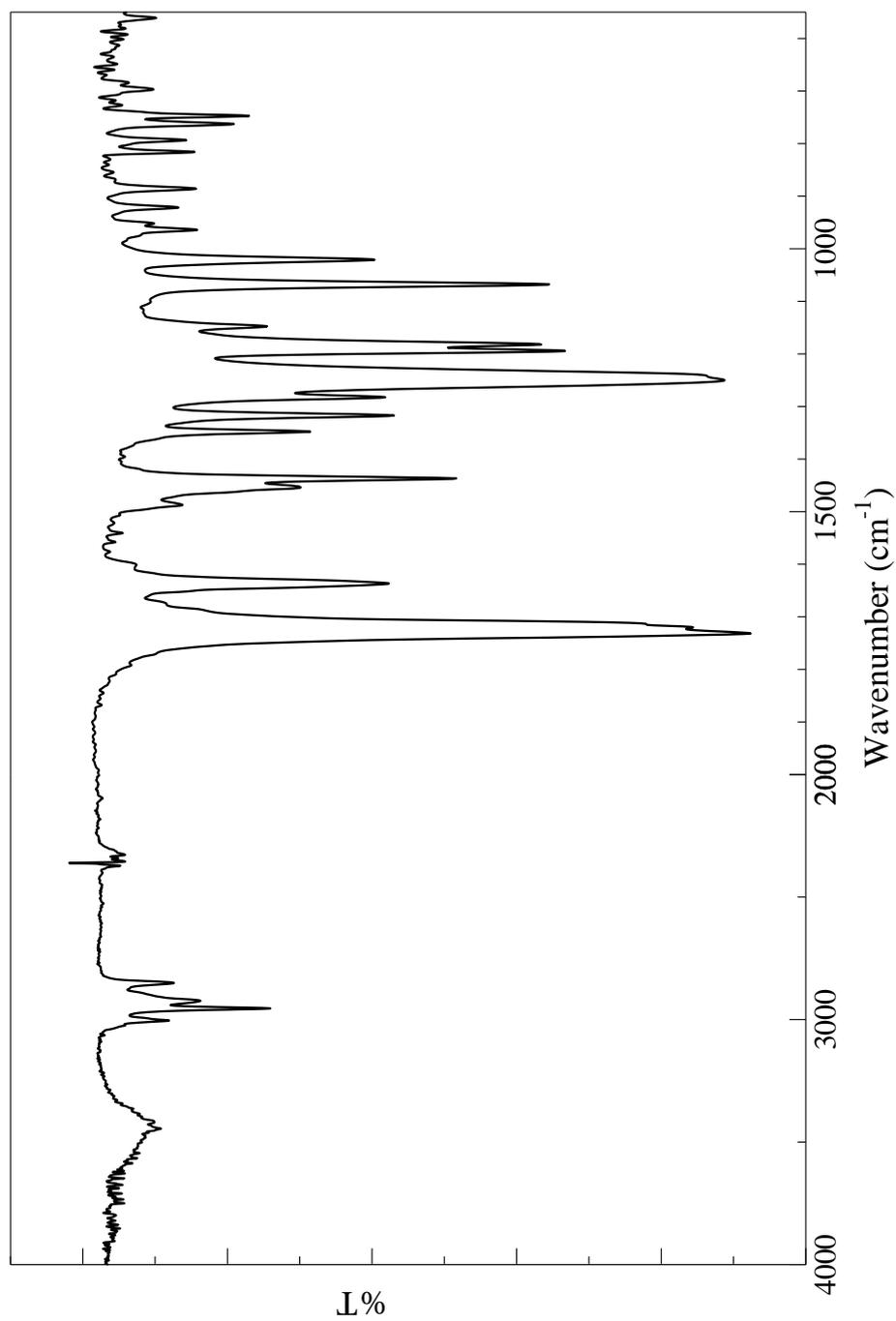


Fig. 6 IR spectrum of 1,4-bis[di(methoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2a**) (KBr)

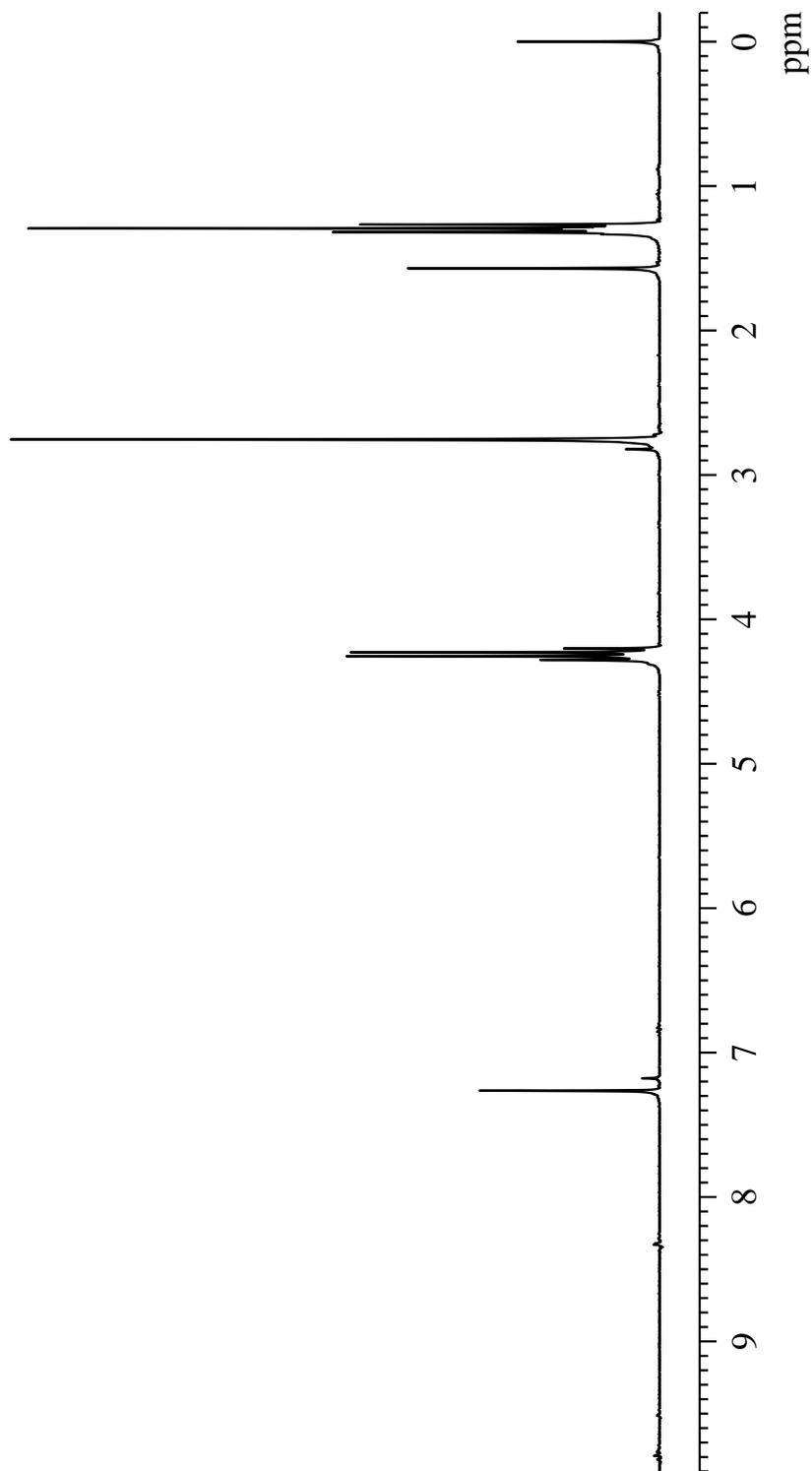


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(ethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2b**) (CDCl_3)

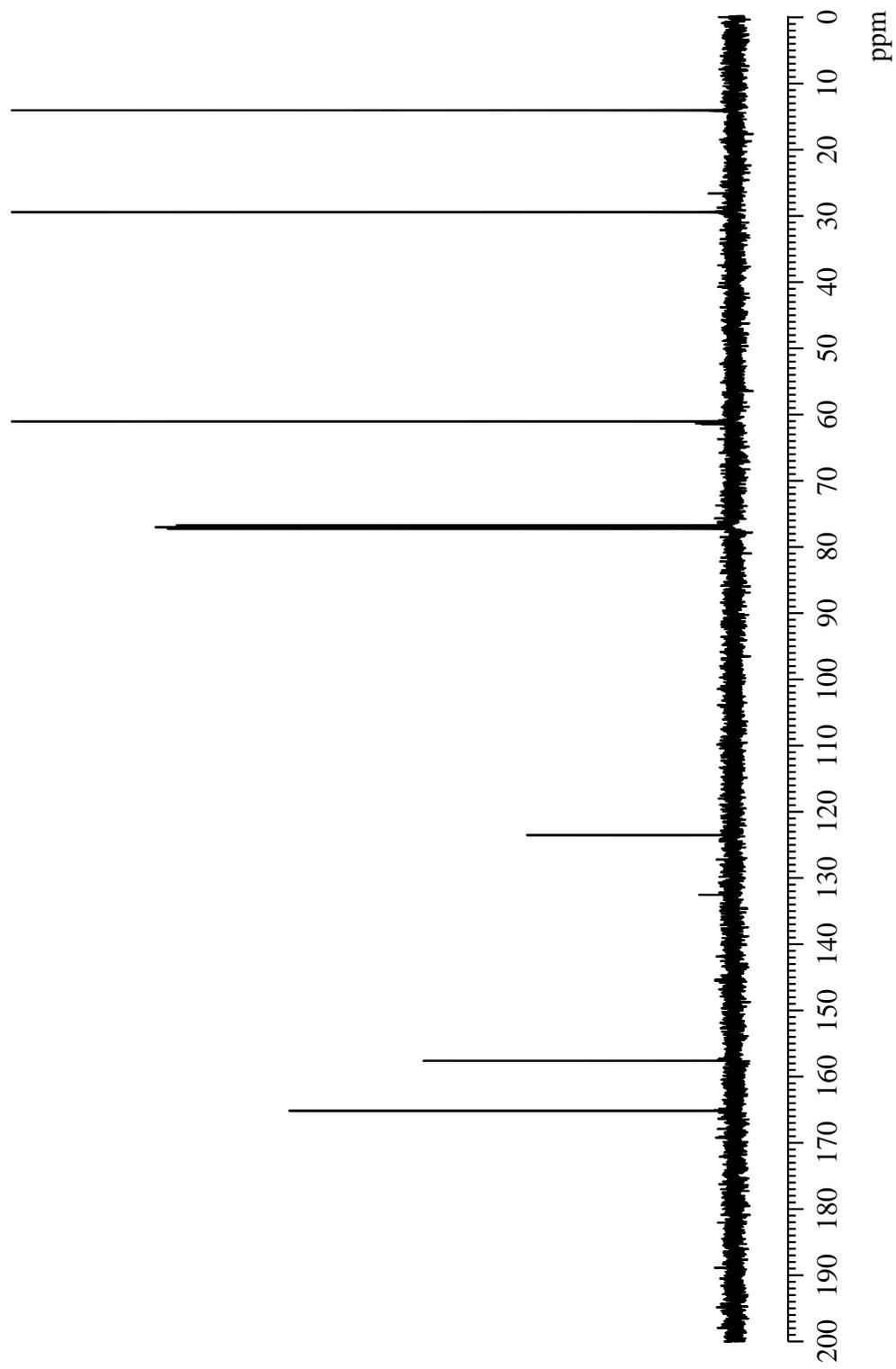


Fig.8 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(ethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2b**) (CDCl_3)

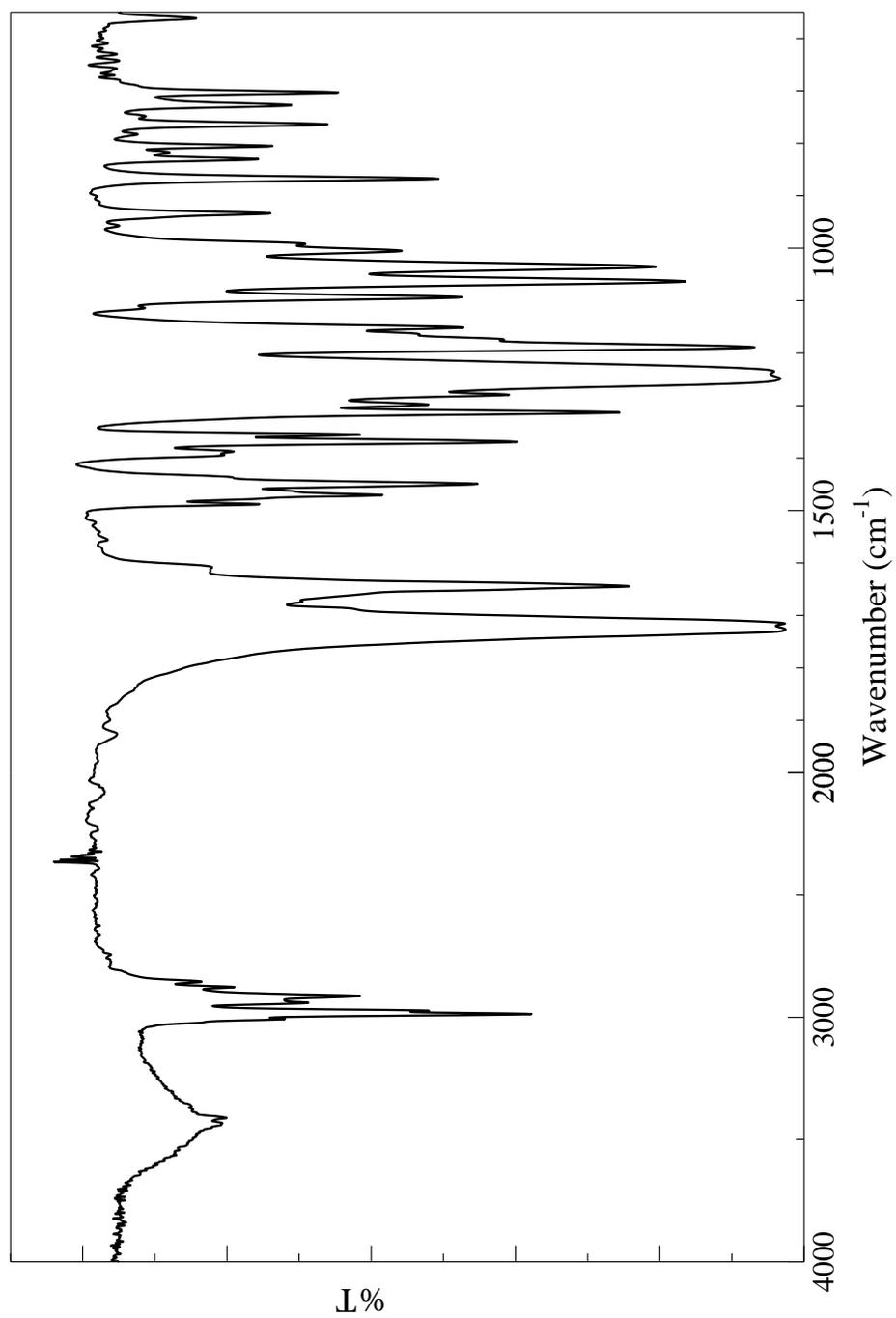


Fig. 9 IR spectrum of 1,4-bis[di(ethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2b**) (KBr)

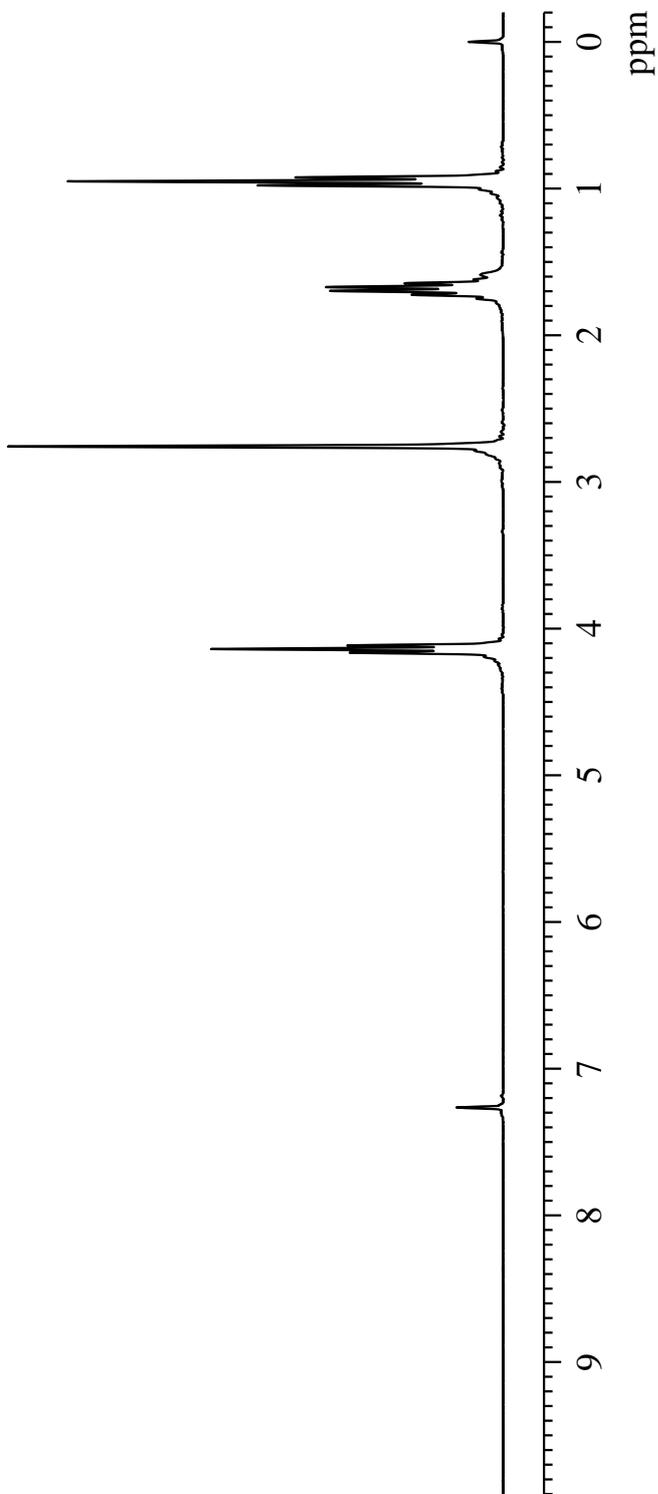


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(propoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2c**) (CDCl_3)

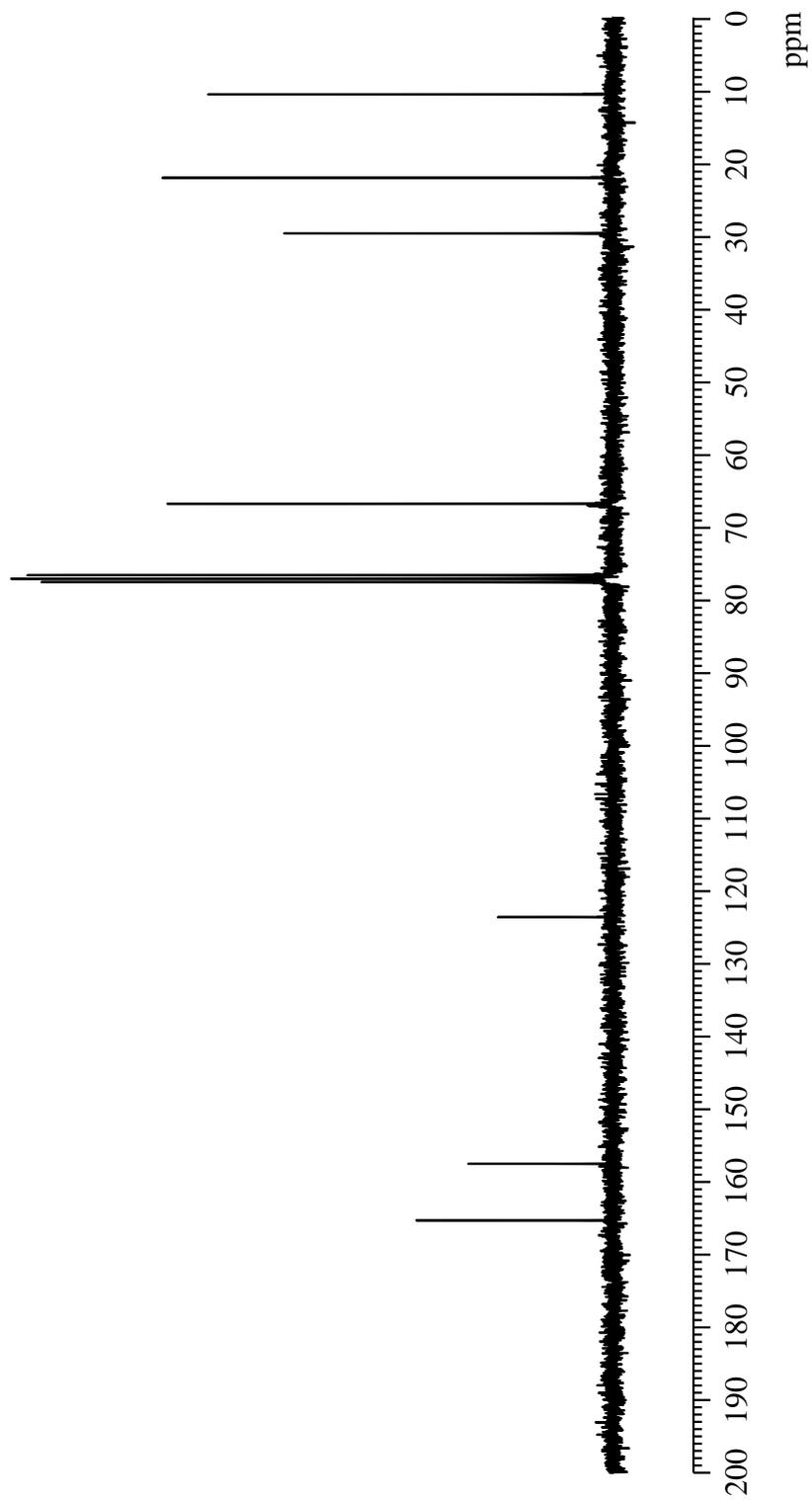


Fig. 11 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(propoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2c**) (CDCl_3)

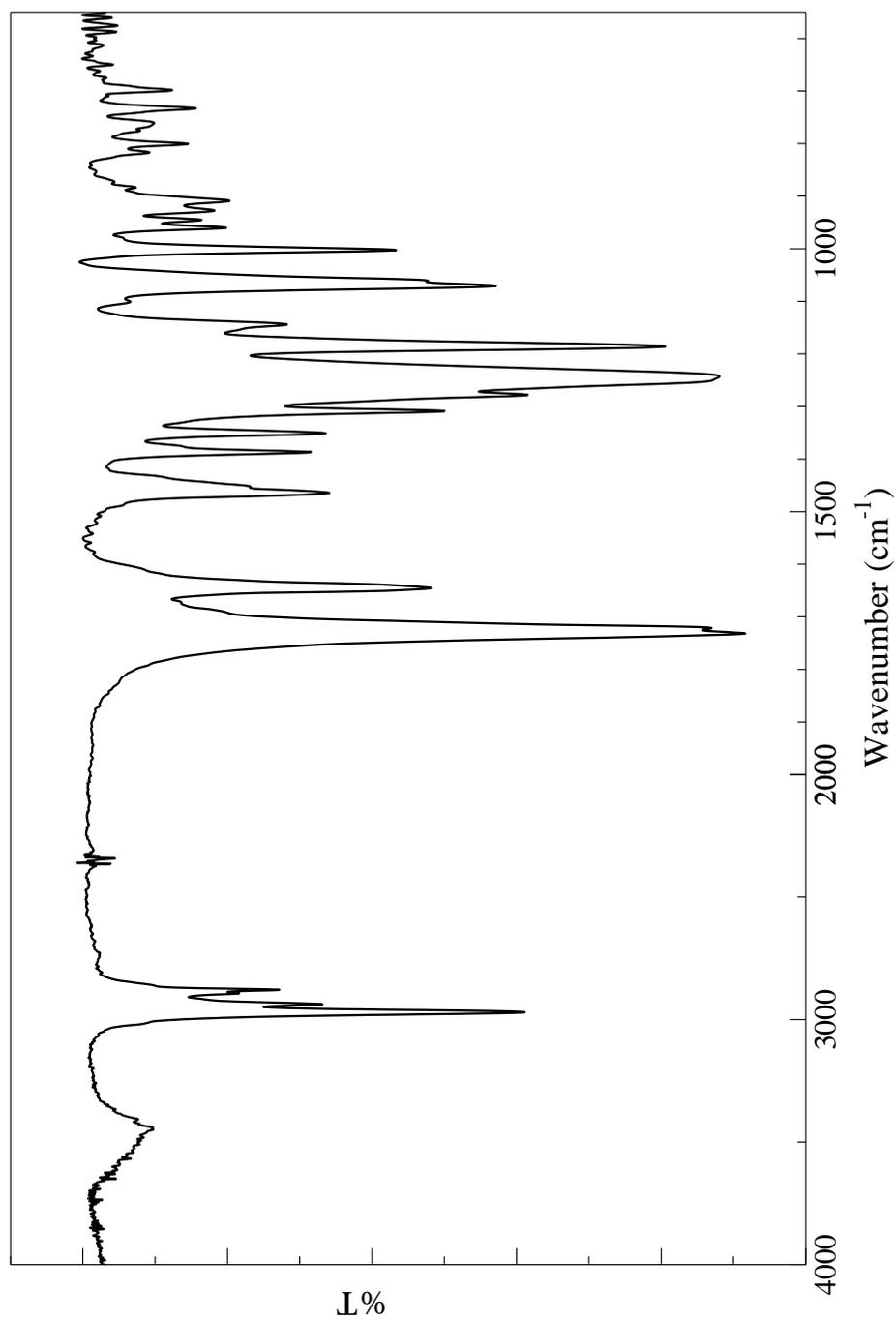


Fig. 12 IR spectrum of 1,4-bis[di(propoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2c**) (KBr)

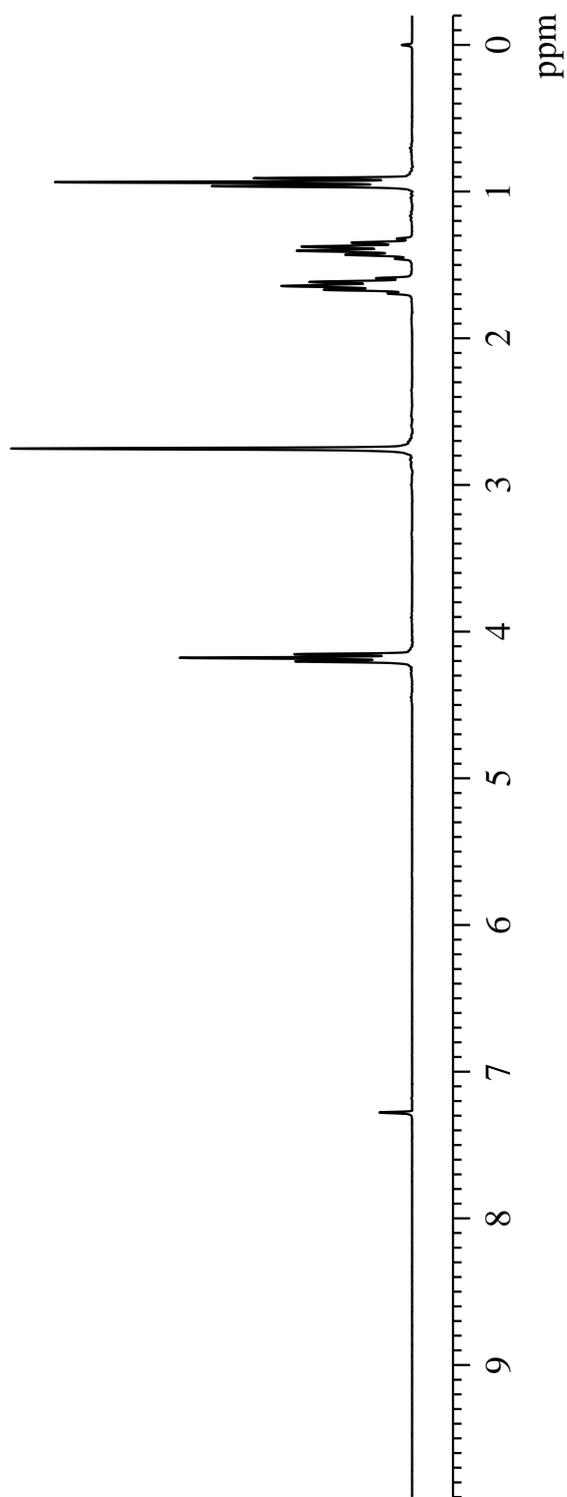


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(butoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2d**) (CDCl_3)

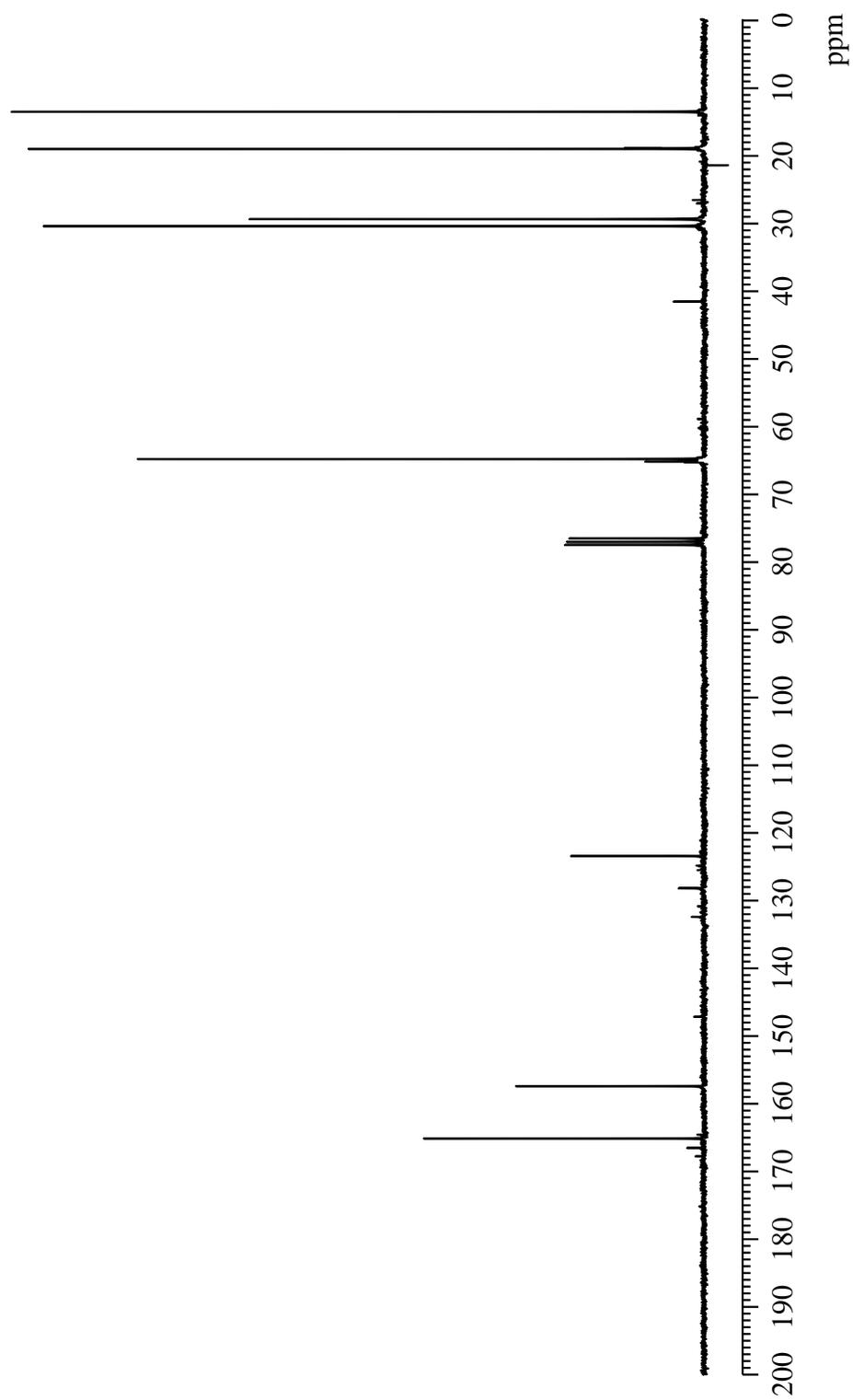


Fig. 14 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(butoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2d**) (CDCl_3)

