

芳香族化合物の特性を利用した  
分子認識および重合反応

久保雅敬

①

# 芳香族化合物の特性を利用した分子認識および重合反応

久保雅敬



## 目次

序論	1
第 I 部 芳香族化合物の特性を利用した分子認識	5
第 1 章 ビスフェノール A を出発とする新規シクロフェンの合成とその錯形成	9
1.1 緒言	9
1.2 実験	10
1.3 結果および考察	14
第 2 章 複合ホスト化合物の合成とその錯形成	23
2.1 緒言	23
2.2 実験	24
2.3 結果および考察	30
第 II 部 芳香族化合物の特性を利用した重合反応	35
第 3 章 ヘテロフェンのペーパーデポジション重合	39
3.1 緒言	39
3.2 実験	41
3.3 結果および考察	42
第 4 章 ポリ(2,5-チエニレンビニレン)フィルムの合成	48
4.1 緒言	48
4.2 実験	50
4.3 結果および考察	51

第5章 ポリ(フェニレンビニレン)フィルムの合成	56
5.1 緒言	56
5.2 実験	58
5.3 結果および考察	60
第6章 7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタンの重合	65
6.1 緒言	65
6.2 実験	66
6.3 結果および考察	70
第7章 ペリ置換アンスラキノジメタンの重合	78
7.1 緒言	78
7.2 実験	79
7.3 結果および考察	81
第8章 置換2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンの重合	95
8.1 緒言	95
8.2 実験	96
8.3 結果および考察	101
第9章 N,7,7-トリシアノベンゾキノンメチドイミンの重合	112
9.1 緒言	112
9.2 実験	113
9.3 結果および考察	114
総括	127
発表状況	128
謝辞	131

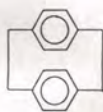


## 序論

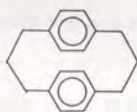
芳香族化合物は、ベンゼン等に代表され、化学的挙動がベンゼン等に類似した化合物も含む。それらは一般に安定な化合物であり、また、鎖状共役系化合物と違って、その炭素-炭素二重結合は付加反応の代わりに置換反応を受ける。Hückelは、量子力学的考察に基づき、このような性質が $(4n+2)$ 個の $\pi$ 電子を有する環状共役系化合物に共通なものであることを指摘し、その安定性を芳香族性 (aromaticity) と定義した。

芳香族化合物の示す性質は、 $\pi$ 電子および大きな共鳴安定化エネルギーによって説明される。すなわち、芳香族化合物の典型的な反応は、求電子試薬の攻撃を受け、共鳴安定化した環系が保持されるような置換反応が進行する。

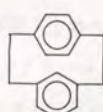
近年、芳香環をメチレン鎖で結合させた一連の環状化合物群が合成され、シクロファンと総称された。これらの化合物は、お互いに近接した芳香環同士の相互作用や高い歪のために平面構造をとれなくなった芳香環に起因する独特なスペクトルや化学反応性を示し<sup>1)</sup>、一般の芳香族化合物と異なる点で有機化学的に興味深い化合物である。



[2.2]paracyclophane



[3.3]paracyclophane



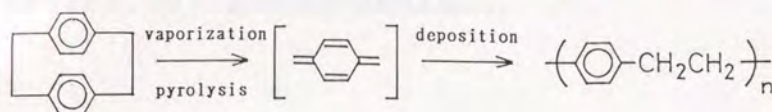
[2.2]metaparacyclophane

一方、数個の芳香環をメチレン鎖などで結合した大環状シクロファンは、通常の芳香族化合物としてのスペクトルや化学反応性を有する。しかし、そのような大環状シクロファンは、小環状シクロファンとは違った興味深い構造を有する。すなわち、大環状シクロファンは、芳香環の平面が壁状に並んだ円筒型の疎水内孔を形成する。内孔を構成している芳香環は、 $\pi$ -ドナーあるいは-アクセプターおよび疎水的結合サイトとして働き、有機化合物を包接するホスト化合物としての性質を示す。このような包接現象は酵素の基質取り込みと類似しているため、大環状シクロファンは酵素モデルの研究において興味深い対象となっている。

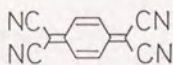
また、シクロファンは低分子有機化学ばかりでなく、高分子化学においても興味深い

化合物である。[2, 2]パラシクロファンのメチレン鎖は近接したベンゼン環を結合し、高度に歪んでいるため、熱による開裂を受けやすくなっている。このような性質を利用し、[2, 2]パラシクロファンの気相熱分解を用いて、ポリ(フェニレンエチレン)が合成されている<sup>2)</sup>。これは、[2, 2]パラシクロファンのメチレン鎖が開裂して生成するキノジメタン(p-キシリレン)が、高い反応性を有していることを利用している。

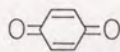
この高い反応性はキノジメタンのベンゼノイド構造とキノイド構造の間のエネルギー差が小さいことに起因している<sup>3)</sup>。すなわち、この重合では、芳香族の共鳴安定化を高分子合成へ巧妙に応用している。



キノジメタンの反応性は、その7位および8位の炭素原子に置換基を導入することで低下する。例えば、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ<sup>4)</sup>)は室温で安定な結晶として単離可能である。さらに、強力な電子受容性化合物であるTCNQが単独重合しないのに対し、置換基の電子吸引性を弱めると単独重合するようになる。例えば、シアノ基の代わりに、アルコキシカルボニル基やアシル基が導入された7,8-ビス(ブトキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>5)</sup>や7,8-ジアセチル-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>6)</sup>はラジカルおよびアニオン開始剤で単独重合する。すなわち、置換基はキノジメタン化合物の反応性に大きな影響を与える。一方、エキソ位炭素原子をより電気陰性度の高いヘテロ原子で置換することによっても、ベンゼノイド構造の芳香族性を減少させ、キノイド構造を安定化することができる。例えば、1,4-ベンゾキノンは安定な結晶である。



TCNQ



1,4-benzoquinone

このように、キノジメタンに対する2つの修飾方法によって、その反応性(重合性)を変えることが可能である。結晶として単離されるキノジメタン化合物の反応を調べることによって、その反応性を支配している因子を明らかにすることができる。さらに、



これらの反応挙動は、従来のビニルモノマーとの比較という観点から興味深い。

本研究では、以上の観点から、芳香族化合物の有する特性を利用した分子認識および重合反応について検討した。

第Ⅰ部では、シクロファン化合物が疎水内孔を形成することに着目し、芳香族化合物をゲストとする、デザインされた内孔を有する純人工的有機ホスト化合物の合成とその錯形成能を論じた。

第Ⅱ部では、[2.2]パラシクロファンの熱分解によって生成するキノジメタンの高い反応性を利用した重合反応について、その機能性フィルム作製への応用およびヘテロ元素を含むキノジメタン関連化合物の反応性を論じた。

[参考文献]

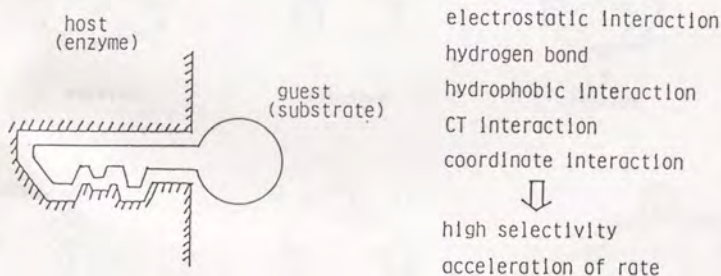
- 1) D. J. Cram and J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 204 (1971).
- 2) W. F. Gorham, *J. Polym. Sci.*, **4**, 3027 (1966).
- 3) C. A. Coulson, D. P. Craig, A. Maccoll, and M. A. Pullman, *Disc. Faraday Soc.*, **2**, 36 (1974).
- 4) D. S. Acker and W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962).
- 5) S. Iwatsuki, T. Itoh, K. Nishihara, and H. Furuhashi, *Chem. Lett.*, 517 (1982).
- 6) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Sato, and T. Higuchi, *Macromolecules*, **20**, 2651 (1987).



## 第1部 芳香族化合物の特性を利用した分子認識

近年、有機化学の分野で生体反応、特に酵素触媒反応におけるすぐれた触媒的かつ立体選択的な反応を人工的に実現しようとする試みが数多くなされてきている。それらは、"biomimetic chemistry"のひとつとして急速に発展しつつある。

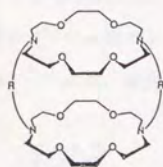
酵素のすぐれた立体選択性を説明するモデルとして、カギとカギ穴の関係がよく用いられている。これは、酵素反応の初期段階において、ホストである酵素がゲストの基質を取り込む際に、高度の選択性が発揮されるというものである。そして、このようにして形成される酵素-基質複合体における高度な選択性は、イオン結合、水素結合、疎水相互作用、静電相互作用、あるいは配位相互作用などのような多くの相互作用を利用して基質を取り込んでいることに起因していると考えられている。



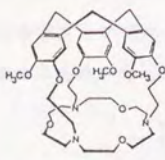
酵素の基質取り込みをモデルとする研究は、シクロデキストリンの包接作用を利用したマンデル酸エステルの不斉分割<sup>1)</sup>やフェニルエステルの加水分解の研究<sup>2)</sup>に端を発している。このような研究は現在、デザインされた空孔を有するホストがそれに適合したゲストを識別して取り込んだ構造性の高い分子錯体の合成と応用の化学として、ホスト・ゲスト化学<sup>3)</sup>の分野を形成するに至っている。

ホスト・ゲスト化学の分野でその対象となっているホスト化合物には、シクロデキストリン、クラウンエーテル、クリプタンド<sup>4)</sup>、シクロファン、スフェランド<sup>5)</sup>、あるいはキャピタンド<sup>6)</sup>などがあり、有機化学とライフサイエンスの接点として重要な役割を演じている。このような化合物の中で、シクロデキストリンが天然物由来であるために内孔の構造が決まっているのに対し、シクロファンは純人工的なホストであるので、内

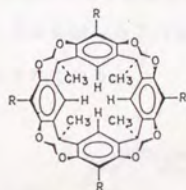
孔の大きさと構造を自由にデザインでき、また、さまざまな化学修飾ができる特徴をもっている。シクロファンによる有機化合物の取り込みは、ベンジジン骨格を有するシクロファン〔1〕とベンゼンあるいはジオキサンとの1:1錯体において初めて観測された<sup>7)</sup>。しかし、X線構造解析の結果から、これらのゲストは、〔1〕の内孔に包接されているのではなく、2分子の〔1〕の間にはさまれていることが判明した<sup>8)</sup>。一方、シクロファン〔2〕<sup>9)</sup>、〔3〕<sup>10)</sup>、〔4〕<sup>11)</sup>、および〔5〕<sup>12)</sup>では、ゲスト分子がシクロファンの内孔に包接されていることが、X線構造解析の結果から確認された。さらに、親水基が導入されたシクロファン〔6〕<sup>13)</sup>、〔7〕<sup>13)</sup>、および〔8〕<sup>14)</sup>は水溶液中で疎水性ゲストを取り込むことが見出された。



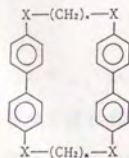
cryptand



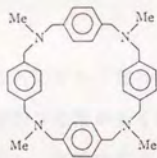
spherand



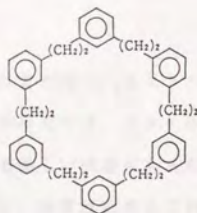
cavitand



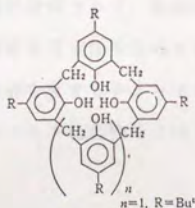
〔1〕  
a: X=NH, n=2  
b: X=NH, n=3  
c: X=NH, n=4



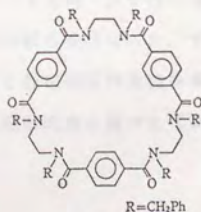
〔2〕



〔3〕

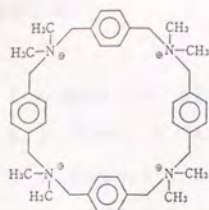


〔4〕

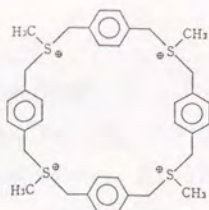


〔5〕

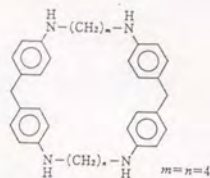




[ 6 ]



[ 7 ]

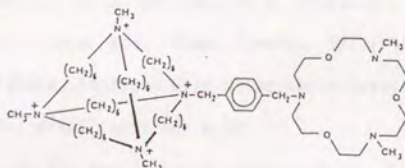


[ 8 ]

一方、基質取り込み系を複合化することによって、大きな基質特異性を発揮させることができると期待される。これは酵素モデルの高度な選択性をシュミレーションすることに相当する。例えば、シクロデキストリンにアザクラウンエーテルを結合させた化合物 [ 9 ] <sup>15)</sup> や 4 級アンモニウム塩部位とアザクラウンエーテルを同一分子内に有する [ 10 ] <sup>16)</sup> には、複合多重認識による高い錯形成能が見出されている。



[ 9 ]



[ 10 ]

しかし、シクロファンを含めた人工ホスト化合物の研究の歴史はまだ浅く、ホストの構造と錯形成能の関係などまだ未知な分野が多く残されている。本研究では、ホスト化合物としてのシクロファンに着目し、芳香族化合物をゲストとする新しい構造をもったシクロファンを合成し、その錯形成能を調べた (第 1 章)。さらに、酵素反応を人工的に実現する基礎的研究として、異種の結合サイトを同一分子内に導入し、基質取り込みにおけるより高度な選択性を達成させるための試みを行なった。すなわち、同一分子内に疎水相互作用能を有するシクロファン部位と静電相互作用能を有するクラウンエーテル部位を有するホスト化合物を合成し、その錯形成能を調べた (第 2 章)。

[参考文献]

- 1) F. Cramer, Ber., 92, 1739 (1959).
- 2) M. L. Bender, J. Am. Chem. Soc., 88, 2318 (1966).
- 3) D. J. Cram and J. M. Cram, Science, 219, 1177 (1983).
- 4) B. Dietrich, J. M. Lehn, and J. P. Sauvage, Tetrahedron Lett., 2889 (1969).
- 5) D. J. Cram, T. Kanada, R. C. Helgeson, and G. M. Lein, J. Am. Chem. Soc., 101, 6752 (1979).
- 6) J. R. Moran, S. Karbach, and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 104, 5826 (1982).
- 7) H. Stetter and E. -E. Roos, Chem. Ber., 88, 1390 (1955).
- 8) R. Hilgenfeld and W. Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 787 (1982).
- 9) S. J. Abbott, A. G. M. Barrett, C. R. A. Godfrey, S. B. Kalindjan, G. W. Simpson, and D. J. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 796 (1982).
- 10) A. Itai, Y. Tanaka, and Y. Iitaka, American Crystallographic Association Winter Meeting, 1979, Honolulu, Hawaii, Abstract p 32.
- 11) C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, and R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc., 103, 3782 (1981).
- 12) F. Vogtle, H. Puff, E. Friedrichs, and W. M. Muller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1398 (1982).
- 13) I. Tabushi, H. Sasaki, and Y. Kuroda, J. Am. Chem. Soc., 98, 5727 (1976).
- 14) K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, and K. Koga, J. Am. Chem. Soc., 102, 2504 (1980).
- 15) Y. Chao and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 98, 1015 (1976).
- 16) I. Willner and Z. Goren, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1469 (1983).



## 第1章

### ビスフェノールAを出発とする新規シクロファンの合成とその錯形成

#### 要旨

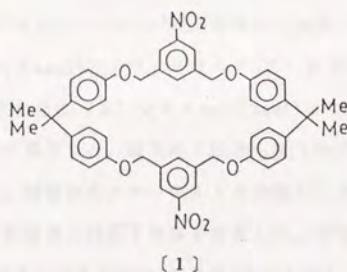
3,5-ビス(ブロモメチル)ニトロベンゼン〔2〕とビスフェノールA〔3〕から、新規シクロファン、2,2,20,20-テトラメチル-11,29-ジニトロ-7,15,25,33-テトラオキサヘプタシクロ〔32.2.2.2.2<sup>3,6</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>21,24</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>27,31</sup>〕ヘキサテトラコンタ-3,5,9(44),10,12,16,18,21,23,27(39),28,30,34,36,37,40,42,45-オクタデカン〔1a〕を合成した。シクロファン〔1a〕を合成するために、U字型前駆体〔4〕を経由する段階的反応と〔2〕と〔3〕の直接2:2環化反応を行なった。反応系にベンゼンを存在させることによって、高度希釈法を用いることなく比較的高い収率で〔1a〕を合成することができた。このことは、環化段階においてベンゼンが“鑄型”として働いたことを示唆している。〔1a〕とベンゼンの錯体のX線構造解析から、〔1a〕の結晶が“column-type”の穴を有し、この穴の中に芳香族ゲストを取込んでいることがわかった。〔1a〕とさまざまな芳香族化合物の錯形成において、基質取込みの選択性が見られた。その選択性を、錯体からゲストが放出されるときのエントルピー変化で説明した。

#### 1.1 緒言

近年、いくつかのシクロファン化合物が中性有機化合物と包接錯体を形成することが報告されている<sup>1)</sup>。このような系は酵素モデルとして興味深い<sup>2)</sup>。さらに、シクロファンは純人工的なホスト化合物なので、内孔の大きさや構造を自由に設計でき、さまざまな化学修飾が可能である。本研究では、包接錯体を形成可能なシクロファンを新規に合成し、その構造と錯形成能の関係を明らかにすることを目的とした。現在までに報告されている中性有機化合物との包接錯体形成能を有するシクロファンの多くはジフェニル

メタンを基本骨格としている。この理由として、ジフェニルメタンがゲストを包接するのに必要な"face"コンホメーションをとるのに有利であることが考えられている<sup>3)</sup>。そこで本研究でも、シクロファンの基本骨格としてジフェニルメタンを用いることを考えた。しかし、ジフェニルメタン骨格そのものでは、活性なベンジルプロトンが存在するため酸化を受けやすく、これを構成成分として含むシクロファンはやや安定性に欠けるとされている。そこで、ジフェニルメタン骨格として、安価で入手容易であり、ベンジルプロトンを有さないビスフェノールAを用いることとした。さらに、CPK分子模型を組み立てることにより、ビスフェノールAと1,3-ビス(プロモメチル)ベンゼンの2:2環化縮合体が、ゲスト分子を包接するのに必要かつ十分な大きさの内孔を形成することがわかった。また、第2章で述べる複合化が可能となるように、反応性官能基であるアミノ基に変換可能なニトロ基をシクロファンに導入することを考え、1,3-ビス(プロモメチル)ベンゼンにニトロ基を導入することとした。

本研究では、以上の発想を基礎として、有機分子を包接するに十分な内孔を有するシクロファン化合物として、ビスフェノールAと1,3-ビス(プロモメチル)ニトロベンゼンの2:2環化縮合体〔1a〕を対象化合物として設計し、その合成と芳香族ゲスト分子との錯形成能を調べた。



## 1.2 実験

### 1.2.1 〔1a〕の合成(方法a:段階的2:2環化反応)

エタノール30cm<sup>3</sup>にナトリウム0.92g(40mmol)を溶解し、ビスフェノールA

[3] 9.10 g (40 mmol) を一度に加えた。反応混合物をゆるやかに還流し、[3] を完全に溶解させた。この溶液に、3,5-ビス(ブロモメチル)ニトロベンゼン<sup>47</sup> [2] 3.09 g (10 mmol) の THF 溶液 50 cm<sup>3</sup> をかくはんしながら還流下 30 分かけて滴下した。滴下後さらに 3 時間還流を続け、冷却後、溶媒を減圧下留去した。残留黄色オイルに塩化メチレン 60 cm<sup>3</sup> を加えて溶解させ、0.1 mol dm<sup>-3</sup> の水酸化ナトリウム水溶液で 3 回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留黄色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/ヘキサン = 7/3) で精製することにより、4.83 g (80%) の U-字型前駆体 [4] を得た。mp 63–64 °C。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3420, 1527, 1510, 1228, 1180, 830.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.66 (s, 12 H), 5.08 (s, 4 H), 6.6–7.2 (m, 16 H), 7.79 (s, 1 H), 8.20 (s, 2 H).

元素分析 C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>6</sub> としての

計算値 C 75.60%, H 6.18%, N 2.32%.

分析値 C 75.31%, H 6.12%, N 2.52%.

エタノール 250 cm<sup>3</sup> と THF 250 cm<sup>3</sup> の混合液に、還流下激しくかくはんしながら、化合物 [4] 1811 mg (3 mmol) およびカリウム *t*-ブトキシド 694 mg (6 mmol) のエタノール溶液 120 cm<sup>3</sup> と化合物 [2] 927 mg (3 mmol) の THF 溶液 120 cm<sup>3</sup> を 10 時間かけて同時にゆっくり滴下した。滴下終了後さらに 1 時間還流を続け、冷却してから反応混合物を濃縮した。残留物をクロロホルムに溶解し、水でよく洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去した。残留黄色粘性液体にベンゼン 30 cm<sup>3</sup> を加え、白色固体として 870 mg (35%) の [1a] - ベンゼン錯体を得た。mp 280 °C (dec)。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1526, 1510, 1350, 1240, 1220, 1180.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.64 (s, 12 H), 5.14 (s, 8 H), 6.78 (d, J = 9 Hz, 8 H), 7.09 (d, J = 9 Hz, 8 H), 7.36 (s, 6 H), 7.76 (s, 2 H), 8.17 (s, 4 H).



元素分析  $C_{52}H_{48}N_2O_8$ としての

計算値 C 75.34%, H 5.84%, N 3.38%.

分析値 C 75.07%, H 5.76%, N 3.30%.

得られた錯体を加熱しながら少量のクロロホルムに溶解し、クロロホルムのおよそ3分の1の量のメタノールを加えた。室温で24時間放置することにより、黄色針状晶として[1a]-クロロホルム錯体を得た。mp 280°C。

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1526, 1510, 1350, 1240, 1220, 1180.

$^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 1.64 (s, 12H), 5.14 (s, 8H), 6.78 (d,  $J=9$  Hz, 8H), 7.09 (d,  $J=9$  Hz, 8H), 7.32 (s, 1H), 7.78 (s, 2H), 8.16 (s, 4H).

元素分析  $C_{47}H_{42}Cl_3N_2O_8$ としての

計算値 C 64.86%, H 4.98%, N 3.22%, Cl 12.22%.

分析値 C 64.59%, H 4.69%, N 3.30%, Cl 12.32%.

得られた[1a]-クロロホルム錯体を180°Cまで加熱することにより、錯体を形成していない純粋な[1a]を得た。mp 280°C (dec)。

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1526, 1510, 1350, 1240, 1220, 1180.

$^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 1.64 (s, 12H), 5.14 (s, 8H), 6.78 (d,  $J=9$  Hz, 8H), 7.09 (d,  $J=9$  Hz, 8H), 7.76 (s, 2H), 8.17 (s, 4H).

元素分析  $C_{46}H_{42}N_2O_8$ としての

計算値 C 73.58%, H 5.64%, N 3.73%.

分析値 C 73.60%, H 5.57%, N 3.65%.