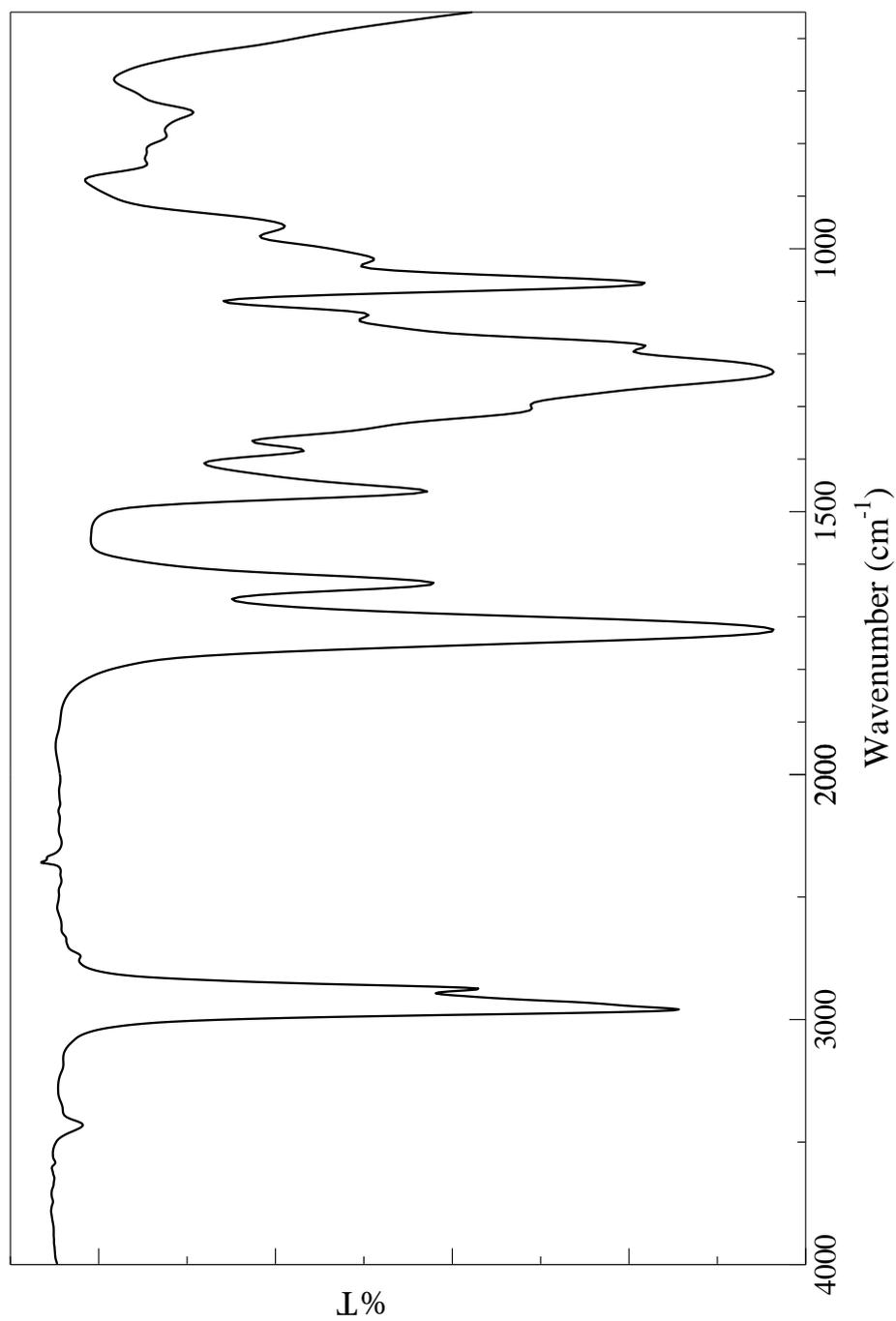


Fig. 15 IR spectrum of 1,4-bis[di(butoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2d**) (NaCl)

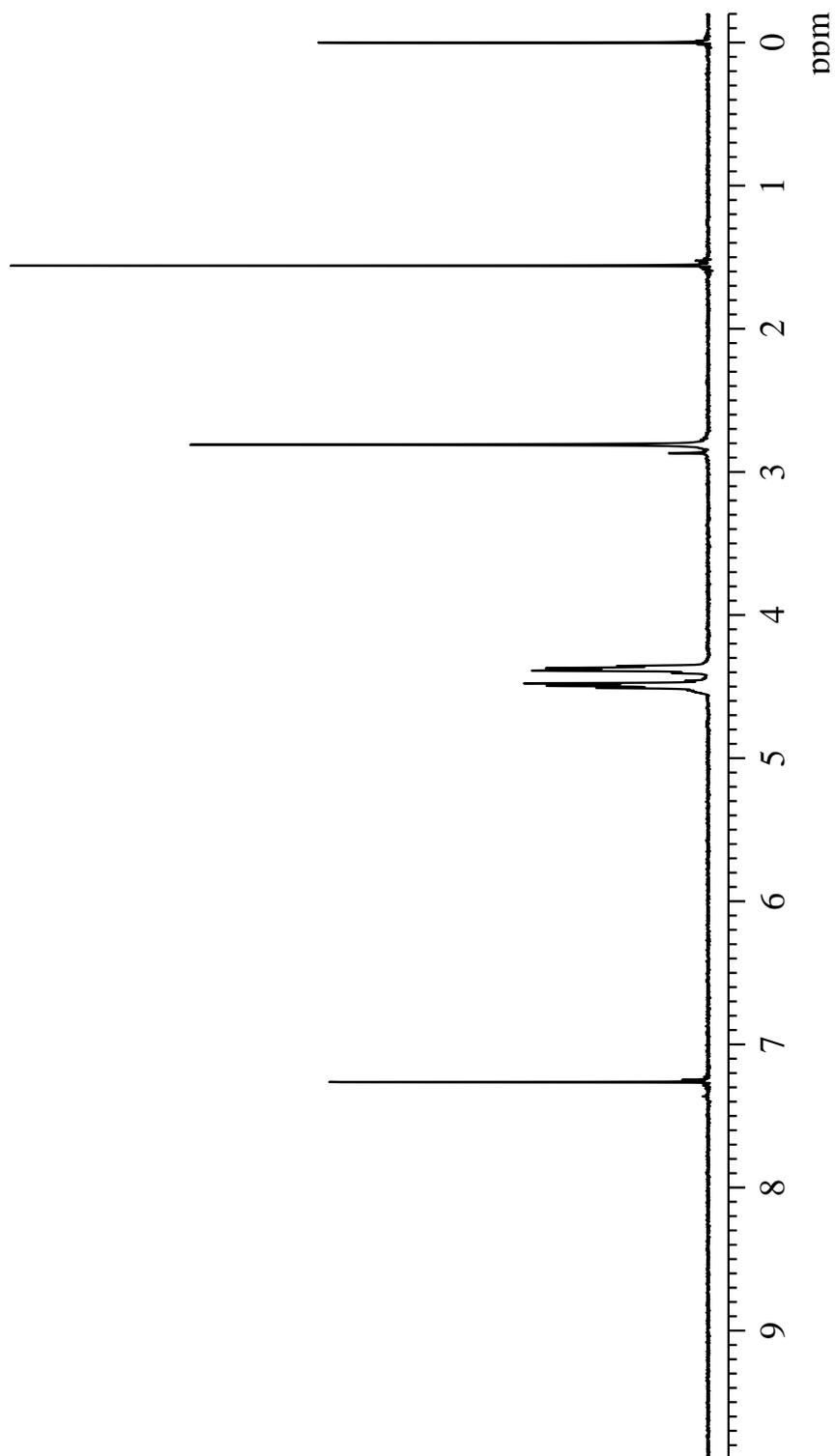


Fig. 16 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis[di(2-pentafluorophenoxyethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2e**) (CDCl_3)

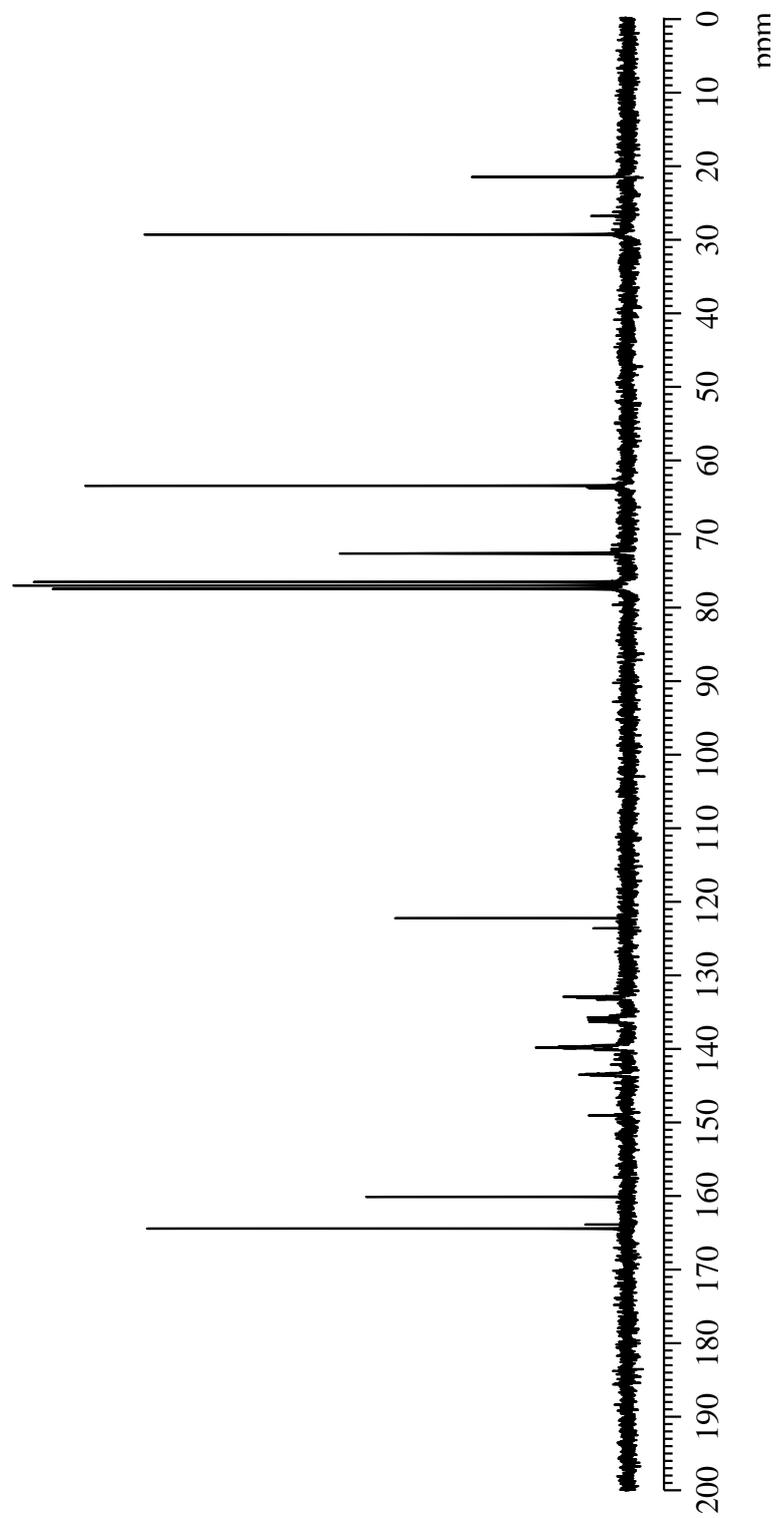


Fig. 17 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis[di(2-pentafluorophenoxyethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2e**) (CDCl_3)

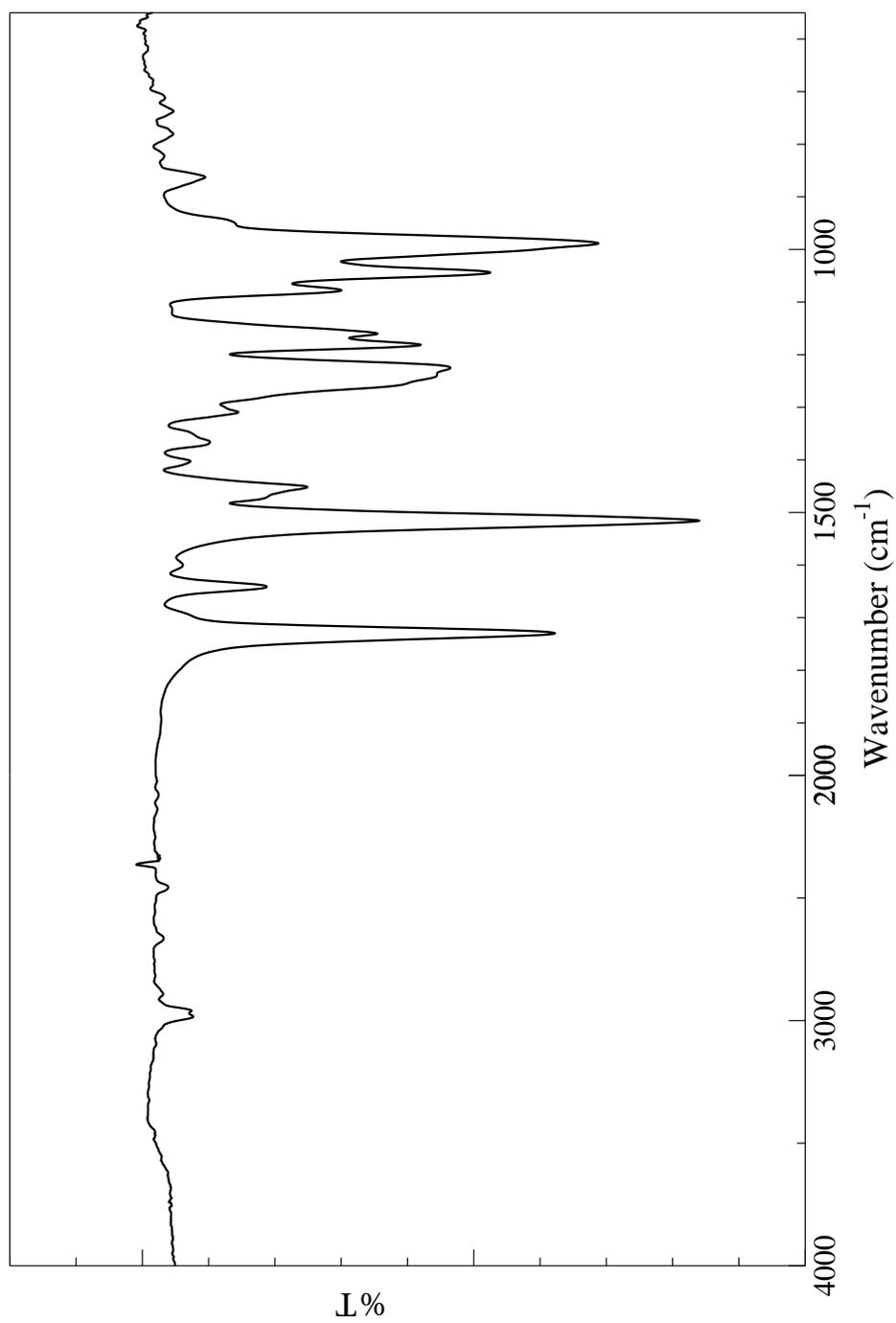


Fig. 18 IR spectrum of 1,4-bis[di(2-pentafluorophenoxyethoxycarbonyl)methylene]cyclohexane (**2e**) (KBr)

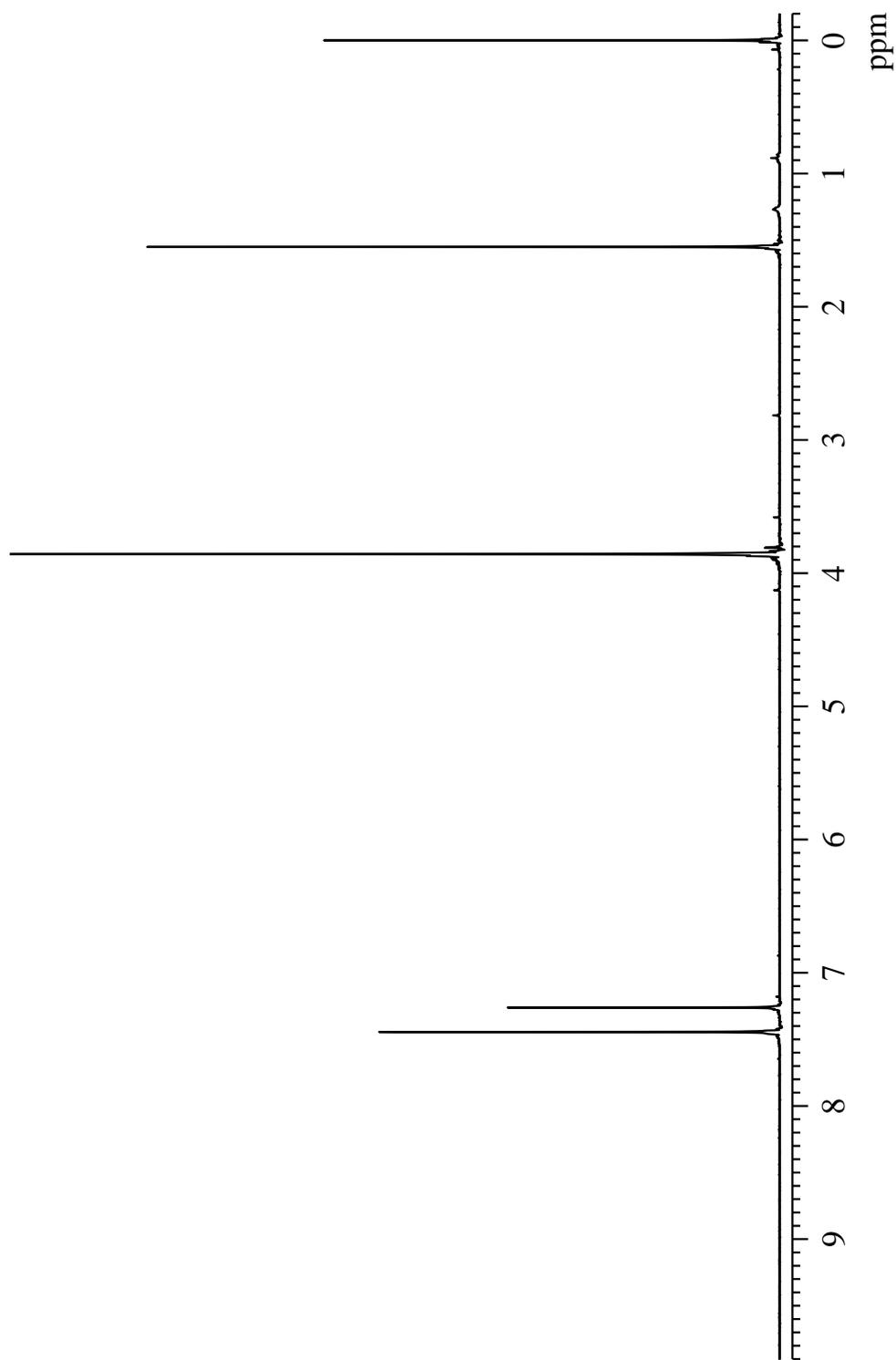


Fig. 19 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane (**3a**) (CDCl_3)

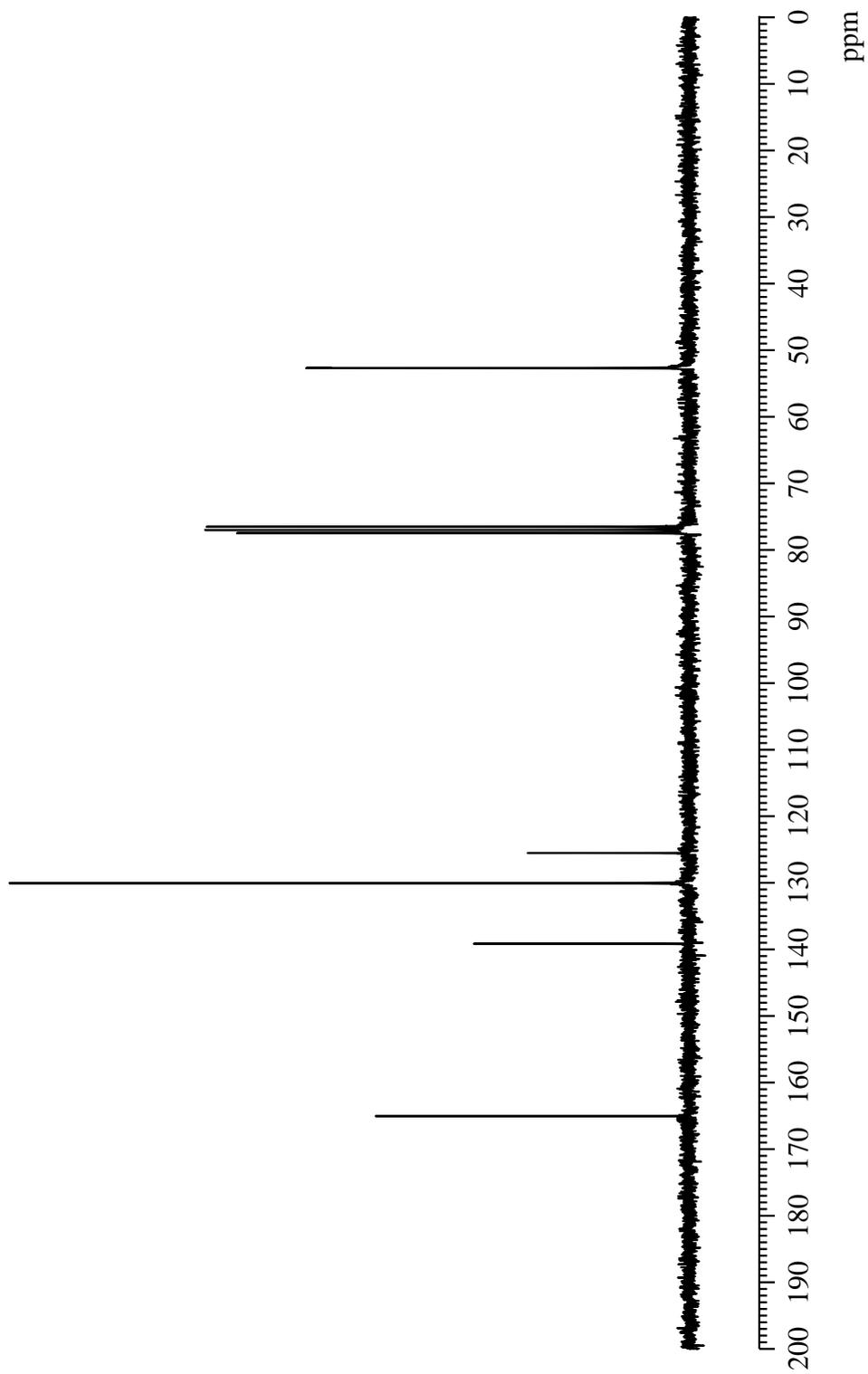


Fig. 20 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane (**3a**) (CDCl_3)

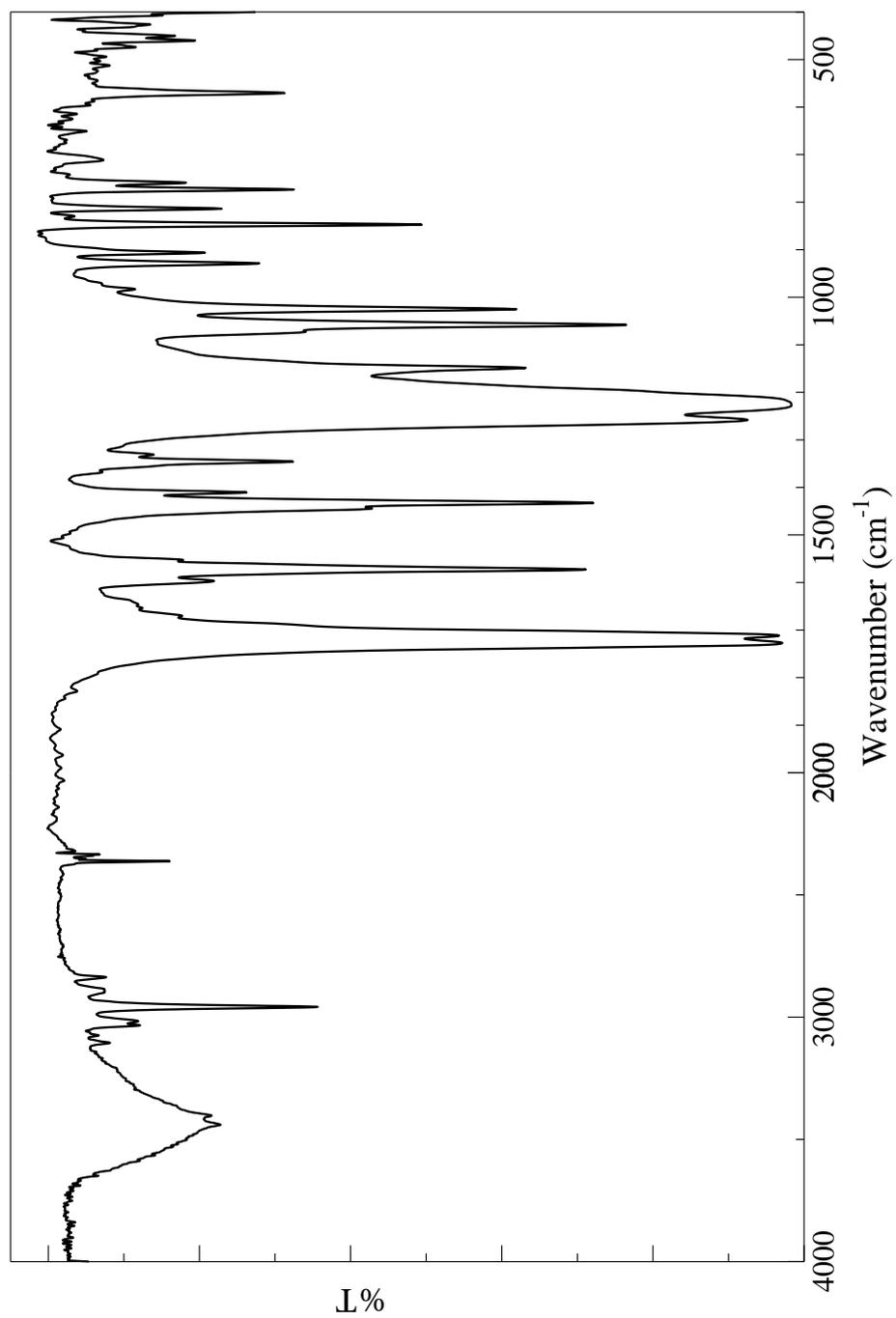


Fig. 21 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane (**3a**) (KBr)

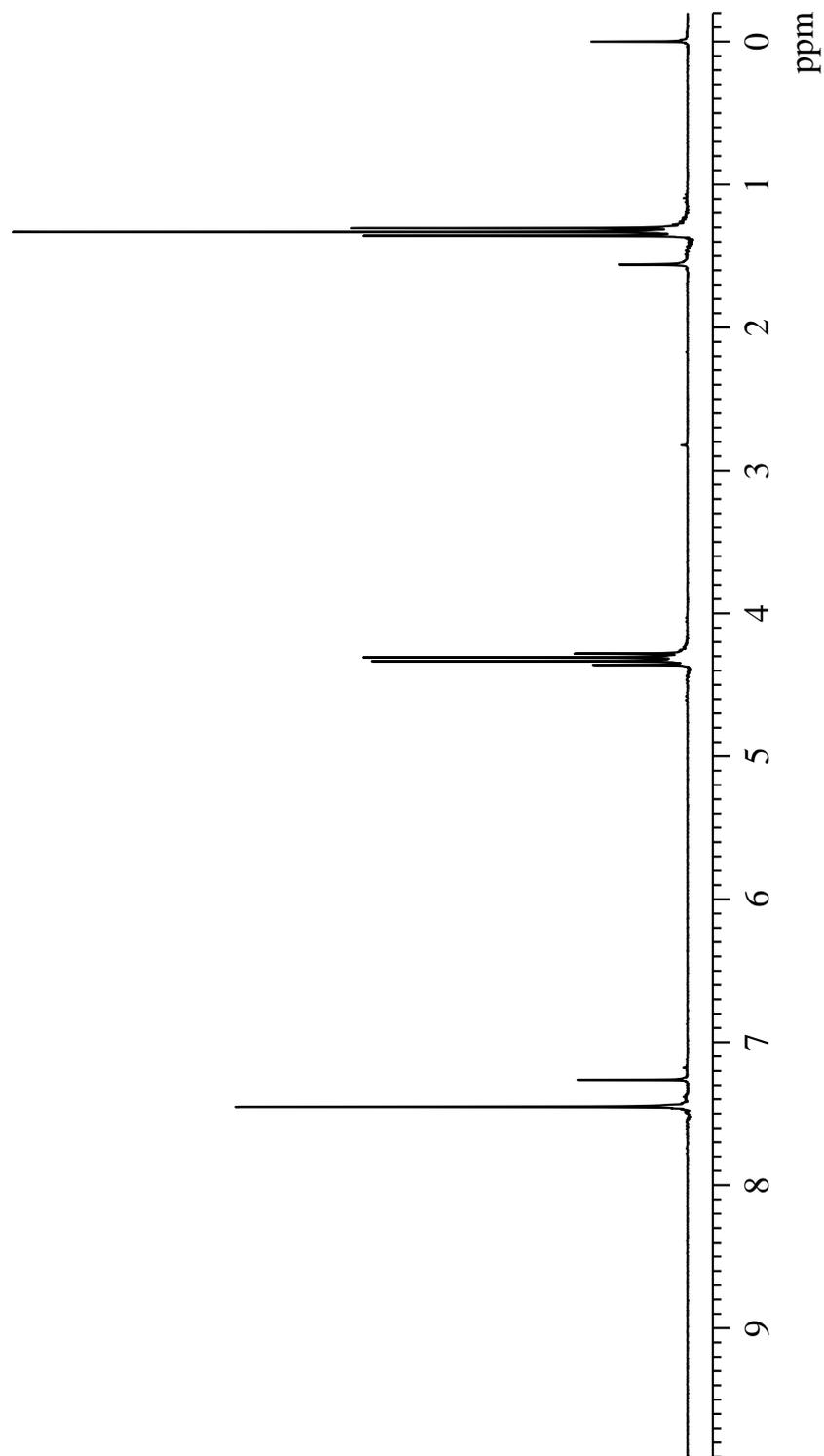


Fig. 22 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(ethoxycarbonyl)quinodimethane (**3b**) (CDCl_3)

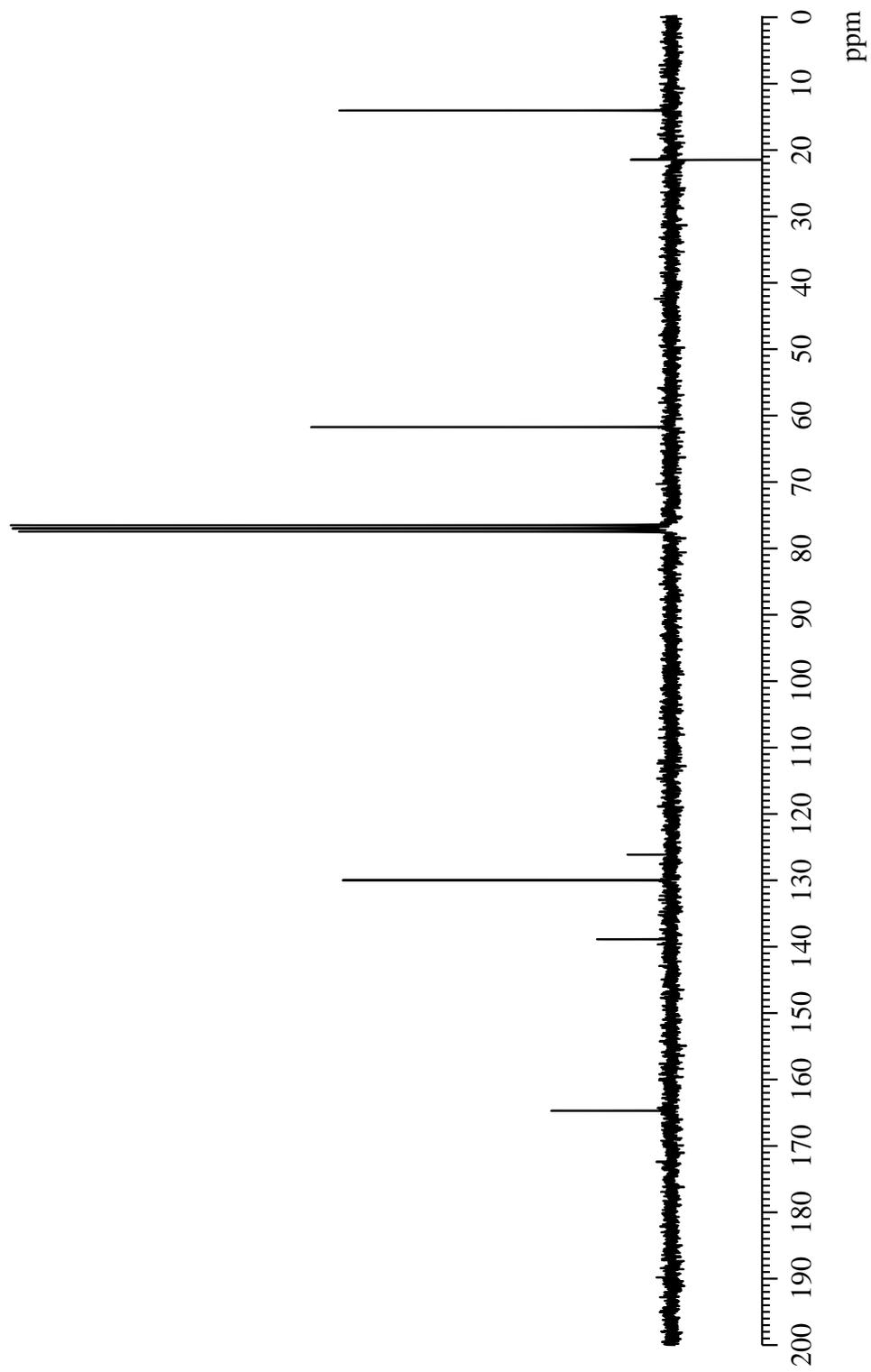


Fig. 23 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(ethoxycarbonyl)quinodimethane (**3b**) (CDCl_3)