### 1.2.2 [1a]の合成(方法b:直接的2:2環化反応)

(1)高度希釈条件を用いるとき

エタノール 250 cm<sup>3</sup>, THF 250 cm<sup>3</sup>, およびベンゼン 50 cm<sup>3</sup>の混合液に, 還流下激しくかくはんしながら, 化合物〔3〕1370 mg(6 mmol)およびカリウム t-ブトキシド 1392 mg(12 mmol)のエタノール溶液 200 cm<sup>3</sup>と化合物〔2〕1854 mg(6 mmol)の THF 溶液 120 cm<sup>3</sup>を 10 時間かけて同時にゆっくり滴下した。滴下終了後さらに 1 時間還流を続け, 冷却してから反応混合物を濃縮した。残留物をクロロホルムに溶解し, 水でよく洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 減圧下溶媒を留去した。残留黄色粘性液体にベンゼン 30 cm<sup>3</sup>を加え, 白色固体として 591 mg(23%)の〔1a〕-ベンゼン錯体を得た。

#### (2) 高度希釈条件を用いないとき

エタノール 450 cm<sup>3</sup>, THF 450 cm<sup>3</sup>, およびベンゼン 50 cm<sup>3</sup>の混合液に, 化合物〔2〕1854 mg(6 mmol), 化合物〔3〕1370 mg(6 mmol), およびカリウム t-ブトキシド 1392 mg(12 mmol)を加え, 激しくかくはんしながら 10 時間還流させた。冷却してから反応混合物を濃縮し, 残留物をクロロホルムに溶解後, 水でよく洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 減圧下溶媒を留去した。残留黄色粘性液体にベンゼン 30 cm<sup>3</sup>を加え, 白色固体として 522 mg(21%)の〔1a〕-ベンゼン錯体を得た。

### 1.2.3 包接錯体の合成

少量のクロロホルムにシクロファン〔1a〕を溶解し, ゲスト化合物を加えた後, 室温で 24 時間かくはんした。析出してきた固体をガラスフィルターでろ過し, メタノールで洗った後, 室温で減圧下 (0.1 Torr) 6 時間乾燥させた。錯体の構造は <sup>1</sup>H NMR で決定した。

〔1a〕と 2 種類のゲストを競争的に錯形成させるときは, 〔1a〕のクロロホルム溶液に等モル量のゲストを添加し, 析出した錯体の <sup>1</sup>H NMR から錯形成における選択性を決定した。

#### 1.2.4 X線構造解析

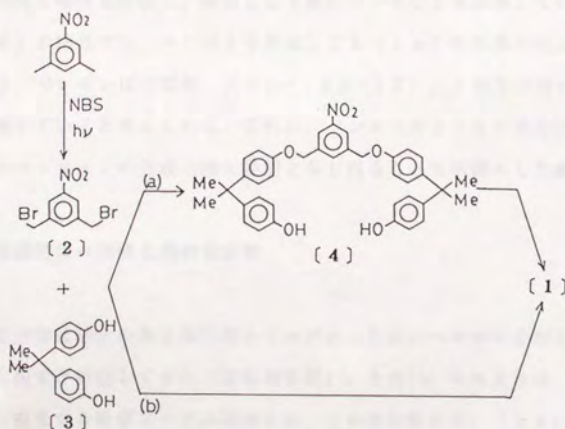
シクロファン〔1a〕とベンゼンとの1:1錯体は、〔1a〕をクロロホルム/ベンゼン混合溶媒から再結晶することによって得た。〔1a〕-ベンゼン錯体の20℃における結晶データは以下の通りである。

$M_r = 829.0$ , triclinic;  $a = 14.606(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.220(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.419(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 100.42(4)^\circ$ ,  $\beta = 104.78(3)^\circ$ ,  $\gamma = 66.41(3)^\circ$ ;  $V = 1093.9(8) \text{ \AA}^3$ , space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $D_c = 1.269 \text{ g cm}^{-3}$ .

### 1.3 結果および考察

#### 1.3.1 〔1a〕の合成

シクロファン〔1a〕の合成にあたって、以下のスキームに示した方法を検討した。



Scheme 1-1 Synthetic routes of [1].

まず方法aとして、〔2〕と〔3〕の1:2縮合体であるU字型前駆体〔4〕を経由する段階的な2:2環化反応を試みた。塩基存在下、高度希釈法による〔2〕と〔4〕



の1:1環化反応の収率は28%〔4〕の合成および環化反応の通算収率〕とあまり高くなかった。そこで、〔1a〕の収率に与える因子を検討するために、いくつかの実験を濃度、溶媒、および反応時間を変えて行なった。方法bとして、高度希釈条件下での〔2〕と〔3〕の直接縮合を行なったが、〔1a〕の収率は4%にとどまった。しかし、反応系にベンゼンを添加すると収率が23%まで向上することがわかった。さらに、ベンゼンの存在下では、高度希釈条件を用いることなく、21%の収率で〔1a〕を得ることができた。さまざまな経路で合成した〔1a〕の収率を表1-Iにまとめた。

Table 1-I Comparison of the Yield of [1] by Stepwise and Direct Methods

stepwise 2:2 condensation via U-type precursor [4] without benzene H. D. <sup>a</sup>	direct 2:2 condensation	
	without benzene	with benzene
	H. D.	H. D.
28%	4%	23% 21%

<sup>a</sup> high dilution method

ベンゼンを添加すると高い収率で〔1a〕が得られるという事実は、縮合の段階でベンゼンが中間体と錯体を形成し、鋳型として働いていることを示唆している。一方、〔2〕と〔4〕の縮合では、ベンゼンを添加しても〔1a〕の収率は向上しなかった。このことから、ベンゼンは中間体、〔2〕-〔3〕-〔2〕、と相互作用することにより、鋳型として働いていると考えられる。これは、ベンゼンのような中性分子が、大環状化合物であるシクロファンの合成の際に鋳型となり得ることを明確にした最初の例である。

### 1.3.2 包接錯体の形成と熱的安定性

反応の粗生成物は粘性のある黄色のオイルであったが、ベンゼンを加えることにより白色の結晶性粉末が析出してきた（実験項参照）。その<sup>1</sup>H NMRには、 $\delta$  7.36 ppmにベンゼンに由来する吸収ピークが観測され、その積分値から、〔1a〕が等モルのベンゼンを含んでいることがわかった（図1-1a）。また、この $\delta$  7.36 ppmのピークは、試料を48時間真空下（0.1 Torr）に置いても変化はなかった。さらに、そのDSC-TG曲線から、錯体の結晶モルホロジーが加熱によって変化することがわかった。

すなわち、135-170℃にかけて吸熱的な9.2%の重量減少が観測された(図2-2)。この重量減少値は、[1a]とベンゼンとの1:1錯体からベンゼンが揮発したと考えたときの理論重量減少値(9.4%)とよく一致する。さらに、180℃まで加熱した試料の $^1\text{H}$  NMRには、ベンゼンに由来する $\delta$  7.36 ppmの吸収ピークは完全に消失していた(図1-1b)。以上の実験結果から、ベンゼンは[1a]と強い相互作用を有していると考えられ、包接錯体の形成が示唆された。

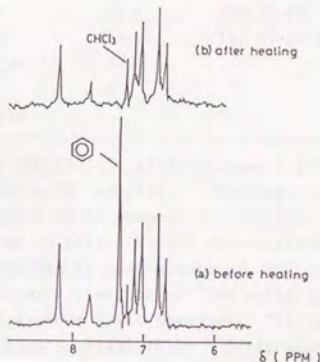


Figure 1-1.  $^1\text{H}$  NMR spectral change.

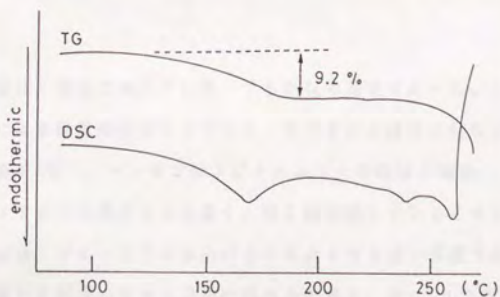


Figure 1-2. TG-DSC curve of the [1] - benzene complex.

その他の芳香族化合物、例えば、トルエンやキシレン異性体も同様な錯体を形成することがわかった。しかし、メシチレンや安息香酸メチルは[1a]に対してゲストとならなかった。表1-IIに、[1a]とさまざまな芳香族ゲストから形成された錯体の熱的安定性をまとめた。

Table 1-II Inclusion Complexes of [1] : Stoichiometry and Thermal Stability

complex	guest compd	host:guest molar ratio <sup>a</sup>	thermal dec. °C <sup>b</sup>	$\Delta H$ , ° kcal mol <sup>-1</sup> <sup>c</sup>
1	benzene	1:1	135.5(+54.9)	9.52(+1.97)
2	toluene	1:1	125.5(+14.9)	9.18(+1.20)
3	o-xylene	1:1	121.2(-22.8)	9.60(+0.84)
4	m-xylene	1:1	110.0(-29.1)	9.44(+0.73)
5	p-xylene	1:1	101.0(-36.0)	9.29(+0.66)
6	mesitylene	d		
7	methyl benzoate	d		

<sup>a</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) after vacuum (0.1 torr) drying for 6 h at room temperature for each complex. <sup>b</sup>The beginning temperature of the evolution of the gaseous guest component on TG-DSC measurement. The values in parentheses are the relative thermal stabilities (difference between the decomposition point of the inclusion complex and the boiling point of the guest molecule at ordinary pressure). <sup>c</sup>The enthalpy change resulting from the evolution of the gaseous guest component. The values in the parentheses are the relative thermal stabilities (difference between the enthalpy change of the inclusion complex and the enthalpy of evaporation of the respective neat guest molecule at ordinary pressure). <sup>d</sup>None of these can be included by [1].

これらの錯体は、室温で減圧下に置いてもあり安定であった。しかし、加熱すると、ゲストの放出による重量減少ばかりでなく、それぞれの錯体に特有の温度範囲で吸熱変化を示した(表1-II)。ベンゼンおよびトルエンとの錯体の場合、これらの温度範囲は対応するゲスト分子の沸点よりも高く、強く錯形成していることを示している<sup>5)</sup>。それ以外の場合には、ゲスト分子の放出がその沸点よりも低い温度で起きた。錯体の熱分解が始まる温度と常圧でのゲスト分子の沸点との差を、表1-IIの括弧内に示した。ゲスト分子がかさ高くなるにつれ、錯体の分解温度はゲスト分子の沸点よりも低くなる。このことは、錯体の安定性がゲスト分子のかさ高さに関係していることを示している。

さらに、それぞれの錯体のゲスト放出時におけるエンタルピー変化を、DSC曲線のピーク面積から算出し、結果を表1-IIにまとめた。ゲスト分子がかさ高くなるにつれ、ゲスト分子自身の蒸発熱との差は小さくなっている。すなわち、ゲストのかさ高さが錯体の熱安定性に大きく関係していることを強く支持している。



### 1.3.3 [1a]-ベンゼン錯体のX線構造解析

シクロファン [1a] とベンゼンとの1:1錯体の構造を明らかにするためにX線構造解析を行なった。図1-3にUNICS III<sup>6)</sup>によって解いた[1a]-ベンゼン錯体のX線構造解析の結果を示す。ホスト分子は"dished chairlike"コンホメーションをとっている。カラム型の空孔はお互いに積重なっているホスト分子のチャンネルからだけでなく、ホスト分子自身のキャビティからも形成されている。ゲストのベンゼンはチャンネルの中に存在している。このような構造は、テトラアザパラシクロファンと1,4-ジオキサンの錯体で見られたものと類似している<sup>7)</sup>。

ベンゼン以外の芳香族ゲスト、例えば、トルエンやキシレン異性体なども同様な錯体を形成していると考えられる。しかし、これまでのところ、X線構造解析に十分な錯体の単結晶は得られていない。

錯体を安定化させる疎水相互作用は、[1a]自身のバックギングおよびゲスト分子の[1a]への取込まれの深さと関係している。どの錯体も[1a]-ベンゼン錯体と同様な構造をとっていると仮定すると、ゲスト分子がホスト分子によって形成されるチャンネルに包接されることによって疎水相互作用が生じる。すなわち、ゲスト分子がかさ高くなるに従い、疎水相互作用によるゲスト分子同士のネットワークがゆるみ、その結果、ゲスト分子とホスト分子の相互作用が弱まるために、1.3.2で述べた錯体の安定性の差が生じると説明できる。

### 1.3.4 包接の選択性とゲストの識別

ホスト化合物[1a]は様々な芳香族ゲスト分子と錯体を形成する。そこで、[1a]と2種類の芳香族化合物が存在する系におけるゲストの識別能を調べた。例えば、等モル量のベンゼンとp-キシレンが存在する系で、[1a]は97%以上がベンゼンと錯体を形成することがわかった。競争的な錯形成実験の結果を表1-IIIに示した。[1a]の錯形成の選択性の順序は、ベンゼン > トルエン > o-キシレン > m-キシレン > p-キシレン > クロロホルム > メシチレン、安息香酸メチルであった。この選択性の順は、表1-IIの $\Delta T$ 値の順と同じであった。このことは、錯体が高い熱安定性を有するほど、シクロファンはより容易にその包接過程でバックギングし、錯体を形成しやすくな

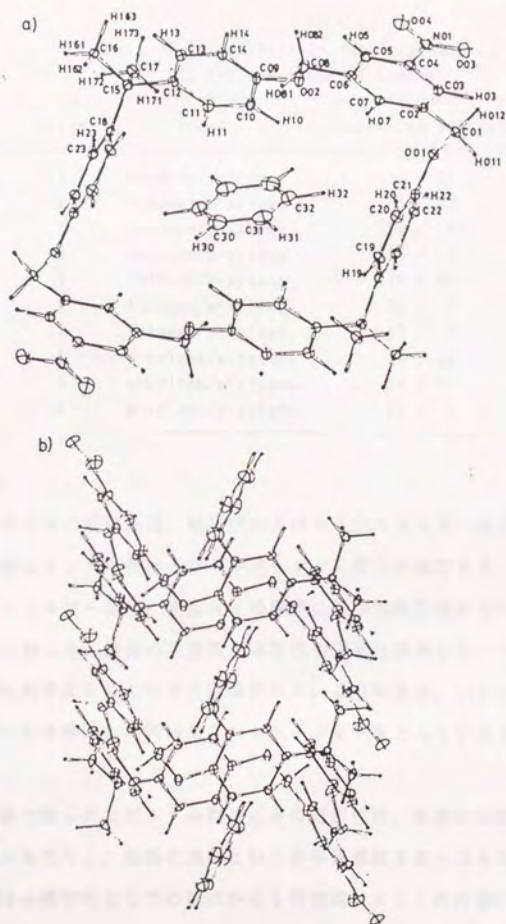


Figure 1-3. Perspective ORPET<sup>6</sup> crystal packing diagram of the [1] - benzene complex as viewed along (a) the z axis and (b) the x axis.

るということを示している。

Table 1-III Selectivity in the Complexation  
of (1) for a Mixture of Guests

entry	guest	respective percentage
1	benzene/toluene	79 / 21
2	benzene/o-xylene	88 / 12
3	benzene/m-xylene	95 / 5
4	benzene/p-xylene	98 / 2
5	toluene/o-xylene	70 / 30
6	toluene/m-xylene	93 / 7
7	toluene/p-xylene	93 / 7
8	o-xylene/m-xylene	88 / 12
9	o-xylene/p-xylene	89 / 11
10	m-xylene/p-xylene	92 / 8

包接錯体の熱力学的安定性は、錯形成における自由エネルギー変化で説明できる。すなわち、錯形成はエンタルピーとコンホメーション変化に依存する。表1-IIからわかるように、エンタルピー変化、 $\Delta \Delta H$ 、の順序は競争的錯形成における優先順位と一致している。したがって、錯体の安定性と錯形成の選択性発現においては、エンタルピー変化が重要な役割を果たしていると結論される。この結果は、いずれのゲストに対して、〔1a〕が包接錯体中で同様なコンホメーションをとっているという仮定を強く支持している。

また、本実験で得られたゲストの取り込みの選択性は、溶液中の競争的な基質取り込みの選択性ばかりでなく、結晶化過程という非平衡過程を含んだものである。したがって、〔1a〕は分離材料としての観点からも興味深いホスト化合物である。



# 参考文献

- 1) (a)Y. Murakami, J. Sunamoto, H. Okamoto, and K. Kawanami, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 1537 (1975). (b)I. Tabushi, Y. Kuroda, and Y. Kimura, Tetrahedron Lett., 3327 (1976). (c)I. Tabushi, H. Sasaki, and Y. Kuroda, J. Am. Chem. Soc., 98, 5727 (1976). (d)G. D. Andreetti, R. Ungaro, and A. Pochini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1005 (1979). (e)K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, and K. Koga, J. Am. Chem. Soc., 102, 2504 (1980). (f)K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, Y. Arata, and K. Koga, Tetrahedron Lett., 21, 4347 (1980). (g)T. Soga, K. Odashima, and K. Koga, Tetrahedron Lett., 21, 4351 (1980). (h)S. J. Abbott, A. G. M. Barrett, C. R. A. Godfrey, S. B. Kalindjian, G. W. Simpson, and D. J. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 796 (1982). (i)F. Vogtle, H. Puff, E. Friedrichs, and W. M. Muller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1389 (1982). (j)F. Diedrich and K. Dick, Tetrahedron Lett., 23, 3167 (1982). (k)F. Toda, K. Tanaka, G. U. Daumas, and Ma. C. Sanchez, Chem. Lett., 1521 (1983). (l)F. Toda, K. Tanaka, and C. W. Mak, Tetrahedron Lett., 25, 1359 (1984). (m)S.P. Miller and H. W. Whitelock, Jr., J. Am. Chem. Soc., 106, 1492 (1984). (n)I. Tabushi, K. Yamamura, H. Nonoguchi, K. Hirotsu, and T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc., 106, 2621 (1984). (o)J. Canceill, J. Gabard, L. Lacombe, and A. Collet, The 3rd International Symposium on Clathrate Compounds and Molecular Inclusion Phenomena, Tokyo, Japan (1984). Abstract 1010.
- 2) (a)J. M. Lehn and C. Sirlin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 949 (1978). (b)G. L. Trainor and R. Breslow, J. Am. Chem. Soc., 103, 154 (1981). (c)D. J. Cram, G. M. Lien, T. Kaneda, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, E. Maverick, and K. N. Trubelood, J. Am. Chem. Soc., 103, 6228 (1981). (d)E. T. Jarvi and H. W. Whitelock, Jr., J. Am. Chem. Soc., 104, 7196 (1982). (e)K. J. Takeuchi, D. H. Busch, and N. Alcock, J. Am. Chem. Soc., 105, 4261 (1983).

- 3) T. Soga, K. Odashima, and K. Koga, *Tetrahedron Lett.*, 21, 4351 (1980).
- 4) (a) A. Sherrod, R. L. da Costa, R. A. Barnes, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1565 (1974). (b) F. Vogl and K. Bockman, *Ber.*, 112, 1400 (1979).
- 5) W. Baker, B. Gilbert, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.*, 1443 (1952).
- 6) T. Sakurai and K. Kobayashi, *Rep. Inst. Phys. Chem. Res.*, 55, 69 (1979).
- 7) S. J. Abboyy, A. G. M. Bannett, C. R. A. Godfrey, S. B. Kalindjian, G. W. Simpson, and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 796 (1982).

## 第2章

### 複合ホスト化合物の合成とその錯形成

#### 要旨

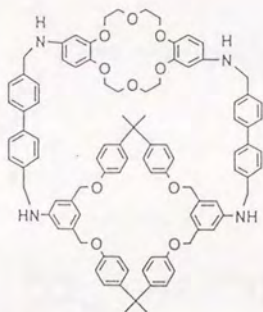
同一分子内に結合サイトとしてクラウンエーテル部位とシクロファン部位を持ち、円筒状の大きな疎水性内孔を有する新規複合ホスト化合物を合成した。重クロロホルム/重メタノール中の $^1\text{H}$  NMRスペクトルから、得られたホスト化合物は溶液中で4-フェニルブチルアミンのピクリン酸塩と包接錯体を形成することが確認された。

#### 2.1 緒言

酵素反応の基質取り込みにおける高い選択性を達成するために、近年多くの人工ホスト化合物の合成が行なわれてきている。さらに、基質取り込み系を複合化することによって、大きな基質特異性を発揮させる試みが行なわれている。その例として、シクロデキストリンにアザクラウンを結合させたり<sup>1)</sup>、4級アンモニウム塩にアザクラウンを結合させたホスト化合物<sup>2)</sup>が挙げられる。

本研究では、第1章で合成したシクロファンを用いて、基質取り込み系を複合化し、より高次の分子認識能を有機化学的に実現することを目的とした。すなわち、2つの異種結合サイトを有する複合ホスト化合物の合成を試みた。対象化合物として、疎水相互作用能を有するシクロファン部位と配位（静電）相互作用能を有するクラウンエーテル部位を2本の剛直なブリッジで結合した大きな内孔を有する円筒状の分子〔7b〕を考えた。クラウンエーテル部位としてジベンゾ-18-クラウン-6、ブリッジ部位として、おりたたまれて長さが変化することがなく、内孔を堅固なものにするために剛直なビフェニレンを考えた。さらに、この複合ホスト化合物の2つの結合サイトを有効に利用して錯形成するゲストとして、芳香環とアンモニウム基がメチレン鎖で連結された4-フェニルブチルアンモニウムを考え、両者の間の錯形成反応を調べた。





[ 7 b ]

## 2.2 実験

目的ホスト化合物 [ 7 b ] の合成経路を図 2-1 に示す。あらかじめ、シクロファン部位、クラウンエーテル部位、およびブリッジ部位を別々に合成し、次に、クラウンエーテル部位に 2 本のブリッジ部位を縮合した。その後、シクロファン部位と高度希釈条件下で 1 : 1 環化を行なった。

2.2.1. 11,29-ジアミノ-2,2,20,20-テトラメチル-7,15,25,33-テトラオキサヘプタシクロ[32.2.2.2<sup>3,6</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>21,24</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>27,31</sup>]ヘキサテトラコンタ-3.5.9(44).10.12.16.18.21.23.27(39).28.30.34.36.37.40.42.45-オクタデカン [ 1 b ] の合成

3,5-ビス(ブロモメチル)ニトロベンゼンとビスフェノール A との 2 : 2 環状二量体であるシクロファン [ 1 a ] の合成は第 1 章に記述した。メチルセルソルブ 170 cm<sup>3</sup> に抱水ヒドラジン 19 cm<sup>3</sup> を溶解し、シクロファン [ 1 a ] : ベンゼン錯体 2.76 g (3.3 mmol) およびパラジウム活性炭 (5 %) 0.1 g を添加後、45 分間加熱還流した。触媒をろ別し、ろ液を濃縮することにより、淡紫色粒状晶として 2.50 g (quant) のジアミノシクロファン [ 1 b ] を得た。mp 262-263 °C(dec)。

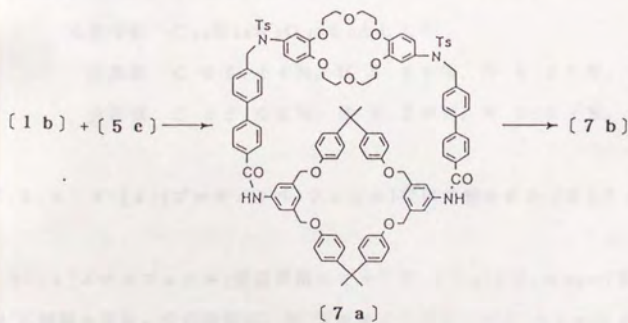
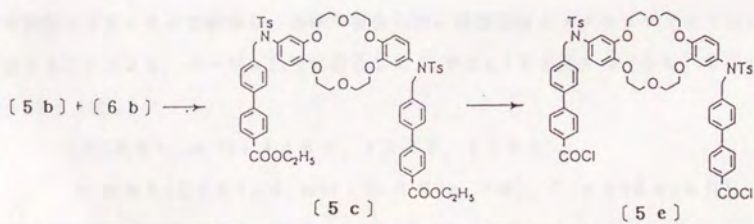
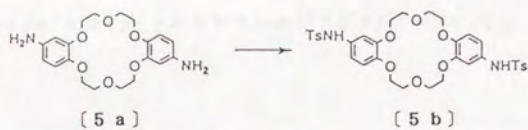
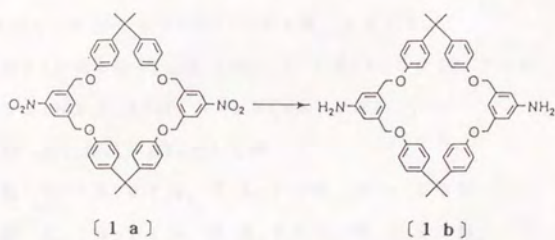


Figure 2-1. Synthetic route for [7b] .

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 1610, 1510.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.16–6.50 (m, 2H), 4.86 (s, 8H), 3.32 (br s, 4H), 1.53 (s, 12H).

元素分析  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ としての

計算値 C 79.97%, H 6.71%, N 4.06%.

分析値 C 79.91%, H 6.98%, N 4.21%.

## 2.2.2 trans-4,4'-ビス(p-トルエンスルホンアミド)ジベンゾ-18-クラウン-6 [5b] の合成

trans-4,4'-ビス(アミノ)ジベンゾ-18-クラウン-6<sup>3)</sup> [5a] 3.78g (9.68 mmol) をピリジン 100  $\text{cm}^3$  に溶解し、塩化p-トルエンスルホン 3.69g (19.4 mmol) のピリジン溶液 100  $\text{cm}^3$  を 0°C でゆっくり滴下した。滴下終了後、1時間加熱還流を行なった。減圧下ピリジンを留去して、塩化メチレン 200  $\text{cm}^3$  で抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留固体をメチルセロソルブから再結晶することにより、ページュ色柱状晶として 6.63g (98%) の [5b] を得た。mp 232°C。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 1520, 1160.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 9.83 (s, 2H), 7.42 (dd, 8H), 6.64 (m, 6H), 3.85 (m, 16H), 2.30 (s, 6H).