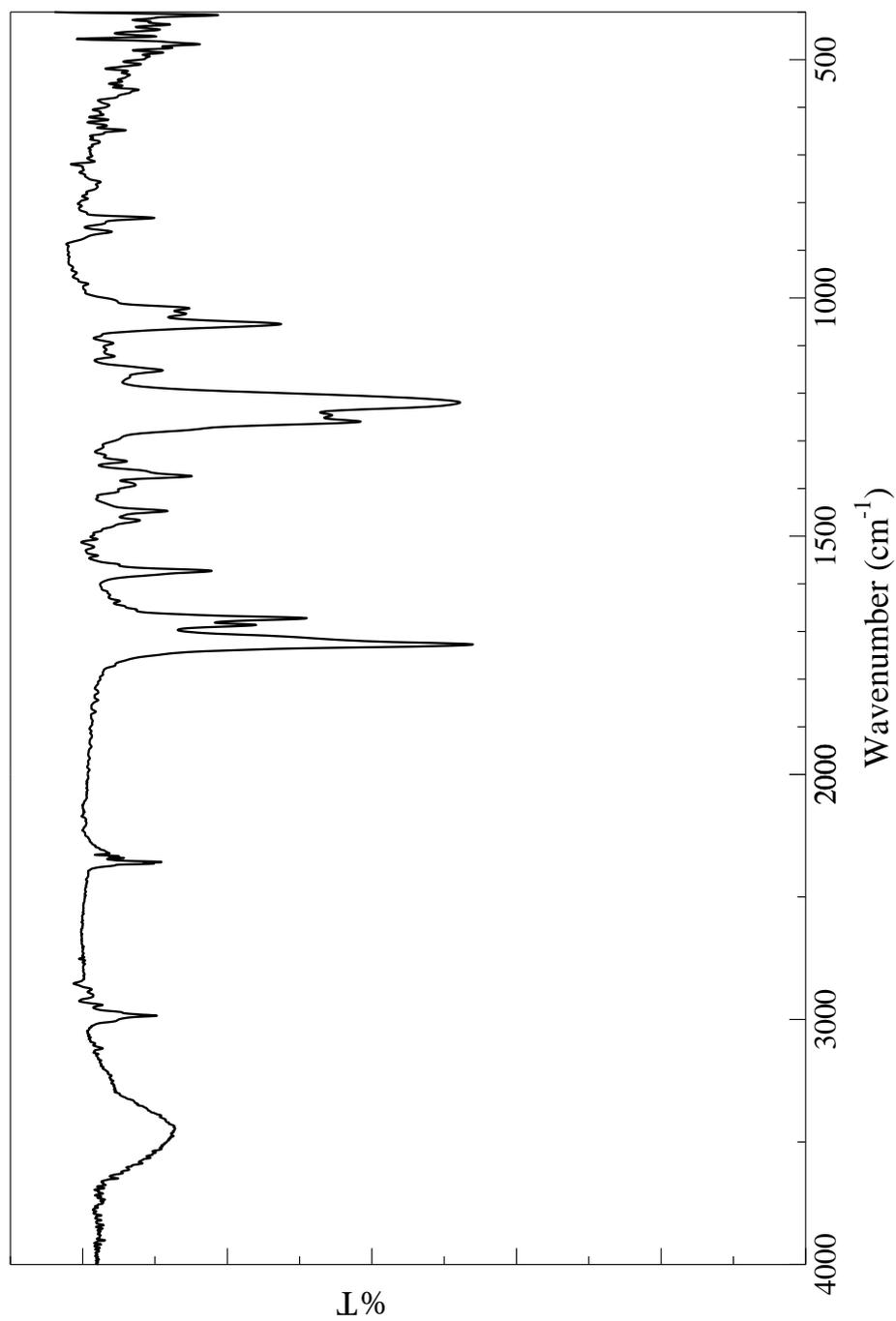


Fig. 24 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(ethoxycarbonyl)quinodimethane (**3b**) (KBr)

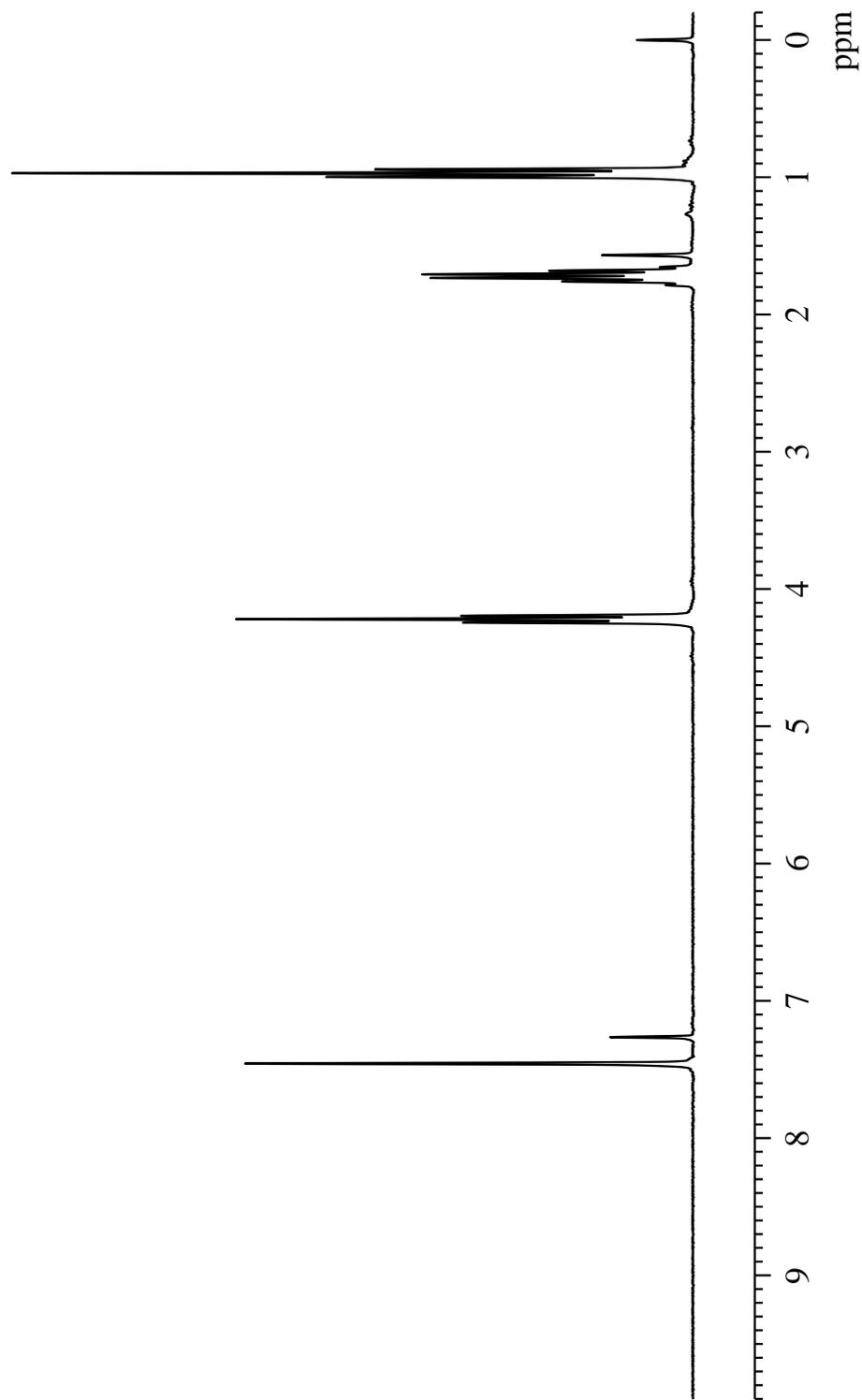


Fig. 25 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(propoxycarbonyl)quinodimethane (**3c**) (CDCl_3)

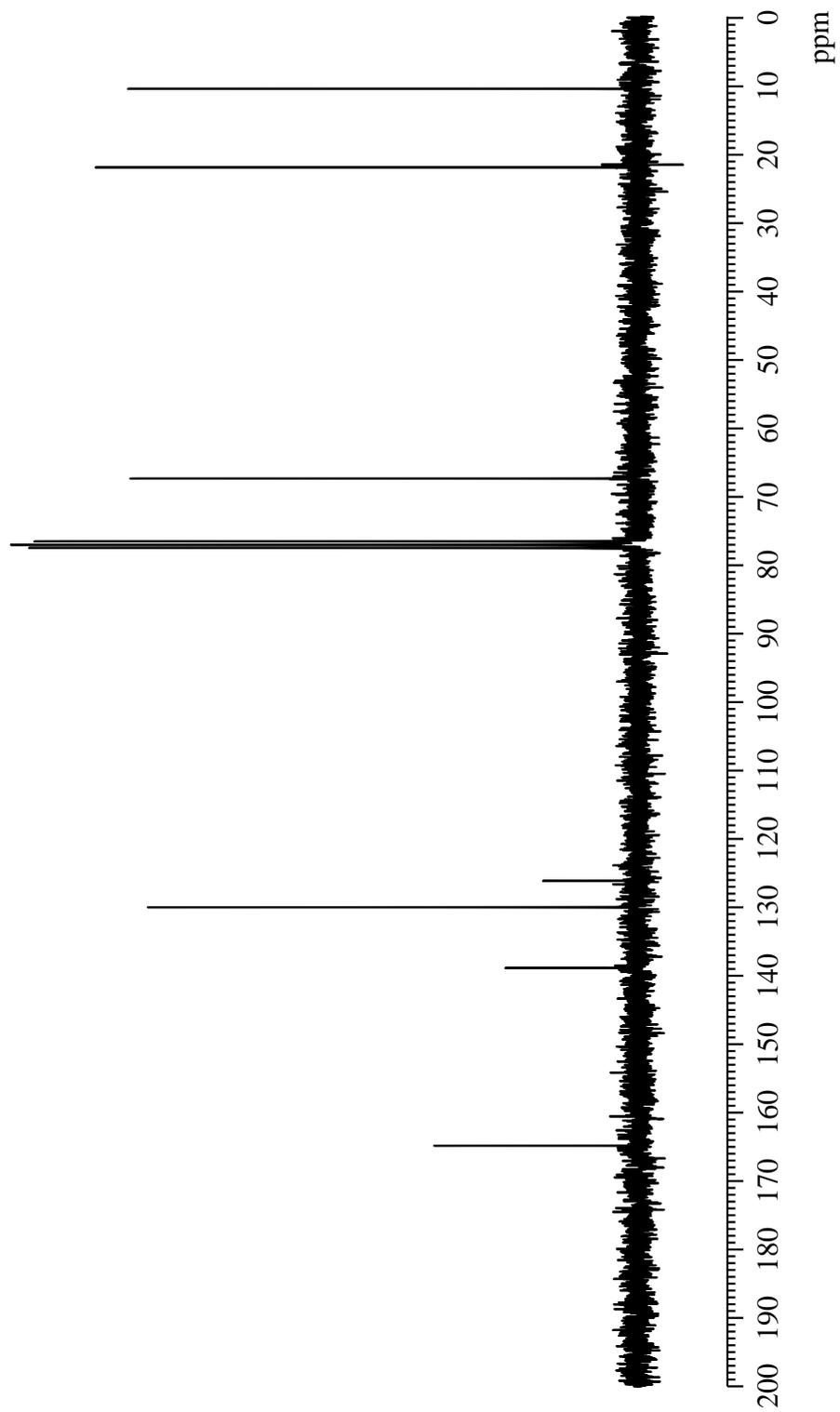


Fig. 26 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(propoxycarbonyl)quinodimethane (**3c**) (CDCl_3)

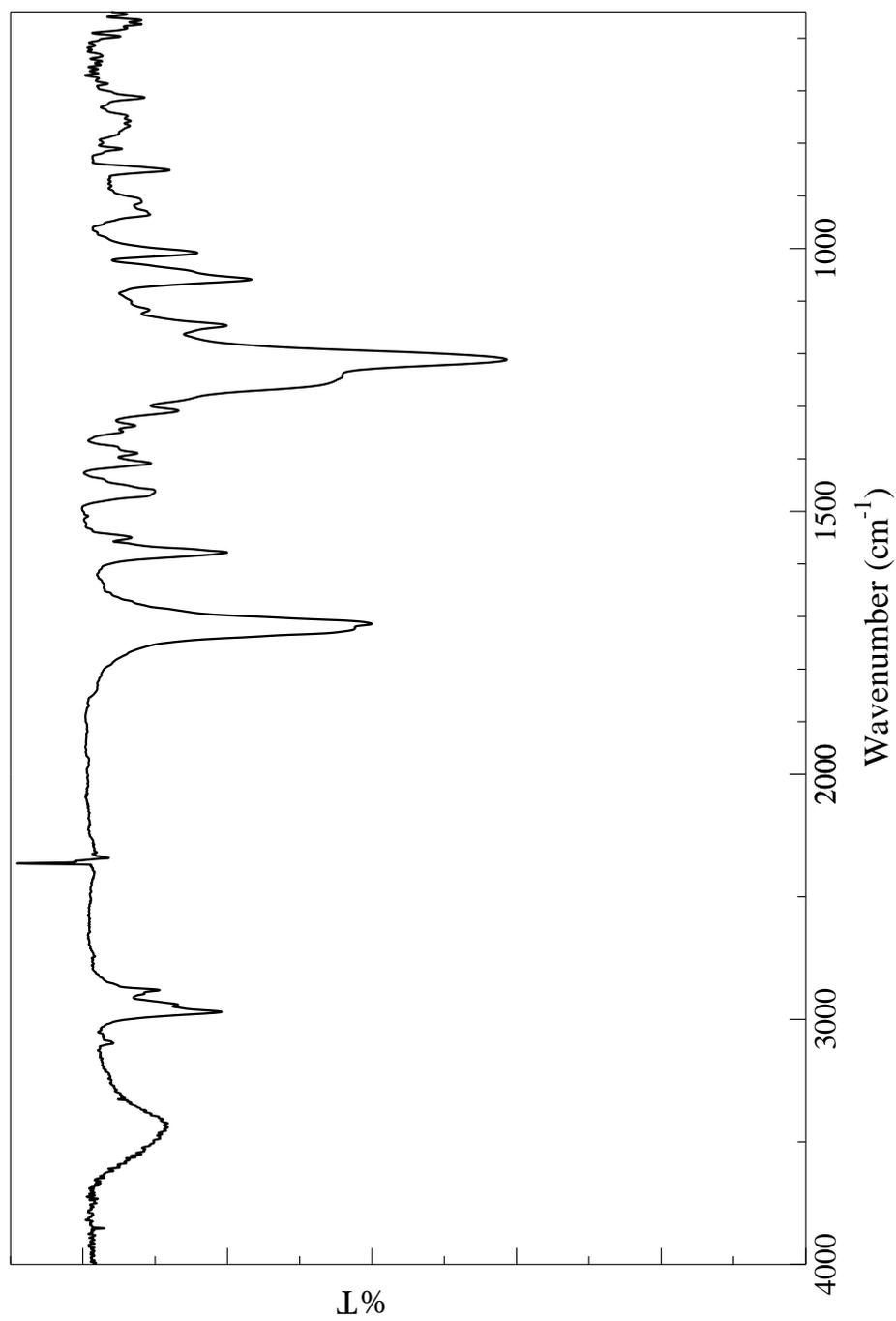


Fig. 27 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(propoxycarbonyl)quinodimethane (**3c**) (KBr)

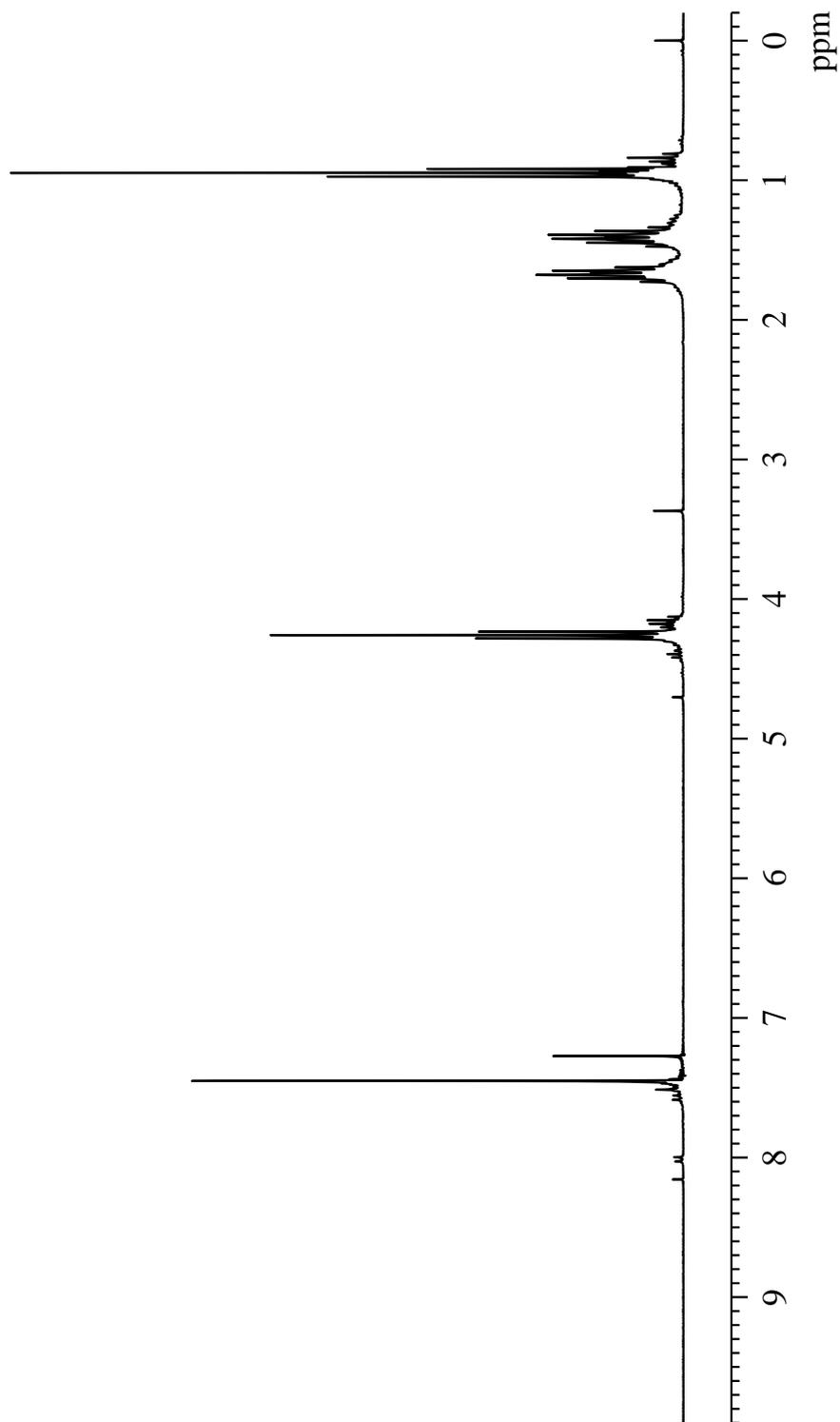


Fig. 28 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(butoxycarbonyl)quinodimethane (**3d**) (CDCl_3)

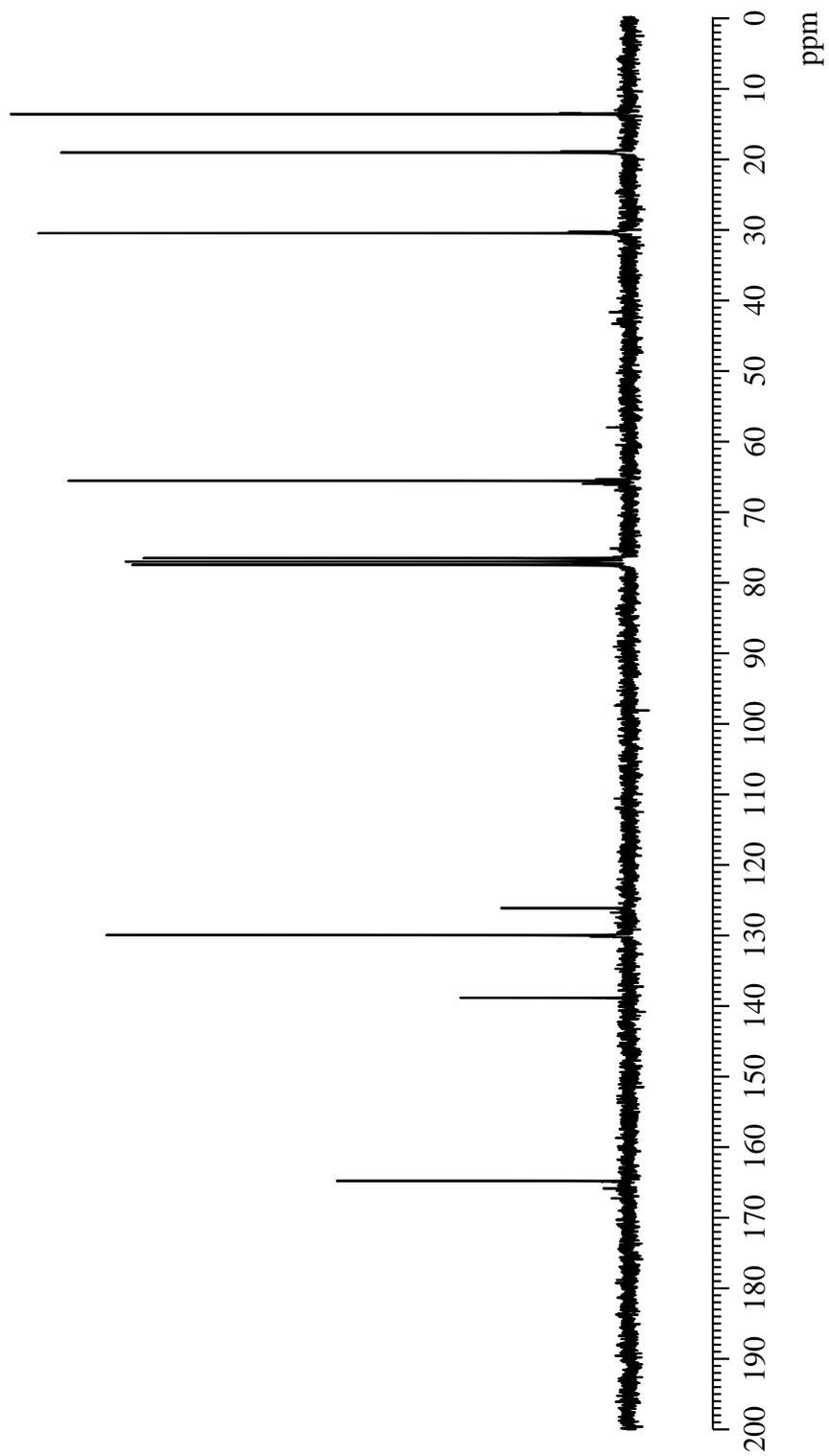


Fig. 29 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(butoxycarbonyl)quinodimethane (**3d**) (CDCl_3)

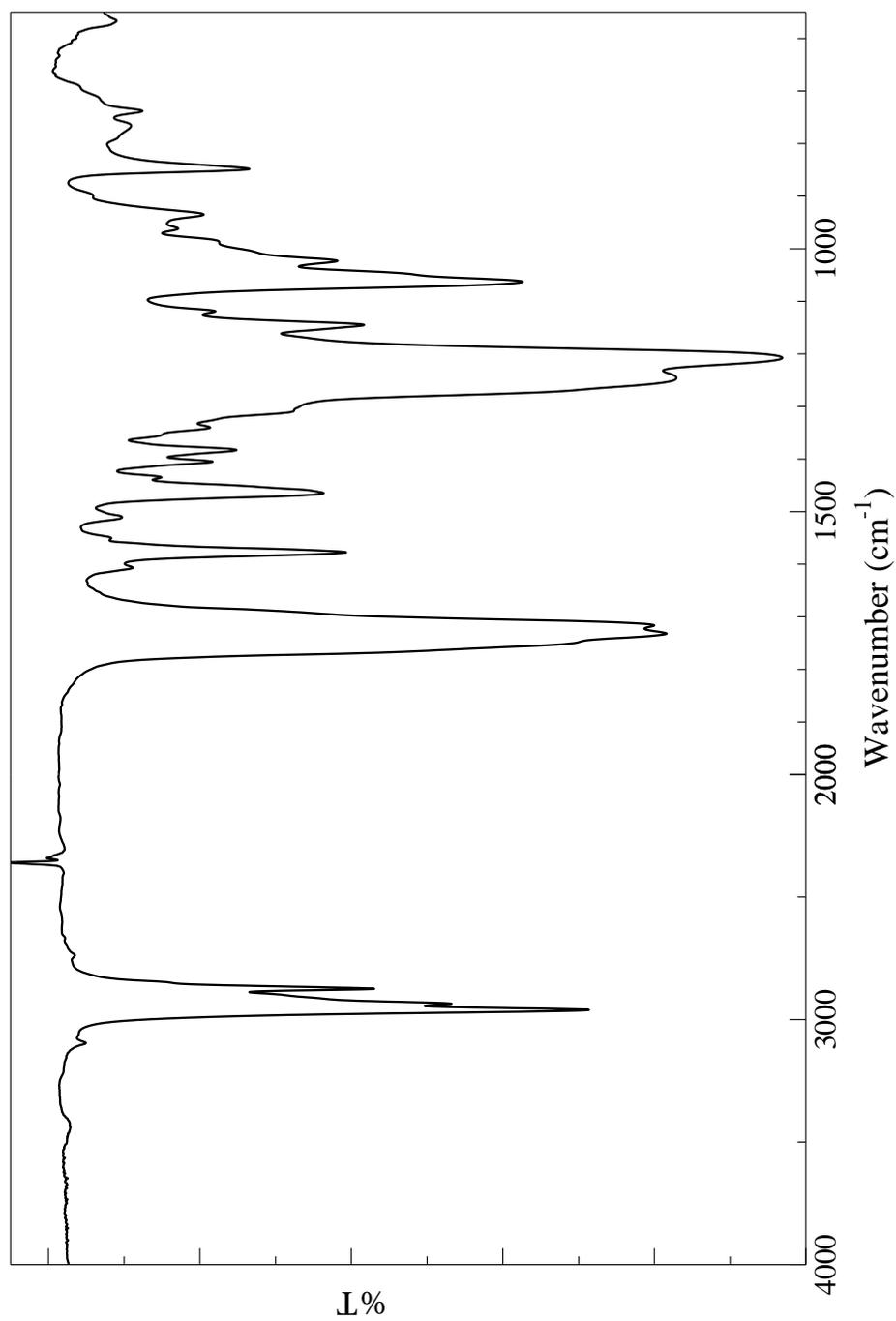


Fig. 30 IR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(butoxycarbonyl)quinodimethane (**3d**) (NaCl)

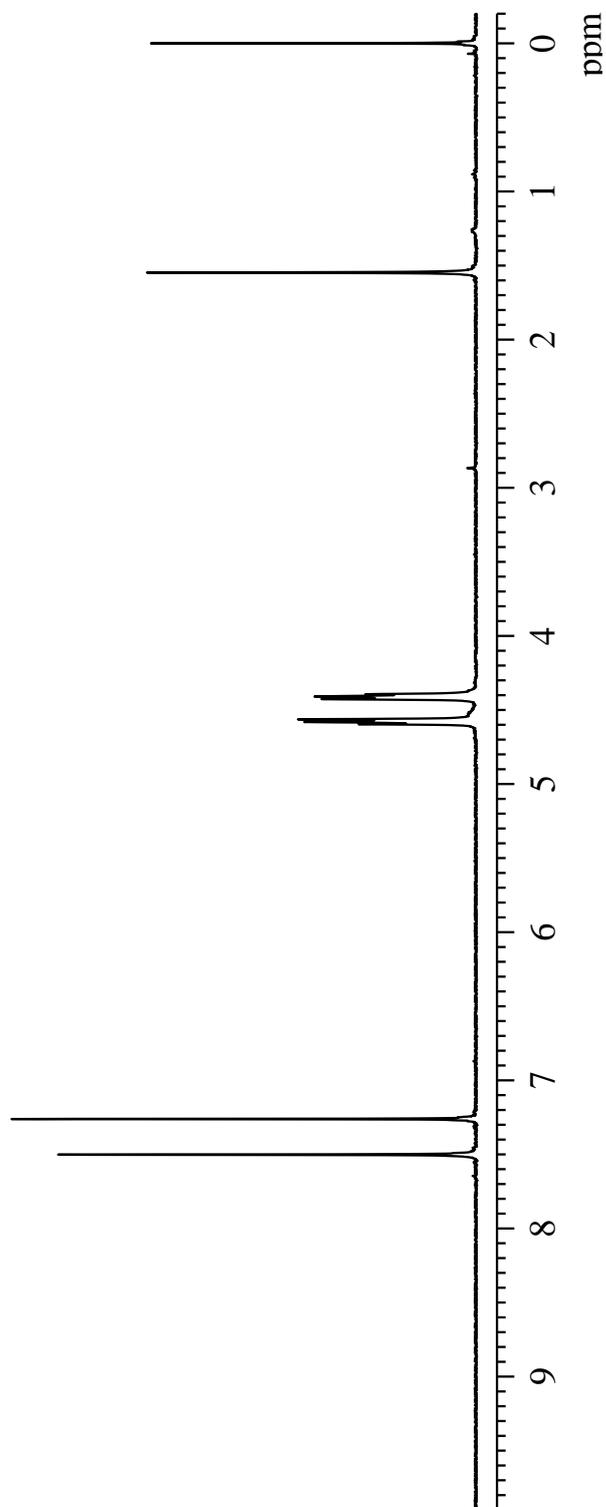


Fig. 31 ^1H NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(2-pentafluorophenoxyethoxycarbonyl)quinodimethane (**3e**) (CDCl_3)

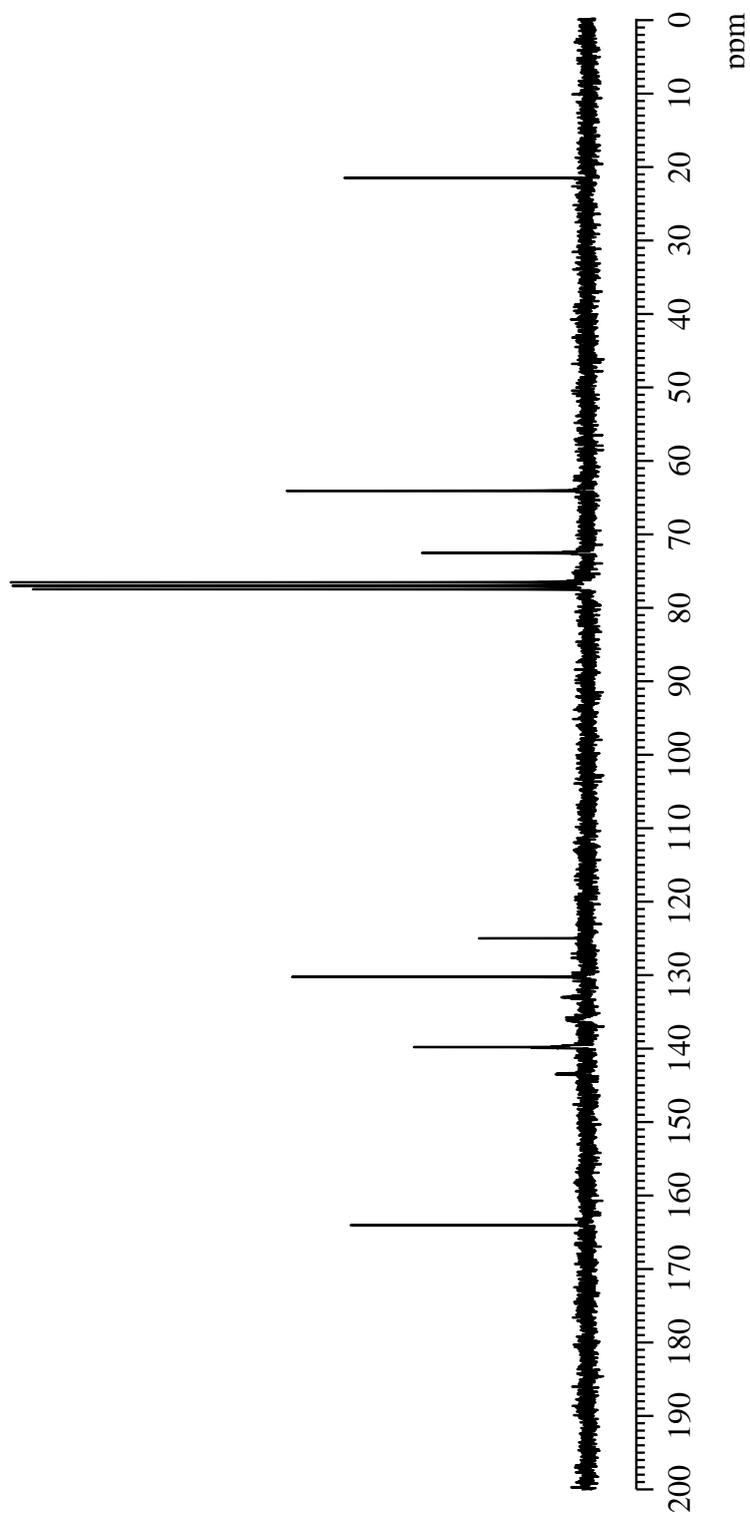


Fig. 32 ^{13}C NMR spectrum of 7,7,8,8-tetrakis(2-pentafluorophenoxyethoxycarbonyl)quinodimethane (**3e**) (CDCl_3)