元素分析  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ としての

計算値 C 58.44%, H 5.48%, N 4.01%, S 9.18%.

分析値 C 58.68%, H 5.29%, N 3.91%, S 9.25%.

## 2.2.3 4-[4-(プロモメチル)フェニル]安息香酸エチル [6b] の合成

4-(4-メチルフェニル)安息香酸エチル<sup>4)</sup> 5.67g (19.4 mmol) を四塩化炭素 10  $\text{cm}^3$  に溶解させた。その溶液に、N-ブロモコハクイミド 3.80g (20 mmol) および過酸化ベンゾイル 10mg を加え、200W タングステンランプで光照射しながら、3時間還流した。室温まで冷却し、析出固体をろ別後、溶媒を留去した。残留固体をヘキサンか



ら再結晶することにより、無色柱状晶として5.0 g (81%) の〔6b〕を得た。

mp 97-98°C。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1690, 1600, 1280, 1110.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.95 (d,  $J=8.5\text{ Hz}$ , 2H), 7.7-7.3 (m, 6H), 4.47 (s, 2H), 4.37 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 2H), 2.38 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 3H).

元素分析  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ としての

計算値 C 60.21%, H 4.74%, Br 25.03%.

分析値 C 60.17%, H 4.80%, Br 24.80%.

#### 2.2.4 ジエステル〔5c〕の合成

化合物〔5b〕2.85 g (4.08 mmol)および化合物〔6b〕2.65 g (8.16 mmol)をDMF 50  $\text{cm}^3$ に溶解し、炭酸カリウム9 gを添加後、70°Cで10時間かくはんした。反応混合物を水200  $\text{cm}^3$ に注ぎ、沈殿物をろ過した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン)で精製することにより、ベージュ色粉末固体として2.67 g (57%) のジエステル〔5c〕を得た。mp 218-219°C。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1710, 1610, 1510, 1280, 1160.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.50 (d,  $J=8.4\text{ Hz}$ , 4H), 7.5-7.3 (m, 20H), 6.5 (m, 6H), 4.68 (s, 4H), 4.35 (q,  $J=7.0\text{ Hz}$ , 4H), 3.9 (br s, 16H), 2.41 (s, 6H), 1.38 (t,  $J=7.0\text{ Hz}$ , 6H).

元素分析  $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ としての

計算値 C 67.44%, H 5.66%, N 2.38%, S 5.46%.

分析値 C 67.20%, H 5.67%, N 2.35%, S 5.61%.

#### 2.2.5 ジカルボン酸〔5d〕の合成

エタノール80  $\text{cm}^3$ と4規定の水酸化ナトリウム水溶液4  $\text{cm}^3$ の混合物に、ジエステル〔5c〕2.43 g (2.80 mmol)を添加後、8時間加熱還流を行なった。反応混合物に弱酸性になるまで希塩酸を加え、析出物をろ過することにより、白色粉末固体として2.

26 g (quant) のジカルボン酸〔5d〕を得た。mp 280℃(dec)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1710, 1610, 1510, 1350, 1160.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.90 (d,  $J=8.0\text{ Hz}$ , 4H), 7.8-7.0 (m, 20H), 6.9-6.4 (m, 6H), 4.80 (s, 4H), 4.0-3.5 (br s, 16H), 2.41 (s, 6H).

## 2.2.6 ジ酸クロリド〔5e〕の合成

ベンゼン 40  $\text{cm}^3$  にジカルボン酸〔5d〕 2.02 g (1.80 mmol) および塩化チオニル 15  $\text{cm}^3$  を加え、1時間ゆるやかに還流した。反応後、溶媒を留去し、残留物を塩化チオニル/ベンゼン混合溶媒から再結晶することにより、淡黄色針状晶として 1.61 g (77%) の〔5e〕・2HClを得た。mp 217-218℃(dec)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1780, 1740, 1600, 1520, 1160.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.1-7.3 (m, 24H), 6.6 (m, 6H), 4.72 (s, 4H), 3.9 (m, 16H), 2.42 (s, 6H),

元素分析  $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$  としての

計算値 C 60.59%, H 4.76%, N 2.28%, Cl 11.54%.

分析値 C 60.42%, H 4.56%, N 2.29%, Cl 11.72%.

含有している塩化水素を除くために、試料を0.5 Torrの減圧下、24時間、60℃で加熱し、次の反応に用いた。

2.2.7 6,7,9,10,17,18,20,21-オクタヒドロ-37,69-ジオキソ-5,35,35,59-テトラメチル-43,66-(メタノキシ[1,4]ベンゼノメタノ[1,4]ベンゼンオキシメタノ)-2,13-(イミノメタノ[1,4]ベンゼノ[1,4]ベンゼノメタニイミノ[1,3]ベンゼノメタノキシ[1,4]ベンゼノメタノ[1,4]ベンゼノメタノ[1,3]ベンゼンイミノメタノ[1,4]ベンゼノ[1,4]ベンゼンオキシメタニイミノ)ジベンゾ[b,k][1,4,7,10,13,16]ヘキサオキサシクロオクタデシン〔7a〕の合成



DMF 150 cm<sup>3</sup>および塩化メチレン 150 cm<sup>3</sup>の混合溶媒を、室温で激しくかくはんしながら、ジアミノシクロファン [1b] 0.418 g (0.605 mmol) とトリエチルアミン 0.12 g (1.21 mmol) の DMF 溶液 70 cm<sup>3</sup> およびジ酸クロリド [5e] 0.69 g (0.605 mmol) の塩化メチレン溶液 70 cm<sup>3</sup> を 10 時間かけて同時にゆっくり滴下した。滴下終了後、さらにかくはんを 2 時間行ない、減圧下で溶媒を留去した。残留物を塩化メチレンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、塩化メチレンを留去した。残留オイルに塩化メチレン 30 cm<sup>3</sup> とヘキサン 5 cm<sup>3</sup> を加え、室温で放置し、析出してきた白色結晶をろ別し、アルミナカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) で精製することにより、0.130 g (13%) の [7a] を得た。mp 263-265 °C (dec)。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3450, 1610, 1510, 1220, 1160.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.94 (s, 2H), 7.82 (d, J=7.9 Hz, 4H), 7.6-7.5 (m, 12H), 7.43 (d, J=7.9 Hz, 4H), 7.3-7.2 (m, 8H), 7.11 (s, 2H), 7.02 (d, J=9.3 Hz, 8H), 6.72 (d, J=9.3 Hz, 8H), 6.59 (d, J=8.8 Hz, 2H), 6.5-6.4 (m, 4H), 5.06 (s, 8H), 4.69 (s, 4H), 4.01 (s, 2H), 3.87 (m, 16H), 2.44 (s, 6H), 1.61 (s, 12H).

[7a] は、空气中不安定なので、これ以上精製することなく次の反応に用いた。

2.2.8 6,7,9,10,17,18,20,21-オクタヒドロ-53,53,59,59-テトラメチル-43,66-(メタノキシ[1,4]ベンゼノメタノ[1,4]ベンゼンオキシメタノ)-2,13-(イミノメタノ[1,4]ベンゼノ[1,4]ベンゼノメタンイミノ[1,3]ベンゼノメタノキシ[1,4]ベンゼノメタノ[1,4]ベンゼンオキシメタノ[1,3]ベンゼンイミノメタノ[1,4]ベンゼノ[1,4]ベンゼンオキシメタンイミノ)ジベンゾ[b,k][1,4,7,10,13,16]ヘキサオキサシクロオクタデシン [7b] の合成

THF 5 cm<sup>3</sup> に水素化アルミニウムリチウム 74 mg を加え、ジアミド化合物 [7a] 70 mg (0.039 mmol) の THF 溶液 15 cm<sup>3</sup> を滴下した。8 時間還流した後、飽和硫酸マグネシウム水溶液 20 cm<sup>3</sup> をゆっくり滴下した。塩化メチレンで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留固体をアルミナカラムクロマトグラフィー



— (塩化メチレン) で精製することにより, 0.020 g (13%) の目的ホスト化合物 [7a] を得た。mp 263–265 °C(dec)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 1510.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.51 (d,  $J=8.0\text{ Hz}$ , 8H), 7.37 (d,  $J=8.0\text{ Hz}$ , 4H), 7.36 (d,  $J=8.0\text{ Hz}$ , 4H), 7.01 (d,  $J=8.8\text{ Hz}$ , 8H), 6.68 (d,  $J=8.2\text{ Hz}$ , 2H), 6.66 (s, 2H), 6.58 (s, 4H), 6.24 (d,  $J=2.4\text{ Hz}$ , 2H), 6.13 (dd,  $J=2.4, 8.2\text{ Hz}$ , 2H), 4.95 (s, 8H), 4.34 (s, 8H), 4.1–4.0 (m, 8H), 4.0–3.9 (m, 8H), 1.56 (s, 12H).

HR-MS ( $m/e$ ): 1436.6980 (M).

元素分析  $\text{C}_{94}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_{10}$  としての

計算値 C 74.78%, H 6.68%, N 3.71%.

分析値 C 75.02%, H 6.55%, N 3.48%.

## 2.2.9 錯形成

ホスト化合物を約 1 w/v% の濃度で重クロロホルム  $0.4\text{ cm}^3$  に溶解し, 1.2 倍モルのゲスト化合物 (4-フェニルブチルアミンのピクリン酸塩 [8]) の重メタノール溶液  $0.1\text{ cm}^3$  を添加した。得られた混合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定し, 錯形成を調べた。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 複合ホスト化合物の合成

目的ホスト化合物の合成は, まず, クラウンエーテル部位に 2 本のブリッジ部位を縮合してから, シクロファン部位と高度希釈条件下で 1:1 環化を行なう方法を採用した。このような段階的縮合を容易にするために, ブリッジ部位に異なる 2 つの反応性官能基 (プロモメチル基と酸クロリド) を導入した。シクロファン部位については, ニトロ基

を還元してアミノ基に変換することにより、ブリッジ部位と結合可能にした。クラウンエーテル部位については、市販のジベンゾ-18-クラウン-6を出発物質とし、ブリッジ部位と結合可能な反応性官能基を導入するために、文献記載の方法に従って、ニトロ化、続いてニトロ基の還元を行ない、ジアミノクラウンエーテル〔5a〕へ誘導した。

〔1b〕と〔5e〕の高度希釈条件下の1:1縮合反応において、初めは〔1b〕をピリジに溶解させて反応を行っていたが、〔1b〕のピリジンに対する溶解性が低く、室温の低下にともなって〔1b〕が析出した。そこで、溶媒をピリジンからDMFに変更し、さらに、塩基としてトリエチルアミンを用いた。

1:1環化生成物の〔7a〕は不安定な化合物で、シリカゲルカラム（塩化メチレン）によって精製を試みたところ、原料のジアミノシクロファン〔1b〕が大量に回収された。このことは、シリカゲルカラム中で〔7a〕のアミド結合が加水分解を受けることを示している。そこで、短いアルミナカラム（塩化メチレン）を通し、次の反応に用いた。また、1:1環化反応の収率は、これまでのところ7-13%とあまり高くない。第1章で記述したように、適当な鋳型分子を探索することによって収率の向上が期待される。

### 2.3.2 錯形成

図2-2に、ホスト化合物〔7b〕と混合前後におけるゲスト化合物〔8〕のメチレン領域の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。〔7b〕と混合後、〔8〕の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、および $\delta$ 位のメチレンプロトンは、それぞれ、0.34、0.27、0.38、および0.28 ppmだけ高磁場側へシフトした。また、 $\beta$ および $\gamma$ 位のシグナルは2つに分裂した。このような高磁場シフトは、〔7b〕の内孔に〔8〕が取り込まれた際の、ブリッジ部位のビフェニル基による遮へい効果に起因すると考えられる。さらに、〔8〕のフェニルプロトンにも、0.19 (o-)、0.07 (m-)、および0.04 (p-) ppmの高磁場シフトが観測され、ブリッジ部位のビフェニル基のプロトンおよびメチレンプロトンも、それぞれ、0.03-0.05および0.04 ppmの高磁場シフトが見られた。したがって、〔7b〕は、その内孔に〔8〕を取り込んだ状態で錯体を形成したと結論される。一方、シクロファン部分のプロトンには、錯形成前後でほとんど差が見られなかった。このことから、錯形成のようすは、図2-3に示されたようになっていると推定される。すな

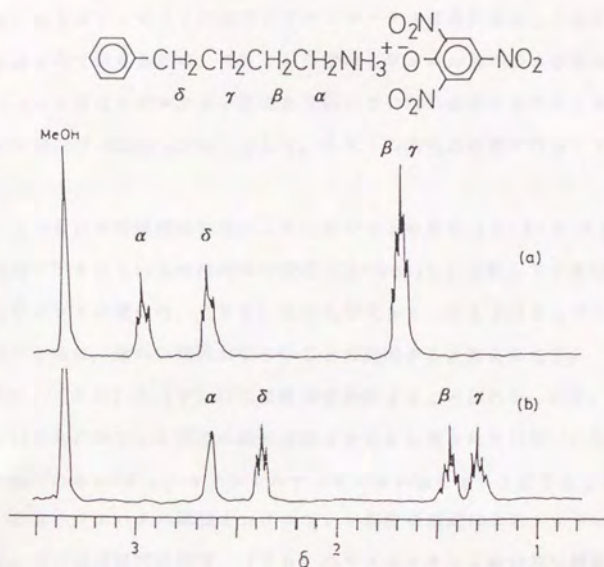


Figure 2-2. Part of the 400 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectra of 4-phenylbutylammonium picrate (ca. 1w/v%) in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (4/1): (a) before complexation; (b) after complexation.

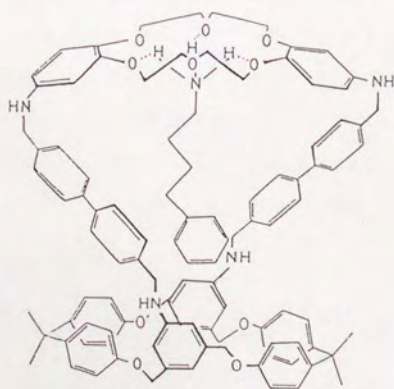


Figure 2-3. Schematic representation of a possible structure of the complex of [7b] with [8].



わち、〔8〕はそのアンモニウム基がクラウンエーテル部位に配位した形で〔7b〕の内孔に取り込まれているものの、ブリッジ部位のビフェニル基の長さが長いために、〔8〕のフェニル基はシクロファン部位まで届いていないと考えられる。また、ピクリン酸アニオンは、"naked anion"として、ホストの内孔の外側に存在していると考えられる。

〔7b〕と〔8〕の包接錯体形成による化学シフトの変化(0.2-0.4 ppm)は、これまでに報告<sup>5-9)</sup>されている包接錯体の变化(1-2 ppm)に比較して小さい。このような小さい化学シフトの変化は、〔7b〕の内孔が大きく、ホスト分子とゲスト分子の近接度が小さいために、遮へい効果が小さいことに起因すると考えられる。

このように、〔7b〕と〔8〕は包接錯体を形成することがわかったが、〔7b〕に組込まれているシクロファン部位の錯形成能は有効に利用されていない。そこで、〔8〕の類似化合物である $\omega$ -フェニルアルキルアンモニウム塩をゲスト分子として用いることにより、クラウンエーテル部位とシクロファン部位の協同によるメチレン鎖の認識が期待される。その後の研究の結果、〔7b〕のゲストメチレン鎖の高い識別が確認された<sup>10)</sup>。

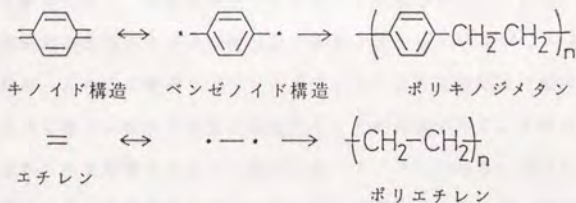
# 参考文献

- 1) I. Willner, and Z. Goren, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1469 (1983).
  - 2) F. P. Schmidtchen, Tetrahedron Lett., 25, 4361 (1984).
  - 3) W. M. Feigenbaum and R. M. Michel, J. Polym. Sci., A-1, 9, 817 (1971).
  - 4) D. J. Byron, G. W. Gray, and R. C. Wilson, J. Chem. Soc. C 840 (1966).
  - 5) M. R. Johnson and I. O. Sutherland, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 309 (1979).
  - 6) R. Mageswaran, S. Mageswaran, and O. Sutherland, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 722 (1979).
  - 7) F. Kotzyba-Hilbert, J. -M. Lehn, and K. Saigo, J. Am. Chem. Soc., 103, 4266 (1981).
  - 8) N. F. Jones, A. Kumar, and I. O. Sutherland, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 990 (1981).
  - 9) A. D. Hamilton, J. -M. Lehn, and J. L. Sessler, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 311 (1984).
  - 10) ゲスト分子である $\omega$ -フェニルアルキルアンモニウム塩のアルキル部位の長さを変化させて、生成包接錯体の安定度定数を $^1\text{H}$  NMRの化学シフトから算出した結果、〔8〕よりもアルキル部位の長い5-フェニルペンチルアンモニウム塩および6-フェニルヘキシルアンモニウム塩に最も高い基質取り込みの選択性が観測され、初期の研究目的が達成されたことが確認された。
- K. Saigo, N. Kihara, Y. Hashimoto, R-J. Lin, H. Fujimura, Y. Suzuki, and M. Hasegawa, J. Am. Chem. Soc., 112, 1144 (1990).

## 第II部 芳香族化合物の特性を利用した重合反応

ポリ(p-キシリレン)は、1947年にSzwarcによってp-キシレンの気相熱分解によって初めて合成された<sup>1)</sup>。この反応においてp-キシレンの熱分解ガスをヨウ素ガスと反応すると1,4-ビス(ヨードメチル)ベンゼンが生成することから、中間体としてキノジメタン(p-キシリレン)の存在が提唱された<sup>2)</sup>。この結果は、キノジメタン類への付加反応が、中心の環構造が芳香族化した両末端の環外炭素に起こることを示唆している。さらに、Erredeらはp-キシレンの気相熱分解生成物を-78℃のトルエン中に溶解することにより、キノジメタンの存在をスペクトル的に確認した<sup>3)</sup>。

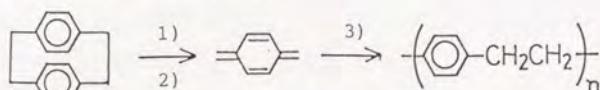
無置換のキノジメタンは高い反応性を有し、室温ではただちに重合する。このような高い反応性は、キノイド構造(基底状態)とベンゼノイド構造(三重項励起状態)の間のエネルギー差が約50 kJ/mol<sup>1)</sup>とエチレンの相当する励起エネルギーの344 kJ/mol<sup>2)</sup>と比べて非常に小さいことで説明される。したがって、ベンゼノイド構造の芳香族6 $\pi$ 電子体をとりにくくなると、励起エネルギーは上昇し、反応性は低下する<sup>3)</sup>。すなわち、7, 8位に電気陰性度の大きいヘテロ原子や電子吸引基が導入されると、芳香族性が低下し、化合物は安定化する。p-ベンゾキノンや7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などはその例である。



ポリキノジメタンはp-キシレンの1000~1300℃の気相熱分解の他に、1,4-ビス(ブロモメチル)ベンゼンのWurtz-Fittig反応によっても合成されている<sup>4, 5)</sup>。一方、Gorhamは[2.2]パラシクロファンを昇華させ、そのガスを比較的低温(500~600℃)で熱分解し、その熱分解ガスを低温の固体表面に凝縮させるとポリキノジメタンのフィルムが得られることを見出した。この重合において、モノアセチル[2.2]パラシクロファンからは、凝縮温度の違いによってポリキノジメタンとポリ(アセ



チルキノジメタン) が別々に得られることから、モノアセチル [2.2] パラシクロファン のメチレン鎖が同時に開裂して生成するキノジメタンが反応の中間体として存在することが確認された<sup>6)</sup>。この方法によるポリキノジメタンの合成は、比較的低い温度で熱分解を行なっているために、副生成物や橋かけの存在しない、高純度のち密なフィルムが得られるという特徴を有する。このようにして得られたフィルムは、耐熱性、低ガス透過性、高絶縁性などのすぐれた物理的性質を示し、米国ユニオンカーバイド社においてパリレンの商品名で工業化されている。この方法 (ペーパーデポジション法) は高歪環状二量体を利用した巧妙な方法である。



1) vaporization 2) pyrolysis 3) deposition

一方、岩月らは TCNQ とスチレンをアセトニトリル中混合することにより、無触媒で交互共重合が進行することを見出して以来<sup>7)</sup>、室温で安定な結晶として単離できる置換キノジメタン化合物の合成とその重合性を調べてきた<sup>8)</sup>。そのうちで、7,8-ビス(アルコキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>9-11)</sup>、7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>12)</sup>、および7,8-ビス(アルキルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>13)</sup>などのように7および8位が非対称に置換されたキノジメタン化合物は結晶として単離されるばかりでなく、単独重合性を有することを明らかにしている。また、これらの重合は、解重合の寄与の大きい平衡重合であると報告している<sup>14)</sup>。一般のビニルモノマーと異なり、これらの置換キノジメタンモノマーの天井温度は比較的低く、重合における解重合の寄与の程度を自由に制御することが可能である。すなわち、共重合において解重合が与える影響を知るのに都合が良いモノマーである。さらに、モノマーの重合の自由エネルギーは平衡重合からは高い精度で測定できるので、重合の熱力学パラメータへ与える置換基の効果を観察することが容易である。このような観点から、置換キノジメタン化合物はビニル化合物と異なった範ちゅうに属する興味深いモノマーであると考えられる。

そこで本研究では、まず、高歪環状二量体のペーパーデポジション法による重合のすぐれた成膜性に着目し、機能性フィルムの合成に応用することを考え、電導性全共役高分子フィルム作製のための前駆体フィルムの調製に利用した (第3章-第5章)。さら

に、キノジメタン類の反応性をより深く理解するために、電子受容性キノジメタン（第6章）ばかりでなく、電子供与性キノジメタン類（第7章）、2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン類（第8章）、あるいはキノンメチドイミン類（第9章）の反応性を調べ、キノジメタン化合物の構造と反応性の関係を考察した。

[参考文献]

- 1) M. Szwarc, *Nature*, 160, 403 (1947).
- 2) M. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, 6, 319 (1951).
- 3) L. A. Frrede and B. F. Landrum, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4952 (1957).
- 4) R. A. Jacobson, *J. A. Chem. Chem. Soc.*, 54, 1513 (1932).
- 5) C. J. Brown and A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 3270 (1953).
- 6) W. F. Gorham, *J. Polym. Sci.*, 4, 3027 (1966).
- 7) S. Iwatsuki, T. Itoh, and K. Horiuchi, *Macromolecules*, 11, 497 (1978).
- 8) S. Iwatsuki, *Yuuki Gousei Kagaku*, 48, 403 (1990).
- 9) S. Iwatsuki, T. Itoh, K. Nishihara, and H. Furuhashi, *Chem. Lett.*, 517 (1982).
- 10) H. K. Hall, Jr., R. J. Cramer, and J. E. Mulvaney, *Polym. Bull.*, 165 (1982).
- 11) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Iwai, and H. Sawada, *Macromolecules*, 18, 2726 (1985).
- 12) S. Iwatsuki, T. Itoh, and T. Higuchi, *Macromolecules*, 20, 2671 (1987).
- 13) S. Iwatsuki, T. Itoh, and I. Miyashita, *Macromolecules*, 21, 557 (1988).
- 14) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Higuchi, K. Enomoto, *Macromolecules*, 21, 1571 (1988).



### 第3章

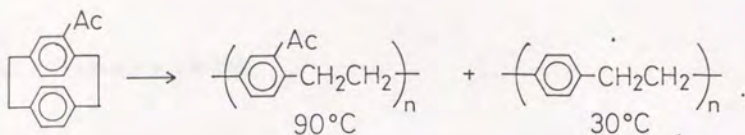
#### ペーパーデポジション法によるヘテロファンの重合

##### 要旨

[2.2](2,5)チオフェノファン(TP), [2.2](2,5)フラノファン(FP), 及び[2.2](2,5)フラノ(2,5)チオフェノファン(FT)のペーパーデポジション法による重合を行なった。TPは, 580℃での熱分解, 0℃および-20℃での凝縮により, 白色の丈夫なポリ(2,5-チエニレンエチレン)(PTE)のフィルムを与えた。FPは, 凝縮温度が20℃および0℃のときには凝縮物を与えなかったが, -20℃のときには, 2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロフラン(DDF)を与えた。FTは, 0℃と-20℃の2つの凝縮浴を設けた実験を行なったところ, それぞれの凝縮浴には, PTEのフィルムとDDFが生成した。このような反応挙動は, DDFが2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン(DDT)に比較して, 高い揮発性と低い反応性を有していることを反映している。

#### 3.1 緒言

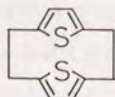
ペーパーデポジション法による重合は, [2.2]パラシクロファンを真空中昇華させ, その気化ガスを600℃で熱分解し, 分解ガスを金属やガラス表面に凝縮と同時に重合させる方法である<sup>1-3)</sup>。このようにして基板表面でフィルムとして得られるポリ(p-キシリレン)は, p-キシリレンの1000℃で熱分解によって得られるポリマー<sup>4)</sup>にくらべて, 副生成物の混在や橋かけがなく高純度である。これはその熱分解温度が比較的低いことに由来する。また, モノアセチル置換[2.2]パラシクロファンのペーパーデポジション法から, 凝縮温度の違いによってポリ(p-キシリレン)のフィルムとポリ(アセチル-p-キシリレン)のフィルムが別々に得られることから, 中間体としてキノジメタンの存在が提案されている。



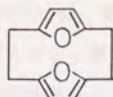
ペーパーデポジション法による重合は、これまでのところ、[2,2]パラシクロファンおよびその核置換体のみを対象として行なわれてきており、絶縁被覆材料の合成にもっぱら用いられている。本研究ではその優れた成膜性に着目し、この重合をさまざまな機能膜の合成に応用することを考えた。その基礎的な研究として、[2,2]パラシクロファン以外の骨格を有する化合物のペーパーデポジション法による重合を試みることにした。

2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン（以下DDTと略する）はキノジメタンのチオフェン誘導体と考えられ、5-メチル-2-チエニルメチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドの1,6-ホフマン分解によって得られる。DDTはキノジメタン同様高い反応性を示し、室温で単離されることなく重合する。そこで、DDTを気相で与えるものとしてその環状二量体である[2,2](2,5)チオフェノファン（以下TPと略する）を考えた。

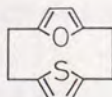
そこで本研究では、TP、その類似化合物である[2,2](2,5)フラノファン（以下FPと略する）、及び[2,2](2,5)フラノ(2,5)チオフェノファン（以下FTと略する）を使用してペーパーデポジション法による重合を行ない、ポリマーフィルムを作製するとともに、系内で生成する2種類のキノイド化合物、すなわち、DDTおよび2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロフラン（以下DDFと略する）の性質を明らかにすることを目的とした。



TP



FP



FT

## 3.2 実験

### 3.2.1 ヘテロファンの合成

ヘテロファン TP<sup>5)</sup>, FP<sup>5)</sup> および FT<sup>6)</sup> は文献記載の方法によって合成した。生成物の確認は, IR, <sup>1</sup>H NMR, および融点測定によって行なった。キャラクターゼーションデータを表 3-I にまとめた。

Table 3-I Characterization Data of Heterophanes

compound	IR (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ, ppm)	mp [lit.] (°C)
TP	1458, 1430, 1232,	6.73 (s, 4H)	225(dec)
	1197, 1097, 1016, 805, 800	3.4-2.6 (m, 8H)	[225(dec)] <sup>a</sup>
FP	1164, 1038, 1004,	6.10 (s, 4H)	187
	962, 960, 800 795	2.74 (d, J=2.4Hz, 8H)	[189] <sup>a</sup>
FT	1420, 1224, 1167	6.93 (s, 2H)	158
	1141, 1004, 796	5.95 (s, 2H)	
		2.85 (s, 2H)	
		2.75 (s, 2H)	

<sup>a</sup>Reference 5.

### 3.2.2 重合

図 3-1 に重合装置の概略図を示す。外径 10 mm, 内径 8 mm のガラス管の一方を焼き封じ, 電気炉と凝縮浴の中を通した後, 液体窒素で冷却したトラップを系由して真空ポンプに接続した。焼き封じた方の一端に 1 回の重合につきヘテロファン 0.10 g を仕込み, 真空ポンプで 0.15 Torr まで排気した。電気炉の温度が 580 °C に達したのを確認後, ヘテロファンが仕込まれているガラス管の外側をリボンヒーターで所定の温度まで加熱することによりヘテロファンを昇華させた。生成ポリマーのキャラクターゼーションは, 一定温度に保持した凝縮浴内のガラス管内壁に付着した物質を取り出して行なった。



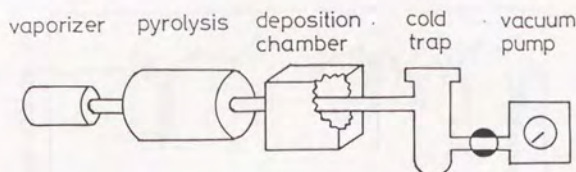


Figure 3-1. Apparatus for vapor deposition method.

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 TPおよびFPの重合

実験結果を表3-IIに示す。TPは、管壁に白色の丈夫なフィルムを定量的に与えた(run 1)。このフィルムは、アセトン、クロロホルム、THFには不溶であったが、*m*-クレゾールにはその沸点近くで溶解した。そのIRには、メチレン鎖の伸縮振動に由来する2924および2860  $\text{cm}^{-1}$ の吸収とチオフェン環に由来する800  $\text{cm}^{-1}$ の吸収が観測される(図3-2)。また、元素分析の結果は、ポリ(2,5-チエニレンエチレン)(以下PTEと略する)の計算値と一致した( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ としての計算値:C 65.41%, H 5.49%, S 29.10%。分析値:C 65.16%, H 5.55%, S 28.17%)。したがって、TPを580°Cで熱分解することにより、DDTのみが生成し、それが凝縮と同時に重合して、可溶で橋かけのないPTEのフィルムを与えたと結論される。

Table 3-II Results of Vapor Deposition Method of TP and FP

run	compound	temperature, °C			product(yield)
		vaporization	pyrolysis	deposition	
1	TP	110	580	0	PTE(quant)
2	TP	110	580	-20	PTE(quant)
3	FP	80	580	20	— <sup>a</sup>
4	FP	80	580	0	— <sup>a</sup>
5	FP	80	580	-20	DDF(quant)

<sup>a</sup>No product was detected.

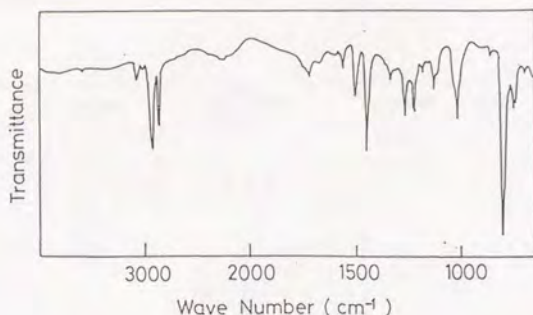
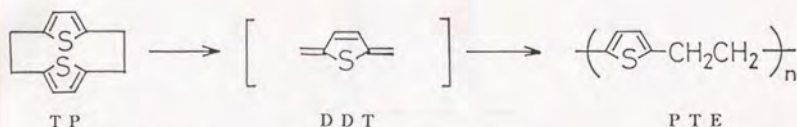


Figure 3-2. IR spectrum of the film obtained from TP (run 1).



一方、FPの場合、凝縮浴温度が20℃および0℃のときには管壁に付着物は観測されなかった(run 3, 4)。また、このときいずれの場合にも、液体窒素で冷却しているトラップ中に固体の付着物が見られた。凝縮浴温度を-20℃まで下げると、管壁に無色透明のオイルが付着し、トラップ中には付着物は見られなかった(run 5)。このオイルの<sup>1</sup>H NMRは、 $\delta$  6.47 ppmの一重線、 $\delta$  4.54 ppmの二重線( $J=1.2$  Hz)および $\delta$  4.25 ppmの二重線( $J=1.8$  Hz)を示し、それらの積分比は1:1:1であった(図3-3)。これらの吸収ピークは、DDFのジヒドロフラン環に結合したプロトン、および2種類の環外オレフィンプロトンに帰属できる。したがって、FPの熱分解生成物であるDDFは、-20℃でガラス面に凝縮し、そのまま重合しないでモノマー状態のままであったと結論できる。また、run 5で得られたオイルを室温に放置すると約30分で固体へ変化した。この固体は、クロロホルム、アセトンに不溶であったが、m-クレゾールにはその沸点近くで溶解した。この固体のIRには、フラン環に由来する1735, 1680, および1654 cm<sup>-1</sup>のピークが見られた(図3-4)。元素分析結果は、ポリ(2,5-フリレンエチレン)(以下PFEと略する)の計算値と一致した(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Oとしての計算値: C 76.57%, H 6.43%, 分析値: C 76.75%, H 6.49%)。すなわち、FPの熱分解生成物のDDFは、DDTよりも重合

性が低く、室温でゆっくり重合することがわかった。

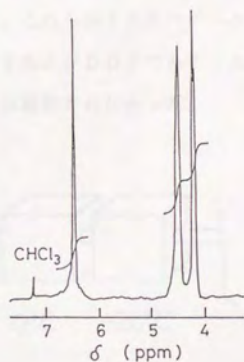
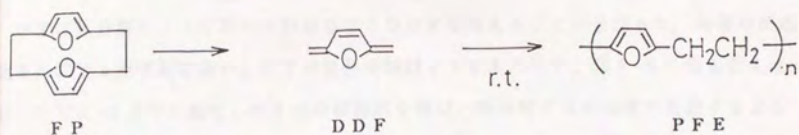


Figure 3-3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the oily material obtained from FP (run 5) ( $\text{CDCl}_3$ ).

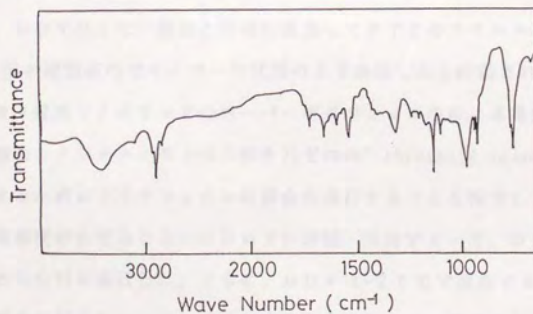


Figure 3-4. IR spectrum of the solid.



### 3.3.2 FTの重合

FTは熱分解によって等モルのDDTとDDFを与えることが予想され、両者の反応性を比較する点で興味深い。FTの重合を検討するにあたって、図3-5に示したように、0℃と-20℃に設定した2つの凝縮浴を設け、熱分解ガスの全量が凝縮するようにした。その結果、0℃の凝縮浴内の管壁には白色のフィルムが付着し、-20℃のそれには無色のオイルが付着した。これらのIRスペクトルから、白色のフィルムおよび無色オイルは、それぞれ、PTEおよびDDFであることが判明した。また、液体窒素で冷却したトラップ中に付着物は観測されなかった。

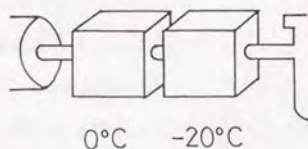
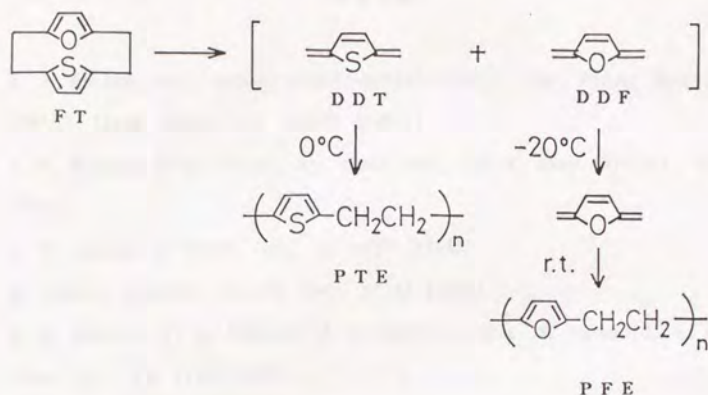


Figure 3-5. Apparatus for polymerization of FT.

以上の実験結果から、FTの熱分解は、2つのメチレン鎖が同時に開裂してDDTとDDFを与え、DDTは0℃で凝縮と同時に重合してPTEのフィルムを与え、一方、DDFは-20℃の凝縮浴内でモノマーの状態のまま凝縮したと結論される。

Gorhamは、モノ置換シクロファンのペーパーデポジション法による重合実験により、生成する2種類のキノジメタンモノマーがそれぞれの“threshold temperature”にしがって凝縮するためにフラクショナルな重合が進行することを報告している。本実験の場合、凝縮浴温度が0℃のときにはDDTが凝縮・重合する一方、DDFが0℃では凝縮しないために分別が進行した。さらに、DDFは-20℃で凝縮するものの、低反応性のために重合は起きなかった。このような反応挙動から、DDFがDDTよりも高い揮発性と低い反応性を有していると結論される。



キノジメタンの高い反応性はキノイド構造とベンゼノイド構造の間のエネルギー差が小さいことに起因する<sup>7)</sup>。Coppingerらは、キノジメタン、キノンメチド、およびキノンの安定性を調べ、ベンゼノイド構造の芳香族性が低くなるとキノン化合物が安定化することを報告した<sup>8)</sup>。フランの芳香族性はチオフェンのそれよりも低いことから<sup>9)</sup>、2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロフラン (D D F) は2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン (D D T) よりも反応性が低下することが予想され、これは本実験の結果と一致する。

また、モノアセチル置換 [2.2] バラシクロファンのペーバーデポジション法では、ポリ (p-キシリレン) フィルムとポリ (アセチル-p-キシリレン) フィルムが別々に得られ、熱分解によって2つのエチレンブリッジが同時に開裂することが確認されている<sup>1)</sup>。本実験によっても、F Tの熱分解によって2つのエチレンブリッジが同時に開裂したことが確認された。これらの結果から、[2.2] シクロファン類の熱分解によって、片方のエチレン鎖が開裂した  $\cdot \text{H}_2\text{C}-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2\cdot$  ではなく、2つのエチレン鎖が開裂した  $\cdot \text{H}_2\text{C}-\text{Ar}-\text{CH}_2\cdot$  が生成することは明らかである。

## 参考文献

- 1) W. F. Gorham, Brit. Patent 883937-883941 (1961).; Ger. Patent 1085673 (1960). [Chem. Abstr., 55, 22920 (1961)].
- 2) W. F. Gorham, Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div., 6, 73 (1965).
- 3) W. F. Gorham, J. Polym. Sci., 4, 3027 (1966).
- 4) M. Szwarc, Discuss. Faraday Soc., 2, 46 (1947).
- 5) H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, and C. W. Theobald, J. Am. Chem. Soc., 82, 1428 (1960).
- 6) J. R. Fletcher and I. O. Sutherland, Chem. Commun., 1504 (1969).
- 7) N. S. Hush, J. Polym. Sci., 11, 289 (1953).
- 8) G. M. Coppinger and R. H. Bauer, J. Phys. Chem., 67, 2846 (1963).
- 9) M. J. Cook and A. R. Kartritzky, Advanced in Heterocyclic Chem., 17, 255 (1974).



## 第4章

### 水素移動反応によるポリ(2,5-チエニレンビニレン)フィルムの合成

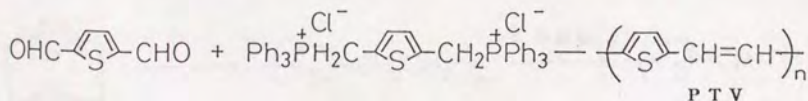
#### 要旨

[2,2](2,5)チオフェノファンのペーパーデポジション法によって作製したポリ(2,5-チエニレンエチレン)(PTE)のフィルムを, ジオキサン中で2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)と反応させると, 固-液二相水素移動反応が進行して, 全共役構造を有するポリ(2,5-チエニレンビニレン)(PTV)フィルムが得られた。さらに, ポリ(2,5-チエニレンエチレン)(PTE)フィルムの延伸を行った後, PTVに変換することによってその電気伝導度が向上した。

#### 4.1 緒言

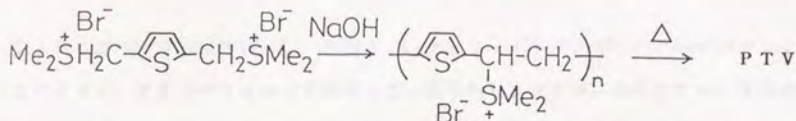
全共役構造を有する高分子は, 電導性や非線形光学材料として興味ある性質を示す。しかし, 全共役構造を有する高分子は一般に不溶・不融の性質を有するため直接加工することはできない。そこで, あらかじめ成型可能な前駆体高分子を合成し, フィルムに成型後, その熱脱離反応等により全共役構造へ変換することが行なわれている。

ポリ(2,5-チエニレンビニレン)(以下PTVと略記する)は最初, チオフェン-2,5-ジカルバルデヒドと2,5-ビス(トリフェニルホスホニオメチル)チオフェンジクロリドとのWittig反応により粉末として得られた<sup>1,2)</sup>。

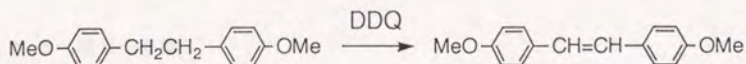


しかし, 近年スルホニウム塩法として知られる可溶性ポリスルホニウム塩を経由する手法により, フィルム状のPTVの合成が報告された。この方法の特色は, 2,5-ビス

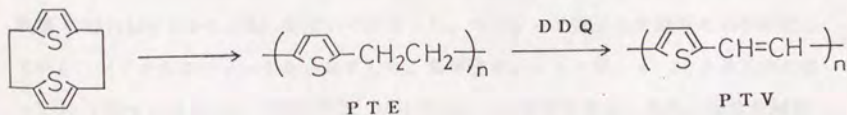
(ハロメチル)チオフェンと適当なスルヒドとの反応によって得られたスルホニウム塩をアルカリ条件下で重合し、生成したポリスルホニウム塩をキャストリングによってフィルムに成型した後、その熱脱離反応によってPTVへ変換するというものである<sup>3-6)</sup>。



一方、第3章においてヘテロファンのペーパーデポジション法による重合が、さまざまなポリ(アリレンエチレン)フィルムの合成方法として期待できることがわかった。Findlayらはジフェニルエチレンと2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)の水素移動反応は進行しないが、ジフェニルエチレンのフェニル基に電子供与性基であるメトキシ基を導入することにより、DDQとの水素移動反応が円滑に進行し、トランス-スチルベン誘導体を与えることを報告した<sup>7)</sup>。アニソールのイオン化ポテンシャル(8.21 eV)とチオフェンのそれ(8.87 eV)は比較的近い<sup>8)</sup>ことから、ポリ(チエニレンエチレン)のエチレンプロトンはDDQによって容易に脱水素反応を受けるものと考えた。



そこで本研究では、ペーパーデポジション法による重合を機能膜合成の手法へ応用するという観点から、第3章で述べた[2,2](2,5)チオフェノファンのペーパーデポジション法によって作製したポリ(2,5-チエニレンエチレン)(以下PTEと略記する)フィルムを全共役PTVフィルムの前駆体として着目し、その脱水素反応によるPTVへの変換を検討した。



## 4.2 実験

### 4.2.1 ポリ(2,5-チエニレンエチレン)(PTE)フィルムの合成

第3章に述べた方法に従い, [2.2](2,5)チオフェノファンのペーバーデポジション法によって, PTEのフィルムを合成した。得られたPTEは, 塩化メチレンを溶媒としたソックスレー抽出によって精製した。フィルムの膜厚は, 30-50  $\mu\text{m}$ であった。

### 4.2.2 水素移動反応によるポリ(2,5-チエニレンビニレン)(PTV)への変換

ジオキサン50  $\text{cm}^3$ に2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)0.411 g (1.8 mmol)を溶解させ, PTEフィルム0.165 g (1.5 mmol)をその溶液に浸した後, 窒素雰囲気下で4時間加熱還流した。反応後, フィルムを取り出し, ジオキサンを溶媒としたソックスレー抽出を3時間行なってフィルムを洗浄し, 金属光沢を有する赤味がかった黒色フィルム(0.177 g)を得た。

### 4.2.3 電気伝導度

フィルムの電気伝導度は, カーボンペーストを用いた四端子法によって測定した。ドーピングはヨウ素を用いて行なった。

### 4.2.4 PTEフィルムの延伸

PTEフィルムの延伸は, フィルムを5 mm  $\times$  40 mmの大きさに切断後, 恒温引張り試験機(TENSILON UTM-2.5PL)を用いて行なった。モニターで降伏点を過ぎたのを確認してから, フィルムをチャックからはずした。延伸後のフィルムは, 4.2.2の方法に従って1.2倍モルのDDQと反応させ, ソックスレー抽出で洗浄後, 電気伝導度を測定した。



### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 PTVフィルムの合成

図4-1に、DDQとの反応における10分(b)および4時間後(c)のフィルムのIRスペクトルを、PTEのそれ(a)と合わせて示す。4時間後、PTEに存在していた $\text{CH}_2$ 伸縮に由来する $2925$ および $2850\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークがほぼ消失するとともに、トランスビニレンのC-H面外変角に由来する吸収ピークが $935\text{ cm}^{-1}$ に強く出現した。4時間後のフィルムのIRスペクトル(図4-1 c)は、村瀬らによって報告<sup>5)</sup>されたPTVのそれと一致した。さらに、フィルムを取り出した後の反応液を室温で12時間放置すると、 $0.19\text{ g}$ の白色結晶が析出してきた。そのIRスペクトルから、この結晶はDDQの還元体である2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノハイドロキノン(DDQ- $\text{H}_2$ <sup>9)</sup>)であることがわかった。したがって、DDQによってPTEの脱水素反応が進行し、PTVが生成したと結論される。

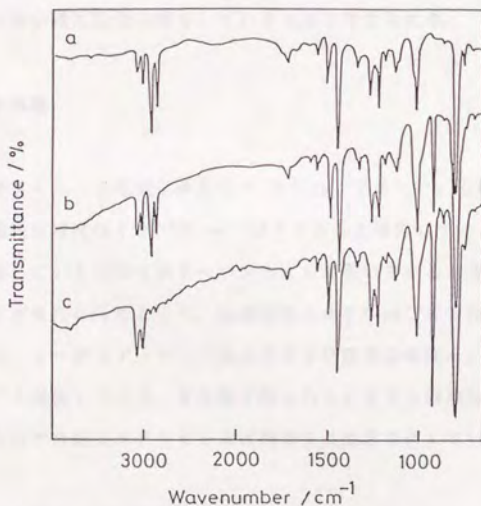
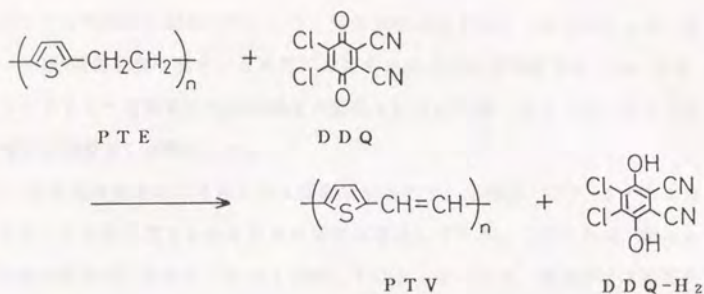


Figure 4-1. IR spectra of the films with various reaction times: (a) PTE; (b) 10 min; (c) 4h.



ソックスレー抽出によって精製した反応後のフィルムの元素分析結果は、5 mol%のDDQを含有したPTVの計算値と一致した（PTV<sub>1.0DDQ0.05</sub>としての計算値：C 64.31%，H 3.37%，N 1.17%，S 26.8%。分析値：C 63.13%，H 3.34%，N 1.03%，S 26.3%）。さらに、ソックスレー抽出を24時間行なってみても、元素分析値は変化しなかった。このことから、DDQはPTVに強く吸着していると考えられる。したがって、この吸着は単なる物理吸着ではなく、電荷移動相互作用のような強い相互作用が関与しているものと考えられる。

#### 4.3.2 電気伝導度

得られたPTVフィルムの電気伝導度は $0.2 \text{ S cm}^{-1}$ であった。山田らは、ドーピング前のPTVの電気伝導度は $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ 以下であると報告している<sup>6)</sup>。このことから、PTVに吸着しているDDQがドーパントとして働いていると考えられる。さらにヨウ素でドーピングを行なったところ、伝導度は $160 \text{ S cm}^{-1}$ まで向上した。村瀬ら<sup>5)</sup>および山田ら<sup>6)</sup>は、ヨウ素でドーピング後のPTVの電気伝導度を、それぞれ、 $260$ および $60 \text{ S cm}^{-1}$ と報告している。本実験で得られたPTVも同様な伝導度を示したことから、従来の方法で合成したPTVとはほぼ同等な共役系を有していると考えられる。

#### 4.3.3 PTEの延伸

PTEの延伸を行ない、主鎖の配向を向上させた後でPTVに変換することにより、電気伝導度の向上が期待される。図4-2にPTEフィルムのDSC曲線を示す。その

融点が  $170^{\circ}\text{C}$  付近に観測されたので、延伸は融点以下の  $80^{\circ}\text{C}$  で行なった。図4-3にその伸び-荷重曲線を示す。 $80^{\circ}\text{C}$  でおよそ4倍の延伸が可能であった。図4-4に延伸倍率とPPVへ変換後の電気伝導度の関係を示す。予期したように、およそ4倍の延伸で電気伝導度は1桁向上した。

図4-5に延伸前後のフィルムのX線回折図を示す。延伸後、 $2\theta = 17$  および  $25^{\circ}$  の回折ピークが鋭くなるとともにその強度が増大している。このことは、延伸によって主鎖の配向性が向上したことを強く示唆している。すなわち、延伸による電気伝導度の向上は、結晶性の向上と関係することがわかった。

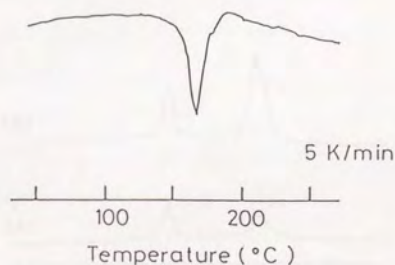


Figure 4-2. DSC curve of PTE.