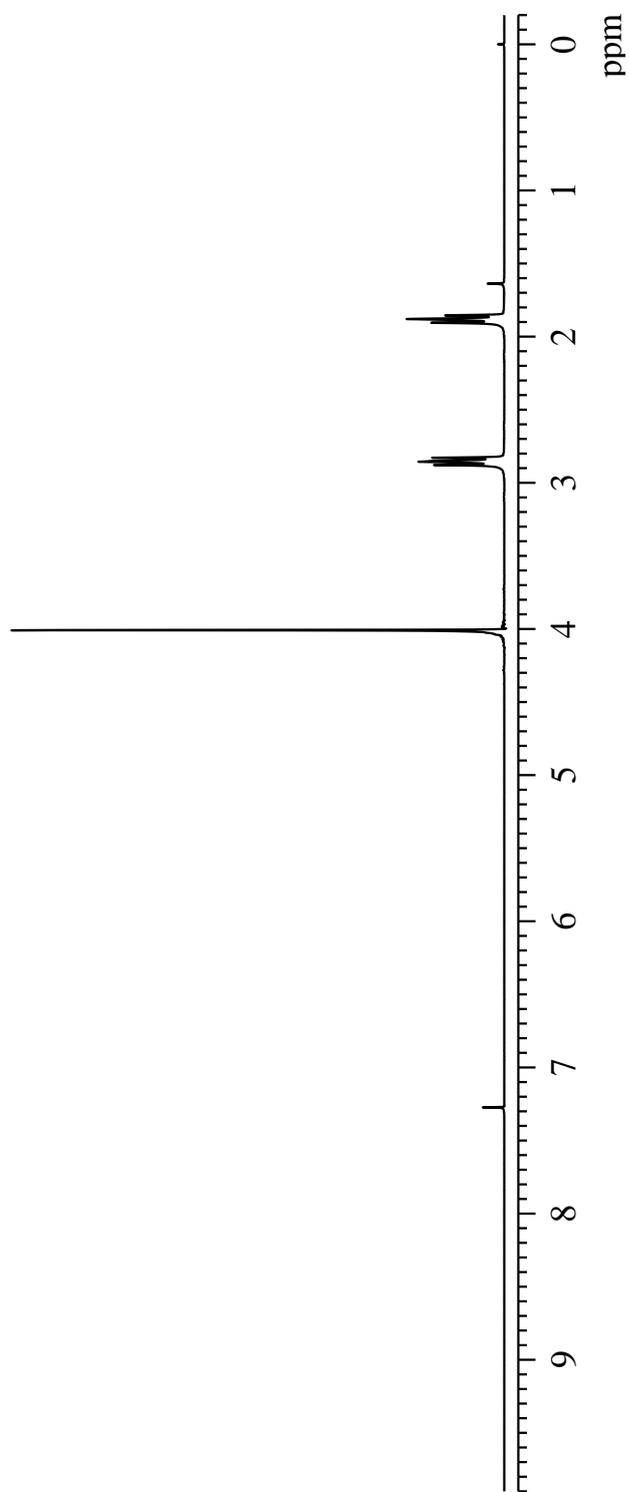


Fig. 34 ^1H NMR spectrum of 8-(dicyanomethylene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**5**) (CDCl_3)

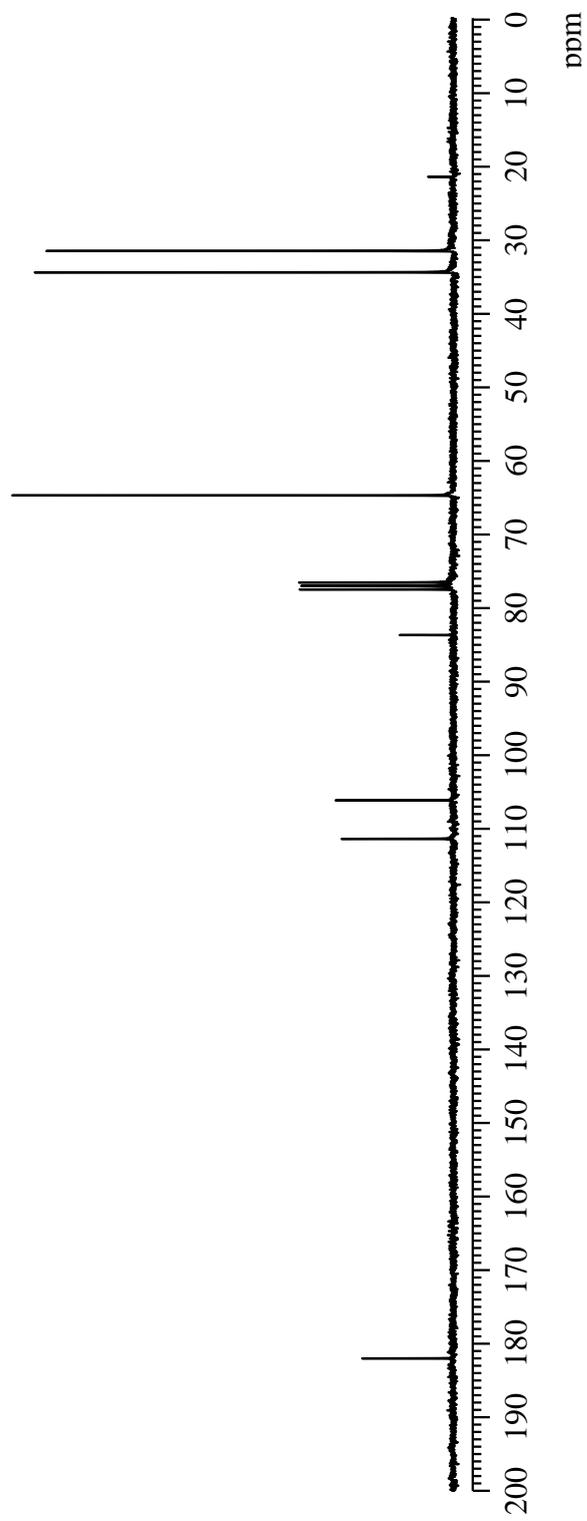


Fig. 35 ^{13}C NMR spectrum of 8-(dicyanomethylene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**5**) (CDCl_3)

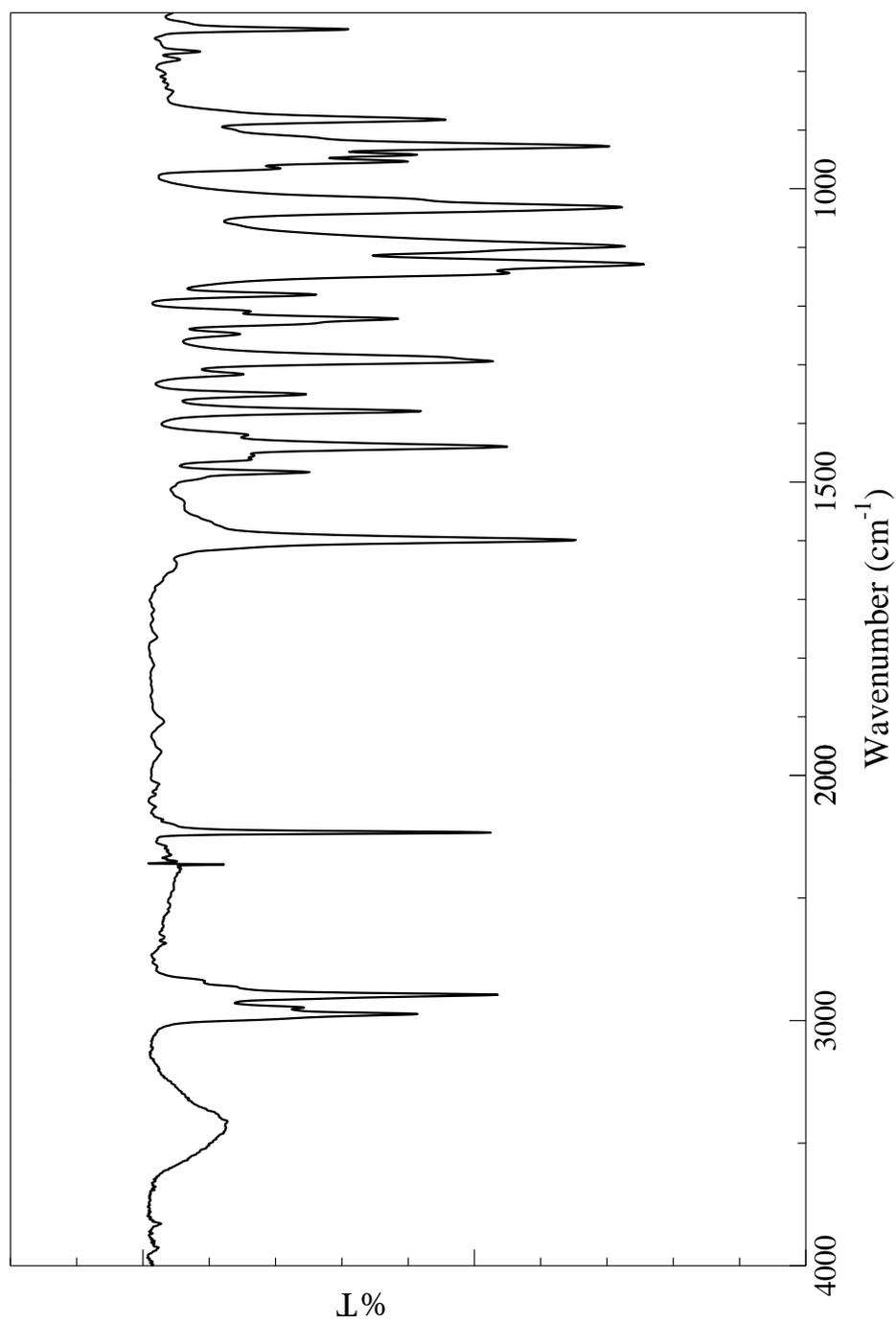


Fig. 36 IR spectrum of 8-(dicyanomethylene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decane (**5**) (CDCl_3)

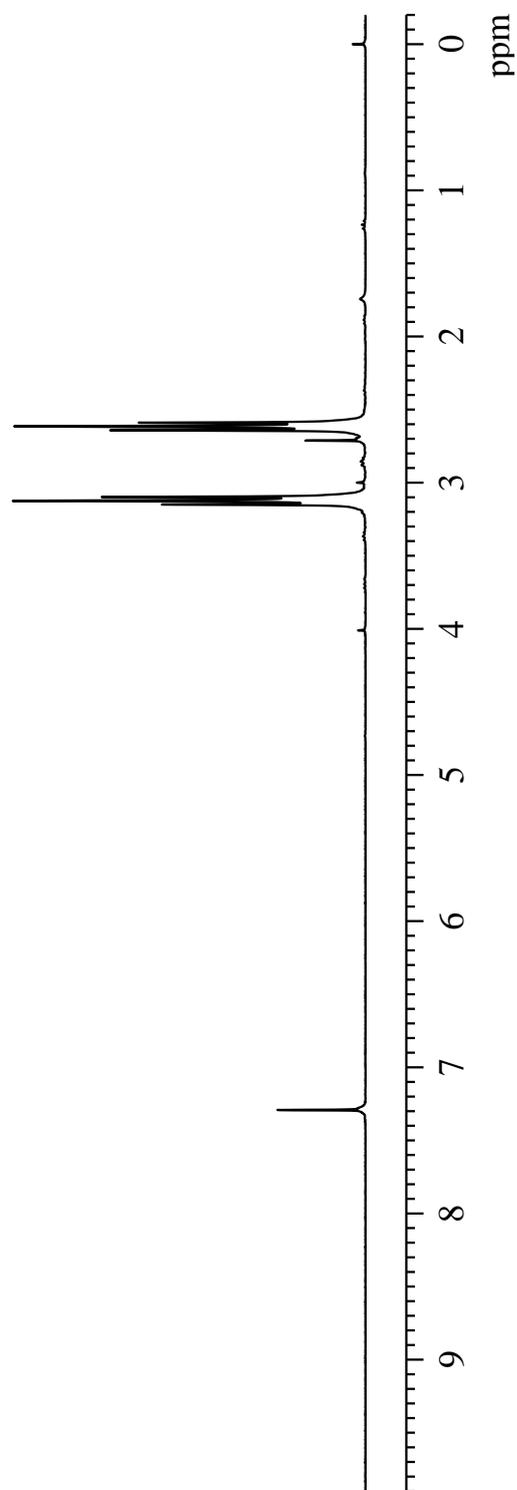


Fig. 37 ^1H NMR spectrum of 4-(dicyanomethylene)cyclohexanone (6) (CDCl_3)

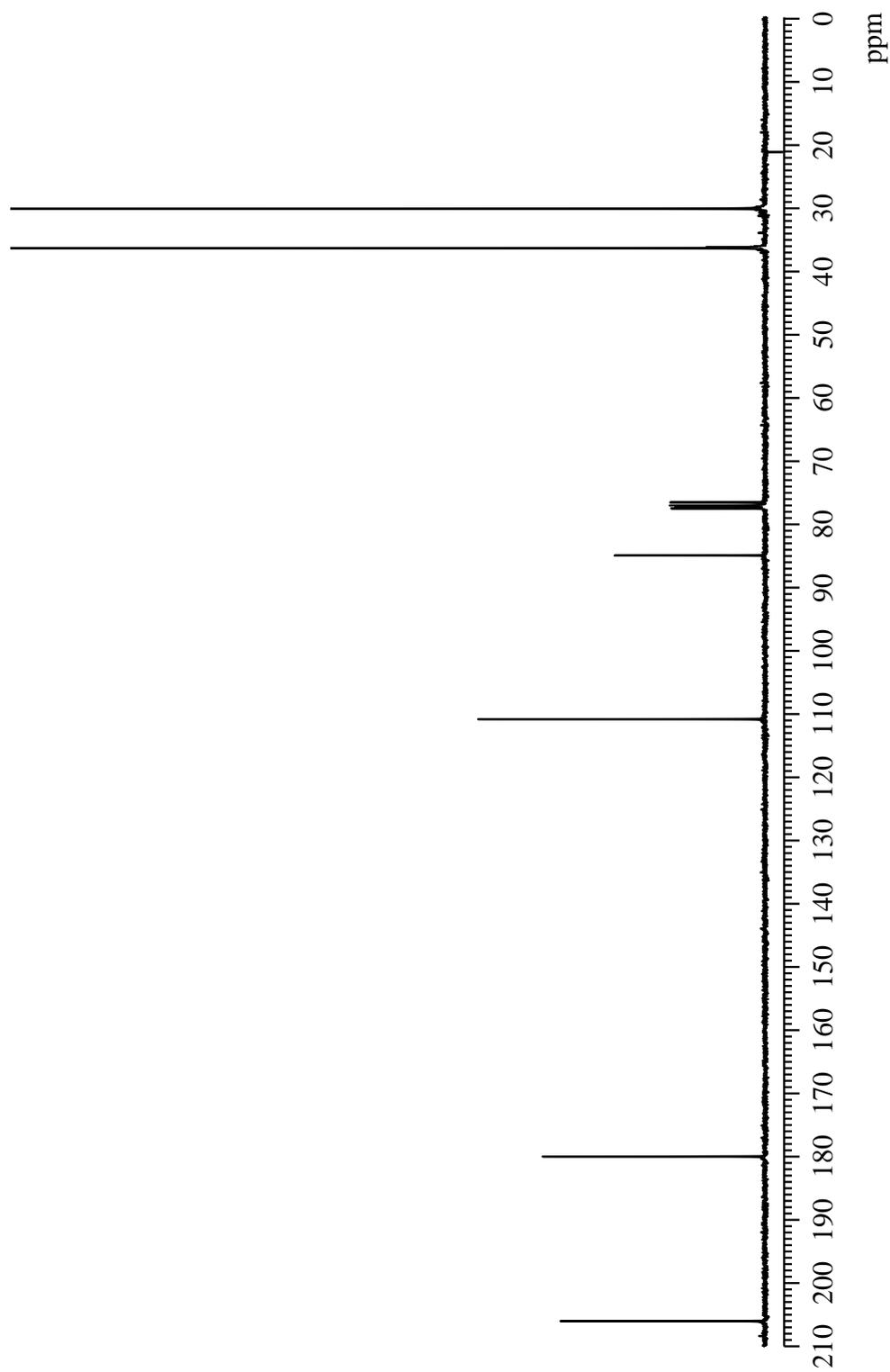


Fig. 38 ^{13}C NMR spectrum of 4-(dicyanomethylene)cyclohexanone (**6**) (CDCl_3)

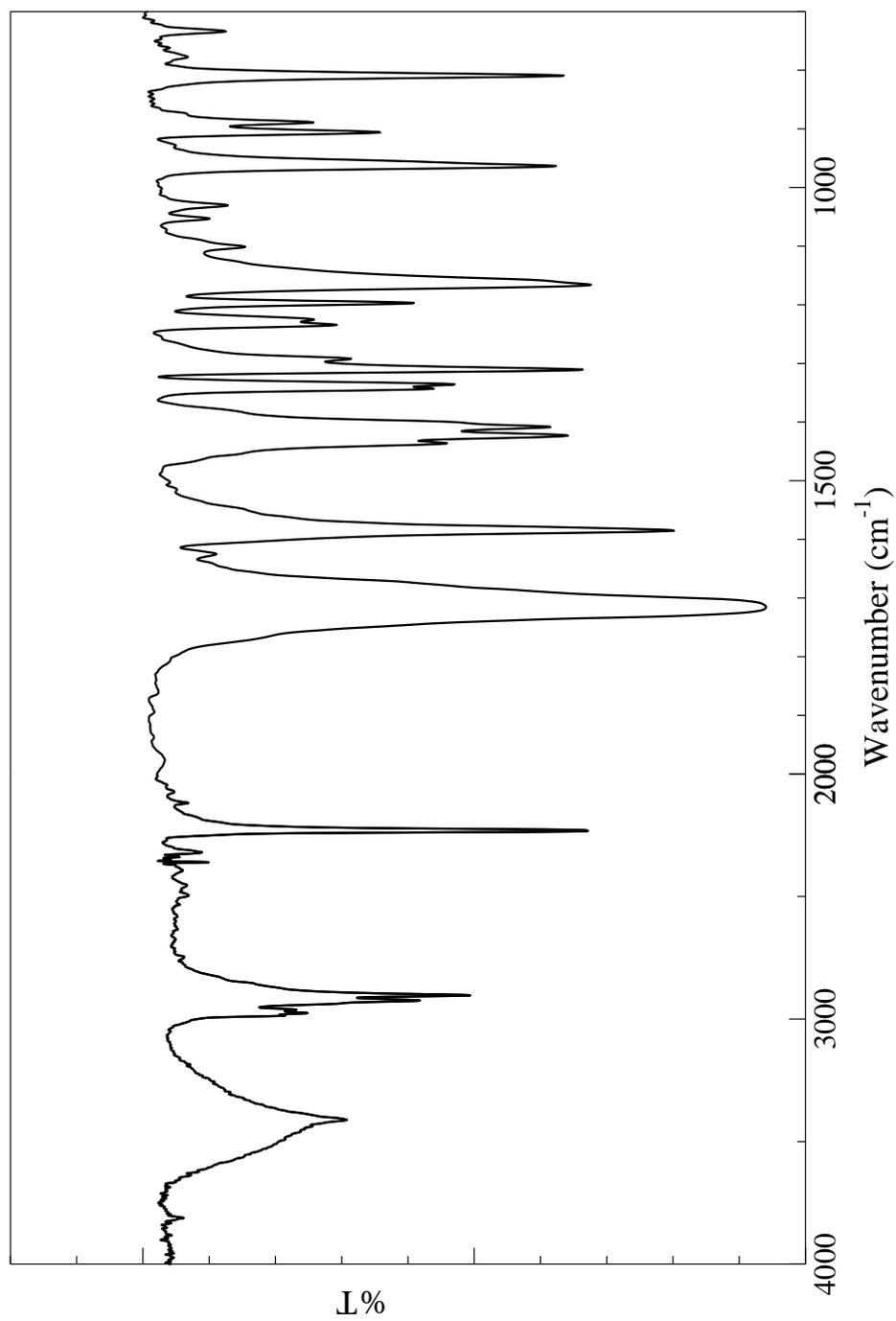


Fig. 39 IR spectrum of 4-(dicyanomethylene)cyclohexanone (6) (KBr)

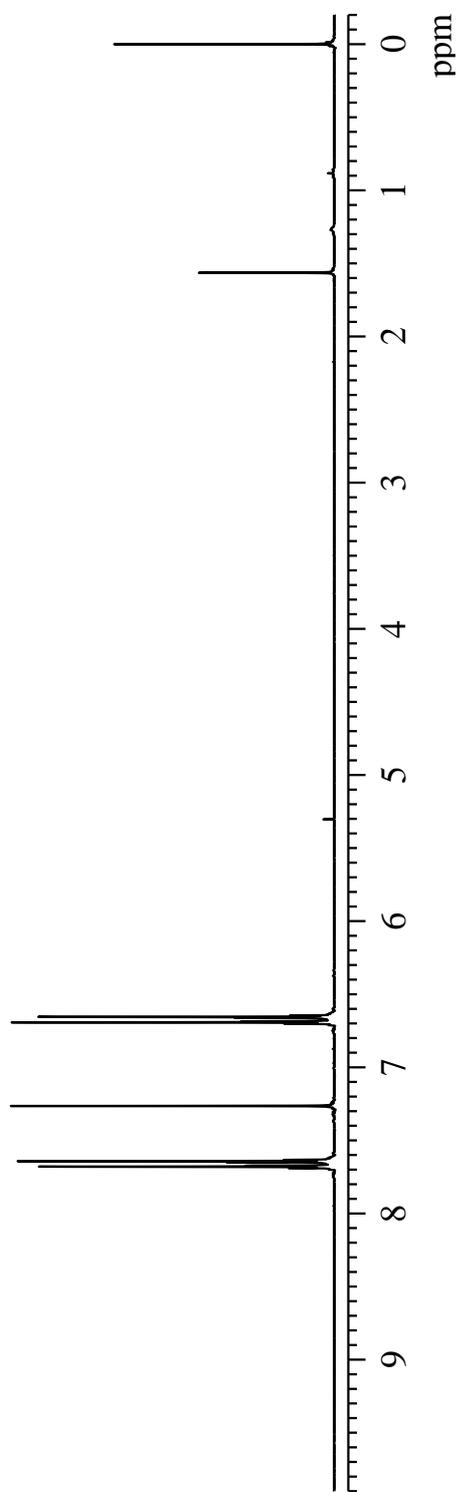


Fig. 40 ^1H NMR spectrum of 7,7-dicyanobenzoquinone methide (7) (CDCl_3)

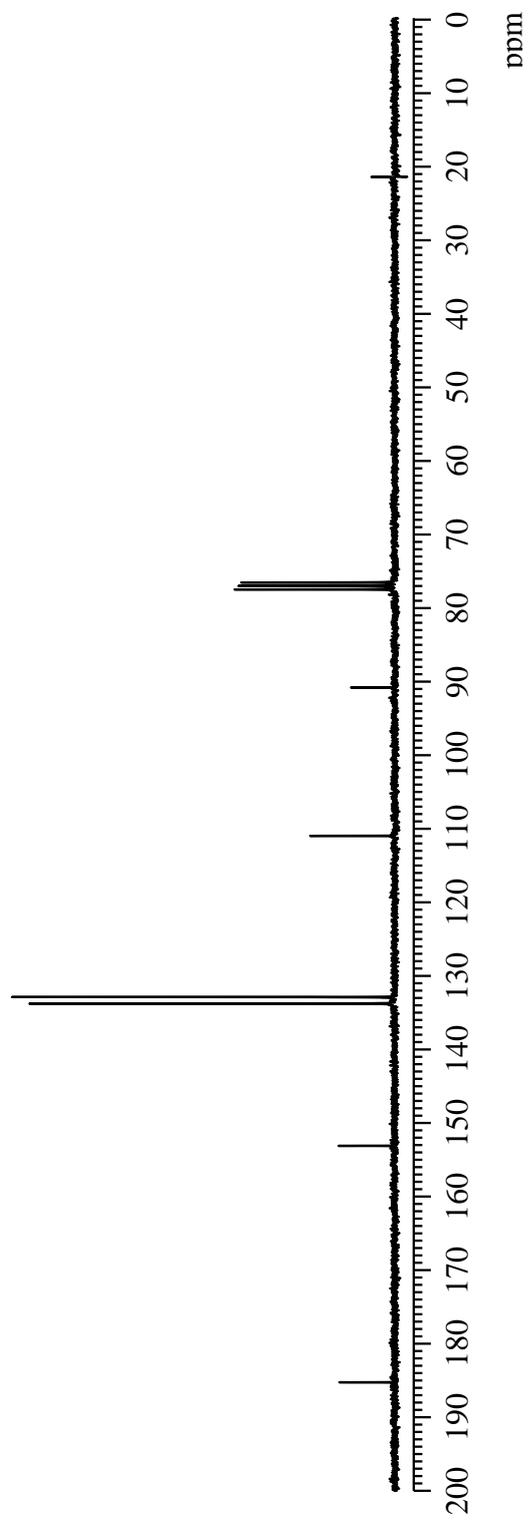


Fig. 41 ^{13}C NMR spectrum of 7,7-dicyanobenzoquinone methide (**7**) (CDCl_3)

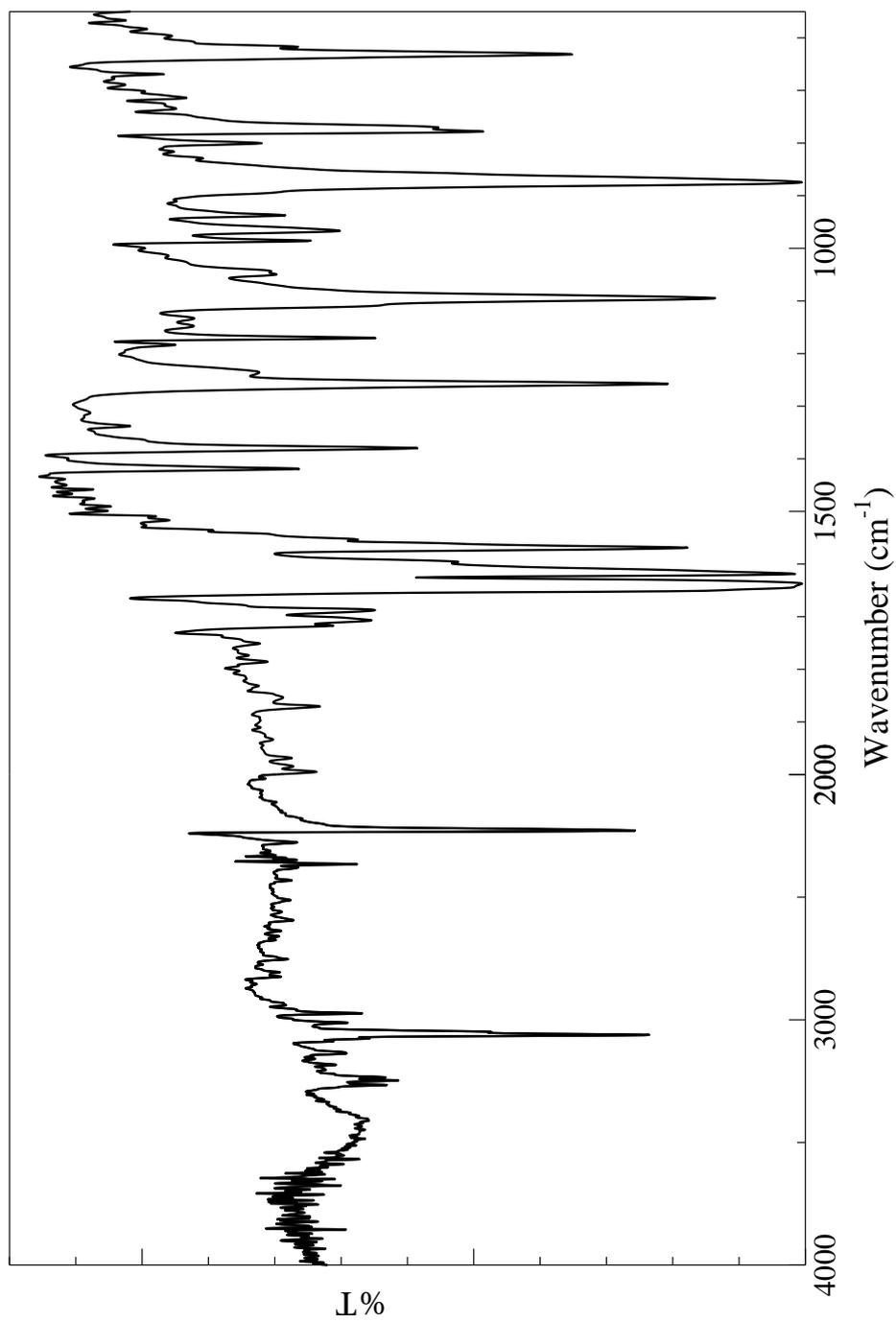


Fig. 42 IR spectrum of 7,7-dicyanobenzoquinone methide (7) (KBr)

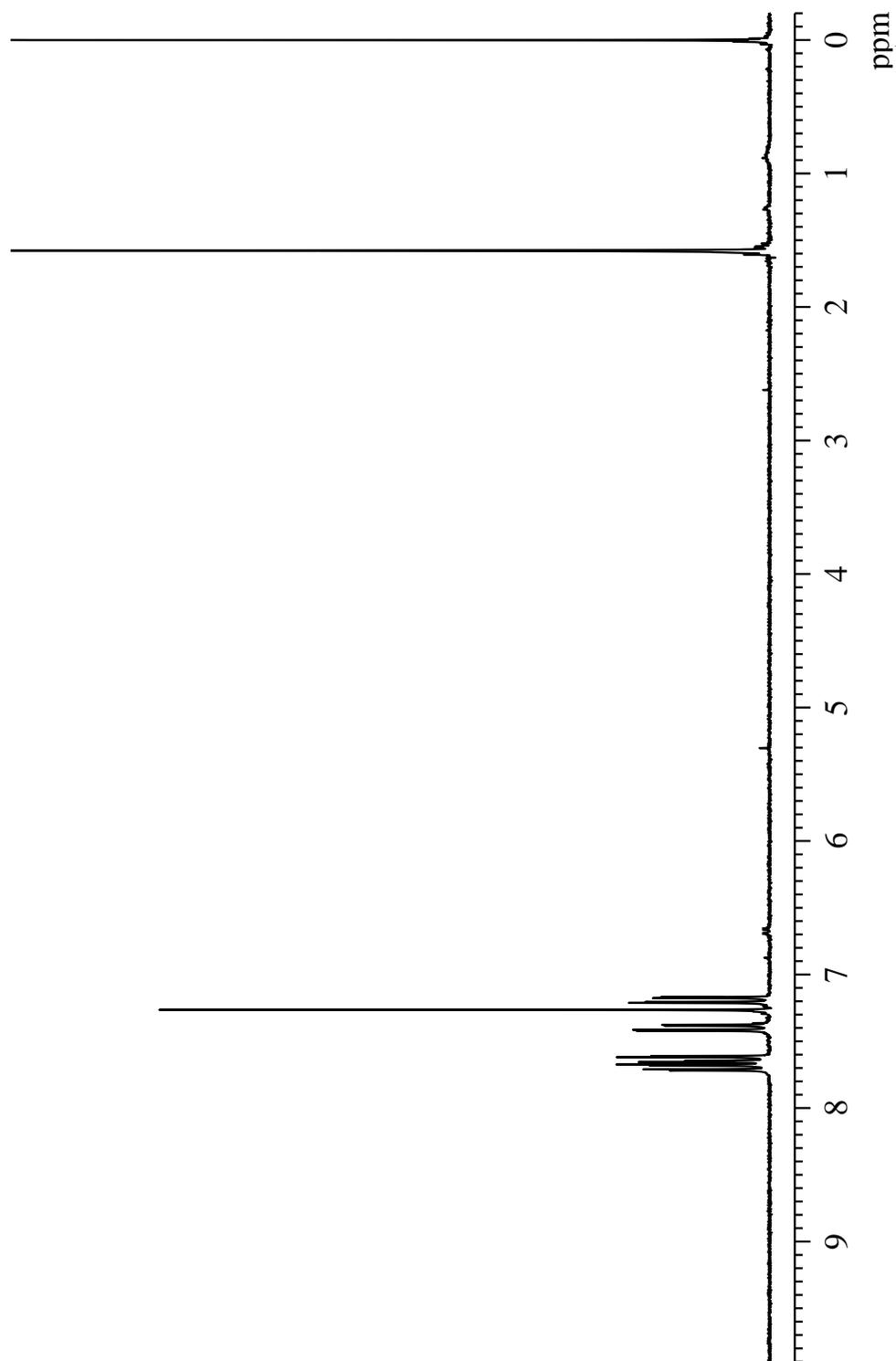


Fig. 43 ^1H NMR spectrum of *N*,7,7-tricyanobenzoquinone methide imine (**8**) (CDCl_3)

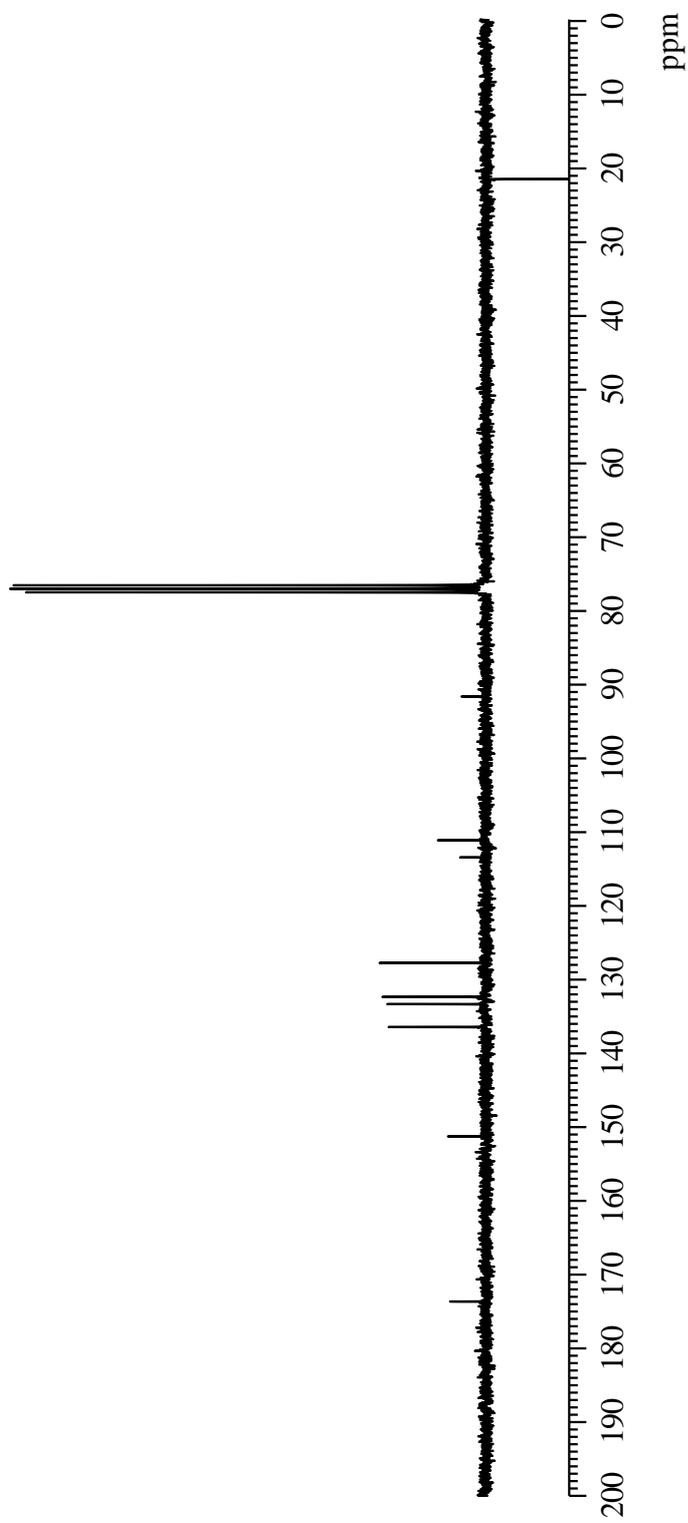


Fig. 44 ^{13}C NMR spectrum of *N*,7,7-tricyanobenzoquinone methide imine (**8**) (CDCl_3)