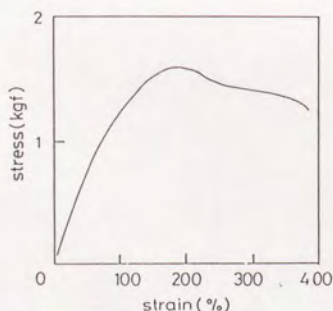


Figure 4-3. Strain-stress curve of PTE at  $80^{\circ}\text{C}$ .



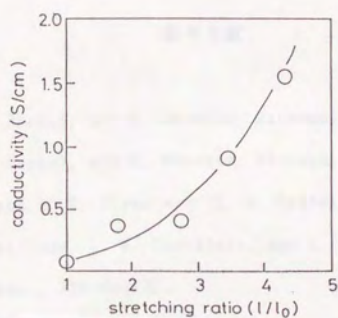


Figure 4-4. Effect of stretching on electroconductivity.

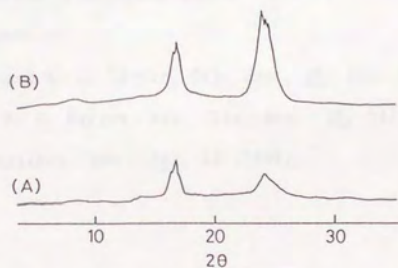


Figure 4-5. X-ray diffraction patterns of PTE; (a) as-formed and (b) after stretching.

### 参考文献

- 1) G. Kossmehl, M. Hartel, and G. Menecke, *Macromol. Chem.*, 131, 15 (1970).
- 2) G. Kossmehl, M. Hartel, and G. Menecke, *Macromol. Chem.*, 131, 37 (1970).
- 3) R. A. Wessling and R. G. Zimmerman, U. S. Patent 3401152 and 3706677.
- 4) K. Y. Jen, M. Maxfield, L. W. Shacklett, and L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 309 (1987).
- 5) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, and M. Hirooka, *Polym. Commun.*, 28, 229 (1987).
- 6) S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1448 (1987).
- 7) J. W. A. Findlay and A. B. Turner, *Org. Syn.*, 49, 53, (1969).
- 8) K. D. Jordan and P. D. Burrow, *Acc. Chem. Res.*, 11, 341 (1978).
- 9) J. Thile and F. Gunther, *Ann.*, 349, 45 (1906).

## 第5章

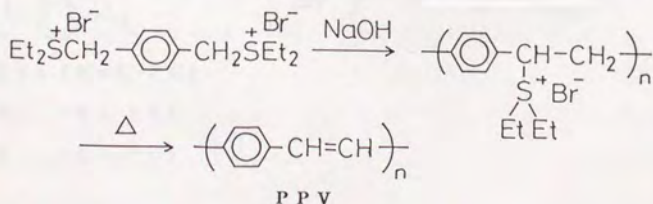
### ポリ(フェニレンビニレン)フィルムの合成

#### 要旨

3つの1,9-ジ置換[2.2]パラシクロファン, すなわち, 1,9-ジメシルオキシ-(MsO-PC), 1,9-ジブロモ-(Br-PC), および1,9-ジクロロ[2.2]パラシクロファン(Cl-PC)を新規に合成した。MsO-PC, Br-PC, およびCl-PCのペーパードポジション法による重合を試みた結果, Cl-PCは丈夫な, 橋かけのないポリ(フェニレンクロロエチレン)(PPCE)のフィルムを与えた。このフィルムを窒素雰囲気下で300℃に加熱すると, 熱的脱塩化水素反応が進行し, フィルム状の全共役ポリ(フェニレンビニレン)(PPV)へ変換されることがわかった。

#### 5.1 緒言

全共役高分子は不溶・不融の性質を示すので直接フィルムに成型することは困難である。そこで, フィルム状の前駆体ポリマーを経由する方法が考案されてきている。例えば, ポリ(フェニレンビニレン)(以下PPVと略する)のフィルムを得るために, 2,5-ビス(ブロモメチル)ベンゼンとジエチルスルヒドから合成されたスルホニウム塩をアルカリ存在下で重合させ, 得られた可溶性ポリスルホニウム塩をフィルムに成型してから, 熱脱離反応によってPPVへ変換することが行なわれている<sup>1-3)</sup>。

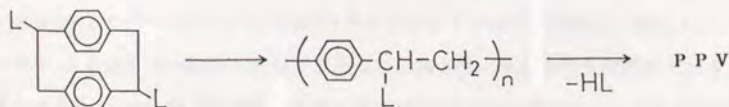




この方法は、ポリ(2,5-チエニレンビニレン) (以下PTVと略する) フィルムの合成にも応用されている<sup>4-6)</sup>。

一方、第4章で述べたように、[2.2](2,5)チオフェノファンのペーパードボジション法によって合成したポリ(2,5-チエニレンエチレン)フィルムを、ジオキサン中、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)によって脱水素することにより、PTVフィルムが得られることを明らかにした。したがって、シクロファン化合物のペーパードボジション法によるポリ(アリレンエチレン)フィルムの合成は、全共役高分子の前駆体高分子フィルムを得る新しい方法として期待される。すなわち、全共役高分子PPVの新しい前駆体として、[2.2]パラシクロファンのペーパードボジション法から得られるポリ(フェニレンエチレン)が考えられる。しかし、置換基のない[2.2]パラシクロファンから得られるポリ(フェニレンエチレン)<sup>7)</sup>は、熱やDDQによる脱水素反応をまったく受けなかった。したがって、ポリ(フェニレンエチレン)のエチレン鎖に二重結合を導入するためには、エチレン部位に適当な脱離基を導入することが必要と考えた。すなわち、[2.2]パラシクロファンのブリッジメチレン鎖に脱離基を導入し、主鎖中のエチレン部位に脱離基を有するポリ(フェニレンエチレン)フィルムを合成してから、適当な脱離反応によりPPVへ変換することを考えた。

本研究では、脱離基として、それぞれ、メシルオキシ基、臭素、および塩素を有する[2.2]パラシクロファン化合物、1,9-ジメシルオキシ- (以下MsO-PCと略する)、1,9-ジブromo- (以下Br-PCと略する)、および1,9-ジクロロ[2.2]パラシクロファン (以下Cl-PCと略する) を新規に合成し、そのペーパードボジション法による重合とPPVへの変換を検討した。



L = OMs (MsO-PC)

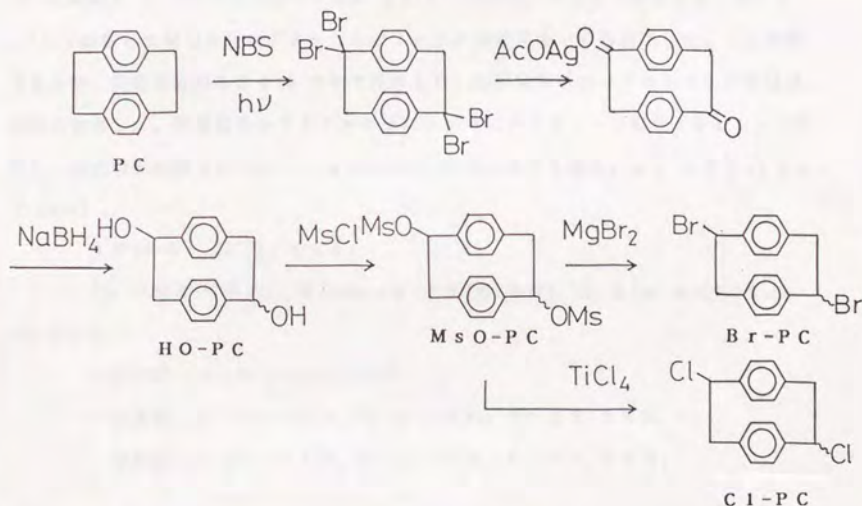
L = Br (Br-PC)

L = Cl (Cl-PC)

## 5.2 実験

### 5.2.1 試料の合成

シクロファン化合物,  $\text{MsO-P C}$ ,  $\text{Br-P C}$ , および  $\text{Cl-P C}$  は, 市販の[2.2]パラシクロファン( $\text{P C}$ )を文献記載の方法に従って, プロモ化, 加水分解, 続いて還元し, 1,9-ジヒドロキシ[2.2]パラシクロファン<sup>3)</sup>(以下 $\text{HO-P C}$ と略する)へ誘導してから以下の経路で合成した。



5.2.1.1 1,9-ジメシロキシ[2.2]パラシクロファン( $\text{MsO-P C}$ ): シクロファン $\text{HO-P C}$ <sup>3)</sup> 0.56 g (2.3 mmol) をピリジン 15  $\text{cm}^3$  に溶解し, 塩化メタンスルホニル 0.67 g (5.7 mmol) を室温で滴下した。滴下後, 40℃で6時間かくはんし, 反応混合物を 0.1  $\text{mol dm}^{-3}$  の塩酸水溶液 100  $\text{cm}^3$  に注いだ。酢酸エチル 50  $\text{cm}^3$  で3回抽出を行ない, 有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後, 溶媒を留去した。残留物をベンゼンから再結晶することにより, 白色針状晶として 0.75 g (82%) の  $\text{MsO-P C}$  を得た。mp 152℃(dec)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1350, 1180.

<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 6.7 (m, 8H), 5.9 (m, 2H), 3.8

(m, 4 H), 3.02 (s, 6 H).

元素分析  $C_{18}H_{20}O_6S_2$ としての

計算値 C 54.33%, H 5.08%, S 16.17%.

分析値 C 54.65%, H 5.11%, S 16.08%.

5.2.1.2 1,9-ジブromo[2.2]バラシクロファン (Br-PC) :  $MsO-PC$   
0.70 g (1.6 mmol) をジエチルエーテル 30 cm<sup>3</sup> に懸濁させ、マグネシウム 0.13 g  
(5.4 mmol), 1,2-ジブromoエタン 1.0 g (4.9 mmol), およびジエチルエーテル 5  
cm<sup>3</sup> から調製した無水臭化マグネシウムのエーテル溶液をゆっくり滴下した。24 時間  
還流の後、反応混合物を 30 cm<sup>3</sup> の水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、  
溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) で精  
製し、白色粉末結晶として 0.51 g (85%) の Br-PC を得た。mp 192-194  
°C (dec)。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 545.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 6.49 (m, 8 H), 5.2 (m, 2 H), 3.8  
(m, 4 H).

元素分析  $C_{16}H_{14}Br_2$ としての

計算値 C 52.49%, H 3.86%, Br 43.65%.

分析値 C 52.63%, H 4.02%, Br 43.58%.

5.2.1.3 1,9-ジクロロ[2.2]バラシクロファン (Cl-PC) :  $MsO-PC$   
0.75 g (1.9 mmol) をジエチルエーテル 20 cm<sup>3</sup> に懸濁させ、四塩化チタン 1.44 g  
(7.6 mmol) を室温でゆっくり滴下した。3 時間かくはんした後、反応混合物を 20 cm<sup>3</sup>  
の水で 3 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物を  
シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン) で精製し、白色粉末結晶として  
0.42 g (77%) の Cl-PC を得た。mp 185 °C。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 720, 738.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 6.8 (m, 8 H), 5.2 (m, 2 H), 3.9  
(m, 2 H), 3.1 (m, 2 H).

元素分析  $C_{16}H_{14}Cl_2$ としての



計算値 C 69.33%, H 5.09%, Cl 25.58%.

分析値 C 69.26%, H 4.89%, Cl 25.90%.

### 5.2.2 ベーパーデポジション法によるMsO-PC, Br-PC, およびCl-PCの重合

重合方法は3章に述べた方法に従って行なった。凝縮浴に付着したフィルムを、ピンセットではがし、IR, 元素分析などのキャラクタリゼーションを行なった。

## 5.3 結果および考察

### 5.3.1 ベーパーデポジション法による重合

表5-IにMsO-PC, Br-PC, およびCl-PCのベーパーデポジション法による重合結果をまとめた。

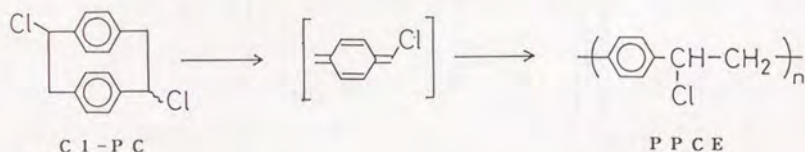
Table 5-I Results of Vapor Deposition Method of MsO-PC, Br-PC, and Cl-PC

run	compound	temperature, °C			pressure, Torr	product
		vaporization	pyrolysis	deposition		
1	MsO-PC	150	580	0	0.1	— <sup>a</sup>
2	Br-PC	120	580	0	0.1	tar
3	Br-PC	120	400	0	0.1	tar
4	Br-PC	120	500	0	0.01	tar
5	Cl-PC	120	580	0	0.1	PPCE

<sup>a</sup>No sublimation.

MsO-PCは昇華性が低く、0.1 Torrの真空度では、昇華することなく分解した。Br-PCは昇華性は有していたものの、電気炉内および凝縮浴内に構造不明なタール状物質を与えた。電気炉の温度を下げたり(run 3), 真空度を上げて(run 4)同じ結果となった。すなわち、Br-PCは電気炉内で多くの副反応を受けることがわかった。一方、Cl-PCは凝縮浴内の管壁に無色透明なフィルムを定量的に与えた(run 5)。得ら

れたフィルムは、クロロホルム、THF、*m*-クレゾール、およびDMSOなどの溶媒に不溶であったが、安息香酸エチルに150℃付近で溶解した。そのIRスペクトルには、C-ClおよびCH<sub>2</sub>に由来する、それぞれ、720および2850と2925 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが存在した(図5-2 a)。元素分析結果は、ポリ(フェニレンクロロエチレン)(以下PPCEと略する)の構造と一致した(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Clとしての計算値: C 69.33%, H 5.09%, Cl 25.58%。分析値: C 69.51%, H 5.10%, Cl 25.21%)。したがって、Cl-PCは電気炉内の気相熱分解により7-クロロキノジメタンを与え、これが凝縮と同時に重合して、可溶で橋かけのないPPCEのフィルムを与えたと結論される。



本方法で有効な脱離基は、ペーパーデポジション法による熱分解時には安定であることが必要である。今回検討したメシルオキシ基、臭素、および塩素の中で、メシルオキシ基が導入されると分子量が大きく増加するためにMsO-PCは昇華性を欠き、また、臭素は高い脱離性を有するためにBr-PCは電気炉内で多くの副反応を受けることがわかった。比較的脱離性の低い塩素が導入されたCl-PCのみが重合体PPCEのフィルムを与えた。

### 5.3.2 PPVへの変換

図5-1にPPCEのDSC-TG曲線を示す。170℃から220℃にかけて、吸熱ピークをともなった27%の重量減少が観測された。この値は、PPCEの脱塩化水素反応による理論重量減少値(26.3%)とよく一致する。このことから、熱的脱塩化水素反応が定量的に進行することが示唆された。

そこで、PPCEフィルム10.0mgを、窒素気流下300℃で1時間加熱した。その結果、黄色に着色したフィルム7.2mgを得た。このフィルムは熱安息香酸エチルにも溶けなくなった。加熱後のフィルムのIRスペクトルには、C-ClおよびCH<sub>2</sub>に由

来する、それぞれ、 $720$  および  $2850$  と  $2925\text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークがほぼ完全に消失している（図5-2b）。さらに、 $966\text{ cm}^{-1}$  にトランスビニレンに由来するピークが新たに出現した。元素分析結果は、PPVの構造と一致した（ $\text{C}_6\text{H}_4$ としての計算値：C 94.08%，H 5.92%。分析値：C 93.53%，H 5.87%，Cl 0.37%）。このことから、PPCEを窒素雰囲気下、 $300^\circ\text{C}$  で加熱することにより、脱塩化水素反応が進行し、99%以上の転化率でPPVへ変換されたと結論される。

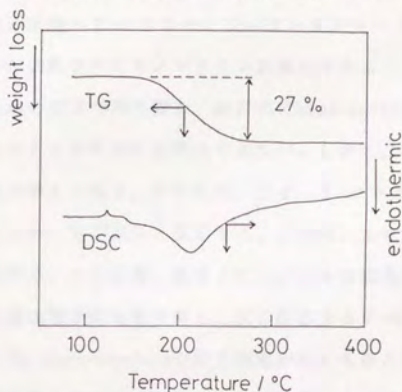


Figure 5-1. DSC-TG curves of PPCE.

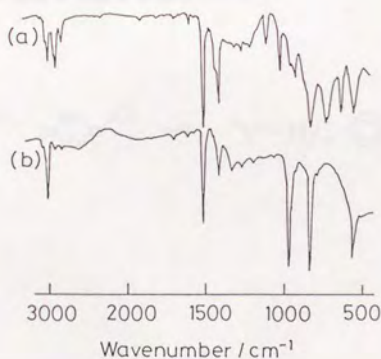


Figure 5-2. IR spectra of the films; (a) PPCE and (b) after heat-treatment.



得られたPPVフィルムの電気伝導度は、 $\text{SO}_3$ でドーピング後 $0.5 \text{ S cm}^{-1}$ であった。この値は、スルホニウム塩法で合成されたPPVの値<sup>2)</sup>( $\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$ )とほぼ同等であった。

この電気伝導度の結果および元素分析結果から、CI-PPCのペーパーデポジション法によって得られたPPCEは主にhead-to-tailタイプの結合から成っていると思われる。この重合系において、溶媒は存在しないことから、ガラス表面に吸着状態で存在しているポリマーラジカル末端へ7-クロロキノジメタンモノマー（第3章で、モノマーは両エチレンブリッジが切断されたキノジメタン誘導体であることを明らかにした）が接近する段階でなんらかの相互作用が働き、選択的にhead-to-tail結合を形成したものと推定されるが、現在のところ明確な説明はできない。しかし、1つの説明として以下の模式図に示した機構が考えられる。すなわち、まず、7-クロロキノジメタンの共鳴構造体であるジラジカル的一方が基板と反応する。この際、より高反応性の無置換のベンジルラジカルが反応する。その結果、基板上のラジカルは塩素置換ベンジルラジカルとなる。このラジカル種は電子供与性を有し、次に反応する7-クロロキノジメタンは電子受容性を有するため、face-to-faceの相互作用が働くものと思われる。この際、ラジカル末端と非共有電子対を有する塩素との電子的反発によって配向が決定され、その結果head-to-tailの生成物を与える。生成するラジカルが塩素置換ベンジルラジカルとなることは、2つの配向によって生じる可能性のあるラジカルのうち安定なラジカルと一致し、一般のラジカル反応の機構と矛盾しない。



### 参考文献

- 1) R. A. Wessling and R. G. Zimmerman, U. S. Patent 3401152 (1968) and 3706677 (1972).
- 2) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, and M. Hirooka, Polym. Commun., 25, 327 (1984).
- 3) D. R. Gagnon, J. D. Capstrain, F. E. Karaz, and R. W. Lenz, Polym. Bull., 12, 293 (1984).
- 4) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, and M. Hirooka, Polym. Commun., 28, 229 (1987).
- 5) S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1448 (1987).
- 6) K. Y. Jen, M. Maxfield, L. W. Shacklett, and L. Elsenbaumer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 309 (1987).
- 7) W. F. Gorham, J. Polym. Sci., 4, 3027 (1966).
- 8) C. D. Kenneth and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 80, 3115 (1958).

## 第6章

### 7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタンの重合

#### 要旨

7,8位にそれぞれアシル基とシアノ基の両方を有する5つの7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタン化合物のラジカル重合動力学を調べ、重合の熱力学的パラメータを決定した。これらの置換キノジメタン化合物の重合において、アシル基の立体障害が重合性に大きな影響を与えていることがわかった。

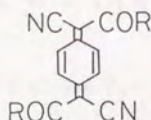
#### 6.1 緒言

7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)は、室温で結晶として単離可能な置換キノジメタンの代表的なものである。その反応性は環外二重結合の置換基を変えることによって大きく変化する。TCNQが単独重合しないのに対し、7,8位にそれぞれアシル基とシアノ基の両方を有するキノジメタン化合物は室温で安定な結晶として単離されるばかりでなく、アニオンおよびラジカル開始剤で単独重合する<sup>1)</sup>。さらに、その重合動力学を詳細に検討することによって、その重合は解重合の寄与の大きい平衡重合であることが見出された<sup>2)</sup>。これまでに、7,8-ジベンゾイル-(以下BzCQと略する)および7,8-ジアセチル-7,8-ジシアノキノジメタン(以下AcCQと略する)の重合が調べられ、それらの重合のエンタルピー変化およびエントロピー変化が明らかにされた<sup>2)</sup>。

重合の自由エネルギー変化は平衡重合からは高い精度で測定できるので、7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタンの重合系は、重合の熱力学的パラメータに与える置換基の影響を考察するのに適しており、置換基の効果を定量的に観察することが可能になると期待される。そこで本研究では、新規な7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタン、すなわち、7,8-ビス(フェニルアセチル)-(以下PaCQと略する)、7,8-



ジプロピオニル- (以下 **P r C Q** と略する), および 7, 8-ジイソブチル-7, 8-ジシアノキノジメタン (以下 **i B C Q** と略する) を合成し, それらのラジカル重合動力学から重合の熱力学的パラメータを求めた。得られた結果を, **B z C Q** および **A c C Q** の重合から得られた熱力学的パラメータ<sup>2)</sup> と一緒に取り扱い, 重合性に与える置換基の影響について考察した。



compound	R
<b>P a C Q</b>	-CH <sub>2</sub> Ph
<b>P r C Q</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>i B C Q</b>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>B z C Q</b>	-Ph
<b>A c C Q</b>	-CH <sub>3</sub>

## 6.2 実験

### 6.2.1 7, 8-ジアシル-7, 8-ジシアノ-p-キシレンの合成

80 cm<sup>3</sup> のジオキサンにナトリウムエトキサイド 3.3 g (48 mmol) を溶解させ, 7, 8-ジシアノ-p-キシレン 3.0 g (19 mmol) および 7, 8-ビス(フェニルアセチル)-7, 8-ジシアノ-p-キシレン (以下 **P a C X** と略する) の場合はフェニル酢酸エチル 7.2 g (44 mmol), 7, 8-ジプロピオニル-7, 8-ジシアノ-p-キシレン (以下 **P r C X** と略する) の場合はプロピオン酸エチル 4.5 g (44 mmol), あるいは 7, 8-ジイソブチル-7, 8-ジシアノ-p-キシレン (以下 **i B C X** と略する) の場合はイソ酪酸エチル 5.1 g (44 mmol) を加え, 3 時間還流した。揮発成分を減圧下留去し, 残留物に水を加えて溶解させた。その溶液に希塩酸水を加え, 析出してきた固体をろ別した。**P a C X** はアセトニトリル, **P r C X** および **i B C X** はイソプロピルエーテルから再結晶した。

**P a C X**: 収率 55%; mp 135-136°C。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2220, 1720.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.33 (s, 1.4 H), 4.77 (s, 2 H), 3.88 (s, 4 H).

元素分析  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ としての

計算値 C 79.57%, H 5.14%, N 7.14%.

分析値 C 79.32%, H 5.21%, N 7.18%.

PrCX: 収率43%; mp 195-196°C.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2220, 1730.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.48 (s, 4 H), 4.68 (s, 2 H), 2.63 (q,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 4 H), 1.06 (t,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 6 H).