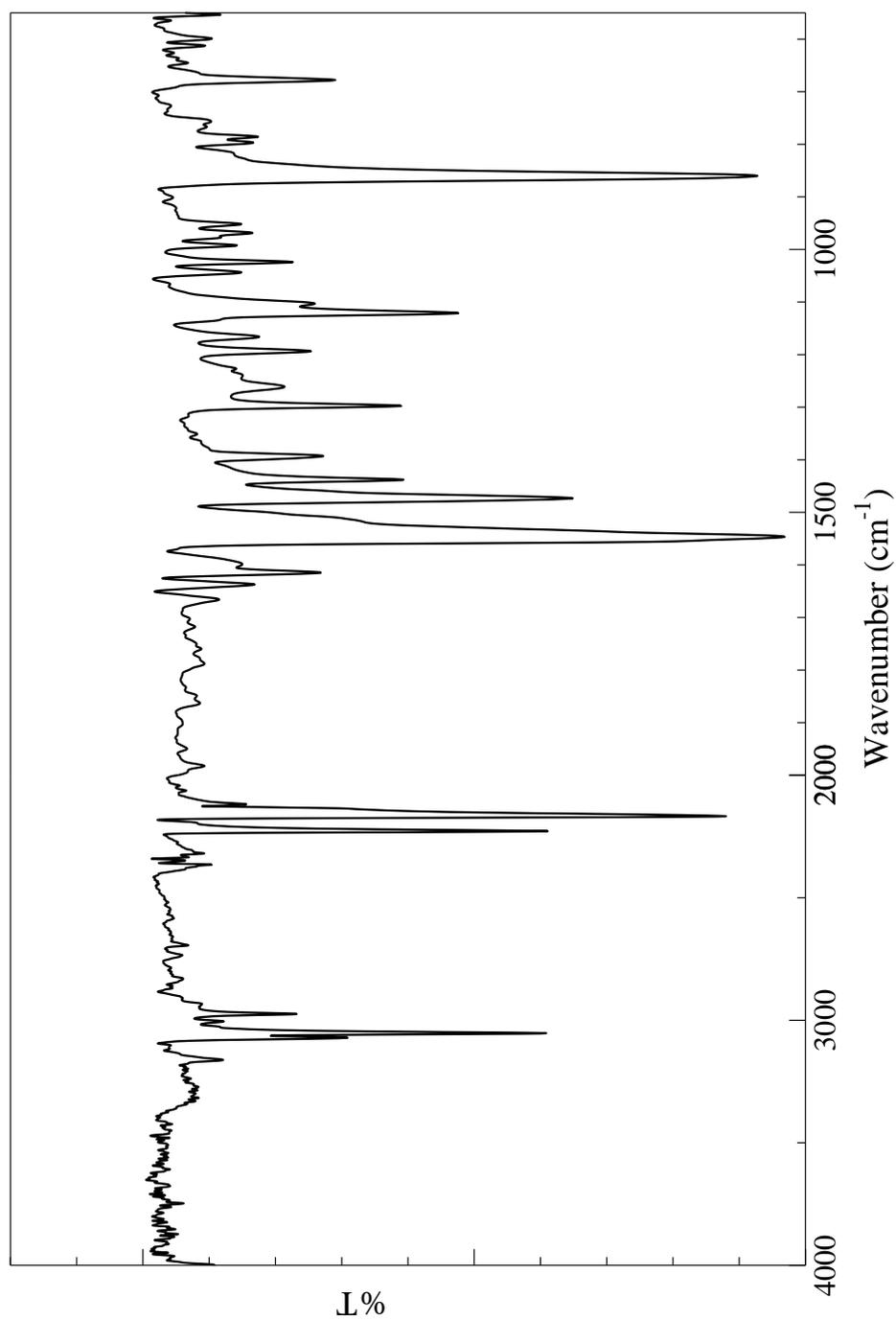


Fig. 45 IR spectrum of *N*,7,7-tricyanobenzoquinone methide imine (**8**) (KBr)

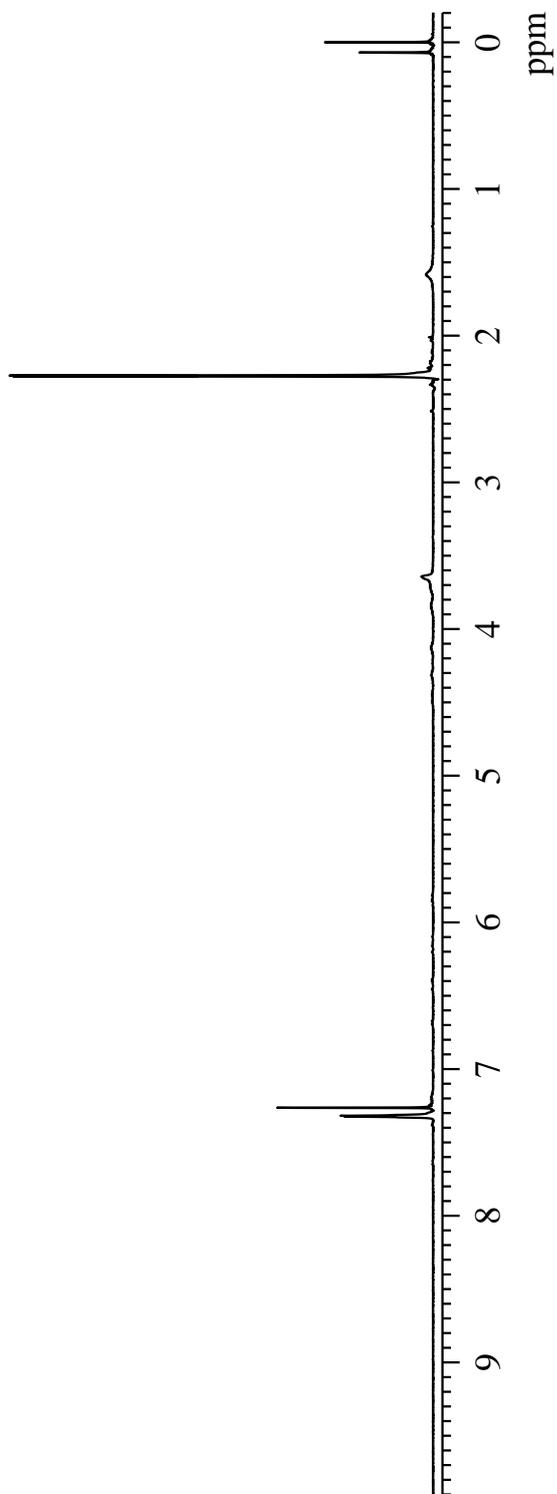


Fig. 46 ^1H NMR spectrum of 2,5-dimethyl-1,4-dicyanoquinonediimine (9) (CDCl_3)

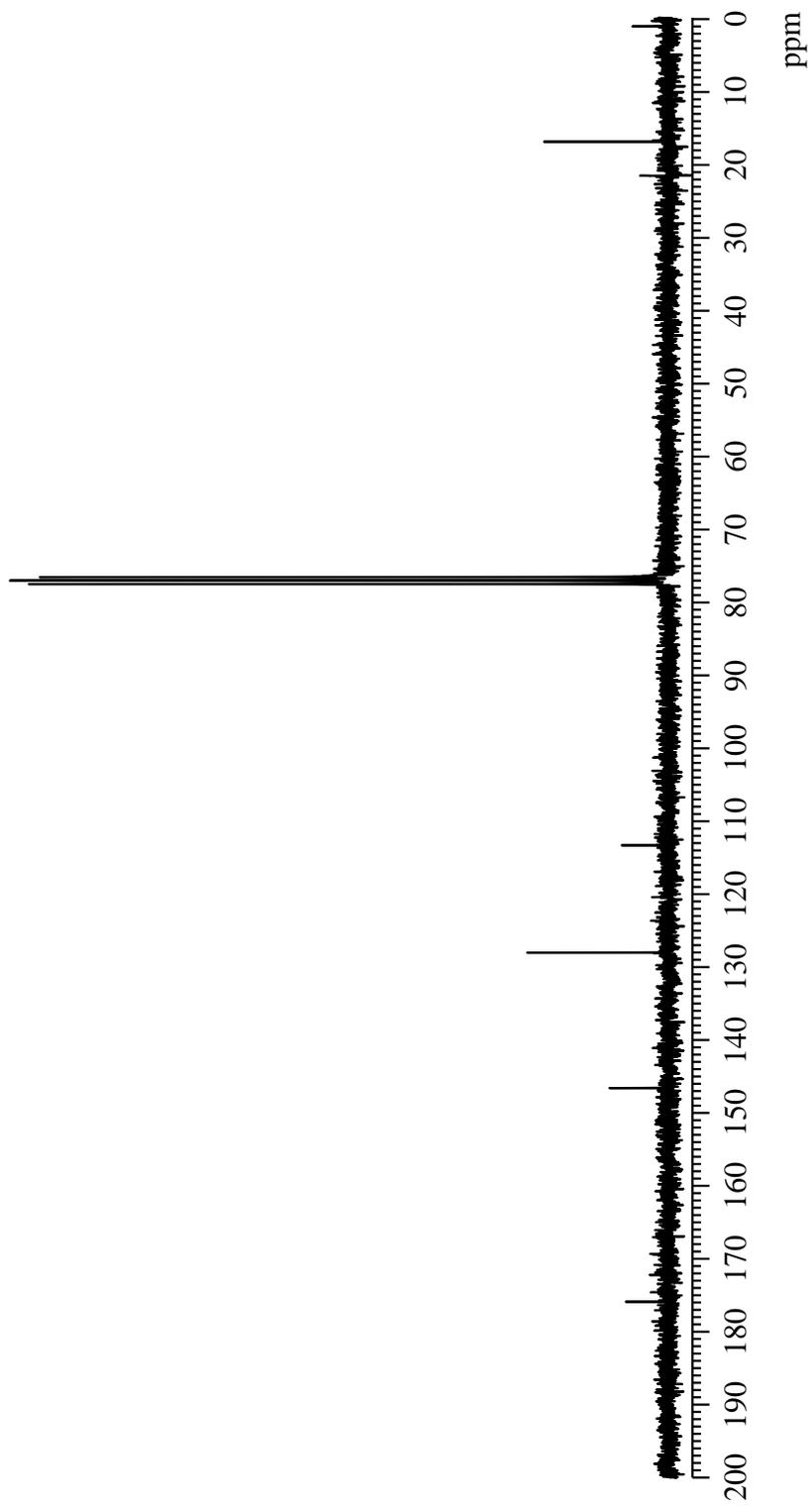


Fig. 47 ^{13}C NMR spectrum of 2,5-dimethyl-1,4-dicyanoquinonediimine (**9**) (CDCl_3)

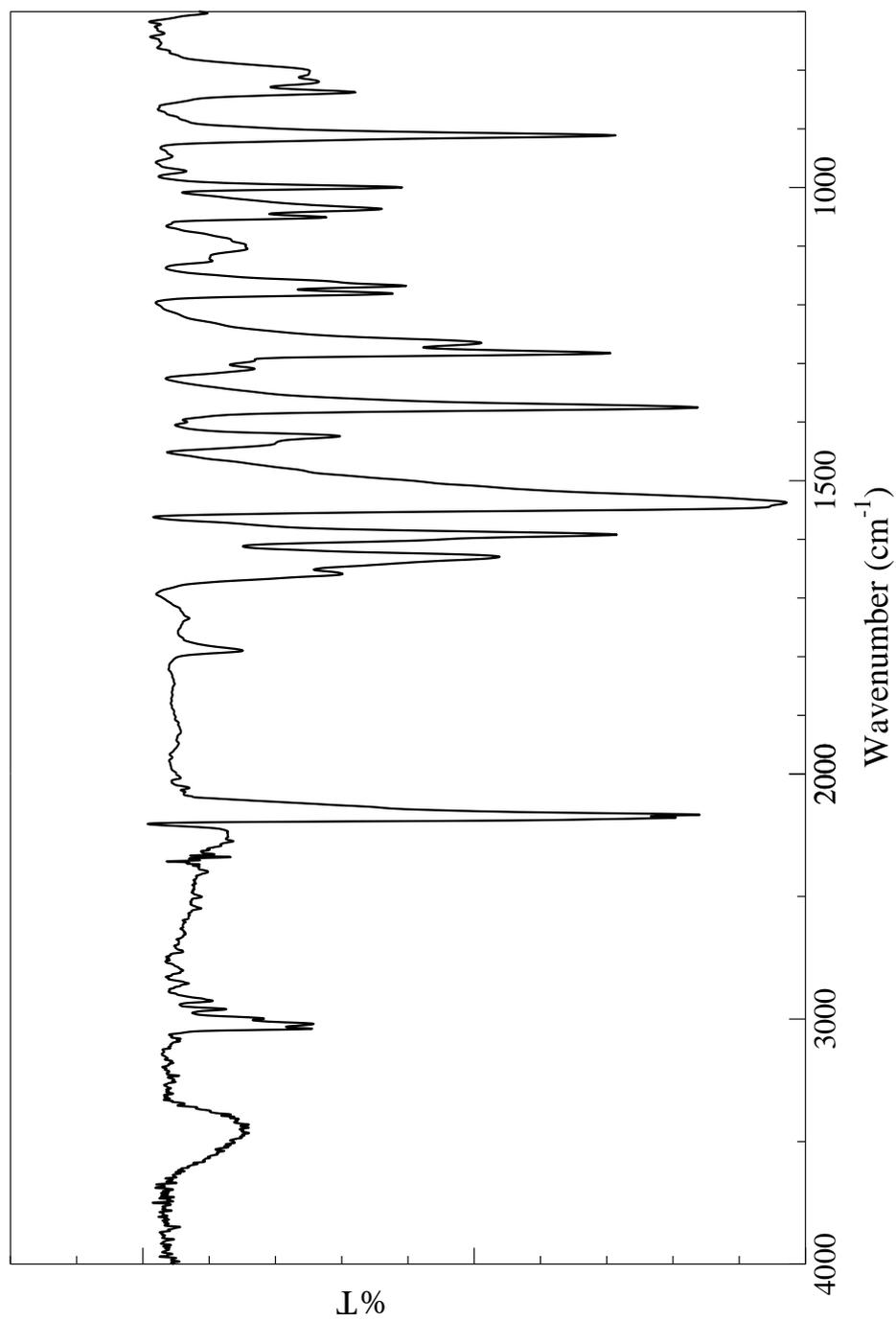


Fig. 48 IR spectrum of 2,5-dimethyl-1,4-dicyanoquinonediimine (9) (KBr)

第三章 結果と考察

3-1 2,3-ジシアノベンゾキノン (4) の合成検討

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

Table 1 4 の合成条件の検討

run	2,3-dicyanohydroquinone mg (mmol)	act.MnO ₂ g (mmol)	solvent ml	temp. °C	time min	yield mg (%)
1	100 (0.63)	1.30 (15)	CH ₂ Cl ₂	rt	30	-
2			20		60	
3	100 (0.63)	1.30 (15)	CHCl ₃	rt	40	-
4			20		90	

run 1-4 において、反応終了後、二重の濾紙で濾過後、反応溶液が無色→淡黄色に変化しているのを確認した。しかし、減圧留去後、得られた茶色粉末固体はほんのわずかであった。反応時間を延ばしたが変化がなかった。得られた茶色粉末固体を ¹H NMR で確認したところ、キノイド骨格のピークは観測されず、分解していると考えられた。

他の反応経路での合成も試みた。

Table 2 他の経路での 4 の合成条件の検討

run	2,3-dicyanohydroquinone mg (mmol)	Pb ₃ O ₄ mg (mmol)	CF ₃ COOH ml	THF ml	temp. °C	time h	yield mg (%)
1	100 (0.63)	605 (0.88)	0.25	5	rt	1	-
2						3	

反応終了後、二重の濾紙で濾過後、反応溶液が無色→淡黄色に変化しているのを確認した。しかし、減圧留去後、得られた茶色粉末固体はほんのわずかであった。反応時間を延ばしたが変化がなかった。得られた茶色粉末固体を ¹H NMR で確認したところ、キノイド骨格のピークは観測されず、帰属不明のピークが観測され、分解していると考えられた。

3-2 RCQ と DDQ、BMI の混合系及び単独系の UV-vis スペクトル測定

RCQ とキノイド型アクセプターの電荷移動錯体の形成を確認することを目的として、RCQ とキノイド型アクセプターの混合系及び RCQ とのキノイド型アクセプター単独系の UV-vis スペクトル測定を行なった。測定は全て室温で行い、溶媒にはクロロホルムを使用した。

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

3a を 16.8 mg (0.05 mmol)、DDQ を 11.3 mg (0.05 mmol) それぞれ測り取り、クロロホルム 5 ml にそれぞれ溶解させた溶液 (1.00×10^{-2} mol/l) を単独系の UV-vis スペクトル測定に使用した。混合系は同じ量の 3a と DDQ をクロロホルム 5 ml に溶解させた溶液を使用した。測定結果を Fig.49 に示した。500-650 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

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

3a と同様の方法で測定した。測定結果を Fig.50 に示した。500-650 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

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

3a を 16.8 mg (0.05 mmol)、BMI を 9.0 mg (0.05 mmol) それぞれ測り取り、クロロホルム 5 ml にそれぞれ溶解させた溶液 (1.00×10^{-2} mol/l) を単独系の UV-vis スペクトル測定に使用した。混合系は同じ量の 3a と BMI をクロロホルム 5 ml に溶解させた溶液を使用した。測定結果を Fig.51 に示した。若干のレッドシフトを観測したが、Difference Spectrum を求めることは出来なかった。固体反射法での測定も行った。測定結果を Fig.52 に示した。500-650 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

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

3a と同様の方法で測定した。測定結果を Fig.53 に示した。若干のレッドシフトを観測したが、Difference Spectrum を求めることは出来なかった。固体反射法での測定も行った。測定結果を Fig.54 に示した。500-650 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

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

固体反射法で測定を行った。測定結果を Fig.55 に示した。500-650 nm 付近に電荷移動に由来する吸収 (C-T バンド) が観測され、電荷移動錯体の形成を確認した。

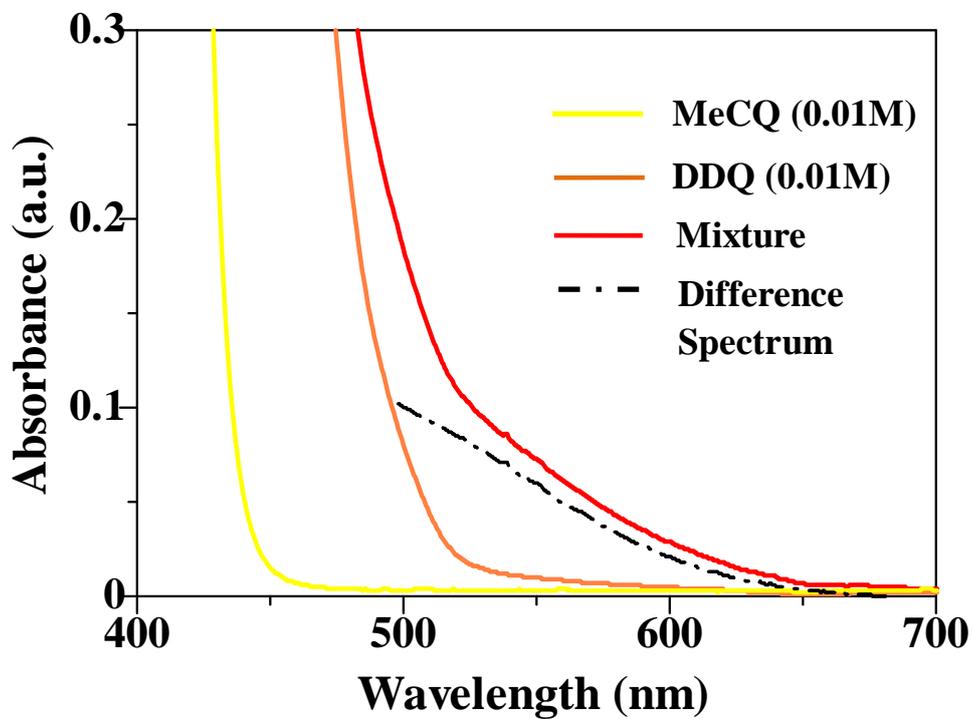


Fig.49 UV-vis spectra of a Mixture of **3a** and DDQ in chloroform at rt.

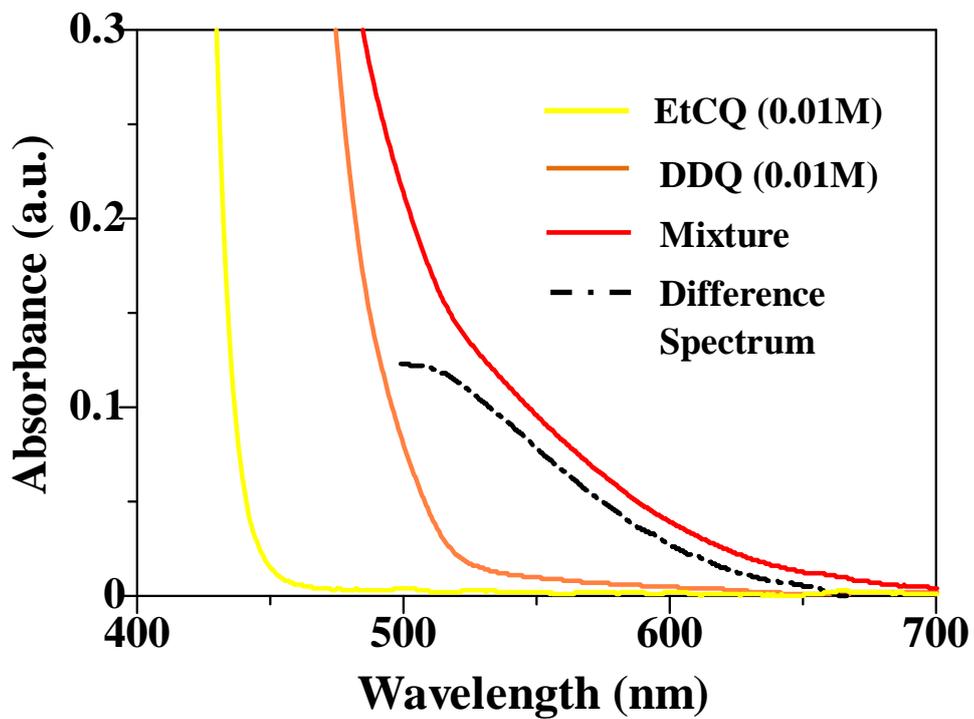


Fig.50 UV-vis spectra of a Mixture of **3b** and DDQ in chloroform at rt.

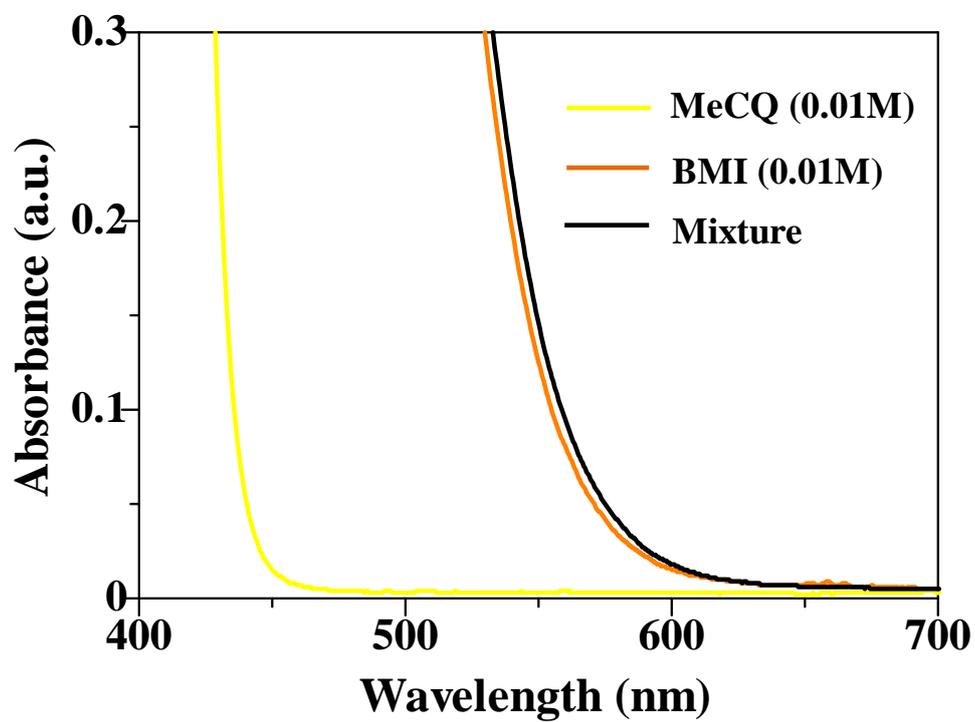


Fig.51 UV-vis spectra of a Mixture of **3a** and **BMI** in chloroform at rt.

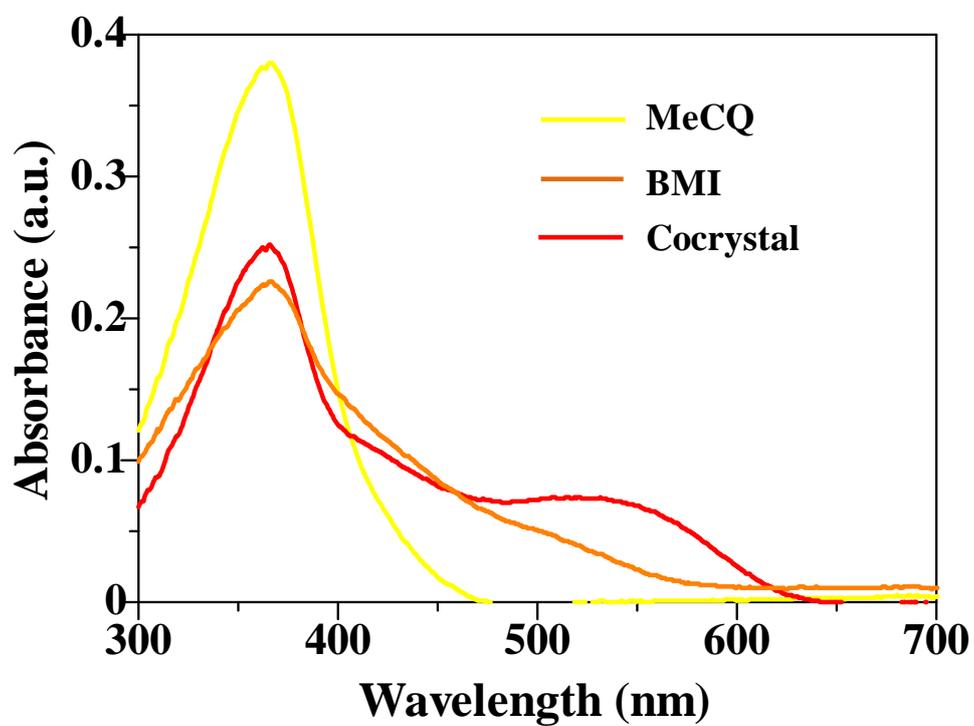


Fig.52 UV-vis spectra of **3a/BMI** cocrystal in solid at rt.

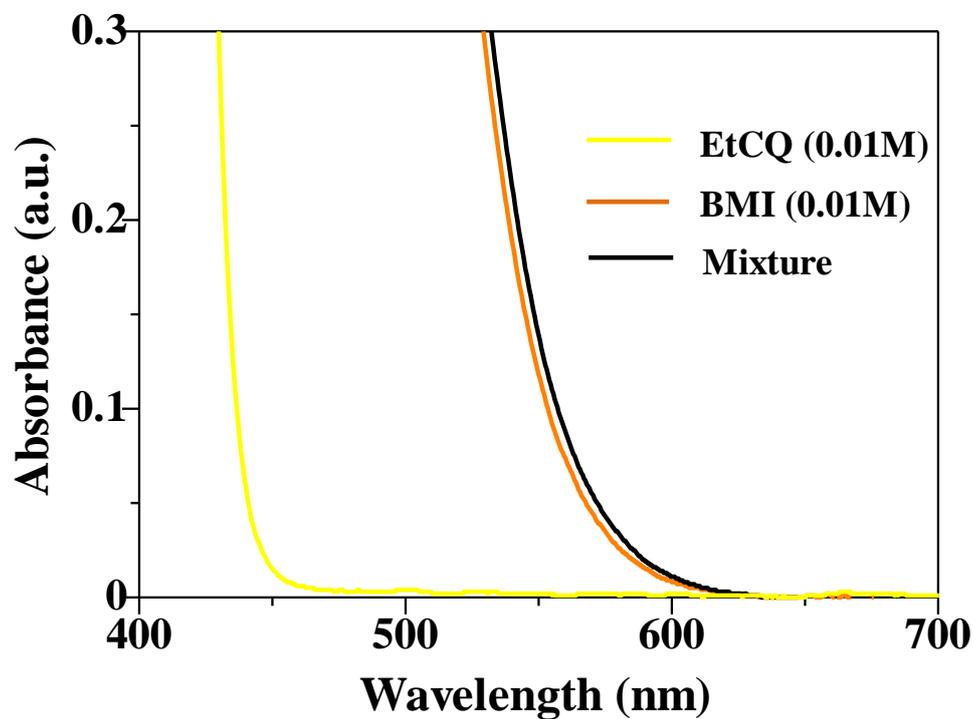


Fig.53 UV-vis spectra of a Mixture of **3b** and **BMI** in chloroform at rt.

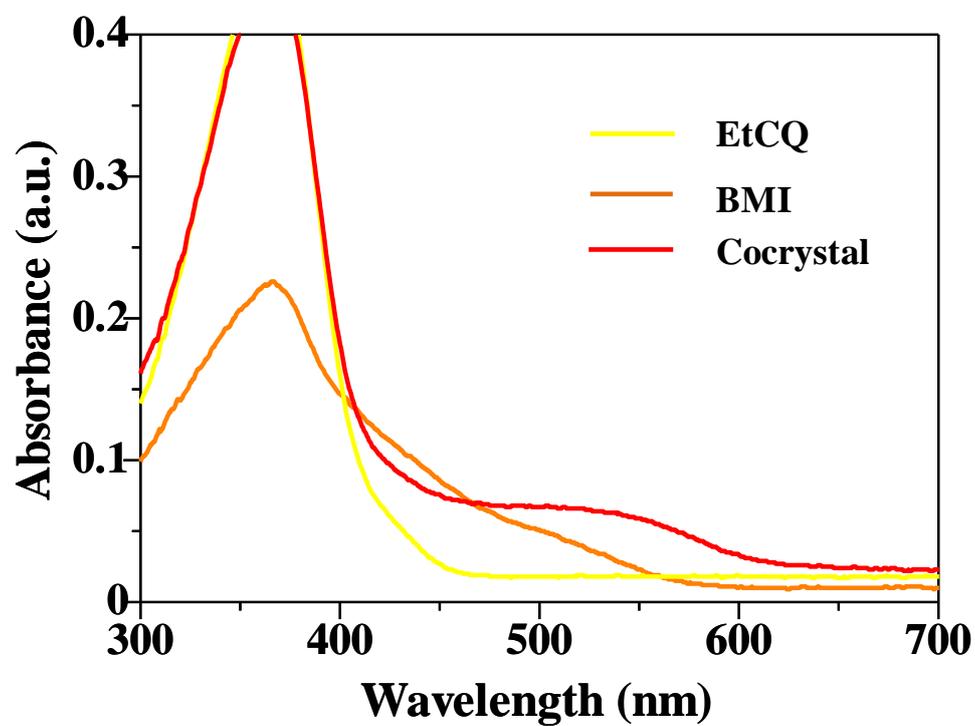


Fig.54 UV-vis spectra of **3b**/**BMI** cocrystal in solid at rt.

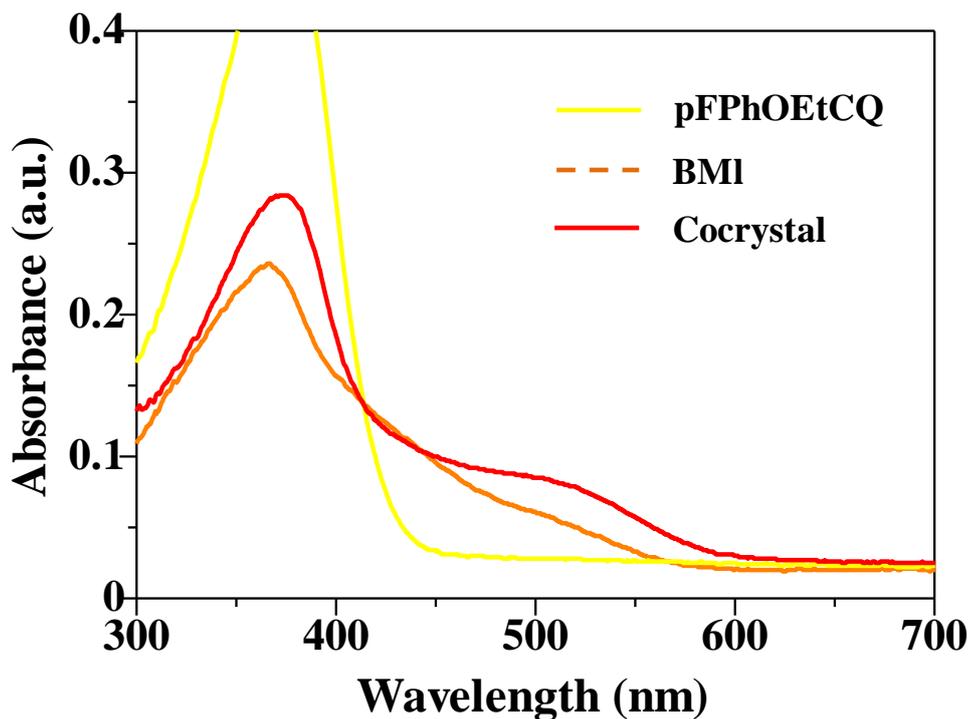


Fig.55 UV-vis spectra of **3e/BMI** cocystal in solid at rt.

RCQ/DDQ 混合系における差スペクトルの 500 nm における吸光度を Table.3 に示す。RCQ/DDQ、RCQ / BMI の場合、全ての組み合わせで C-T バンドは観測され、吸光度の大きさと共結晶形成に関連性は観測されなかった。

Table.3 RCQ/DDQ、RCQ/BMI 混合系における差スペクトルの 500 nm における吸光度

	Absorbance of difference spectra (500 nm)
3a/DDQ	0.105
3b/DDQ	0.123
3a/BMI	-
3b/BMI	-

3-3 RCQ と種々のキノイド型アクセプターとの共結晶の作製

3-3-1 RCQ と *p*-BzQ 共結晶の作製

RCQ、*p*-BzQ をそれぞれ所定量サンプル瓶に測り取り、種々の条件の良溶媒に溶かした溶液を調製した後、サンプル瓶に各溶液を濾過して混合した。混合溶液を室温での蒸発法、冷凍庫 (-20 °C) での再結晶法により RCQ/*p*-BzQ 共結晶作製を試みた。

3-3-1-1 3a/*p*-BzQ 共結晶の作製

Table.4 3a/*p*-BzQ 共結晶作製条件

run	3a mg (mmol)	<i>p</i> -BzQ mg (mmol)	3a mol%	solvent (ml)	method	結果
1				CH ₂ Cl ₂ (1)		
2	16.8 (0.05)	5.4 (0.05)	50	CHCl ₃ (1)	蒸発法	別々に析出
3				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (1)		
4	16.8 (0.05)	5.4 (0.05)	50	CHCl ₃ (1)+Hex (1)	冷凍	3a が析出

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測出来ず、3a と BzQ の結晶が別々に析出した。

3-3-1-2 3b/*p*-BzQ 共結晶の作製

Table.5 3b/*p*-BzQ 共結晶作製条件

run	3b mg (mmol)	<i>p</i> -BzQ mg (mmol)	3b mol%	solvent (ml)	method	結果
1				CH ₂ Cl ₂ (1)		
2	19.8 (0.05)	5.4 (0.05)	50	CHCl ₃ (1)	蒸発法	別々に析出
3				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (1)		
4	19.8 (0.05)	5.4 (0.05)	50	CHCl ₃ (1)+Hex (1)	冷凍	3b が析出

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測出来ず、3b と BzQ の結晶が別々に析出した。

以上の結果より、*p*-BzQ の電子受容性が TCNQ よりも低いいため電荷移動錯体を形成しないと考えられた。

3-3-2 RCQ と *p*-CA 共結晶の作製

RCQ、*p*-CA をそれぞれ所定量サンプル瓶に測り取り、種々の条件の良溶媒に溶かした溶液を調製した後、サンプル瓶に各溶液を濾過して混合した。混合溶液を室温で蒸発し RCQ/*p*-CA 共結晶作製を試みた。

3-3-2-1 **3a/p-CA** 共結晶の作製Table.6 **3a/p-CA** 共結晶作製条件

run	3a mg (mmol)	p-CA mg (mmol)	3a mol%	solvent (ml)	method	結果
1	8.4 (0.03)	6.1 (0.03)	50	CHCl ₃ (2)	蒸発法	別々に析出
2				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)		
3	8.4 (0.03)	6.1 (0.03)	50	CHCl ₃ (2)+Hex (1)	冷凍	p-CA が析出
4				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hex (1)		

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測出来ず、**p-CA** が先に析出した。

3-3-2-2 **3b/p-CA** 共結晶の作製Table.7 **3b/p-CA** 共結晶作製条件

run	3b mg (mmol)	p-CA mg (mmol)	3b mol%	solvent (ml)	method	結果
1	9.9 (0.03)	6.1 (0.03)	50	CHCl ₃ (2)	蒸発法	別々に析出
2				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)		
3	9.9 (0.03)	6.1 (0.03)	50	CHCl ₃ (2)+Hex (1)	冷凍	p-CA が析出
4				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hex (1)		

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測出来ず、**p-CA** が先に析出した。

以上の結果から、**p-CA** の電子受容性が **TCNQ** よりも低いいため電荷移動錯体を形成しなかったと考えられる。

3-3-3 **RCQ** と **DDQ** 共結晶の作製

RCQ、**DDQ** をそれぞれ所定量サンプル瓶に測り取り、種々の条件の良溶媒に溶かした溶液を調製した後、サンプル瓶に各溶液を濾過して混合した。混合溶液を室温での蒸発法、冷凍庫 (-20 °C)での再結晶法により **RCQ/DDQ** 共結晶作製を試みた。

3-3-3-1 3a/DDQ 共結晶の作製

Table.8 3a/DDQ 共結晶作製条件

run	3a mg (mmol)	DDQ mg (mmol)	3a mol%	solvent (ml)	method	結果	
1				CH ₂ Cl ₂ (2)		小さな	
2				CHCl ₃ (2)		赤色結晶	
3				CHCl ₃ (2)+Hex (1)			
4	19.8 (0.05)	5.4 (0.05)	50	CHCl ₃ (2)+Hex (0.7)			
5				CHCl ₃ (2)+Hex (0.5)		DDQ が析出	
6				CHCl ₃ (2)+Hex (0.1)			
7				CHCl ₃ (2)+Hep (0.2)			
8				CH ₂ Cl ₂ (1.5)		小さな 赤色結晶	
9	50.0 (0.14)	30.0 (0.14)	50	CHCl ₃ (1.5)	蒸発法	赤色柱状 結晶	
10				CHCl ₃ (1)			
11	100 (0.28)	30.0 (0.14)	50	CHCl ₃ (2)			
12		63.6 (0.28)	67	CHCl ₃ (2)			
13		113.6 (0.5)	50				
14	200 (0.5)	68.2 (0.3)	63	CHCl ₃ (3)			
15		56.8 (0.25)	67				
16		113.6 (0.50)	60	CHCl ₃ (3)		薄い 赤色結晶	
17	250 (0.75)	68.1 (0.30)	71	CHCl ₃ (2)			
18				CHCl ₃ (2)			
19		34.1 (0.15)	83	CH ₂ Cl ₂ (1)			
20				CHCl ₃ (1.5)		赤色柱状 結晶	
21	19.8 (0.05)	5.4 (0.05)	50	CH ₂ Cl ₂ (1.5)			
22				CHCl ₃ (2)+Hex (0.1)		DDQ が析出	
23				CHCl ₃ (2)+Hep (0.2)			
24	50.0 (0.14)	30.0 (0.14)	50	CHCl ₃ (1)	冷凍	DDQ+ 赤色結晶	
25		170.5 (0.75)	50			DDQ が析出	
26	250 (0.75)	102.3 (0.45)	63	CHCl ₃ (2)			
27		68.2 (0.3)	71				薄い 赤色結晶
28		34.1 (0.15)	83				

等モル量、**3a:DDQ** = 4:1 の仕込み比で赤色柱状結晶が析出した。run 9-12,20 の条件で右の写真に示した単結晶が得られたが、収率は低かった。この結晶の IR 測定の結果を Fig.56 に示す。2239 cm^{-1} にシアノ基、1691, 1253 cm^{-1} にエステルに帰属される吸収が観測されたため、**3a** と **DDQ** の共結晶であることが示唆された。



3-3-3-2 **3b:DDQ** 共結晶の作製

Table.9 **3b:DDQ** 共結晶作製条件

run	3b mg (mmol)	DDQ mg (mmol)	3b mol%	solvent (ml)	method	結果
1				CHCl_3 (2)		赤色柱状結晶
2		15.9 (0.07)	50	CH_2Cl_2 (2)		
3	25.0 (0.07)			$(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ (2)		小さな
4		11.3 (0.05)	58	CHCl_3 (2)		赤色結晶
5		9.1 (0.04)	64	CHCl_3 (3)	蒸発法	
6		17.3 (0.08)	50	CHCl_3 (3)		赤色柱状結晶
7	30.0 (0.08)	13.6 (0.06)	57	CHCl_3 (3)		小さな
8		9.1 (0.04)	67	CHCl_3 (3)		赤色結晶
9	250 (0.63)	35.8 (0.16)	67	CHCl_3 (5)		薄い赤色結晶
10				CHCl_3 (2)		赤色柱状結晶
11	25.0 (0.07)	15.9 (0.07)		CHCl_3 (2)+Hex (1)		DDQ が析出
12			50	CHCl_3 (2)+Hex (0.5)		
13				CHCl_3 (3)		赤色柱状結晶
14	50.0 (0.08)	17.3 (0.08)		CH_2Cl_2 (1)	冷凍	薄い 赤色結晶
15		9.1 (0.04)	67	CHCl_3 (2)		赤色柱状結晶
16		35.8 (0.16)	80			赤色柱状結晶
17		70.4 (0.31)	67			
18	250 (0.63)	113 (0.50)	56	CHCl_3 (3)		薄い
19		143 (0.63)	50			赤色結晶

等モル量、**3b:DDQ** = 4:1 の仕込み比で赤色柱状結晶が析出した。run 1,6,10,13,15,16 の条件で、右の写真のような単結晶が得られた。IR 測定の結果を Fig. 57 に示す。**3a** の場合と同様に **3b** と **DDQ** の共結晶であることが示唆された。



3-3-3-3 3c/DDQ 共結晶の作製

Table.10 3c/DDQ 共結晶作製条件

run	3c mg (mmol)	DDQ mg (mmol)	3c mol%	solvent (ml)	method	結果
1	8.9 (0.02)	4.5 (0.02)	50	CHCl ₃ (1)	冷凍	DDQ が析出
2				CH ₂ Cl ₂ (1)		
3	2.3 (0.01)	67	CHCl ₃ (1)	析出なし		
4	26.7 (0.06)	13.5 (0.06)	50	CH ₂ Cl ₂ (1)		DDQ が析出

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測されたが、共結晶を析出させることは出来なかった。

3-3-3-4 3d/DDQ 共結晶の作製

Table.11 3d/DDQ 共結晶作製条件

run	3d mg (mmol)	DDQ mg (mmol)	3d mol%	solvent (ml)	method	結果
1	25.0 (0.05)	11.3 (0.05)	50	CHCl ₃ (2)	冷凍	DDQ が析出
2				CH ₂ Cl ₂ (2)		
3	5.6 (0.03)	67	CHCl ₃ (2)	析出なし		
4	80.0 (0.16)	11.3 (0.05)	76	CHCl ₃ (2)		DDQ が析出

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測されたが、共結晶を析出させることは出来なかった。

3-3-3-5 3e/DDQ 共結晶の作製

Table.12 3e/DDQ 共結晶作製条件

run	3e mg (mmol)	DDQ mg (mmol)	3e mol%	solvent (ml)	method	結果
1	22.4 (0.02)	4.5 (0.02)	50	CHCl ₃ (2)	蒸発法	別々に析出
2	22.4 (0.02)	4.5 (0.02)	50	CHCl ₃ (2)	冷凍	DDQ が析出
3	44.8 (0.04)	5.6 (0.03)	57	CHCl ₃ (2)		

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測されず、共結晶は得られなかった。

以上の結果から、DDQ の電子受容性は TCNQ よりも高いため電荷移動錯体を形成し、共結晶が得られたと考えられる。3c と 3d と 3e の場合、共結晶が析出しなかった原因として溶解性の違いにより DDQ が先に析出してしまったと考えられる。

3-3-4 RCQ と BMI 共結晶の作製

RCQ、BMI をそれぞれ所定量サンプル瓶に測り取り、種々の条件の良溶媒に溶かした溶液を調製した後、サンプル瓶に各溶液を濾過して混合した。混合溶液を室温での蒸発法、減圧留去による蒸発法、冷凍庫 (-20 °C)での再結晶法により RCQ/ BMI 共結晶作製を試みた。

3-3-4-1 3a/BMI 共結晶の作製

Table.13 3a/BMI 共結晶作製条件

run	3a mg (mmol)	BMI mg (mmol)	3a mol%	solvent (ml)	method	形状
1	25.5 (0.08)	13.7 (0.08)	50	CH ₂ Cl ₂ (2)+Hex (1)	室温	小さな 赤色結晶
2	25.5 (0.08)	13.7 (0.08)	50	CH ₃ Cl ₂ (2)+Hex (1)	冷蔵	小さな 赤色結晶
3				CH ₂ Cl ₂ (2)+Hex (1)		赤色柱状 結晶
4				CH ₂ Cl ₂ (2)+Hex (0.5)		小さな 赤色結晶
5				CH ₂ Cl ₂ (2)+Hex (0.3)		赤色結晶
6	25.5 (0.08)	13.7 (0.08)		CHCl ₃ (2)+Hex (2)		赤色柱状 結晶
7				CHCl ₃ (2)+Hex (1.5)		
8			50	CHCl ₃ (2)+Hex (1)	冷凍	
9				CHCl ₃ (1)+Hex (1)		
10				CHCl ₃ (1)+Hex (0.7)		
11				CHCl ₃ (1)+Hex (0.5)		
12	16.8 (0.05)	9.0 (0.05)		CH ₂ Cl ₂ (1)+Hex (1.5)		小さな 赤色結晶
13						
14	51.0 (0.15)	27.4 (0.15)		CH ₂ Cl ₂ (4)+Hex (1)		
15	80.0 (0.24)	20.0 (0.12)	67	CH ₂ Cl ₂ (4)+Hex (2)		

等モル量、3a:BMI = 2:1 の仕込み比で赤色柱状結晶が析出した。run 2,3 の条件で右の写真のような単結晶が得られた。IR 測定の結果を Fig.58 a に示す。2165 cm⁻¹ にシアノ基、1708, 1219 cm⁻¹ にエステルに帰属される吸収が観測された。¹H NMR、¹³C NMR 測定の結果を Fig.61 a、Fig.62 a に示す。¹H NMR により 3a に由来するピークと BMI に由来するピークの積分比が 1:1 で観測された。これらの結果から、3a と BMI の 1:1 の共結晶であることが示唆された。



3-3-5-2 **3b/BMI** 共結晶の作製Table.14 **3b/BMI** 共結晶作製条件

run	3b mg (mmol)	BMI mg (mmol)	3b mol%	solvent (ml)	method	結果
1				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (1)+Hep (1)		
2				CHCl ₃ (2)+Hex (1)		
3	19.6 (0.05)	9.0 (0.05)	50	CHCl ₃ (2)+Hep (1)	蒸発法	3b+BMI+ 赤色結晶
4				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hex (1)		
5				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hep (1)		
6				Bz (1)		
7				CH ₂ Cl ₂ (2)+Hep (1)		
8	19.6 (0.05)	9.0 (0.05)	50	CHCl ₃ (2)+Hex (1)	冷凍	BMI が析出
9				CHCl ₃ (2)+Hep (1)		
10				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hex (1)		
11	19.6 (0.05)	9.0 (0.05)	50	CHCl ₃ (2)+Hep (1)		BMI+ 赤色結晶
12				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+ Hep (1)		小さな 赤色結晶
13				CHCl ₃ (2)+Hex (1)	減圧留去	BMI+ 赤色結晶
14	50.0 (0.13)	22.4 (0.13)	50	CHCl ₃ (2)+Hep (1)		BMI+ 赤色結晶
15				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+ Hex (1)		BMI+ 赤色結晶
16				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hep (1)		赤色柱状 結晶

等モル量の仕込み比で赤色柱状結晶が析出したが、収率は低かった。run 16 の条件で下の写真のような単結晶が得られた。IR 測定の結果を Fig.59 a に示す。**3a** の場合と同様に **3b** と **BMI** の共結晶であることが示唆された。



3-3-5-3 3e/BMI 共結晶の作製

Table.15 3e/BMI 共結晶作製条件

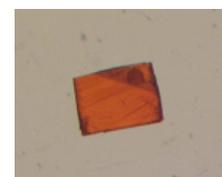
run	3e mg (mmol)	BMI mg (mmol)	3e mol%	solvent (ml)	method	結果
1	11.2 (0.01)	1.8 (0.01)	50	CHCl ₃ (1)+Hex (0.5)	冷凍	橙色板状結晶
2				CHCl ₃ (1)+Hex (0.5)		橙色板状結晶
3	22.4 (0.02)	3.6 (0.02)		CHCl ₃ (1)+Hex (0.4)		橙色板状結晶
4				CHCl ₃ (1)+Hex (0.3)		橙色板状結晶
5	22.4 (0.02)	5.4 (0.03)	40	CHCl ₃ (1.3)+Hex (0.5)		橙色板状結晶
6				CHCl ₃ (1.3)+Hex (0.7)		橙色板状結晶

等モル量、3e:BMI = 2:3 の仕込み比で橙色柱状結晶が析出した。

run 5 の条件で右の写真のような単結晶が得られた。

IR 測定の結果を Fig.60 a 示す。

3a の場合と同様に 3e と BMI の共結晶であることが示唆された。



以上の結果から、BMI の電子受容性は TCNQ と同程度であるため電荷移動錯体を形成し、共結晶が得られたと考えられる。非対称なキノイド型アクセプターにおいても共結晶が得られることが明らかとなった。

3-3-5 RCQ と DCNQI-Me₂ 共結晶の作製

RCQ、DCNQI-Me₂ をそれぞれ所定量サンプル瓶に測り取り、種々の条件の良溶媒に溶かした溶液を調製した後、サンプル瓶に各溶液を濾過して混合した。混合溶液を室温での蒸発法、冷凍庫 (-20 °C)での再結晶法により RCQ/DCNQI-Me₂ 共結晶作製を試みた。

3-3-5-1 3a/DCNQI-Me₂ 共結晶の作製Table.16 3a/DCNQI-Me₂ 共結晶作製条件

run	3a mg (mmol)	DCNQI-Me ₂ mg (mmol)	3a mol%	solvent (ml)	method	結果
1			50	(CH ₂) ₂ Cl ₂ (3)	蒸発法	別々に析出
2	6.7 (0.02)	4.0 (0.02)		CHCl ₃ (3)		別々に析出
3				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hep (1)		DCNQI-Me ₂ が析出
4	6.7 (0.02)	4.0 (0.02)	50	(CH ₂) ₂ Cl ₂ (2)+Hex (1)	冷凍	DCNQI-Me ₂ が析出

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測出来ず、DCNQI-Me₂ が先に析出した。

3-3-5-2 **3b/DCNQI-Me₂** 共結晶の作製Table.17 **3b/DCNQI-Me₂** 共結晶作製条件

run	3b mg (mmol)	DCNQI-Me₂ mg (mmol)	3b mol%	solvent (ml)	method	結果
1	7.8 (0.02)	4.0 (0.02)	50	CHCl ₃ (3)	蒸発法	別々に析出
2				(CH ₂) ₂ Cl ₂ (3)		別々に析出
3	7.8 (0.02)	4.0 (0.02)	50	CHCl ₃ (2)+Hep (1)	冷凍	DCNQI-Me₂ が析出

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測出来ず、**DCNQI-Me₂**が先に析出した。

3-3-5-3 **3e/DCNQI-Me₂** 共結晶の作製Table.18 **3e/DCNQI-Me₂** 共結晶作製条件

run	3e mg (mmol)	DCNQI-Me₂ mg (mmol)	3e mol%	solvent (ml)	method	結果
1	11.2 (0.01)	2.0 (0.01)	50	CHCl ₃ (3)	蒸発法	別々に析出
2	11.2 (0.01)	2.0 (0.01)	50	CHCl ₃ (2)+Hex (1)	冷凍	DCNQI-Me₂ が析出

電荷移動相互作用に基づく色の変化は観測出来ず、**DCNQI-Me₂**が先に析出した。

以上の結果から、**DCNQI-Me₂**の電子受容性が**TCNQ**よりも若干低く、またメチル鎖の立体障害のため、共結晶が得られなかったと考えられる。

参考として種々のキノイド型アクセプターの電気陰性度の値を Table.19 に示す。²³⁾

Table.19 E_{CT} から得られるキノイド型アクセプターの電気陰性度²³⁾

Acceptor	E.A.(E_{CT})
TCNQ	2.84 ± 0.05
p-BzQ	1.83 ± 0.12
p-CA	2.44 ± 0.07
DDQ	3.13

3-4 種々の共結晶の光固相重合

3-4-1 RCQ/DDQ 共結晶の光固相重合

3-4-1-1 3a/DDQ 共結晶の光固相重合

得られた **3a/DDQ** 共結晶の光固相重合を脱気下で行なった。結果を Table.20 に示す。

Table.20 **3a/DDQ** 共結晶の光固相重合

run	Time	Temp.	form	conv.
1	1 month	30 °C	Not Change	No Reaction

$h\nu$ = High Pressure Hg Lamp.

1 ヶ月間 UV 光を照射したが、重合は進行しなかった。

3-4-1-2 3b/DDQ 共結晶の光固相重合

得られた **3b/DDQ** 共結晶の光固相重合を脱気下で行なった。結果を Table.21 に示す。

Table.21 **3b/DDQ** 共結晶の光固相重合

run	Time	Temp.	form	conv.
1	1 month	30 °C	Not Change	No Reaction

$h\nu$ = High Pressure Hg Lamp.

1 ヶ月間 UV 光を照射したが、重合は進行しなかった。

3-4-2 RCQ/BMI 共結晶の光固相重合

3-4-2-1 3a/BMI 共結晶の光固相重合

得られた **3a/BMI** 共結晶の光固相重合を脱気下で行なった。結果を Table.22 に示す。

Table.22 **3a/BMI** 共結晶の光固相重合

run	Time	Temp.	form	Crystal size mm	M_n	M_w/M_n
1	2 week	30 °C	Pale yellow crystal	0.1 × 0.9	9,700	1.62
2				0.1 × 0.8	10,000	2.00
3	1 month	30 °C	Pale yellow crystal	0.2 × 0.8	9,200	1.47
4				0.1 × 0.5	9,400	1.47

$h\nu$ = High Pressure Hg Lamp.

下の写真のような淡黄色結晶が得られた。結晶の色の变化から転化率は100%であると判断した。**RCQ/TCNQ**の場合とは異なり、反応生成物の溶解性が良く、クロロホルム、THF等に全て溶けた。結晶サイズに依存せず、 $M_n = 1$ 万程度で重合が停止した。1ヶ月間UV光を照射した生成物の $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR測定を行い (Fig.61 b, 62 b, 58 b)、 $^1\text{H NMR}$ よりキノイド骨格から芳香環由来のピークへの変化、IRより $1575, 1546\text{ cm}^{-1}$ のキノイド骨格C=C伸縮振動に由来する吸収の消失、 $1473, 1436\text{ cm}^{-1}$ に芳香環由来の吸収を観測したことから光固相重合の進行を確認した。



3-4-2-2 **3b/BMI** 共結晶の光固相重合

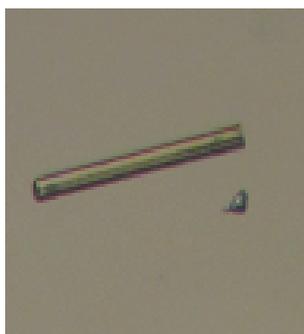
得られた**3b/BMI**共結晶の光固相重合を脱気下で行なった。結果をTable.23に示す。

Table.23 **3b/BMI** 共結晶の光固相重合

run	Time	Temp.	form	Crystal size mm	M_n	M_w/M_n
1	1 day	30 °C	Pale yellow crystal	2.5×0.1	17,400	1.65
2				2.0×0.1	13,300	1.68
3	1 week	30 °C	Pale yellow crystal	2.0×0.1	15,800	1.57
4				1.0×0.1	16,100	1.55

$h\nu$ = High Pressure Hg Lamp.

下の写真のような淡黄色結晶が得られた。結晶の色の变化から転化率は100%であると判断した。反応生成物の溶解性が良く、クロロホルム、THF等に全て溶けた。結晶サイズに関係なく $M_n = 15,000$ 程度で重合が停止した。1週間後の生成物のIR測定を行い (Fig.59 b)、 $1576, 1546\text{ cm}^{-1}$ のキノイド骨格C=C伸縮振動に由来する吸収の消失、 $1466, 1412\text{ cm}^{-1}$ に芳香環由来の吸収を観測したことから光固相重合の進行を確認した。



3-4-2-3 3e/BMI 共結晶の光固相重合

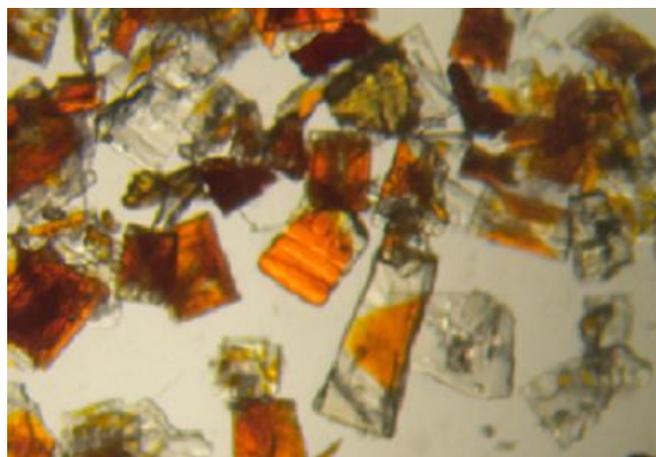
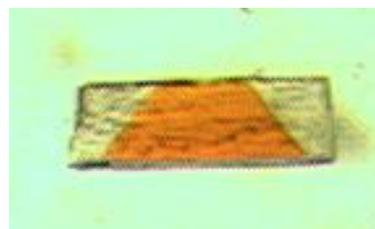
得られた 3e/BMI 共結晶の光固相重合を脱気下で行なった。結果を Table.24 に示す。

Table.24 3e/BMI 共結晶の光固相重合

run	Time	Temp.	form	Crystal size mm	M _n	M _w /M _n
1	1.5 month	30 °C	Clear crystal	0.5×0.3	22,000	1.47
2				0.7×0.2		

$h\nu$ = High Pressure Hg Lamp.

左下の写真のような透明結晶が得られ、結晶の色の変化から転化率が 100% であると判断した。また右下の写真のような完全に進行していない結晶も観測され、反応性が非常に悪いことが示唆された。このため XRD 測定を行うことが出来なかった。反応生成物の溶解性が良く、クロロホルム、THF 等に全て溶けた。結晶サイズに関係なく M_n = 22,000 程度で重合が停止した。1 ヶ月半後の透明な生成物の IR 測定を行い (Fig.60 b)、1581, 1526 cm⁻¹ のキノイド骨格 C=C 伸縮振動に由来する吸収の消失、1472, 1455 cm⁻¹ に芳香環由来の吸収を観測したことから光固相重合の進行を確認した。全ての結晶が完全に反応が進行するには、3 ヶ月ほど必要だと考えられる。



3-5 粉末 X 線回折測定 (XRD 測定)

3-5-1 3a/BMI 共結晶の XRD 測定

3a/BMI 共結晶の光照射前後における XRD 測定結果を Fig.63 に示す。また、測定角、d 値、強度をそれぞれ Table.25 に示す。UV 照射後、非晶質になり、光固相重合は進行するもののトポケミカル重合ではないことが示唆された。

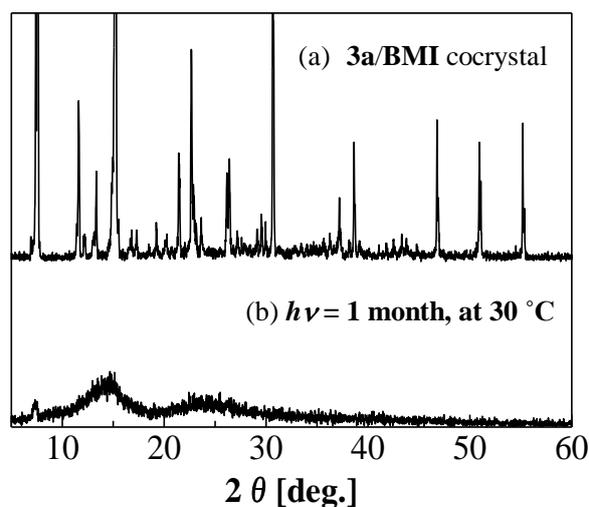


Fig.63 XRD patterns of 3a/BMI cocrystal (a) and reaction product (UV 1 month) (b).

Table.25 3a/BMI 共結晶の光照射前後の粉末 X 線回折における主なピーク

3a/BMI cocrystal				reaction product			
2θ	d 値 (Å)	強度 (counts)	相対強度	2θ	d 値 (Å)	強度 (counts)	相対強度
7.42	11.9044	130	30	7.28	12.1145	29	4
7.51	11.7609	70	16	14.48	6.1138	708	100
7.63	11.5730	175	40	23.61	3.7649	500	71
11.60	7.6182	95	22				
12.24	7.2263	13	3				
15.24	5.8078	437	100				
16.69	5.3050	13	3				
17.27	5.1290	9	2				
19.23	4.6096	12	3				
21.42	4.1448	54	13				
22.62	3.9266	147	34				
23.63	3.7604	10	2				
26.41	3.3717	76	18				
29.12	3.0641	9	2				
29.54	3.0207	18	4				
30.66	2.9131	160	37				
30.76	2.9035	20	5				
37.18	2.4157	27	6				
38.63	2.3286	47	11				
46.78	1.9401	65	15				

3-5-2 3b/BMI 共結晶の XRD 測定

3b/BMI 共結晶の光照射前後における XRD 測定結果を Fig.64 に示す。また、測定角、d 値、強度をそれぞれ Table.26 に示す。UV 照射後、非晶質になり、光固相重合は進行するもののトポケミカル重合ではないことが示唆された。

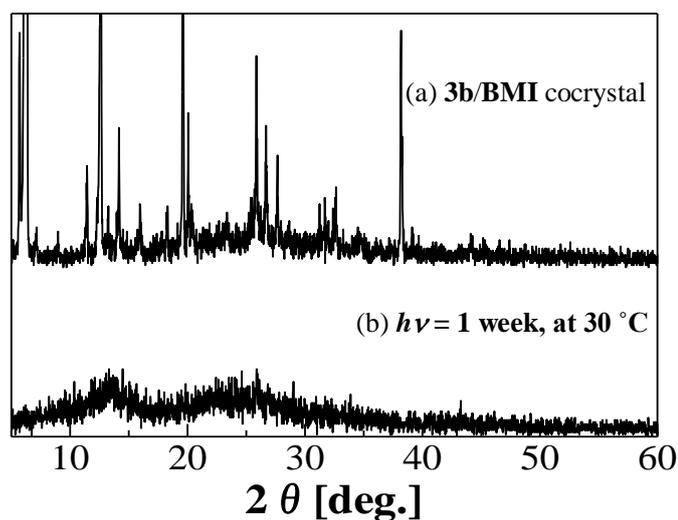


Fig.64 XRD patterns of 3b/BMI cocrystal (a) and reaction product (UV 1 week) (b).