元素分析  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ としての

計算値 C 71.62%, H 6.01%, N 10.44%.

分析値 C 71.54%, H 5.98%, N 10.49%.

iBCX: 収率62%; mp 139-140°C.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2190, 1720.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.42 (s, 4 H), 4.82 (s, 2 H), 2.92 (m, 2 H), 1.06 (d,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 12 H).

元素分析  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ としての

計算値 C 72.95%, H 6.80%, N 9.45%.

分析値 C 72.77%, H 6.74%, N 9.48%.

## 6.2.2 PaCQの合成

PaCX 0.70 g (1.78 mmol) をアセトニトリル  $5\text{ cm}^3$  に懸濁させ、0°CでかくはんしながらN-クロロコハクイミド (NCS) 0.47 g (3.52 mmol) を添加した。3分後、2-3滴のトリエチルアミンを添加し、オレンジ色固体をろ別した。得られた固体に塩化メチレン  $80\text{ cm}^3$  を加え、不溶部をろ別してから溶媒を留去した。残留物を塩化メチレンから再結晶することにより、オレンジ色板状晶として11%の収率でPaCQを得た。mp 185°C(dec)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2220, 1690, 1540.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.23 (dd,  $J=10.8\text{ Hz}$ ,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.39 (dd,  $J=10.8\text{ Hz}$ ,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.31 (s, 10H), 4.20 (s, 4H).

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 420.

元素分析  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ としての

計算値 C 79.98%, H 4.65%, N 7.17%.

分析値 C 79.95%, H 4.58%, N 7.20%.

### 6.2.3 PrCQおよびiBCQの合成

PrCX 0.6 g (2.2 mmol) もしくは iBCX 0.6 g (2.0 mmol) をクロロホルム 90  $\text{cm}^3$  に懸濁させ、0℃でかくはんしながら NCS 0.47 g (3.52 mmol) を添加した。5分後、2-3滴のトリエチルアミンを添加し、反応混合物を水、続いて2%重炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去した。残留物をトルエン/ヘキサン混合溶媒から再結晶することにより、オレンジ色板状晶として PrCQ もしくは iBCQ を得た。

PrCQ: 収率5%; mp 210℃。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2220, 1690, 1530.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.35 (dd,  $J=10.2\text{ Hz}$ ,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.43 (dd,  $J=10.2\text{ Hz}$ ,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 2H), 2.99 (q,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 4H), 1.19 (t,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 6H).

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 412.

元素分析  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ としての

計算値 C 72.17%, H 5.30%, N 10.52%.

分析値 C 72.12%, H 5.24%, N 10.58%.

iBCQ: 収率12%; mp 220℃(dec)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2220, 1690, 1530.



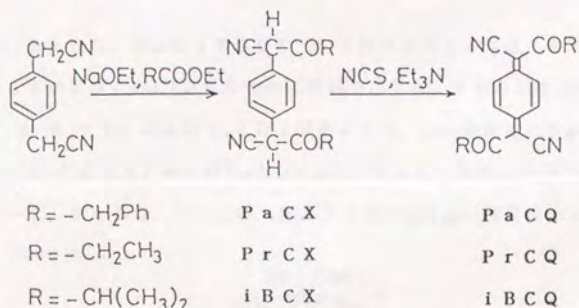
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.21 (dd,  $J=9.6\text{ Hz}$ ,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.43 (dd,  $J=9.6\text{ Hz}$ ,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 2H), 3.39 (m, 2H), 1.22 (d,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 12H).

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 411.

元素分析  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  としての

計算値 C 73.44%, H 6.18%, N 9.52%.

分析値 C 73.34%, H 6.11%, N 9.60%.



#### 6.2.4 重合動力学

所定量のモノマー、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN)、クロロホルム、およびアニオン重合の禁止剤として酢酸1滴をアンプル管に仕込み、真空脱気後、封管した。アンプル管を恒温槽中に設置し、一定時間重合させた。反応後、反応混合物をクロロホルムで希釈し、UVスペクトルの測定を行なった。P a C Q, P r C Q, および i B C Q に特徴的なそれぞれ、420, 412, および 411 nm の吸収から、残存モノマー濃度を決定し、重合速度 ( $R_p$ ) を算出した。

#### 6.2.5 サイクリックボルタンメトリー

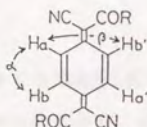
P a C Q, P r C Q, および i B C Q の電子受容性は、サイクリックボルタンメトリーによる第1還元電位 ( $E_1$ ) で評価した。参照電極として銀-塩化銀電極を使用し、溶

媒として過塩素酸テトラブチルアンモニウムの  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩化メチレン溶液を用いた。

### 6.3 結果および考察

#### 6.3.1 PaCQ, PrCQ, および iBCQ の構造と電子受容性

PaCQ, PrCQ, および iBCQ の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは、キノジメタン骨格に由来する  $\delta$  8 および 7 ppm 付近に 2 つの二重線を示した。それらの結合定数は、それぞれ、 $10.8\text{--}9.6 \text{ Hz}$  および  $1.8 \text{ Hz}$  であるので、anti 型構造の Ha と Hb の  $\alpha$ -カップリング ( $6\text{--}10 \text{ Hz}$ ) および Ha と Hb' の  $\beta$ -カップリング ( $1\text{--}3 \text{ Hz}$ ) に対応する。したがって、PaCQ, PrCQ, および iBCQ は anti 型異性体で得られたと結論される。



PaCQ, PrCQ, および iBCQ のサイクリックボルタンメトリーから得られた第1還元電位 ( $E_1$ ) を、BzCQ, AcCQ, および 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) の値と合わせて表 6-1 にまとめる。 $E_1$  値はアシル基の  $\sigma$  値および  $\sigma^+$  値とも関係は見られなかった。また、Taft の立体効果パラメータ ( $E_s$ ) とも明確な関係は見られなかった (図 6-1)。

Table 6-1 First Reduction Potentials<sup>a</sup>

compound	$E_1/V^b$	compound	$E_1/V^b$
iBCQ	-0.10	PrCQ	0.01
PaCQ	-0.05	AcCQ	0.03
BzCQ	-0.02	TCNQ	0.19

<sup>a</sup>Solvent, dichloromethane containing tetrabutylammonium perchlorate ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ); reference electrode, Ag/AgCl. <sup>b</sup>Scan rate,  $100 \text{ mV/s}$ .

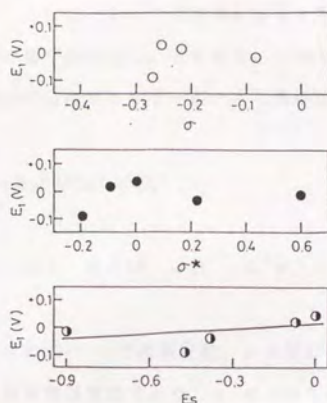


Figure 6-1. Plots of  $E_i$  versus  $\sigma$  (○),  $\sigma^*$  (●), and  $E_s$  (●) for PaCQ, PrCQ, iBCQ, AcCQ, and BzCQ.

### 6.3.2 重合動力学

PaCQ, PrCQ, および iBCQ の時間-転化率曲線を、それぞれ、図 6-2、図 6-3、および図 6-4 に示す。いずれの場合も、誘導期はなく、低転化率領域で転化率は時間とともに直線的に増加した。Vofsi と Tobolsky の方法<sup>3)</sup>に従って、重合速度 ( $R_p$ ) とモノマー濃度のプロットを行ない、 $R_p$  を零に外挿することによって、それぞれの温度における平衡モノマー濃度 ( $[M]_e$ ) を決定した (図 6-5 ~ 6-7)。得られた結果を表 6-II にまとめた。平衡モノマー濃度 ( $[M]_e$ ) と天井温度の逆数 ( $T_c/1$ ) の関係を図 6-8 に示す。ここでは、両者の間に直線関係が得られ、

$$\ln [M]_e = \Delta H / R T_c - \Delta S / R \quad (4)$$

が成立していることを示している。ここで、 $\Delta H$  および  $\Delta S$  は、モノマーとポリマーの間の、それぞれ、エンタルピーおよびエントロピー変化であり、 $R$  は気体定数である。図 6-8 のプロットから得られた  $\Delta H$  および  $\Delta S$  を、AcCQ および BzCQ の値と一緒に表 6-III にまとめる。 $\Delta S$  値は、いずれのモノマーもほぼ同じ値であり、ビニルモノマー類の値のおよそ 3 分の 1 である。このような小さい  $\Delta S$  値はキノジメタン類の重



合に共通している。また、 $\Delta H$ はベンゼンの共鳴安定化エネルギー (150 kJ/mol) にくらべておよそ5分の1の値が得られた。すなわち、 $\Delta H$ も小さいが $\Delta S$ も小さく、キノジメタンモノマーの重合の自由エネルギーが小さな負の値になっていることがわかった。

次に、 $\Delta H$ 値をHammettおよびTaftの式<sup>3)</sup>,

$$\Delta H = \rho \sigma \quad \text{および} \quad \Delta H = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

で取扱った。ここで、 $\sigma$ はHammettの置換基定数、 $\rho$ は反応定数である。 $\sigma^*$ および $E_s$ はそれぞれ極性および立体置換基定数であり、 $\rho^*$ および $\delta$ はそれぞれ極性および立体効果の程度を示す反応定数である。表6-IIIにアシル基(RCO)のアルキル部分(R)の $\sigma$ 、 $\sigma^*$ 、および $E_s$ 値を載せた。図6-9から、 $\Delta H$ 値は $\sigma$ とは相関関係が見られない。また、 $\Delta H$ 値と $\sigma^*$ の関係は上に凸な曲線を与えた(図6-10の○))。しかし、立体障害を考慮に入れて、 $\sigma^*$ に対し $\Delta H - 4 E_s$ をプロットすると、傾き零の直線を与えた(図6-10の●))。すなわち、 $\rho^* = 0$ である。したがって、エンタルピー変化は置換基の立体障害だけに依存し、置換基の極性に無関係であることがわかった。このような立体効果によって、7,8-ビス(エチルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタンが、ラジカル、アニオン、およびカチオン開始剤で容易に単独重合するのに対し、7,8-ビス(*t*-ブチルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタンが単独重合性を欠いている事実を良く説明することができる。

置換基の立体効果は、これまでに、シクロアルカン<sup>6)</sup>、ラクタム<sup>7,8)</sup>、ラクトン<sup>9)</sup>、および環状エーテル<sup>10)</sup>の開環重合やメタクリル酸アルキルエステルの重合<sup>11)</sup>について観測されている。本研究では、置換基の重合性に及ぼす影響を定量的に取扱った。

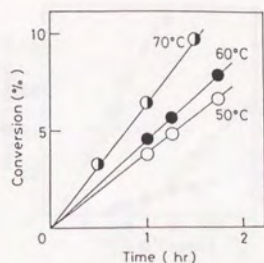


Figure 6-2. Time-conversion curves for the polymerization of PaCQ at various temperatures; 50(○), 60(◐), and 70(●) °C.  $[\text{PaCQ}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{AIBN}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

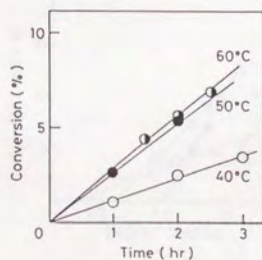


Figure 6-3. Time-conversion curves for the polymerization of PrCQ at various temperatures; 40(○), 50(◐), and 60(●) °C.  $[\text{PrCQ}] = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{AIBN}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

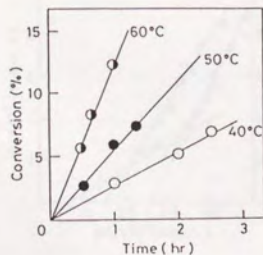


Figure 6-4. Time-conversion curves for the polymerization of iBCQ at various temperatures; 40(○), 50(◐), and 60(●) °C.  $[\text{iBCQ}] = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{AIBN}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

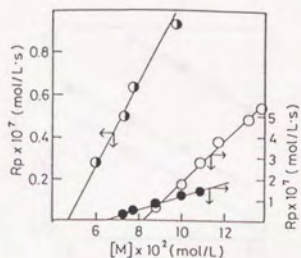


Figure 6-5. Plots of  $R_p$  versus  $[\text{PaCQ}]$  for the polymerization of PaCQ at various temperatures; 50(○), 60(◐), and 70(●) °C.  $[\text{AIBN}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

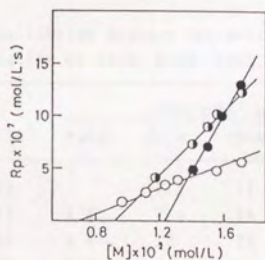


Figure 6-6. Plots of  $R_p$  versus  $[\text{PrCQ}]$  for the polymerization of PrCQ at various temperatures; 40(○), 50(◐), and 60(●) °C.  $[\text{AIBN}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

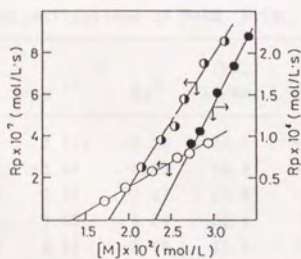


Figure 6-7. Plots of  $R_p$  versus  $[\text{iBCQ}]$  for the polymerization of iBCQ at various temperatures; 40(○), 50(◐), and 60(●) °C.  $[\text{AIBN}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .



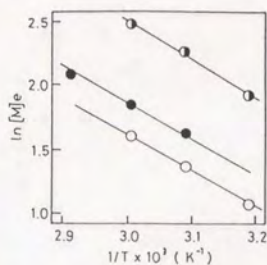


Figure 6-8. Plots of  $\ln [M]_e$  versus  $1/T_c$  for the polymerizations of PaCQ(●), PrCQ(◐), and iBCQ(○).

Table 6-II Equilibrium Monomer Concentration,  $[M]_e$ , for the polymerization of PaCQ, PrCQ, iBCQ, AcCQ, and BzCQ

temp, °C	$1/T \times 10^3$	$[M]_e \times 10^3, \text{mol dm}^{-3}$				
		PaCQ	PrCQ	iBCQ	AcCQ	BzCQ
40	3.19		7.1	13	5.0	24
50	3.10	4.8	9.4	18	6.5	30
60	3.00	6.4	12	23	9.2	37
70	2.92	8.2			11	48

Table 6-III Enthalpy Changes( $\Delta H$ ), Entropy Changes( $\Delta S$ ), and Substituent Constants for the Polymerizations of PaCQ, PrCQ, iBCQ, AcCQ, and BzCQ

monomer	R	$\sigma^b$	$\sigma^{*b}$	$E_s^b$	$\Delta H$	$\Delta\Delta H$	$\Delta S$
					kJ/mol		J/K · mol
PaCQ	benzyl		0.215	-0.38	24.6	-0.8	0.7
PrCQ	ethyl	-0.218	-0.10	-0.07	24.5	-0.7	-0.42
iBCQ	isopropyl	-0.276	-0.19	-0.47	23.5	-1.9	0
AcCQ <sup>a</sup>	methyl	-0.256	0.00	0.00	25.4	0	0
BzCQ <sup>a</sup>	phenyl	-0.085	0.60	-0.90	21.6	-3.8	-0.2

<sup>a</sup>Values from ref 2. <sup>b</sup>Values from ref 5.

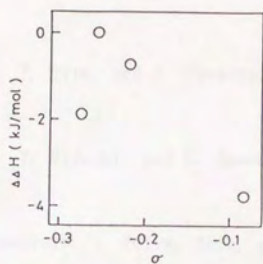


Figure 6-9. Hammett plot of  $\Delta\Delta H$  versus  $\sigma$  for the polymerizations of PrCQ, iBCQ, AcCQ, and BzCQ.

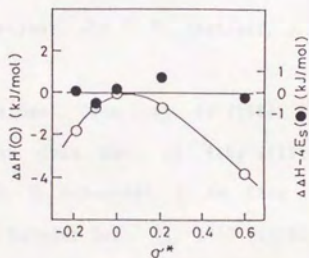


Figure 6-10. Hammett plot of  $\Delta\Delta H$  versus  $\sigma^*$  (○) and Taft plot of  $\Delta\Delta H - 4E_s$  versus  $\sigma^*$  (●) for the polymerizations of PaCQ, PrCQ, iBCQ, AcCQ, and BzCQ.

### 参考文献

- 1) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Sato, and T. Tatsuya, *Macromolecules*, 20, 2651 (1987).
- 2) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Higuchi, and K. Enomoto, *Macromolecules*, 21, 1571 (1988).
- 3) D. Vofsi and A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, A3, 3261 (1965).
- 4) F. S. Dainton and K. J. Ivin, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 12, 61 (1958).
- 5) A. J. Gordon and R. A. Ford, *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*; Wiley: New York, p144 (1972).
- 6) H. Pines, W. D. Hunstman, and V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2315 (1953).
- 7) R. C. P. Cubbon, *Makromol. Chem.*, 80, 44 (1964).
- 8) H. K. Hall Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6404 (1958).
- 9) H. K. Hall Jr. and A. K. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6409 (1958).
- 10) P. A. Small, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1717 (1955).
- 11) P. E. M. Allen and C. R. Patrick, *Kinetics and Mechanism of Polymerization Reactions*; Ellis Harwood Ltd.; London, p220 (1974).



## 第7章

### ペリ置換アンスラキノジメタンの重合

#### 要旨

1-メチル-9,10-アンスラキノジメタン(MeAQ)および1,4-ジメチル-9,10-アンスラキノジメタン(Me<sub>2</sub>AQ)の重合挙動を調べた。MeAQは、カチオン開始剤の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体でのみ単独重合した。Me<sub>2</sub>AQは単独重合しなかった。MeAQは無水マレイン酸と交互共重合したが、Me<sub>2</sub>AQはしなかった。MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQは高共役置換キノジメタンの7,8-ビス(プトキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン(BCQ), 7,8-ジベンゾイル-7,8-ジシアノキノジメタン(BzCQ), および7,8-ビス(エチルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタン(ESCQ)とランダム共重合した。モノマー反応性比から、MeAQはMe<sub>2</sub>AQよりも末端BCQ, BzCQ, およびESCQモノマーユニットポリマーラジカルに対して高い反応性を示すことがわかった。メチル置換アンスラキノジメタンの重合性は、9,10位のメチレン基に対するペリ位メチル基の立体障害に依存していることがわかった。

#### 7.1 緒言

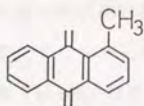
無置換のキノジメタン(p-キシリレン)は、高反応性のために生成するとただちに反応して二量体および重合体を与える<sup>1)</sup>が、7,8位に共鳴安定化置換基を導入することで反応性は低下する。7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)<sup>2)</sup>, 7,7,8,8-テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン<sup>3)</sup>, 7,8-ビス(アルコキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>4,5)</sup>, 7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>6)</sup>および7,8-ビス(エチルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>7)</sup>は室温で安定な結晶である。また、前二者は単独重合しないのに対して、後二者は単独重合する。

第6章において、5つの7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタンモノマーのラ

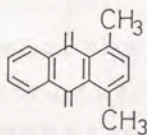
ジカル重合動力学を調べ、重合の熱力学的パラメータに与える置換基の効果を考察した。その結果、これらの重合において置換基の立体効果が重合性を支配していることが明らかになった。本研究では、キノジメタンモノマーの重合における置換基の影響をさらに考察するために、1-メチル-9,10-アンスラキノジメタン（以下MeAQと略する）および1,4-ジメチル-9,10-アンスラキノジメタン（以下Me<sub>2</sub>AQと略する）の重合反応を調べた。

9,10-アンスラキノジメタンは、アンスラセンの9,10位がC=C二重結合性を帯び、共鳴安定化エネルギーが低下している<sup>8)</sup>ことから、キノジメタンよりも反応性が低下していると考えられるが<sup>9)</sup>、単離されたことはなく、溶液中低温でそのスペクトルが測定されているにすぎない<sup>10,11)</sup>。Bowdenら<sup>12)</sup>およびLancasterら<sup>13)</sup>は、反応性メチレン基のペリ位にメチル基が導入されたMeAQおよびMe<sub>2</sub>AQを室温で安定な結晶として単離することに成功した。これらのペリ置換9,10-アンスラキノジメタンは、キノジメタンに縮環したベンゼン環および電子供与性メチル基を有することから、電子供与性キノジメタン化合物として反応することが期待される。さらに、ペリ位メチル基の電子的効果および立体効果の重合性に与える影響を調べることが可能である。

本研究では、まずMeAQおよびMe<sub>2</sub>AQの単独重合性を調べ、次にビニルモノマーおよび7,8-置換キノジメタンモノマーとの共重合性を調べることによって置換基の重合性に与える影響を考察した。



MeAQ



Me<sub>2</sub>AQ

## 7.2 実験

### 7.2.1 1-メチル-9,10-アンスラキノジメタン (MeAQ) の合成

MeAQは、1-メチルアンスロン<sup>14)</sup>からBowdenらの方法<sup>12)</sup>に従って合成した。収率

8.4% ; mp 90°C(dec) (lit.<sup>12)</sup> 90(dec))。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 1620, 1645.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 7.7-7.1 (m, 2H), 5.84 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 5.52 (s, 1H), 2.59 (s, 3H).

#### 6.2.2 1,4-ジメチル-9,10-アンスラキノジメタン (Me<sub>2</sub>AQ) の合成

Me<sub>2</sub>AQ は, 1,4-ジメチルアンスロン<sup>15)</sup> から Bowden らの方法<sup>12)</sup> に従って合成した。収率 59% ; mp 99-100°C (lit. 105°C<sup>11)</sup>, 100-101°C<sup>12)</sup>)。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 1620.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 7.7-7.0 (m, 6H), 5.79 (s, 2H), 5.51 (s, 2H), 2.55 (s, 6H)。

#### 7.2.3 その他の化合物

7,8-ビス(ブトキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>4)</sup> (以下 BCQ と略する), 7,8-ジベンゾイル-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>6)</sup> (以下 BzCQ と略する), および 7,8-ビス(エチルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>7)</sup> (以下 ESCQ と略する) は, 既報に従って合成した。7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (以下 TCNQ と略する) はアセトニトリルから再結晶した。スチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), およびアクリロニトリル (AN) は常法により精製し, 使用前に減圧蒸留した。無水マレイン酸 (Manh) は昇華により精製した。アセトニトリルは五酸化ニリンで乾燥後, 蒸留した。クロロホルムは硫酸, 炭酸水素ナトリウム水溶液, 水の順で洗浄後, 蒸留した。2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN) はメタノールから再結晶した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体は減圧蒸留によって精製した。ブチリチウムは市販品をそのまま用いた。

#### 7.2.4 サイクリックボルタンメトリー

MeAQ および Me<sub>2</sub>AQ の電子供与性は, サイクリックボルタンメトリーによる第1酸化電位 (E<sub>1</sub>) で評価した。参照電極として銀-塩化銀電極を使用し, 溶媒として過塩



素酸テトラブチルアンモニウムの  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩化メチレン溶液を用いた。

#### 7.2.5 単独重合

アニオン開始剤としてブチルリチウムおよびカチオン開始剤として三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を用いたイオン重合は、BCQの重合と同様な方法<sup>5)</sup>で行なった。重合後、反応液の一部をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、GPC測定を行なった。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を開始剤として用いた重合のときは、反応混合物を過剰のヘキサン中に注ぎ、析出固体を塩化メチレンでよく洗浄した。フリーラジカル開始剤としてAIBNを用いた場合は、所定量のモノマー、AIBN、および塩化メチレンをアンプル中に仕込み、真空脱気後、封管した。アンプル管を  $60^\circ\text{C}$  の恒温槽に設置し、24時間後、反応混合物の一部をTHFに溶解し、GPC測定を行なった。

#### 7.2.6 共重合

所定量のモノマー、AIBN、およびクロロホルムまたはアセトニトリルをアンプル中に仕込み、真空脱気後、封管し、 $60^\circ\text{C}$  の恒温槽に入れた。反応混合物を大過剰のヘキサン中に注ぎ、コポリマーを沈殿させた。MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQとTCNQとのコポリマーはアセトニトリルでよく洗浄した。MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQとManh, BCQ, BzCQ, およびESCQとのコポリマーは少量の塩化メチレンに溶解後、ヘキサンで再沈させて精製した。

### 7.3 結果および考察

#### 7.3.1 MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQの電子供与性

表7-1にMeAQおよびMe<sub>2</sub>AQの第1酸化電位の測定値を、比較のためアンスラセンのそれと合せて示した。MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQはいずれもアンスラセンよりも電子供与性が高い。これは、電子供与性のメチル基とエキソサイクリックなメチレン基の

存在に起因すると考えられる。Me<sub>2</sub>AQがMeAQよりも電子供与性が高いのは、メチル基の数で説明できる。これらの観測結果は、テトラリンおよびメチレンテトラリンのイオン化ポテンシャルが、それぞれ、8.48および7.90 eVであること、さらに、ベンゼンおよびトルエンのイオン化ポテンシャルが、それぞれ、9.24および8.82 eVであることと良く対応している<sup>18)</sup>。

Table 7-I First Oxidation Potentials<sup>a</sup>

compound	E <sub>1</sub> , V
MeAQ	-1.50
Me <sub>2</sub> AQ	-1.64
anthracene	-1.15

<sup>a</sup>Solvent, dichloromethane containing tetrabutylammonium perchlorate (0.1 mol/L); reference electrode, Ag/AgCl; scan rate, 100mV/s.

### 7.3.2 MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQの単独重合

MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQのアニオン、カチオン、および、ラジカル開始剤による単独重合の結果を表7-IIにまとめた。Me<sub>2</sub>AQはどの開始剤を用いても単独重合しなかった。一方、MeAQは、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体でのみ単独重合し、黄色の重合体を与えた。この重合体はクロロホルム、酢酸エチル、THF、およびDMSOなどの溶媒に溶解しなかった。図7-1にMeAQとその重合体のIRスペクトルを示した。MeAQのIRには、環外C=C二重結合の伸縮に由来する1620および1645 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークと環外メチレン基のC-H面外変角に由来する890 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが存在する。一方、MeAQの重合体のIRにはこれらの吸収ピークは存在しない。このことは、MeAQがその環外メチレンサイトで1,6-重合したことを示している。

Table 7-II Homopolymerizations of MeAQ and Me<sub>2</sub>AQ with Various Initiators

run	monomer, mg	initiator	[M]/[I]	solvent (mL)	temp., °C	time, h	yield, %
<b>MeAQ</b>							
1	53.3	AIBN	32.0	CHCl <sub>3</sub> (2)	60	24	no polym
2	53.3	BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	32.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (5)	0	5	80.9
3	53.3	BuLi	31.3	toluene (2)	0	24	no polym
<b>Me<sub>2</sub>AQ</b>							
4	51.0	AIBN	33.6	benzene (2)	60	24	no polym
5	41.3	BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	28.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2)	0	17	no polym
6	50.2	BuLi	30.4	toluene (2)	0	24	no polym

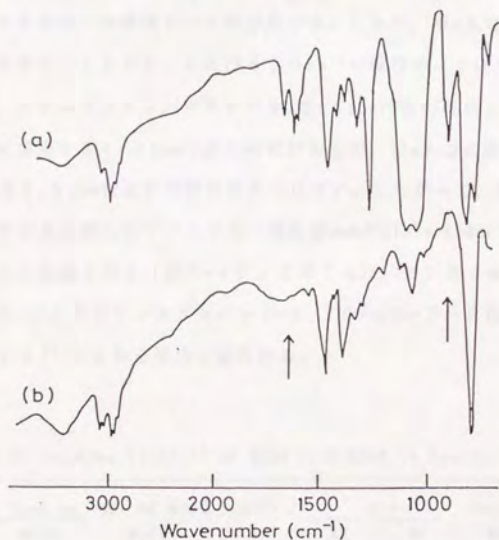


Figure 7-1. IR spectra of (a) MeAQ and (b) polymer of MeAQ.

7.3.3 MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQとビニルモノマー類との共重合

スチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), アクリロニトリル (AN), および無水マレイン酸 (Manh) をコモノマーとした MeAQ および Me<sub>2</sub>AQ の共重合を,

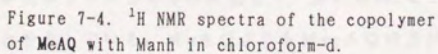
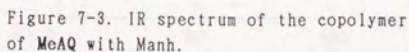
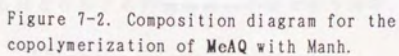


2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN) 存在下, 60 °Cで行なったところ, MeAQはいずれのコモノマーとも共重合せず, 両コモノマーを定量的に回収した。一方, MeAQは, St, MMA, およびANと共重合しなかったが, Manhと共重合し, 黄色粉末の重合体を与えた。MeAQとManhの共重合結果を表7-IIIに, 共重合曲線を図7-2に示す。モノマー仕込み比にかかわらず, 得られた共重合体は常に38 mol%のMeAQ単位から成っている。このことは, 共重合体中のMeAQとManhとのモル比が1:1ではなく1:2であることを示唆している。共重合体のIRおよび<sup>1</sup>H NMRスペクトルをそれぞれ図7-3および図7-4に示した。そのIRスペクトルには, Manhのカルボニル基に由来する1850および1780 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークとMeAQのメチル基に由来する2980 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが存在する。しかし, MeAQの環外メチレン基に由来する1645, 1620, および890 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークは存在しない。その<sup>1</sup>H NMRには, メチンプロトンに由来する2.5-4 ppm付近の吸収とメチルおよびメチレンプロトンに由来する1-2 ppm付近の吸収があるが, MeAQの環外ビニルデンプロトンに由来する5.5 ppm付近には吸収がみられない。したがって, MeAQはManhと交互共重合し, その後生成したアンスラセン環にManhがDiels-Alder付加して, 1:2共重合体を与えたと結論される(図7-4)。このことは, アンスラセンがManhと反応してcis-9, 10-ジヒドロアンスラセニレン-9, 10-endo-コハク酸無水物を与えることが知られている<sup>17)</sup>ことから妥当と思われる。

Table 7-III Copolymerization<sup>a</sup> of MeAQ with Manh in Benzene at 60 °C

run	monomer feed, mg		amt of MeAQ, mol%	conv., %	anal.		copolymer comp <sup>b</sup>	
	MeAQ	Manh			%H	%C	MeAQ, mol%	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>
1	52.60	92.69	20.3	3.2	5.26	74.04	36.6	1300
2	73.64	76.11	30.3	4.7	5.16	74.96	38.6	
3	84.16	58.26	39.4	5.4	4.94	74.66	37.9	
4	105.20	47.55	49.9	1.9	5.24	75.60	40.0	
5	115.72	34.88	59.8	3.0	5.02	75.62	40.0	
6	136.76	17.01	78.4	1.3	5.36	74.98	38.6	

<sup>a</sup>AIBN, 3.0 mg; solvent, 5 cm<sup>3</sup>; time, 20 h. <sup>b</sup>Calcd from %C. <sup>c</sup>Determined by GPC.



### 7.3.4 MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQと7,8-置換キノジメタン類との共重合

MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQは高共役電子供与性キノジメタンモノマーとみなすことができるので、コモノマーとして、高共役でかつ反対の極性を有する4つの7,8-置換キノジメタンモノマー、すなわち、TCNQ、BCQ、BzCQ、およびESCQを選び、共重合を行なった。MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQと単独重合性のない強力な電子受容性キノジメタン、TCNQとの共重合結果を表7-IVにまとめた。それらの共重合組成曲線は、典型的な交互共重合を示している(図7-5)。得られた交互共重合体は黄色の粉末で、THF、アセトン、DMSOなどの有機溶媒に不溶であったが、濃硫酸に溶解した。

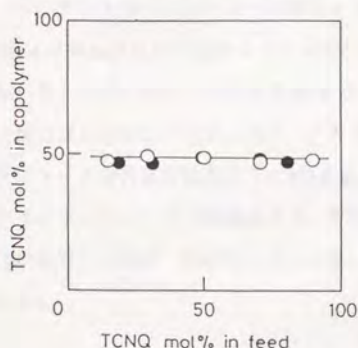


Figure 7-5. Composition diagrams for the copolymerizations of (○) MeAQ and (●) Me<sub>2</sub>AQ with TCNQ at 60°C.

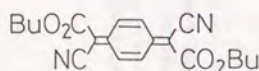
MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQと単独重合性を有する置換キノジメタンモノマー、BCQ、BzCQ、およびESCQとの共重合結果を表7-Vと7-VIにまとめる。また、これらの共重合組成曲線を図7-6～7-8に示す。これらの結果から、共重合はすべてランダム型で進行したものと考えられる。共重合結果をKelen-Tudos法<sup>20)</sup>および交点法<sup>21)</sup>で取り扱い、モノマー反応性比(MRR)を求めた。得られた結果を表7-VIIにまとめた。ここで、M<sub>1</sub>モノマーはMeAQあるいはMe<sub>2</sub>AQである。MeAQの共重合のr<sub>2</sub>値は常にMe<sub>2</sub>AQの相当するr<sub>2</sub>値よりも小さい。このことは、末端BCQ、BzCQ、あるいはESCQモノマー単位ポリマーラジカルに対して、常にMeAQのほうがより高い反応性を有していることを示している。MeAQよりもMe<sub>2</sub>AQの方が電子供与性が強



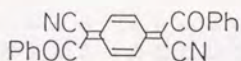
いことから、MeAQとMe<sub>2</sub>AQの反応性の差は、極性ではなく、反応性メチレン基に対するペリ位メチル基の数に関係すると考えられる。すなわち、メチル基の立体障害がMeAQとMe<sub>2</sub>AQの重合性に大きな影響を与えていることを示している。

表7-VIIのモノマー反応性比から計算されたMeAQおよびMe<sub>2</sub>AQのAlfrey-PriceのQ-e値を表7-VIIIにまとめた。ここで、MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQは、ラジカル単独重合性がないので( $r_1 = 0$ )、Q-e値は2組の共重合系のMRRから計算した。その結果、MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQのQ-e値は、共重合系の組み合わせによって大きく変化することがわかった。この原因は、いずれの共重合も理想共重合から大きく逸脱しているためであると考えられる。

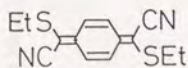
以上、高反応性9,10-アンスラキノジメタンの環外メチレン基のペリ位にメチル基が導入されたMeAQおよびMe<sub>2</sub>AQの反応性はメチル基の数によって大きく変化することがわかった。すなわち、メチル基を1つ有するMeAQは、カチオン開始剤で単独重合し、無水マレイン酸とは交互共重合する。一方、メチル基を2つ有するMe<sub>2</sub>AQは、単独重合性とビニルモノマーとの共重合性を失う。MeAQおよびMe<sub>2</sub>AQは高共役電子受容性キノジメタンモノマーとランダム共重合する。その共重合系におけるMeAQとMe<sub>2</sub>AQの重合性(反応性)の差は、反応性メチレン基に対するペリ位メチル基の立体障害で良く説明できる。



B C Q



B z C Q



E S C Q

Table 7-IV Copolymerizations of MeAQ and Me<sub>2</sub>AQ with TCNQ in Acetonitrile at 60°C

run	monomer feed, mg		solvent, mL	time, h	conv., %	anal.			copolymer comp TCNQ, mol%	$\eta_{sp}/c^a$
	monomer	TCNQ				%H	%C	%N		
MeAQ										
1	11.1	96.6	20	1	18.2	4.09	80.49	12.72	48.0	
2	26.6	58.5	10	1.5	44.8	4.25	81.39	12.63	47.8	
3	48.2	45.5	10	2	90.0	4.19	82.14	13.10	49.4	1.1
4	121.6	48.8	10	1	49.1	4.36	82.31	12.93	48.8	1.3
5	152.0	25.4	5	1.5	25.6	4.45	81.89	12.31	47.5	
MezAQ										
6	20.3	71.2	5	12	12.0	4.07	79.66	11.93	46.7	
7	21.1	40.5	5	44	14.3	4.17	80.02	12.48	48.8	
8	44.0	38.5	5	21	18.5	3.38	81.62	12.15	47.5	0.11
9	60.8	24.9	5	20	17.5	4.12	81.54	12.71	49.5	0.11
10	72.2	14.8	5	12	23.1	4.16	81.21	11.74	46.0	

<sup>a</sup> Solvent, concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c=0.1 g/dl.

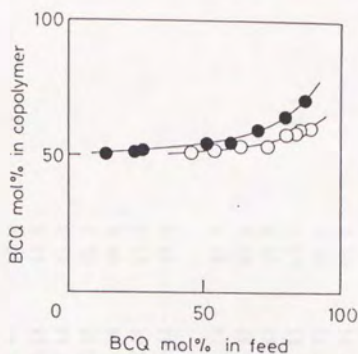


Figure 7-6. Composition diagrams for the copolymerizations of (○) MeAQ and (●) Me<sub>2</sub>AQ with BCQ at 60°C.

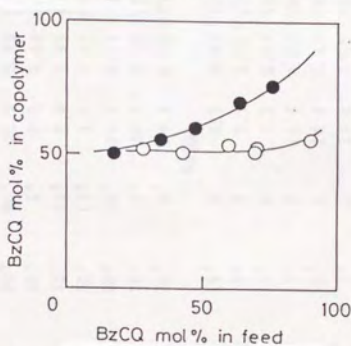


Figure 7-7. Composition diagrams for the copolymerizations of (○) MeAQ and (●) Me<sub>2</sub>AQ with BzCQ at 60°C.

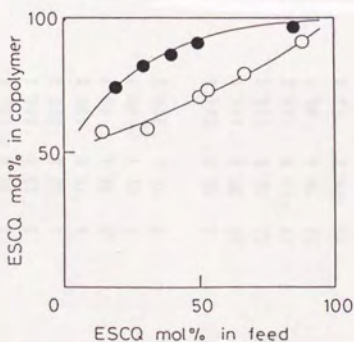


Figure 7-8. Composition diagrams for the copolymerizations of (○) MeAQ and (●) Me<sub>2</sub>AQ with ESCQ at 60°C.



Table 7-V Copolymerizations<sup>a</sup> of MeAQ with BCQ, BzCQ, and ESCQ in Chloroform at 60°C

run	monomer MeAQ	feed, mg comonomer	amt of MeAQ, mol%	solvent, mL	time, h	conv., %	anal., %H %C %N	copolym comp <sup>b</sup> [1], mol%	10 <sup>-4</sup> M <sub>n</sub> <sup>c</sup>
BCQ									
1	7.4	99.3	10.7	30 <sup>d</sup>	60 <sup>e</sup>	6.3	6.04 70.78 5.61	39.9	
2	11.0	100.1	15.1	30 <sup>d</sup>	90 <sup>e</sup>	11.3	5.99 69.35 5.60	40.0	15
3	11.5	100.1	15.6	30 <sup>d</sup>	6 <sup>e</sup>	0.5	6.43 68.94 5.49	41.6	
4	14.8	100.0	19.3	30 <sup>d</sup>	15 <sup>e</sup>	5.4	5.91 69.80 5.48	41.8	
5	22.0	100.3	26.3	30 <sup>d</sup>	15 <sup>e</sup>	4.7	6.57 77.37 5.17	46.2	
6	34.4	99.7	35.8	30 <sup>d</sup>	10 <sup>e</sup>	13.5	6.17 73.63 5.14	46.6	
7	51.7	99.7	45.7	30 <sup>d</sup>	5 <sup>e</sup>	30.6	6.40 77.01 5.05	47.8	
8	74.5	100.3	54.7	30 <sup>d</sup>	5 <sup>e</sup>	24.5	6.42 77.14 5.01	48.4	
BzCQ									
9	16.5	247.5	9.9	15 <sup>d</sup>	4	4.3	4.33 80.68 5.14	45.5	
10	27.5	106.9	29.9	7 <sup>d</sup>	3	7.5	4.75 82.84 4.92	48.6	
11	30.0	114.2	30.3	7 <sup>d</sup>	3	1.3	4.44 75.02 4.84	49.7	
12	44.0	109.3	40.0	7 <sup>d</sup>	3	14.3	4.08 78.28 5.03	47.1	0.3
13	74.9	95.7	56.5	6 <sup>d</sup>	1	14.6	4.41 79.99 4.72	51.4	
14	104.8	72.4	70.5	5 <sup>d</sup>	1	13.8	4.85 85.00 4.96	48.1	
ESCQ									
15	14.8	126.2	12.8	20	45	11.3	5.00 61.60 9.52	8.3	
16	24.9	62.5	33.3	10	21	12.8	5.46 63.95 8.45	20.7	
17	44.4	62.8	46.9	10	20	8.7	5.07 63.38 7.90	26.8	
18	49.8	62.6	50.0	10	13	8.5	5.43 67.77 7.64	19.7	
19	111.0	62.6	69.0	10	20	9.2	6.03 72.08 6.53	41.4	
20	192.4	41.8	85.2	7	20	12.9	5.40 68.87 6.40	42.8	5.7

<sup>a</sup> AlBN, 0.5mg. <sup>b</sup> Calcd from %N. <sup>c</sup> Determined by GPC. <sup>d</sup> Containing 2 drops of AcOH. <sup>e</sup> In min.

Table 7-VI Copolymerizations<sup>a</sup> of MezAQ with BCQ, BzCQ, and ESCQ in Chloroform at 60°C

run	monomer MezAQ	feed, mg comonomer	amt of MezAQ, mol%	solvent, mL	time, h	conv., %	anal., % H %C %N	copolym comp <sup>b</sup> [Z], mol%	10 <sup>-4</sup> M <sub>n</sub> <sup>c</sup>
BCQ									
1	20.1	200.1	13.2	20 <sup>d</sup>	10 <sup>e</sup>	3.6	5.73 53.43 6.26	28.6	3.2
2	32.5	198.8	19.9	20 <sup>d</sup>	15 <sup>e</sup>	3.8	5.95 55.16 5.85	34.8	6.8
3	28.9	99.5	30.6	10 <sup>d</sup>	25 <sup>e</sup>	12.1	5.95 57.94 5.55	39.2	8.3
4	44.2	98.0	40.6	10 <sup>d</sup>	22 <sup>e</sup>	12.3	5.91 57.41 5.20	44.2	11
5	63.5	100.2	49.1	10 <sup>d</sup>	15 <sup>e</sup>	7.0	6.01 70.14 5.20	44.2	3.2
6	152.7	98.8	70.1	10 <sup>d</sup>	15 <sup>e</sup>	13.5	6.45 74.99 4.96	47.5	20
7	197.4	99.6	75.1	10 <sup>d</sup>	50 <sup>e</sup>	15.2	6.40 74.91 4.92	48.0	12
8	373.9	100.0	85.0	10 <sup>d</sup>	10 <sup>e</sup>	14.7	6.46 76.06 4.84	49.1	8.6
BzCQ									
9	30.0	149.4	23.8	10 <sup>d</sup>	3	9.2	3.95 75.17 6.48	23.1	0.2
10	39.6	105.4	36.8	7 <sup>d</sup>	5	9.1	4.07 76.95 6.13	28.9	0.2
11	43.3	61.9	52.1	4 <sup>d</sup>	5	13.4	4.71 82.64 5.49	38.9	0.8
12	60.0	51.1	64.6	3 <sup>d</sup>	8	16.6	4.79 83.07 5.19	43.3	0.2
13	75.5	26.8	81.4	2 <sup>d</sup>	8	14.8	4.91 83.50 4.85	48.8	0.6
ESCQ									
14	17.4	118.6	14.7	10	43	9.0	5.62 53.42 10.07	1.6	
15	50.4	59.4	50.1	5	26	6.2	5.05 50.83 9.57	7.3	
16	75.6	60.0	59.7	5	27	5.5	4.96 50.61 9.30	10.3	0.5
17	117.9	59.9	69.9	5	24	5.5	4.93 53.57 8.78	16.1	
18	203.3	59.0	80.2	5	27	2.2	6.33 54.39 8.02	24.3	

<sup>a</sup> AIBN, 0.5 mg. <sup>b</sup> Calcd from %N. <sup>c</sup> Determined by GPC. <sup>d</sup> Containing 2 drops of AcOH. <sup>e</sup> In min.

Table 7-VII Monomer Reactivity Ratios of the Copolymerizations between MeAQ or Me<sub>2</sub>AQ and 7,7,8,8-Tetrasubstituted Quinodimethanes

M <sub>1</sub> monomer		M <sub>2</sub> monomer		
		BCQ	BzCQ	ESCQ
MeAQ	r <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.0
	r <sub>2</sub>	0.074 ± 0.029	0.021 ± 0.002	1.4 ± 0.43
Me <sub>2</sub> AQ	r <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.0
	r <sub>2</sub>	0.22 ± 0.10	0.70 ± 0.15	9.9 ± 1.5

Table 7-VIII Q-e Values of MeAQ and Me<sub>2</sub>AQ<sup>a</sup>

pairs of comonomers	MeAQ	Me <sub>2</sub> AQ
ESCQ	Q=0.65	Q=0.04
BCQ	e=-5.8	e=-8.0
ESCQ	Q=1.95	Q=0.6
BzCQ	e=-3.2	e=-1.2
BCQ	Q=31.4	Q=890
BzCQ	e=-0.9	e=4.64

<sup>a</sup>BCQ, Q=9.28, e=0.8<sup>18)</sup>; BzCQ, Q=9.28, e=1.24<sup>18)</sup>; ESCQ, Q=12.42, e=0.42<sup>19)</sup>.



# 参考文献

- 1) M. Szwarc, *Nature*, 160, 403 (1947).
- 2) D. S. Acker and W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3370 (1962).
- 3) S. Iwatsuki, T. Itoh, and I. Yokotani, *Macromolecules*, 16, 1817 (1983).
- 4) S. Iwatsuki, T. Itoh, K. Nishihara, and H. Furuhashi, *Chem. Lett.*, 517 (1982).
- 5) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Iwai, and H. Sawada, *Macromolecules*, 18, 2726 (1985).
- 6) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Sato, and T. Higuchi, *Macromolecules*, 20, 2651 (1987).
- 7) S. Iwatsuki, T. Itoh, and I. Miyashita, *Macromolecules*, 21, 557 (1988).
- 8) G. M. Coppinger, and R. H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, 67, 2846 (1963).
- 9) M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3357 (1952).
- 10) D. J. Williams, J. M. Pearson, and M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1436 (1970).
- 11) J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams, and M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5034 (1971).
- 12) B. F. Bowden and D. W. Cameron, *Tetrahedron Lett.*, 383 (1977).
- 13) M. Lancaster and D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 823 (1979).
- 14) V. Stepan and J. Vodehnal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 3964 (1971).
- 15) W. H. Wardrop, G. L. Sainsbury, J. M. Harrison, and T. D. Inch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1279, (1976).
- 16) J. W. Robinson, *Handbook of Spectroscopy*; CRC Press: Boca Raton FL; Vol. 1 p 257 (1974).
- 17) O. Diels and K. Alder, *Annu.*, 486, 191 (1931).
- 18) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Higuchi, and K. Enomoto, *Macromolecules*, 21, 1571 (1988).
- 19) Unpublished result.
- 20) T. Kelen and F. Tudos, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A9, 1, (1975).