Table.26 3b/BMI 共結晶の光照射前後の粉末 X 線回折における主なピーク

3b/BMI cocrystal				reaction product			
2θ	d 値 (Å)	強度 (counts)	相対強度	2θ	d 値 (Å)	強度 (counts)	相対強度
5.69	15.5118	24	4	13.64	6.4865	26	82
6.26	14.1085	504	100	14.46	6.1205	26	82
11.46	7.7145	16	3	24.06	3.6957	24	75
12.63	7.0006	93	19	25.88	3.4398	32	100
14.15	6.2502	22	4				
15.93	5.5564	9	2				
19.58	4.5296	62	12				
20.01	4.4333	21	4				
25.86	3.4419	38	8				
26.68	3.3382	21	4				
38.17	2.3554	42	8				

3-6 光固相重合生成物の元素分析

共結晶中における **RCQ** と **BMI** の組成を明らかにするために、結晶の色の変化から転化率 100% であると判断した光固相重合生成物の元素分析を行なった。結晶中、**RCQ** と **BMI** が 1 : 1 で存在していると仮定して理論値を計算した。

3a/BMI 共結晶の光固相重合生成物

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $C_{26}H_{20}O_8N_4$	60.46	3.90	10.85
Found	58.81	3.73	10.85

3b/BMI 共結晶の光固相重合生成物

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $C_{30}H_{28}O_8N_4$	62.93	4.93	9.78
Found	62.98	4.84	9.42

3e/BMI 共結晶の光固相重合生成物

Elemental analysis	C%	H%	N%
Calcd for $C_{54}H_{24}O_{12}N_4F_{20}$	49.86	1.86	4.31
Found	48.44	1.84	4.39

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

3-7 熱重量測定 (TG 測定)

昇温速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで測定はすべて窒素下で行なった。

3-7-1 3a/BMI 共結晶ポリマーの TG 測定

TG 測定結果を Fig.65 に示す。
 $216\text{ }^{\circ}\text{C}$ で重量損失が観測され、
 ポリマーの分解が起こることが
 示唆された。

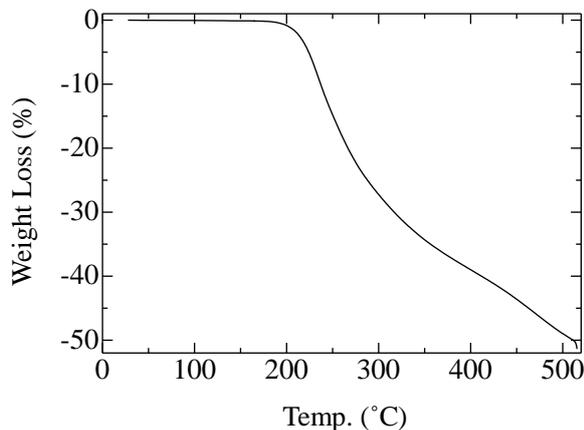


Fig.65 TG chart of **3a/BMI** polymer

3-7-2 3b/BMI 共結晶ポリマーの TG 測定

TG 測定結果を Fig.66 に示す。
 $247\text{ }^{\circ}\text{C}$ で重量損失が観測され、
 ポリマーの分解が起こることが
 示唆された。

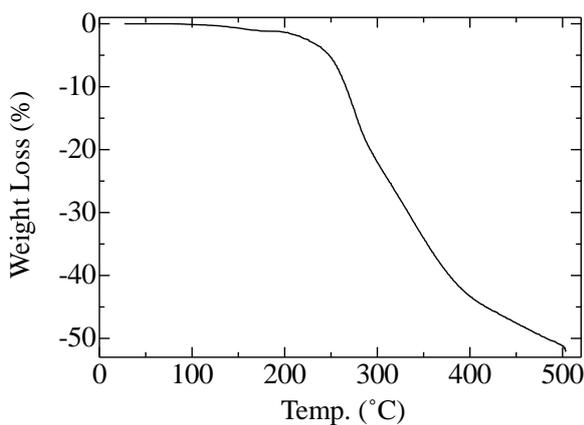


Fig.66 TG chart of **3b/BMI** polymer

3-7-2 3e/BMI 共結晶ポリマーの TG 測定

TG 測定結果を Fig.67 に示す。
 $262\text{ }^{\circ}\text{C}$ で重量損失が観測され、
 ポリマーの分解が起こることが
 示唆された。

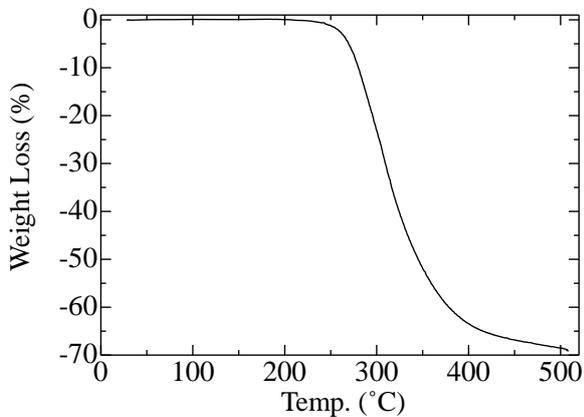


Fig.67 TG chart of **3e/BMI** polymer

3-8 示差走査熱量測定 (DSC 測定)

3-8-1 RCQ/DDQ 共結晶

各共結晶 (**3a**, **3b**) の熱的挙動を調査するため示差走査熱量測定を行なった。昇温、降温速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで測定はすべて窒素下で行なった。

3a/DDQ 共結晶の DSC カーブを Fig.68 に示す。1st heating の $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ に融点に帰属される吸熱のピークと $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、溶融重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、溶融重合が完全に進行したことが明らかとなった。

3b/DDQ 共結晶の DSC カーブを Fig.69 に示す。1st heating の $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ に融点に帰属される吸熱のピークと $137\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、溶融重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、溶融重合が完全に進行したことが明らかとなった。

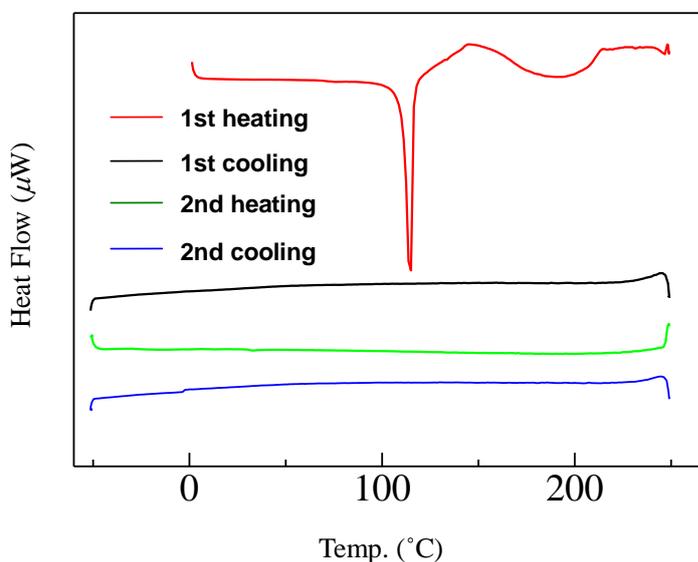


Fig.68 DSC chart of **3a/DDQ** cocrystal

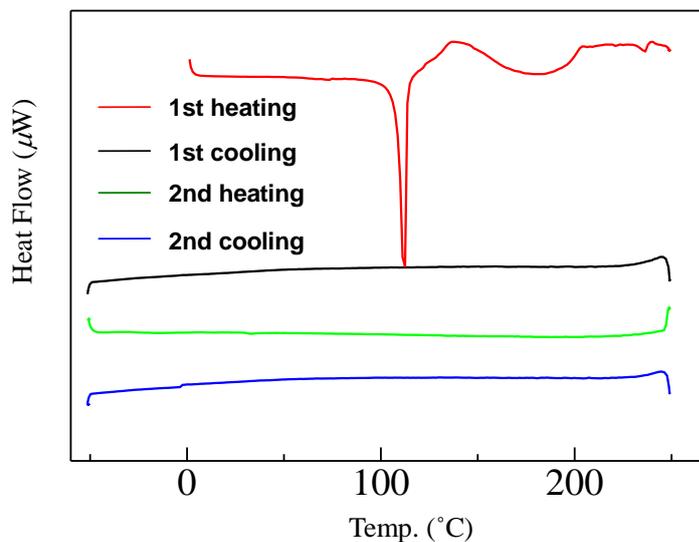


Fig.69 DSC chart of **3b/DDQ** cocrystal

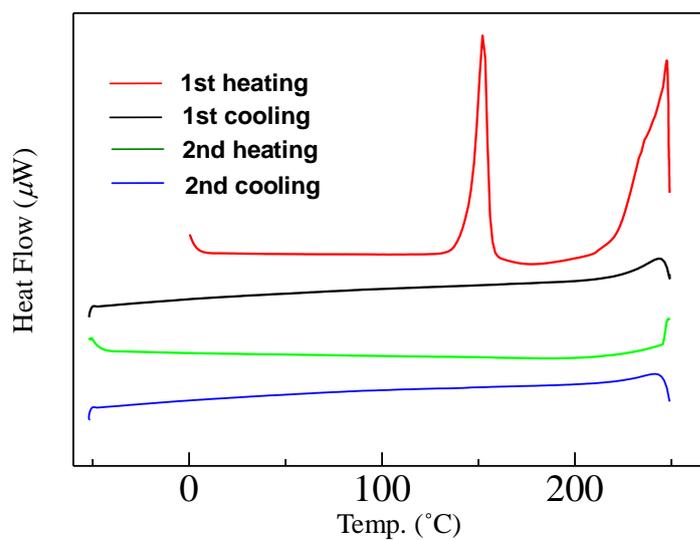
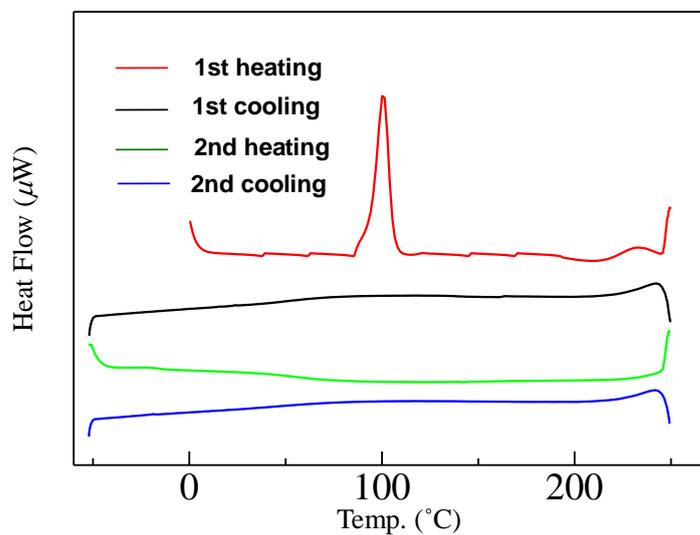
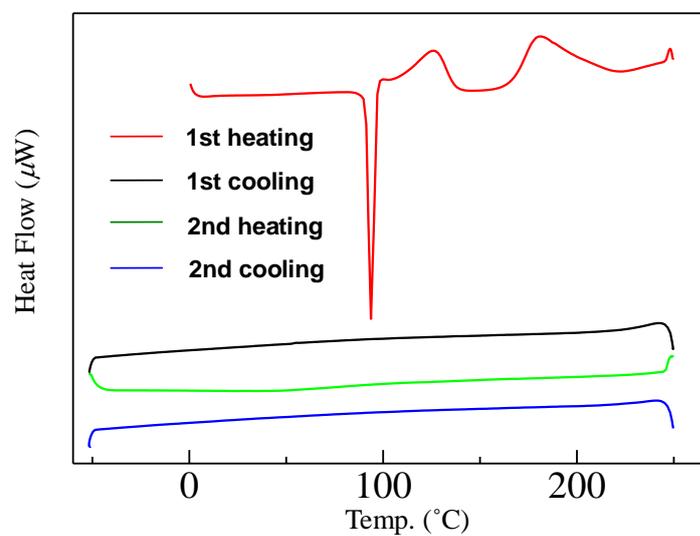
3-8-2 RCQ/BMI 共結晶

各共結晶 (**3a**, **3b**, **3e**) の熱的挙動を調査するため示差走査熱量測定を行なった。昇温、降温速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで測定はすべて窒素下で行なった。

3a/BMI 共結晶の DSC カーブを Fig.70 に示す。1st heating の $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、固相重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、固相重合が完全に進行したことがわかった。

3b/BMI 共結晶の DSC カーブを Fig.71 に示す。1st heating の $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、固相重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、固相重合が完全に進行したことがわかった。

3e/BMI 共結晶の DSC カーブを Fig.72 に示す。1st heating の $94\text{ }^{\circ}\text{C}$ に融点に帰属される吸熱のピークと $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ に重合に帰属される発熱のピークが観測され、熔融重合の進行が示唆された。また、2nd heating では発熱のピークは観測されず、熔融重合が完全に進行したことがわかった。

Fig.70 DSC chart of **3a/BMI** cocrystalFig.71 DSC chart of **3b/BMI** cocrystalFig.72 DSC chart of **3e/BMI** cocrystal

3-9 RCQ/BMI 共結晶の熱固相重合反応性

3-9-1 3a/BMI 共結晶の熱固相重合

得られた 3a/BMI 共結晶の熱固相重合を脱気下で行なった。結果を Table.27 に示す。

Table.27 3a/BMI 共結晶の熱固相重合

run	Time	Temp.	form	Crystal size mm	M _n	M _w /M _n
1	10 min	150 °C	red & Pale yellow crystal	1.0×0.2	13,600	1.86
2				1.2×0.1	12,100	1.82
3	1 h		red & Pale yellow crystal	0.8×0.2	94,300	1.82
4				0.6×0.2	81,200	1.90
5	6 h		red & Pale yellow crystal	1.0×0.3	71,300	2.26
6				0.7×0.2	72,800	1.98
7	12 h		Pale yellow crystal	1.0×0.2	78,300	2.03
8				0.7×0.2	72,160	2.00
9	24 h		Pale yellow crystal	0.8×0.2	110,000	1.93
10				0.9×0.3	98,900	1.95

12 時間後に淡黄色結晶へと完全に變化した。得られた淡黄色結晶は RCQ/TCNQ の場合とは異なり、溶解性が良く、クロロホルム、THF 等に全て溶けた。結晶サイズに関係なく M_n = 10 万程度で重合が停止すると考えられた。

3-9-2 3a/BMI 共結晶の熱固相重合生成物の XRD 測定

熱固相重合により得られた 3a/BMI 共結晶の重合生成物の結晶性について調査するために、XRD 測定を行なった。結果を Fig.73 に示す。また、測定角、d 値、強度をそれぞれ Table.28 に示す。加熱後、非晶質になり熱固相重合が進行するもののトポケミカル重合ではないことが示唆された。

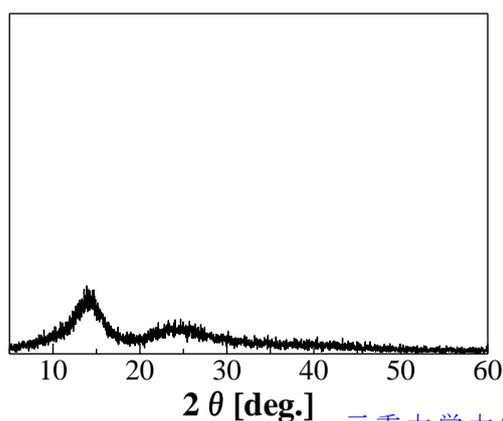


Fig.73 XRD patterns of thermal polymerization product (150 °C, 48h) of 3a/BMI Cocrystal.

Table.28 熱固相重合生成物の主な回折ピーク

reaction product			
2θ	d 値 (Å)	強度 (counts)	相対強度
14.29	6.1925	598	100
23.82	3.7325	199	25

3-9-2 3b/BMI 共結晶の熱固相重合

得られた 3a/BMI 共結晶の熱固相重合を脱気下で行なった。結果を Table.29 に示す。

Table.29 3a/BMI 共結晶の熱固相重合

run	Time	Temp.	form	Crystal size mm	M_n	M_w/M_n
1	1 h	100 °C	Pale yellow crystal	2.0×0.1	273,700	1.31
2				2.0×0.1	232,300	1.42
3	3 day		Pale yellow crystal	2.0×0.1	284,500	1.40
4				2.3×0.1	222,700	1.61

1 時間後に淡黄色結晶へと完全に变化した。得られた淡黄色結晶は溶解性が良く、クロロホルム、THF 等に全て溶けた。結晶サイズに関係なく $M_n = 20\text{-}30$ 万程度で重合が停止すると考えられた。

3-9-3 3b/BMI 共結晶の熱固相重合生成物の XRD 測定

熱固相重合により得られた 3a/BMI 共結晶の重合生成物の結晶性について調査するために、XRD 測定を行なった。結果を Fig.74 に示す。また、測定角、d 値、強度をそれぞれ Table.30 に示す。加熱後、非晶質になり熱固相重合が進行するもののトポケミカル重合ではないことが示唆された。

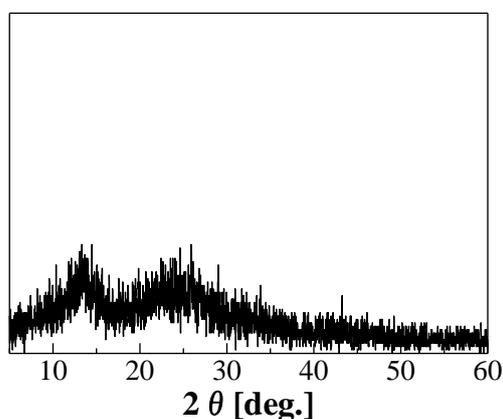


Fig.74 XRD patterns of thermal polymerization product (100 °C, 3day) of 3b/BMI Cocrystal.

Table.30 熱固相重合生成物の主な回折ピーク

reaction product			
2θ	d 値 (Å)	強度 (counts)	相対強度
14.08	6.2865	202	100
24.00	3.7043	79	39

3-10 結晶構造と固相重合反応性

3-10-1 結晶構造パラメータと固相重合反応性¹⁶⁻²⁰⁾

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

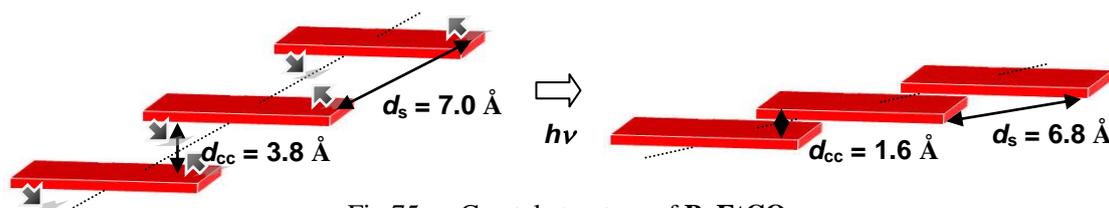


Fig.75 Crystal structure of BrEtCQ

BrEtCQ モノマーの結晶構造を図式化したものを Fig.75 に示す。このような結晶構造の場合、モノマー分子が同じ方向に回転することで結合を形成し、トランス特異的なトポケミカル重合が進行する。

一方、**3a/TCNQ** を図式化したものを Fig.76 に示す。 d_{cc} は 3.8 - 4.2 Å で d_s は 4.1 - 4.3 Å であり、このように **RCQ** と **TCNQ** は約 60° ねじれて交互にスタッキングしており、**RCQ** と **TCNQ** がそれぞれ逆方向に回転することで結合を形成し、システ異的なトポケミカル重合が進行することが明らかとなっている。

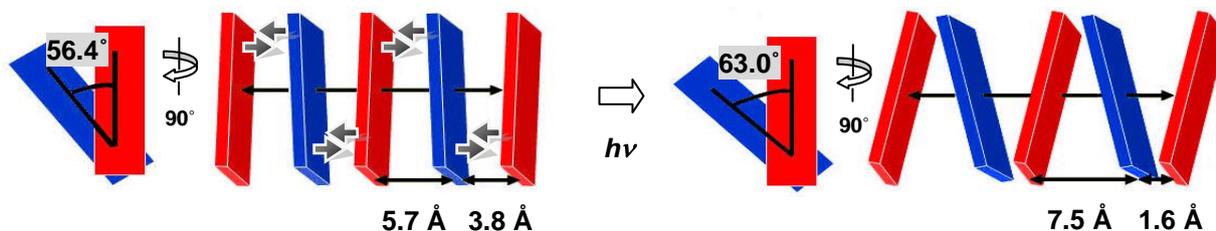


Fig.76 Crystal structure of 3a/TCNQ cocrystal

3-10-2 単結晶 X 線構造解析

固相重合反応性はモノマーの結晶構造、すなわち結晶中の分子配列により支配される。そこで各 **RCQ/DDQ**、**RCQ/BMI** 共結晶の固相重合反応性を調査するため、単結晶を作製して X 線構造解析を行なった。詳細な結晶データについてはまとめて Table.31 に示す。

3-10-3 **RCQ/DDQ** 共結晶の単結晶 X 線構造解析

3-10-3-1 **3a/DDQ** 共結晶の単結晶 X 線構造解析

クロロホルムからの再結晶により得られた単結晶を用いた結果を Fig.77 に示す。晶系は triclinic、空間群は P-1、格子定数は $a = 7.345 \text{ \AA}$ 、 $b = 9.455 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.909 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 65.26^\circ$ 、 $\beta = 78.34^\circ$ 、 $\gamma = 84.722^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 612.2 \text{ \AA}^3$ で **3a**、**DDQ** を 1 分子ずつ含む。

3a と **DDQ** はスタッキングしておらず、重合が進行しない結晶構造であることが分かった。

3-10-3-2 **3b/DDQ** の単結晶 X 線構造解析

クロロホルムからの再結晶により得られた単結晶を用いた結果を Fig.78 に示す。晶系は monoclinic、空間群は C 2/c (#15)、格子定数は $a = 32.029 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.879 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.641 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 107.65^\circ$ 、 $\gamma = 90.00^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 5778.8 \text{ \AA}^3$ で **3b**、**DDQ** を 1 分子ずつ含む。

3a/DDQ の場合と同じく、スタッキングしておらず、重合が進行しない結晶構造であることが分かった。

3-10-4 **RCQ/BMI** 共結晶の単結晶 X 線構造解析

3-10-4-1 **3a/BMI** 共結晶の単結晶 X 線構造解析

クロロホルムとヘキサンの混合溶媒の再結晶により得られた単結晶を用いた結果を Fig.79 に示す。晶系は monoclinic、空間群は $P 2_1/n$ 、格子定数は $a = 7.800 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.385 \text{ \AA}$ 、 $c = 23.250 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 94.11^\circ$ 、 $\gamma = 90.00^\circ$ であった。1 ユニットあたりの体積は、 $V = 2421.4 \text{ \AA}^3$ で **3a**、**BMI** を 1 分子ずつ含む。

3a/DDQ の場合とは異なり、**3a** と **BMI** が交互にスタッキングしていることが分かった。

Fig.80 に **3a/BMI** 共結晶中のスタッキング様式を表した図を示す。

$d_{cc} = 3.71, 3.82, 3.83, 3.88 \text{ \AA}$ の順で反応点間距離が繰り返し、 $2d_s = 6.41, 7.00, 7.36, 6.06 \text{ \AA}$ の順でスタッキングしている。**BMI,3a,BMI** の 3 分子が斜めにカラム状にスタッキングした後、

約 60° 折れ曲がった方向に、再度、**BMI,3a,BMI** の 3 分子が斜めにカラム状にスタッキングすることを繰り返す構造であった。反応点間距離 d_{cc} は全て 4.2 \AA 以下でトポケミカル重合に適する距離であったがスタッキング軸がジグザグに折れ曲がっているためにトポケミカル重合が進行せず、非晶質のポリマーが生成したと考えられる。

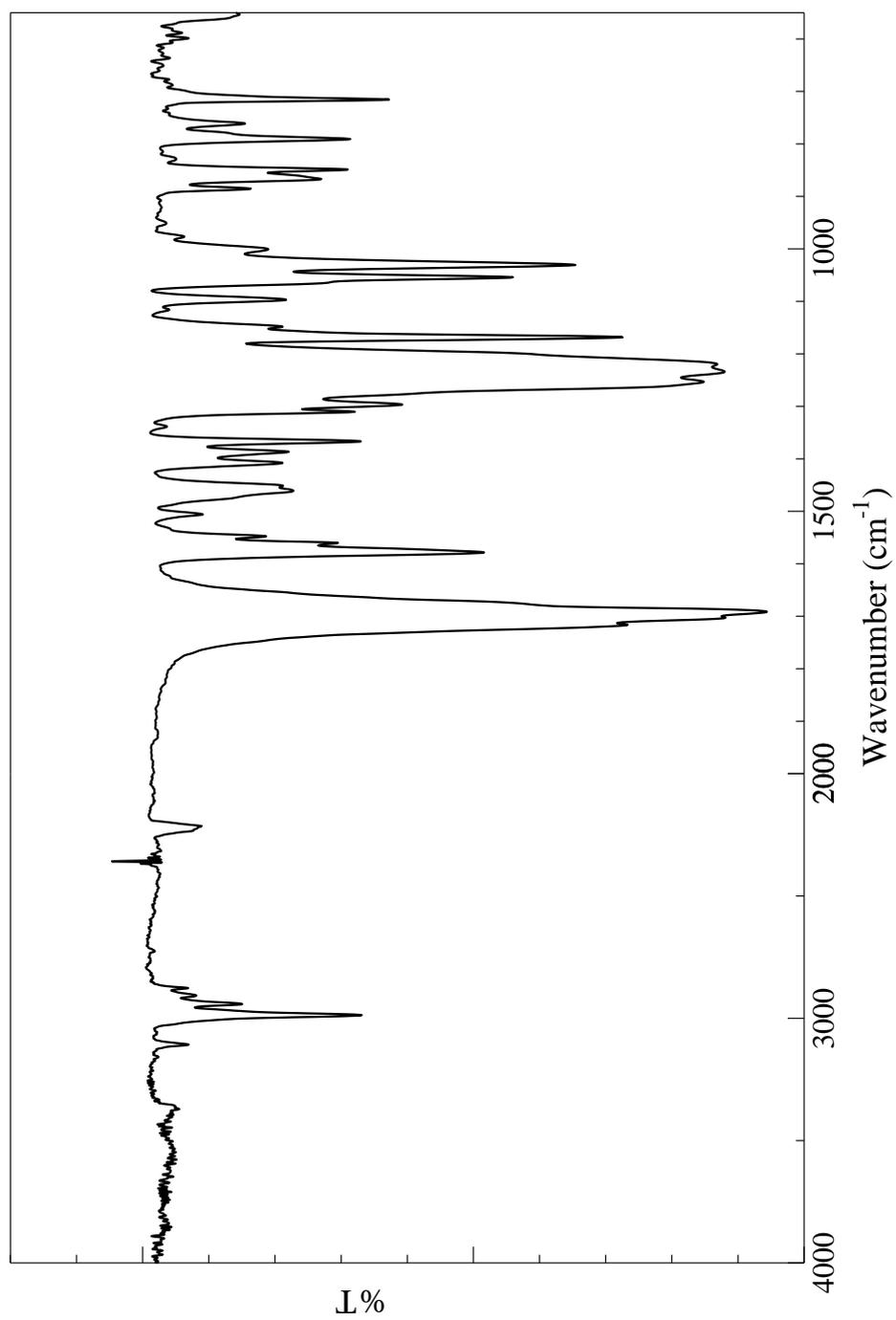


Fig. 56 IR spectrum of 3a/DDQ Cocrystal (KBr)

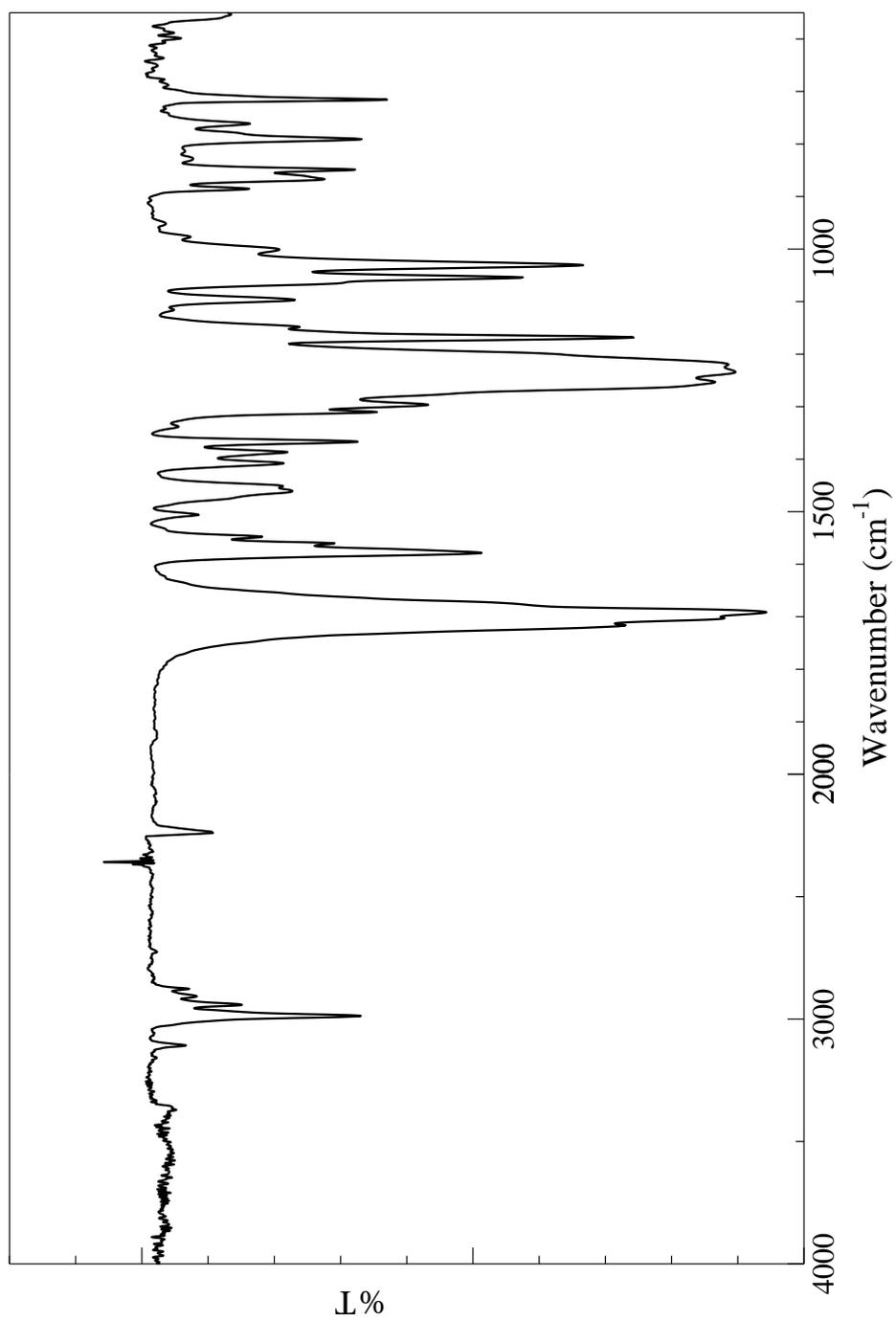


Fig. 57 IR spectrum of **3b/DDQ** Cocrystal (KBr)

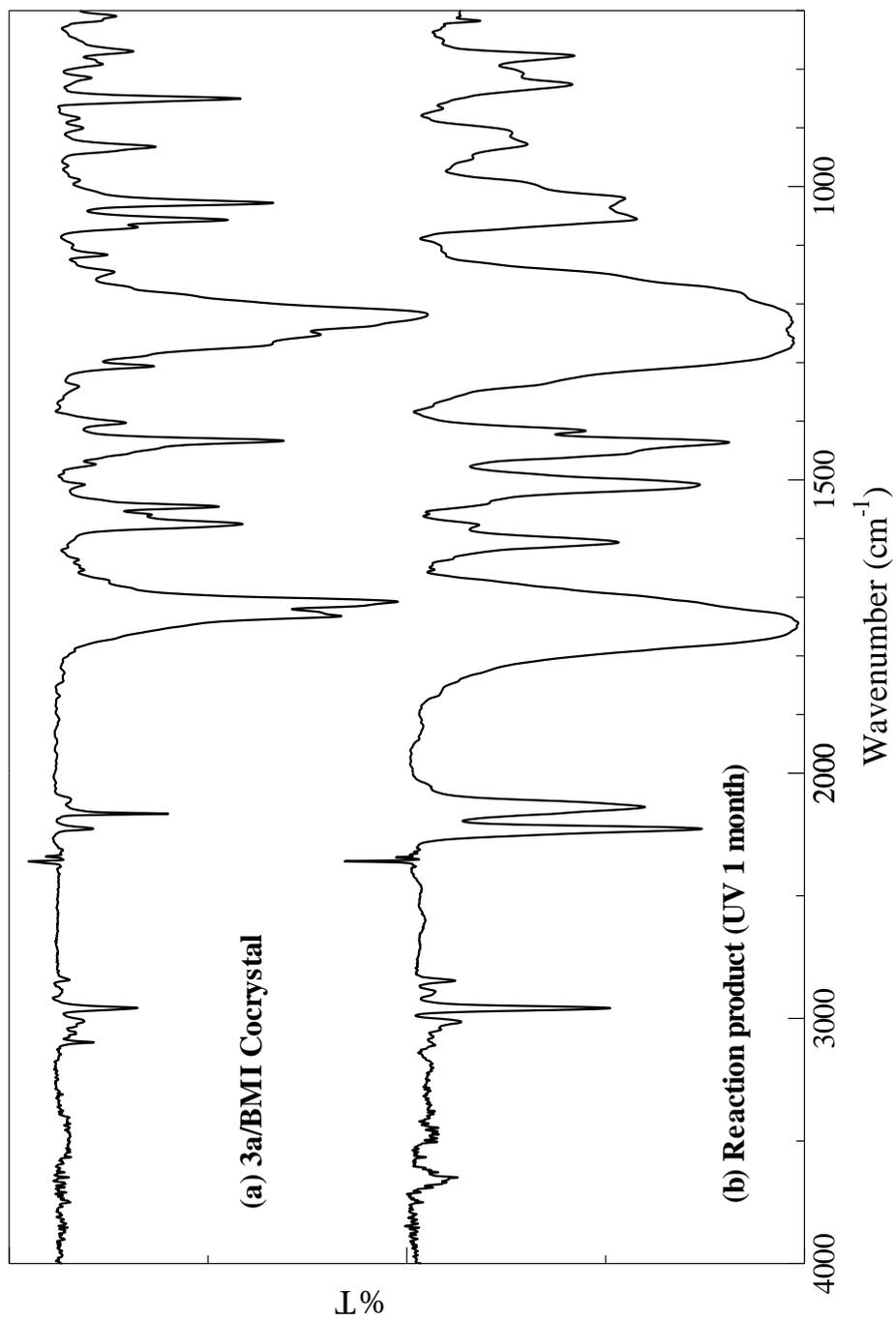


Fig. 58 IR spectrum of **3a/BMI Cocystal** (a) and reaction product (UV 1 month). (KBr)

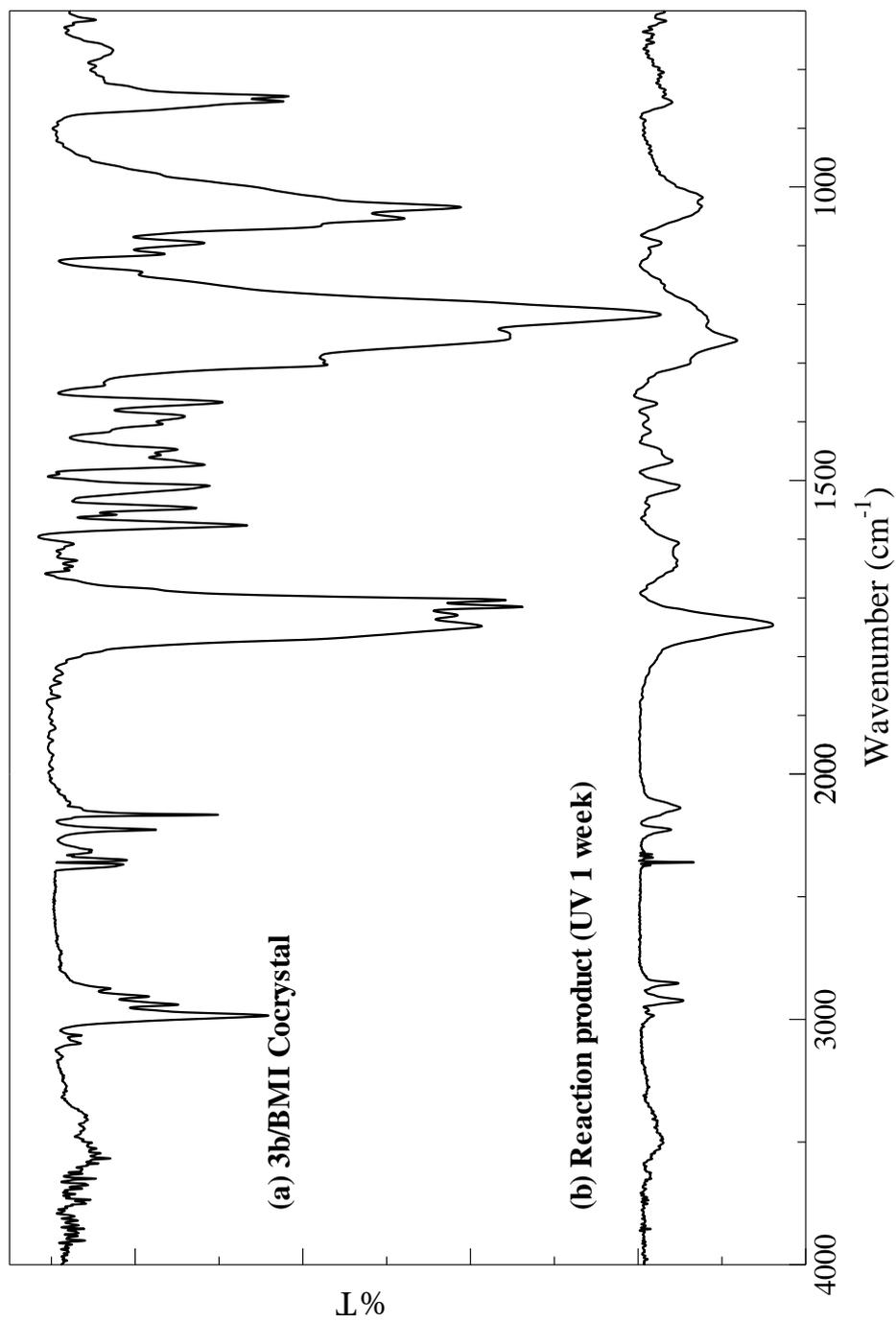


Fig. 59 IR spectrum of 3b/BMI Cocystal (a) and reaction product (UV 1 week). (KBr)

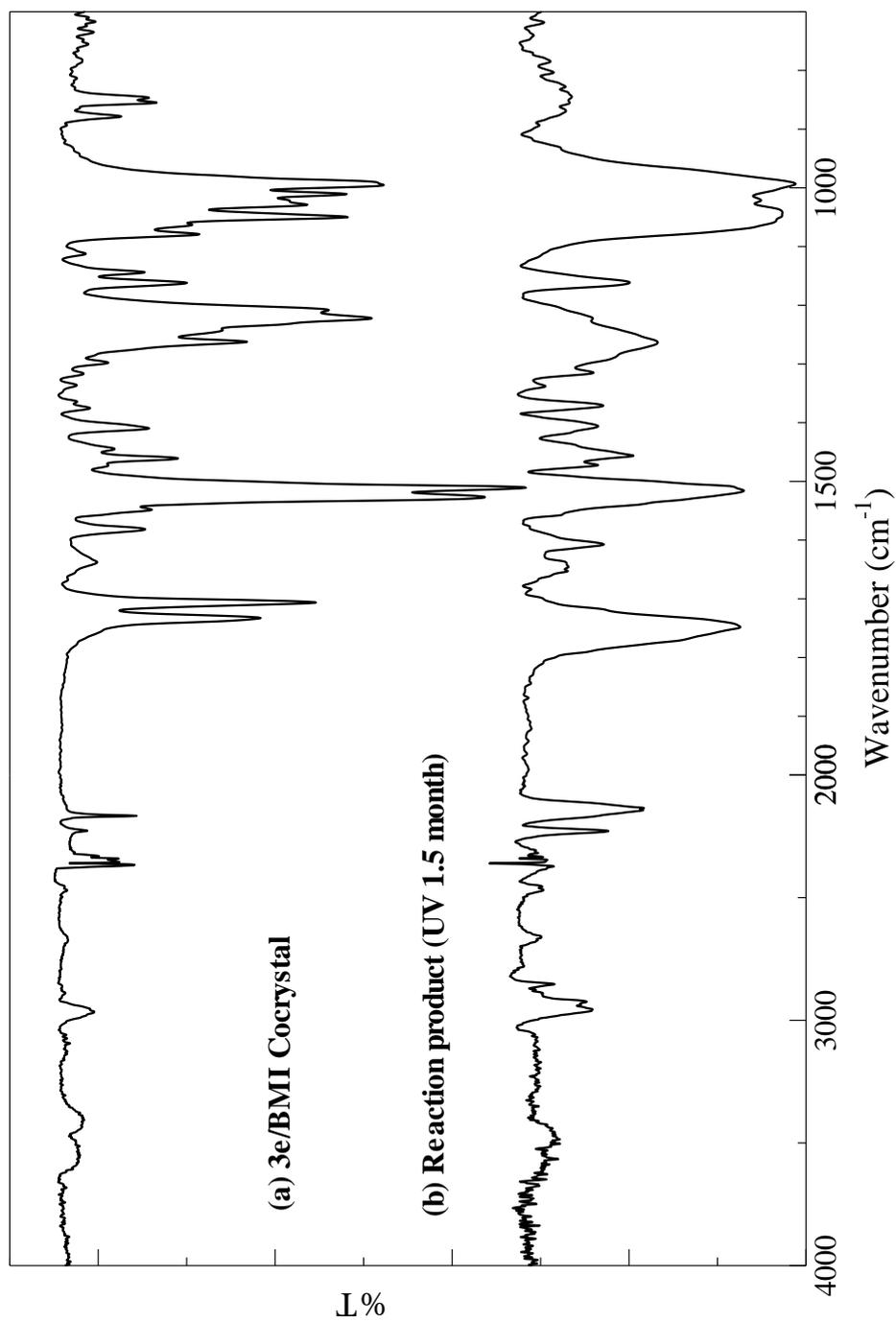


Fig. 60 IR spectrum of **3e/BMI** Cocystal (a) and reaction product (UV 1.5 month). (KBr)

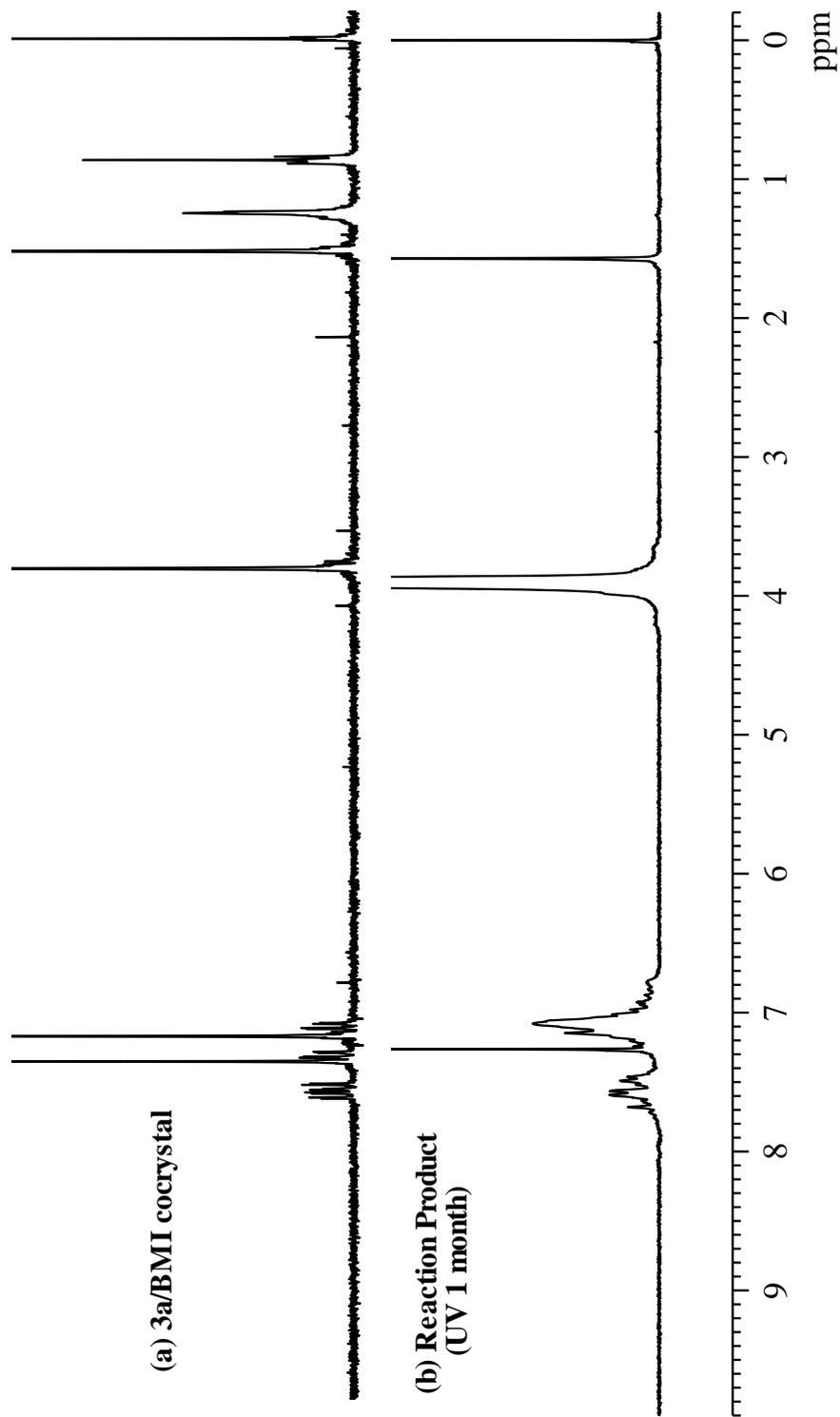


Fig. 61 ¹H NMR spectrum of **3a/BMI** Cocrystal (a) and reaction product (UV 1 month). (CDCl₃)

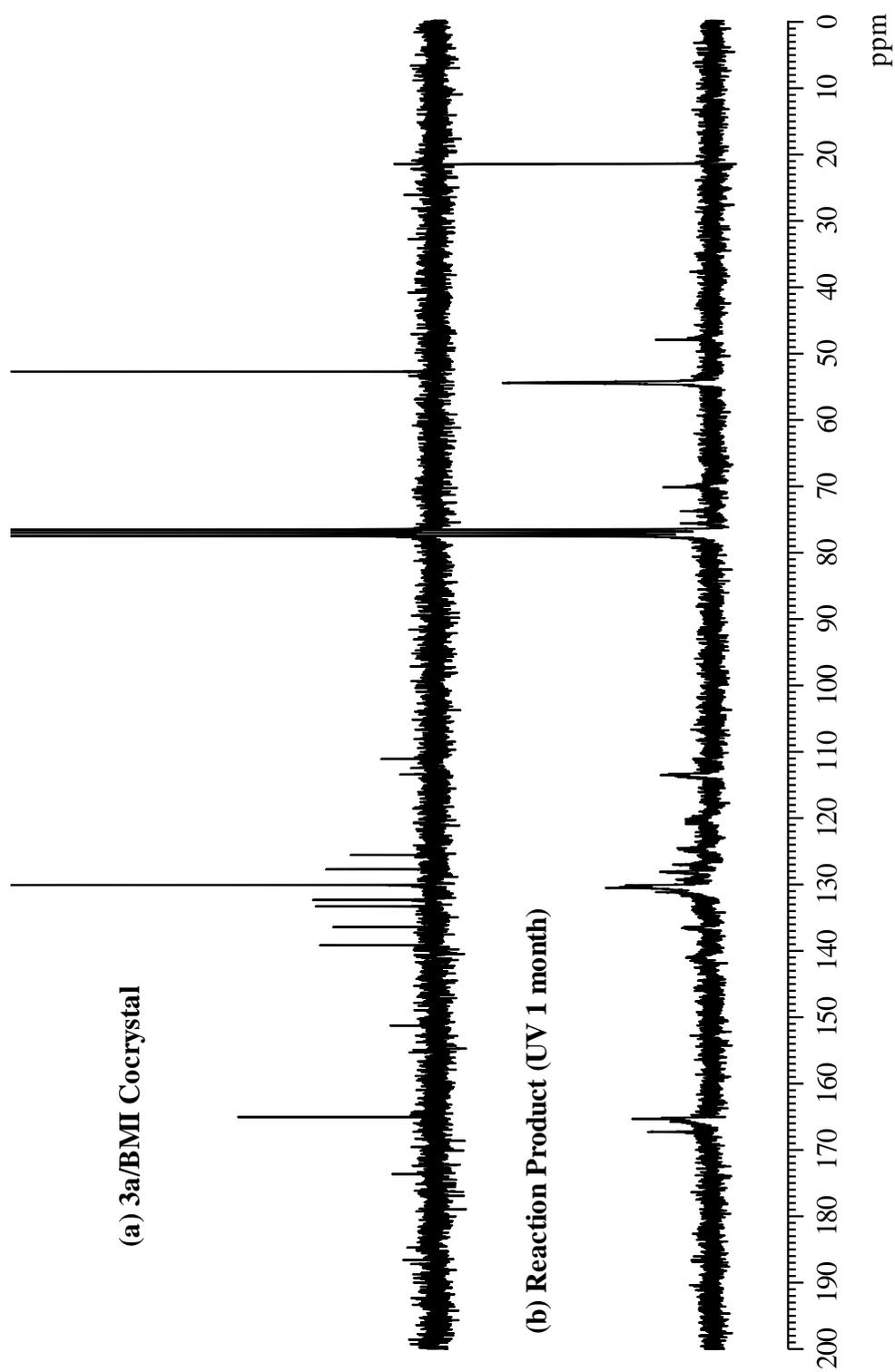


Fig. 62 ^{13}C NMR spectrum of 3a/BMI Cocrystal (a) and reaction product (UV 1 month). (CDCl_3)

Table.31 Crystallographic data of cocrystals

Cocrystal	3a/DDQ	3b/DDQ	3a/BMI
Formula	C ₁₂ H ₁₃ ClNO ₅	C ₂₈ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₁₀	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₈
Formula weight	286.69	619.41	516.47
Crystal system	Triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1 (#2)	C-1 2/c (#15)	P-1 2 ₁ /n (#1)
<i>a</i> (Å)	7.3454	32.0293	7.8004
<i>b</i> (Å)	9.4550	13.8792	13.3855
<i>c</i> (Å)	9.9098	13.6413	23.2504
α (deg)	65.258	90.000	90.000
β (deg)	78.344	107.6454	94.116
γ (deg)	84.722	90.000	90.000
<i>V</i> (Å ³)	612.15	5778.8	2421.36
<i>Z</i>	2	8	4
<i>D_c</i> (g/cm ³)	1.555	1.431	1.417
Unique reflections	1086	2876	1652
No. obsd reflections	2175	5258	4430
<i>R_I</i>	0.0776	0.0885	0.0813
<i>R</i> ; <i>R_w</i>	0.1697; 0.5087	0.0844; 0.2724	0.0980; 0.2952
GOF	1.697	1.422	1.311
2 θ _{max} (deg)	136.4	136.3	133.9
Temp, °C	213	213	153

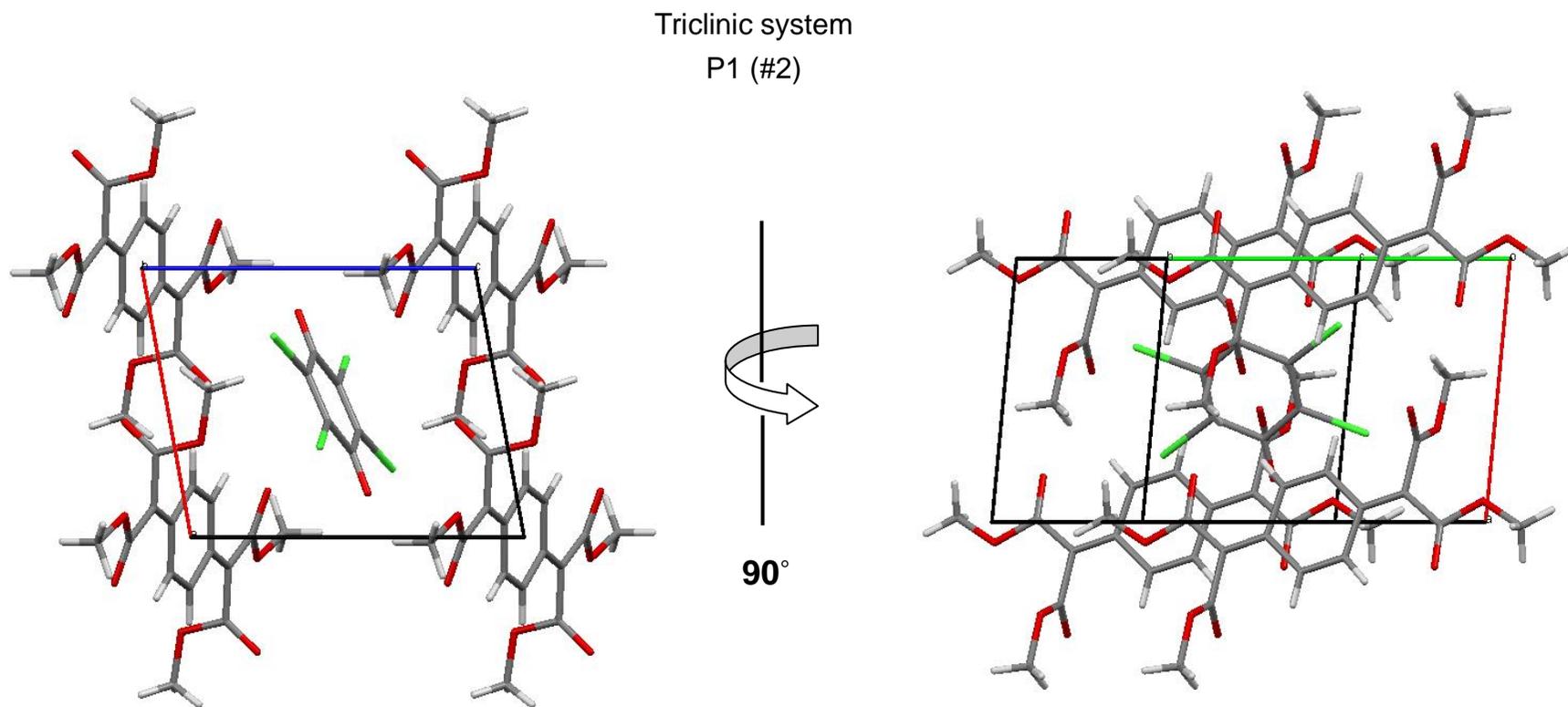


Fig.77 Crystal structure of 3a/DDQ Cocrystal

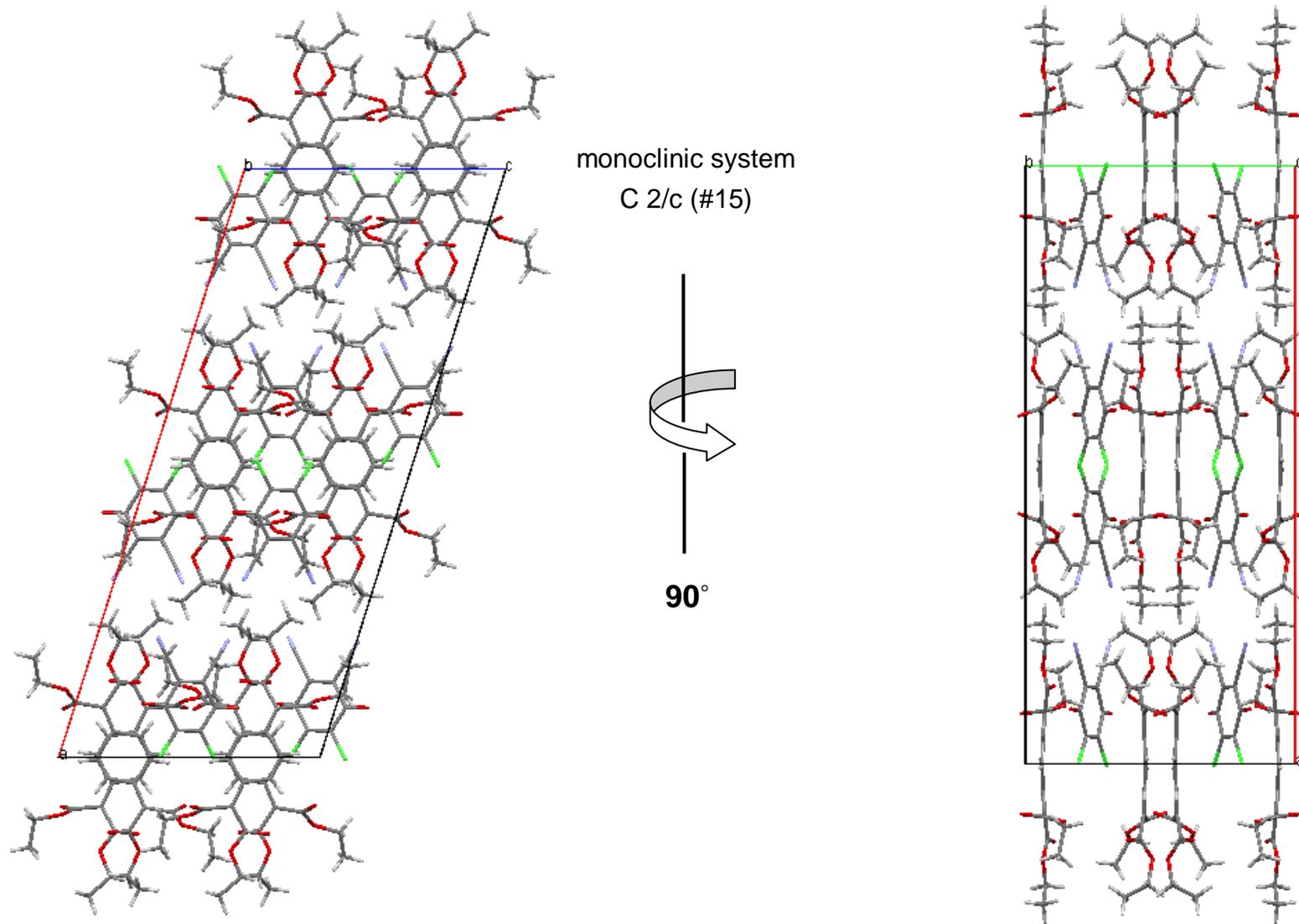


Fig.78 Crystal structure of **3b/DDQ** Cocrystal

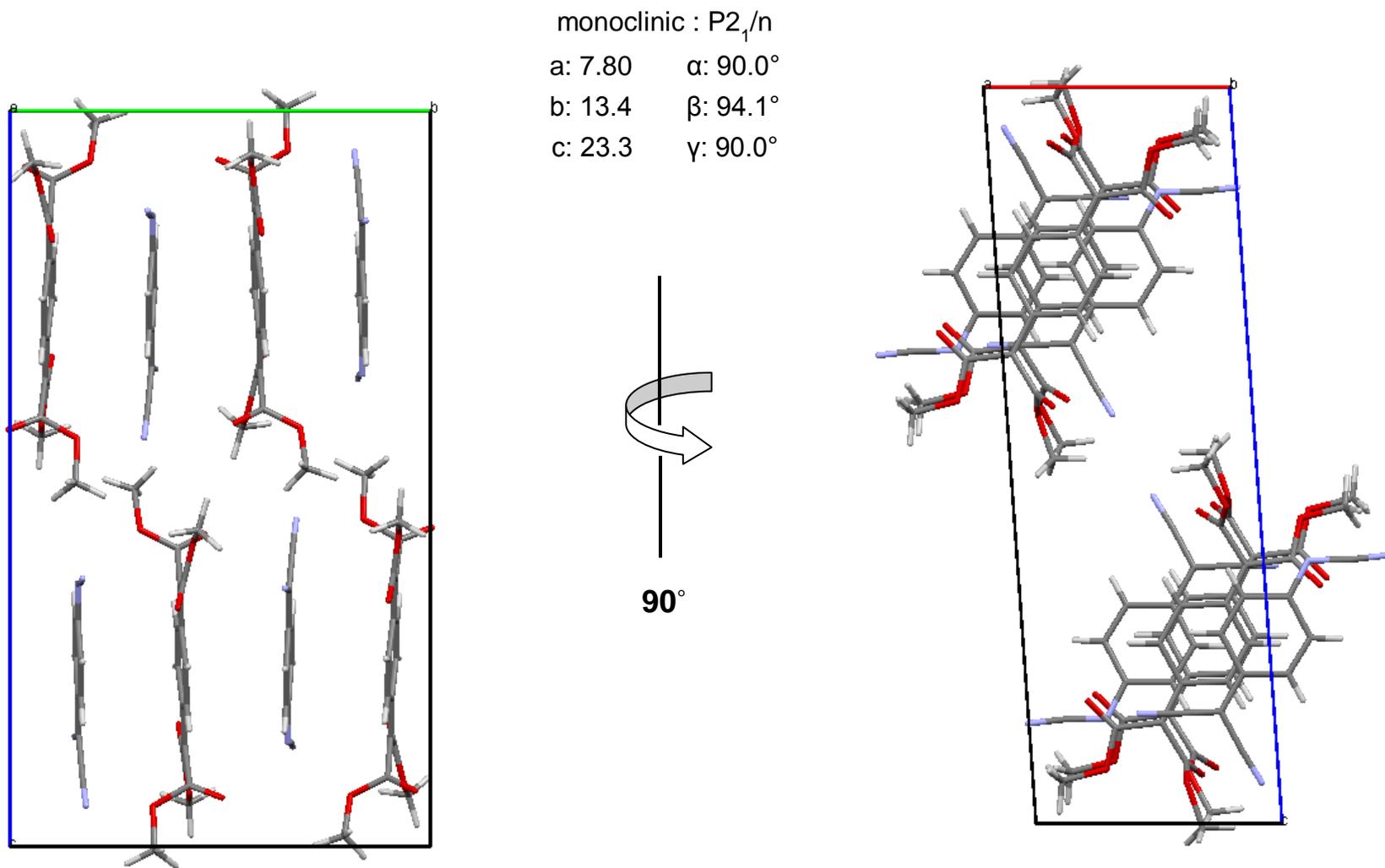
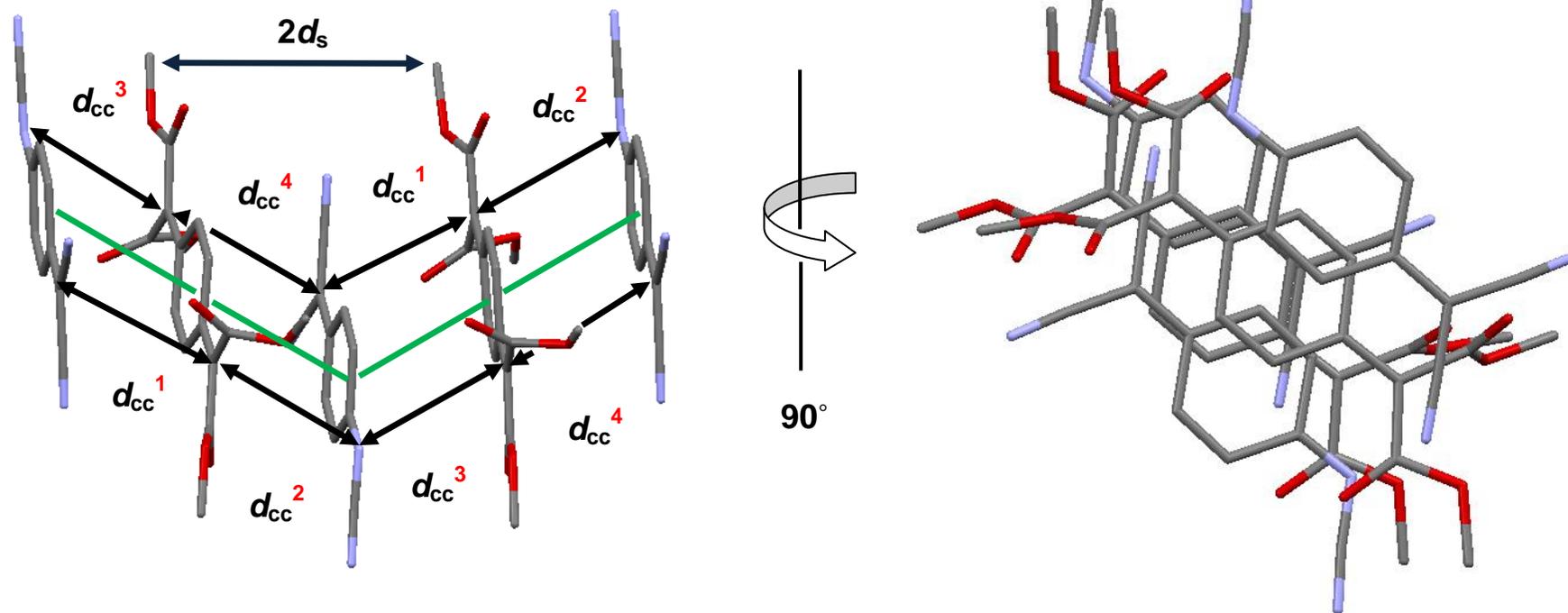


Fig.79 Crystal structure of **3a/BMI** Cocrystal

monoclinic : $P2_1/n$
 a: 7.80 α : 90.0°
 b: 13.4 β : 94.1°
 c: 23.3 γ : 90.0°



$$d_{cc}^1 = 3.83 \text{ \AA}, d_{cc}^2 = 3.82 \text{ \AA}, d_{cc}^3 = 3.71 \text{ \AA}, d_{cc}^4 = 3.88 \text{ \AA}, d_s = 3.2 \text{ \AA}$$

Fig.80 Crystal structure of **3a/BMI** Cocrystal

第四章 総括

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

- ・ **3a, 3b** と **DDQ** は赤色柱状結晶を形成した。
- ・ 得られた共結晶は固相重合は進行せず、熔融重合のみ進行することが明らかとなった。
- ・ これらの共結晶の結晶構造はスタッキングしておらず、固相重合が進行しない結晶構造であった。
- ・ **3a, 3b** と **BMI** は赤色柱状結晶、**3e** と **BMI** は橙色板状結晶を形成した。
- ・ 得られた **3a, 3b** と **BMI** の共結晶は光照射または加熱によっても固相重合が進行し、**3e** と **BMI** 共結晶は光照射により固相重合が進行した。
- ・ いずれの共結晶も固相重合は進行するもののトポケミカル重合ではなく、非晶質のポリマーが生成した。
- ・ **3a** と **BMI** の共結晶の結晶構造はスタッキング軸がジグザグに折れ曲がっているためにトポケミカル重合が進行しないと考えられた。

参考文献

- 1) (a) M. Hasegawa, *Chem. Rev.*, **83**, 5 (1983). (b) M. Hasegawa, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **30**, 117 (1995).
- 2) (a) A. Matsumoto, T. Matsumura, and S. Aoki, *Macromolecules*, **29**, 423 (1996). (b) A. Matsumoto and K. Yokoi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 3147 (1998). (c) A. Matsumoto, T. Odani, and S. Aoki, *Polym. J.*, **30**, 358 (1998). (d) A. Matsumoto, T. Odani, M. Chikada, K. Sada, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11122 (1999). (e) A. Matsumoto, S. Nagahama, and T. Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9109 (2000). (f) A. Matsumoto, T. Tanaka, K. Tsubouchi, K. Tashiro, S. Saragai, and S. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8891 (2002). (g) A. Matsumoto and H. Nakazawa, *Macromolecules*, **37**, 8538 (2004).
- 3) (a) 笠井均, 片木秀行, 飯田理恵子, 岡田修司, 及川英俊, 松田宏雄, 中西八郎, 日本化学会誌, **No5**, 309 (1997). (b) J. Xiao, M. Yang, J. W. Lauher, and F. W. Fowler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2135 (2000).
- 4) K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, A. Tanaka, A. Epergyes, S. Nagahama, A. Matsumoto, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1764 (2004).
- 5) T. Hoang, J. W. Lauher, and F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10656 (2002).
- 6) 松本章一, 高分子, Vol.55, No. 651, 270 (2006).
- 7) D. S. Acker and W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962).
- 8) (a) T. Itoh, S. Nomura, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, and M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4306 (2002). (b) 野村伸志, 平成 15 年度 三重大学 博士論文.
- 9) T. Itoh, S. Nomura, M. Ohtake, T. Uno, M. Kubo, A. Kajiwara, K. Sada, and M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5468 (2003).
- 10) T. Itoh, S. Nomura, H. Nakasho, T. Uno, M. Kubo, K. Sada, K. Inoue, and M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2035 (2004).
- 11) T. Itoh, S. Nomura, M. Ohtake, T. Yoshida, T. Uno, M. Kubo, A. Kajiwara, K. Sada, and M. Miyata, *Macromolecules*, **37**, 8230 (2004).
- 12) 中正博文, 平成 15 年度 三重大学 修士論文.
- 13) S. iwatsuki, T. Itoh, *Macromolecules*, **13**, 983 (1980).
- 14) T. Itoh, N. Kamei, and S. Iwatsuki, *Macromolecules*, **27**, 4859 (1994).
- 15) S. Iwatsuki, T. Itoh, and I. Yokotani, *Macromolecules*, **16**, 1817 (1983).
- 16) (a) T. Itoh, T. Suzuki, T. Uno, M. Kubo, N. Tonai and M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2253 (2011). (b) 鈴木達也, 平成 22 年度 三重大学 修士論文
- 17) 西尾元宏, “有機化学のための分子間力入門”, 講談社サイエンティフィク, (2001).
- 18) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2311 (1995).
- 19) A. Nangia, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, 1 (2002).
- 20) R. Taylor and O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5063 (1982)

- 21) 嶋村紗矢香, 平成 21 年度 三重大学 修士論文
- 22) チャンディー・ウィンサー, 平成 23 年度 三重大学 修士論文
- 23) E. C. M. Chen, *J. Chem. Physics.*, **63**, 3183 (1975)

謝辞

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

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