## 第8章

### 置換2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンの合成と重合

#### 要旨

2つの置換2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン, すなわち, 2,5-ビス(ジエチルチオメチレン)-2,5-ジヒドロチオフェン(ESDT)および2,5-ビス[シアノ(エチルチオ)メチレン]-2,5-ジヒドロチオフェン(CEDT)を新規に合成した。ESDT, CEDTおよび2,5-ビス(ジシアノメチレン)-2,5-ジヒドロチオフェン(CNDT)の電子受容性は,  $ESDT < CEDT < CNDT$ の順に強くなった。ESDT, CEDT, およびCNDTはいずれもカチオン, アニオン, およびラジカル開始剤で単独重合しなかった。ESDTおよびCEDTは, ビニルモノマーとの共重合性も欠いていた。最も電子受容性の強いCNDTのみが, 電子供与性モノマーのスチレンと交互共重合した。ESDT, CEDT, およびCNDTと高共役キノジメタンモノマー, 7,8-ビス(ブトキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン(BCQ)との共重合実験からは, いずれの場合もBCQの単独重合体が得られた。

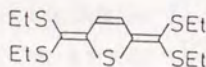
#### 8.1 緒言

無置換のキノジメタン(p-キシリレン)は, 高い反応性を有するために, 室温ではただちに重合し<sup>1)</sup>, 希薄溶液中, -78°Cという低温でのみモノメリックな状態で存在する<sup>2)</sup>。しかし, その7,8位に置換基が導入されるとその反応性は低下する。例えば, 7,7,8,8,テトラシアノキノジメタン(TCNQ)<sup>3)</sup>, 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<sup>4)</sup>, 7,8-ビス(アルコキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>5,6)</sup>, 7,8-ジアシル-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>7)</sup>, および7,8-ビス(アルキルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>8)</sup>は室温で安定な結晶として単離可能である。これまでに, これらの置換キノジメタン化合物の重合性が調べられている<sup>9)</sup>。

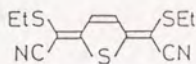


一方, Winbergらは, 5-メチル-2-チエニルメチルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを, トルエン中100℃で1,6-ホフマン分解することにより, 2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンを生成させ, これがキノジメタン同様な高い反応性を示し, 室温で単離されることなく, 二量体や重合体を与えることを報告している<sup>10)</sup>。また, 第3章において[2.2](2,5)チオフェノファンの気相熱分解により, 2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンがほぼ定量的に生成することが明らかとなった。2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンは, キノイド構造を有しており, キノジメタンのチオフェン誘導体とみなすことができる。すなわち, 置換2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンの反応性を調べることによって, キノジメタンの化学を拡張することが可能になると考えられる。

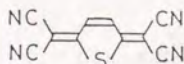
本研究では, 結晶として単離可能な2つの置換2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン化合物, すなわち, 2,5-ビス(ジエチルチオメチレン)-2,5-ジヒドロチオフェン(以下ESDTと略する)および2,5-ビス[シアノ(エチルチオ)メチレン]-2,5-ジヒドロチオフェン(以下CEDTと略する)を新規に合成し, すでに合成されている2,5-ビス(ジシアノメチレン)-2,5-ジヒドロチオフェン(以下CNDTと略する)と合せて重合性を調べた。



ESDT



CEDT



CNDT

## 8.2 実験

### 8.2.1 試料の合成

ESDTおよびCEDTの合成経路を図8-1に示す。

8.2.1.1 2,5-ビス(ジエチルチオメチル)チオフェン(EST): チオフェン-2,5-ジカルバルデヒド<sup>11)</sup> 1.3g(9.3mmol)とエタンチオール3.6g(58.0mmol)

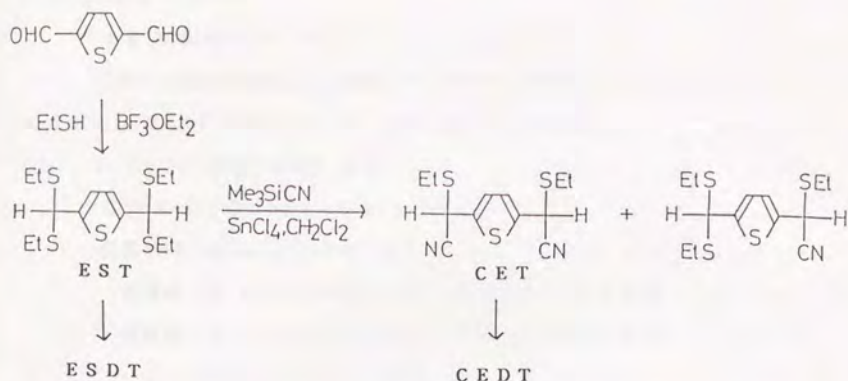


Figure 8-1. Synthetic routes of ESDT and CEDT.

をクロロホルム  $15 \text{ cm}^3$  に溶解し、かくはんしながら三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体  $1.3 \text{ g}$  ( $9.3 \text{ mmol}$ ) を室温で滴下した。滴下後さらに5時間かくはんを続けた後、反応混合物を氷水中に注ぎ、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン）で精製することにより、赤色粘性物質として  $2.9 \text{ g}$  ( $88\%$ ) のESTを得た。

IR (液膜,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $1450$ .

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm):  $6.84$  (s, 2H),  $5.04$  (s, 2H),  $2.61$  (q,  $J=7.2 \text{ Hz}$ , 8H),  $1.25$  (t,  $J=7.2 \text{ Hz}$ , 12H).

元素分析  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{S}_5$  としての

計算値 C  $47.68\%$ , H  $6.86\%$ , S  $45.46\%$ .

分析値 C  $47.72\%$ , H  $6.76\%$ , S  $45.20\%$ .

8.2.1.2 2,5-ビス(ジエチルチオメチレン)-2,5-ジヒドロチオフェン(ESDT)  
: EST  $4.51 \text{ g}$  ( $12.8 \text{ mmol}$ ) と 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ  
ン(DDQ)  $3.20 \text{ g}$  ( $14.1 \text{ mmol}$ ) をベンゼン  $60 \text{ cm}^3$  に溶解し、窒素雰囲気下、3時  
間加熱還流した。反応混合物を室温まで冷却し、析出固体をろ別後、溶媒を留去した。  
残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/塩化メチレン = 5/1）で精  
製し、黄色帯を分取することにより、黄色針状晶として  $3.02 \text{ g}$  ( $67\%$ ) のESDT

を得た。mp 70℃。

IR (液膜,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1450.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.22 (s, 2H), 2.84 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 4H), 2.73 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 4H), 1.28 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 6H), 1.23 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 6H).

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 427.

元素分析  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{S}_5$ としての

計算値 C 47.96%, H 6.32%, S 45.72%.

分析値 C 48.07%, H 6.34%, S 45.59%.

8.2.1.3 2,5-ビス[シアノ(エチルチオ)メチル]チオフエン (CET): EST  
4.60 g (13 mmol) とトリメチルシリルニトリル 5.15 g (52 mmol) をクロロホルム  
40  $\text{cm}^3$  に溶解し、四塩化チタン 1.74 g (6.6 mmol) を0℃でゆっくり滴下した。滴下  
終了後、さらに15時間かくはんを続け、反応混合物を氷水200  $\text{cm}^3$  中に注いだ。有  
機層を5%重炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒  
を留去後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/塩化メチレン=  
1/1) で精製し、2番目の赤色帯を分取し、赤色粘性物質として2.12 g (58%)  
のCETを得た。

IR (液膜,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2250, 1450.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.07 (s, 2H), 4.90 (s, 2H),  
2.76 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 4H), 1.34 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 6H).

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3$ としての

計算値 C 51.03%, H 5.00%, N 9.92%, S 34.05%.

分析値 C 51.20%, H 4.91%, N 9.79%, S 33.95%.

最初の赤色帯からは、0.33 gの赤色粘性物質が得られ、その $^1\text{H}$  NMRおよび元素  
分析結果から、モノシアノ体である2-シアノ(エチルチオ)メチル-5-ジエチルチオメ  
チルチオフエンであることがわかった (収率12%)。

IR (液膜,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2220, 1450.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 6.98 (d,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 1H), 6.92



(d,  $J=1.8\text{ Hz}$ , 1H), 5.05 (s, 1H), 4.87 (s, 1H), 2.76 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 2H), 1.25 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 6H).

元素分析  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NS}_4$ としての

計算値 C 49.17%, H 6.03%, N 4.41%, S 40.39%.

分析値 C 49.30%, H 5.98%, N 4.66%, S 40.63%.

8.2.1.4 2,5-ビス[シアノ(エチルチオ)メチレン]-2,5-ジヒドロチオフェン (CEDT): [方法I] CET 0.83g (2.9 mmol) と DDQ 0.70g (3.1 mmol) をベンゼン 60  $\text{cm}^3$  に溶解し、窒素雰囲気下、3時間加熱還流した。反応混合物を室温まで冷却し、析出固体をろ別後、ろ液を濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン/ヘキサン=1/1) で精製し、最初のオレンジ色帯からオレンジ色針状晶として 0.12g (15%) の結晶A (anti-CEDT) を得た。mp 67°C.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2200.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.43 (d,  $J=6.0\text{ Hz}$ , 1H), 7.22 (d,  $J=6.0\text{ Hz}$ , 1H), 3.11 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 2H), 3.03 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 2H), 1.46 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 3H), 1.41 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 3H).

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 446, 282.

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$ としての

計算値 C 51.40%, H 4.31%, N 9.99%, S 34.30%.

分析値 C 51.32%, H 4.25%, N 10.01%, S 34.42%.

2番目のオレンジ色帯からは、オレンジ色針状晶として 0.43g (52%) の結晶B (syn-CEDT) を得た。mp 114-115°C.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2200.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.66 (s, 2H), 3.02 (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 4H), 1.42 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 6H).

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 417, 305.

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$ としての

計算値 C 51.40%, H 4.31%, N 9.99%, S 34.30%.

分析値 C 51.30%, H 4.44%, N 9.79%, S 34.47%.

[方法Ⅱ] CET 2.25 g (8.0 mmol) をクロロホルム 50 cm<sup>3</sup> に溶解し、N-クロロコハクイミド (NCS) 2.14 g (16.0 mmol) を添加した。トリエチルアミン 0.8 g (8.0 mmol) を、0℃でかくはんしながらゆっくり滴下し、滴下終了後さらに3時間かくはんした。析出固体をろ別後、ろ液を50 cm<sup>3</sup> の水で2回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留固体をヘキサンから再結晶することにより、オレンジ色針状晶として0.50 g (22%) の結晶B (syn-CEDT) を得た。

8.2.1.5 2,5-ビス(ジシアノメチレン)-2,5-ジヒドロチオフェン (CNDT)  
: CNDT は, Gronowitz らの方法<sup>12)</sup>に従って, 2,5-ジブromoチオフェンとテトラシアノエチレンオキサイドから合成した。mp 179℃。(lit.<sup>12)</sup> 182℃)

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2200.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.66 (s, 2H).

UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> (nm): 421, 400, 327.

8.2.1.6 その他の試薬: 7,8-ビス(ブトキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン (以下BCQと略する) は既報<sup>13)</sup>に従って合成した。TCNQ はアセトニトリルから再結晶した。スチレン (St) は、5%チオ硫酸ナトリウム水溶液、水、5%水酸化ナトリウム水溶液、および水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、水素化カルシウムを加えて減圧蒸留した。アクリロニトリル (AN) は、5%水酸化ナトリウム水溶液、5%リン酸水溶液、および水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後蒸留した。メタクリル酸メチル (MMA)、酢酸ビニル (VAc) は使用前に蒸留した。2,3-ジメチルブタジエンは文献記載の方法<sup>14)</sup>に従って合成したものに塩化カルシウムとハイドロキノンを加えて乾燥後、蒸留した。2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はメタノールから再結晶した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体は窒素下減圧蒸留した。ブチリチウムは市販品をそのまま用いた。

## 8.2.2 サイクリックボルタンメトリー

化合物の電子受容性は、サイクリックボルタンメトリーによる第1還元電位(E<sub>1</sub>)で評価した。参照電極として銀-塩化銀電極を使用し、溶媒として過塩素酸テトラブチル

アンモニウムの  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩化メチレン溶液を用いた。

### 8.2.3 単独重合

アニオン開始剤としてブチリチウムおよびカチオン開始剤として三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を用いるイオン重合の場合は文献<sup>13)</sup>に従って行なった。ラジカル開始剤としてAIBNを用いる場合は、所定量のモノマー、AIBN、およびクロロホルムをアンプル管に仕込み、真空脱気後封管した。アンプル管を恒温槽中に静置し、一定時間後に開封した。反応液の一部をサンプリングし、GPCによって重合の進行を確認した。

### 8.2.4 共重合

所定量のモノマー、コモノマー、AIBN、およびクロロホルムをアンプル管に仕込み、真空脱気後封管した。アンプル管を恒温槽中に静置し、一定時間後に開封した。反応混合物を大量のヘキサン中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを少量のクロロホルムに溶解し、ヘキサンで再沈させることにより精製した。ポリマーの沈殿が見られないときは、溶媒を留去して、GPCおよび $^1\text{H}$  NMRによって、オリゴマーおよび副生成物の有無を確認した。

共重合体組成は元素分析から求めた。共重合体の数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ ) は標準ポリスチレン換算として、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒としたGPCから求めた。

## 8.3 結果および考察

### 8.3.1 CEDTの合成と構造

CETは最初、ベンゼン中、DDQによって酸化した(方法I)。反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン/ヘキサン=1/1)で分離し、2種類のオレンジ色結晶AおよびBを得た。これらは同じ元素分析値を示していたが、融点、IR、



$^1\text{H}$  NMR, および UV-Vis は異なっていた。図 8-2 にこれらの化合物の  $\delta$  7 ppm 付近の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを, ESDT および CNDT のそれと合わせて示す。

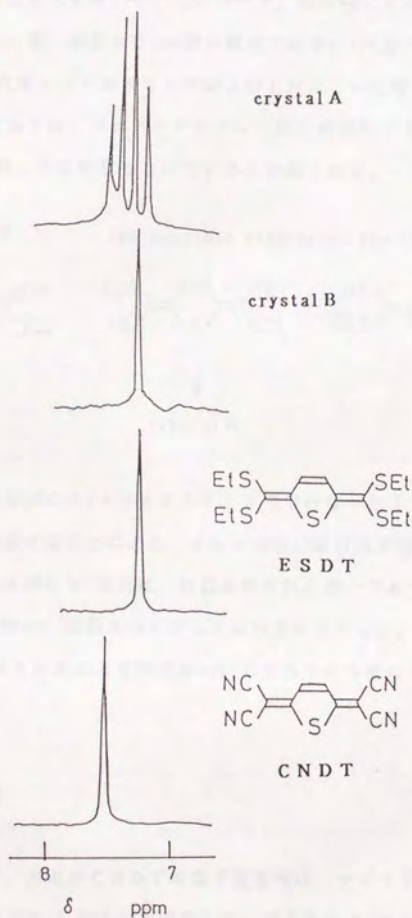
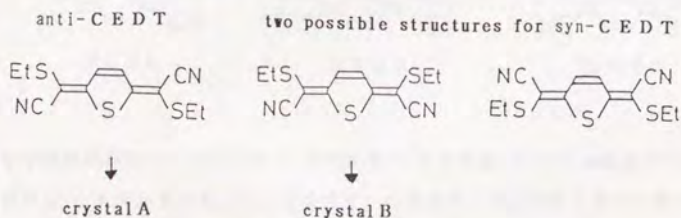


Figure 8-2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of substituted 2,5-dimethylene-2,5-dihydrothiophenes.

結晶Aは $\delta 7.43$ および $\delta 7.22$ に2つの二重線( $J=6.0\text{ Hz}$ )を示している。一方、結晶Bは $\delta 7.22$ に一重線を示している。このことは、前者の化合物のチオフェン環の3位と4位のプロトンは非等価であるのに対し、後者のその3位と4位のプロトンは等価であることを示している。したがって、化合物CEDTの3つの幾何異体の中で、結晶Aはanti型、結晶Bはsyn型の構造である。syn型の考えられる2つの構造のうち、3,4位の化学シフトをESDTおよびCNDTの化学シフトと比較することによって、syn-CEDTは、ジヒドロチオフェン環の硫黄原子とエチルチオ基が環外炭素-炭素二重結合に対してE配置をとっていると結論される。



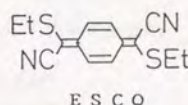
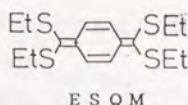
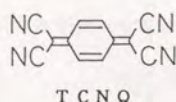
次に、CETの酸化をNCS/トリエチルアミン系で行なった(方法II)。反応生成物をヘキサンから再結晶することにより、オレンジ色の針状晶を得た。その結晶の融点、 $^1\text{H NMR}$ 、IR、およびUV-Visは、結晶Bのそれと同一であった。また、反応液の薄層クロマトグラム中に、結晶Aのスポットはみられなかった。したがって、CETのNCS/トリエチルアミン系による酸化はsyn-CEDTのみを与えることがわかった。

### 8.3.2 電子受容性

ESDT, CEDT, およびCNDTの電子受容性は、サイクリックボルタンメトリーによる第1還元電位( $E_1$ )によって評価した。得られた $E_1$ 値をTCNQ, 7,7,8,8-テトラキス(エチルチオ)キノジメタン<sup>14)</sup>(以下ESQMと略する)、および7,8-ビス(エチルチオ)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>8)</sup>(以下ESCQと略する)のそれと合わせて表8-Iにまとめた。

Table 8-1 First Reduction Potentials<sup>a</sup>

compound	E <sub>1</sub> /V	compound	E <sub>1</sub> /V
ESDT	-1.85	ESQM	-1.52
syn-CEDT	-0.99	ESCQ	-0.84
anti-CEDT	-0.99	TCNQ	0.19
CNDT	0.04		

<sup>a</sup>vs Ag/AgCl; scan rate, 200mV/s

電子受容性の順序は、TCNQ > CNDT > ESCQ > syn- and anti-CEDT > ESQM > ESDTであった。ESDT, CEDT, およびCNDTの電子受容性の順序は、シアノ基 ( $\sigma_p = 0.64$ <sup>16)</sup>) とエチルチオ基 ( $\sigma_p = 0.03$ <sup>17)</sup>) のハメット置換基定数でよく説明できる。すなわち、電子吸引基であるシアノ基の数が多いほど電子受容性は強い。ESDT, CEDT, およびCNDTが、それぞれ同様な環外置換メチレン基を有するキノジメタン誘導体の、ESQM, ESCQ, およびTCNQよりも電子受容性が弱いのは、チオフエンの電子新和力 ( $-1.17$  eV) がベンゼンの電子親和力 ( $-1.15$  eV) よりも低い事実<sup>18)</sup>と対応する。

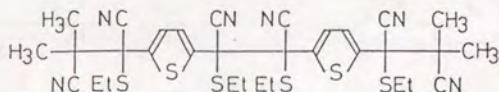
### 8.3.3 単独重合

ESDT, syn-CEDT, およびCNDTは、クロロホルム中AIBNを開始剤とした60℃でのラジカル重合、トルエン中ブチルリチウムを開始剤とした0℃でのアニオン重合、およびクロロホルム中三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を開始剤とした0℃でのカチオン重合のいずれの条件下でも単独重合しなかった。

CEDTと同じキャプトデイティブ置換基を有するESCQは、ラジカル、アニオン、およびカチオン開始剤のいずれを用いても単独重合することが知られている<sup>8)</sup>。そこで、CEDTが単独重合しない理由を調べるために、syn-CEDT 76.2 mg (0.27 mmol) と2倍モルのAIBN 90.3 mg (0.55 mmol)をクロロホルム 5 cm<sup>3</sup>中60℃で96時



間反応させた。反応後溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン）により精製し、45.2 mgの白色針状結晶（mp 142℃）を得た。そのIRには、 $2200\text{ cm}^{-1}$ にシアノ基に由来する吸収が観測された（図8-3）。また、その $^1\text{H}$  NMRには、エチルチオ基に由来する1.28 (t,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 12H)および2.67 ppm (q,  $J=7.2\text{ Hz}$ , 8H)、開始剤断片のメチル基に由来する1.75 ppm (s, 12H)、およびチオフェン環に結合したプロトンに由来する7.35 ppm (s, 4H)の吸収が観測された（図8-4）。さらに、VPOから求められたこの結晶の分子量は600であった。したがって、得られた結晶は、AIBNから生成したイソブチロニトリルラジカルがsyn-CEDTに付加してできたラジカルのカップリング生成物



であると結論される（syn-CEDTを基準とした収率；52%）。元素分析結果もこの構造と一致した（ $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{S}_6$ としての計算値：C 55.13%，H 5.20%，N 12.06%，S 27.61%。分析値：C 55.21%，H 5.16%，N 12.18%，S 27.45%）。すなわち，syn-CEDTはイソブチロニトリルラジカルとは反応してラジカル付加体を生成するが，その付加ラジカル体にsyn-CEDTはさらに付加しない。すなわち，開始は起きるが生長は起きないことを示している。

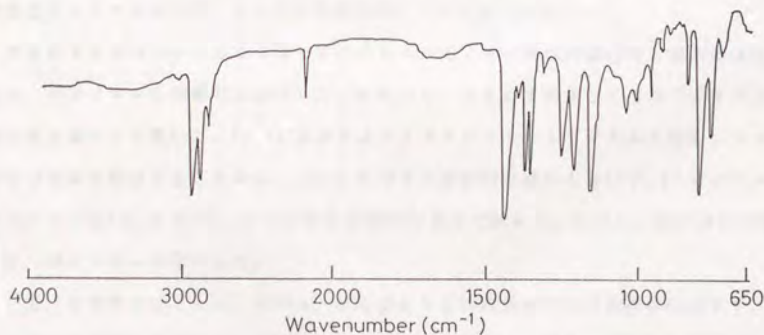


Figure 8-3. IR spectrum of the reaction product of syn-CEDT with AIBN.

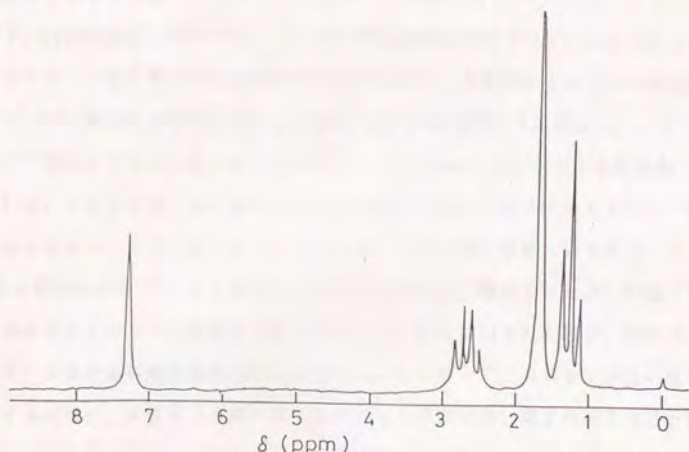


Figure 8-4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the reaction product of syn-CEDT with AIBN.

#### 8.3.4 ビニルモノマー類との共重合

ESDT, syn-CEDT, およびCNDTとSt, VAc, MMA, およびANとの共重合をクロロホルム中, AIBNを開始剤として60℃で試みた。

ESDTおよびsyn-CEDTはいずれのビニルモノマーとの共重合でも重合体は生成せず, 両モノマーを定量的に回収した。すなわち, ESDTおよびCEDTはラジカル重合禁止剤として働いた。syn-CEDTはイソブチロニトリルラジカルと反応してラジカル付加体を形成することから, syn-CEDTと比較的Q値の大きい2,3-ジメチルブタジエン( $Q=5.86^{19)}$ )との共重合を同様な条件で試みた。しかし, 重合体は生成せず, 両モノマーを回収した。

一方, CNDTはVAc, MMA, およびANとの共重合では重合体は生成せず, 両モノマーを回収したが, Stと共重合し, クロロホルム, THF, およびDMFに可溶な黄色粉末状の重合体を与えた。共重合結果を表8-IIに, 共重合組成曲線を図8-5に示す。得られた共重合体は仕込み比にかかわらず, 常に50mol%のCNDT単位を含んでいる。そのIRは2200および800 $\text{cm}^{-1}$ にそれぞれシアノ基およびチオフェン

環に由来する吸収を示した(図8-6)。その $^1\text{H}$  NMRは7.6-7.4, 7.1, 3.6 および2.0 ppm付近に、それぞれ、ベンゼン環に結合したプロトン、チオフェン環に結合したプロトン、Stモノマー単位のメチンプロトン、およびStモノマー単位のメチレンプロトンに由来する吸収を示した(図8-7)。後者の2つの吸収は、ポリスチレンのメチンおよびメチレンプロトンの吸収<sup>20)</sup>(1-2 ppm)にくらべて低磁場側へシフトしている。このことは、TCNQとStの交互共重合体においてStモノマー単位のメチンおよびメチレンプロトンがジシアノメチレン基の強い非遮へいを受け、3-3.5 ppm付近に吸収を示す<sup>21)</sup>ことと類似している。すなわち、観測された高い非遮へいは、共重合体中でStモノマー単位がCNDTモノマー単位に挟まれた際の、隣接するジシアノメチレン基の強い電子吸引効果に起因する。したがって、CNDTが強い電子受容性を有するために、CNDTと電子供与性のStとの間に強い電子的相互作用が存在し、CNDTとStの共重合は交互共重合で進行したと結論される。

Table 8-II Copolymerization of CNDT with St in Chloroform at 60°C<sup>a</sup>

run	monomer feed, mg		CNDT, mol%	conv., %	anal.			copolymer comp <sup>b</sup>	
	CNDT	St			%H	%C	%N	CNDT, mol%	$10^{-4}M_n$ <sup>c</sup>
1	50.4	278.8	8.2	7.9	2.97	67.18	17.53	48.8	7.2
2	49.6	133.6	18.9	6.5	3.20	66.64	16.54	44.8	
3	49.9	100.1	19.8	6.5	2.96	68.74	17.51	48.6	
4	49.4	71.6	31.5	9.9	2.94	67.48	17.06	46.8	6.0
5	50.1	27.0	47.9	11.6	3.04	66.95	17.53	48.9	8.5

<sup>a</sup>[CNDT] = 0.08 moldm<sup>-3</sup>; [AIBN] = 0.002 moldm<sup>-3</sup>; time, 2.5h. <sup>b</sup>Calcd from %N. <sup>c</sup>Determined by GPC.

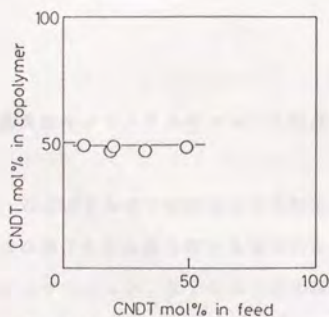


Figure 8-5. Composition diagram for the copolymerization of CNDT with St in chloroform at 60 °C.



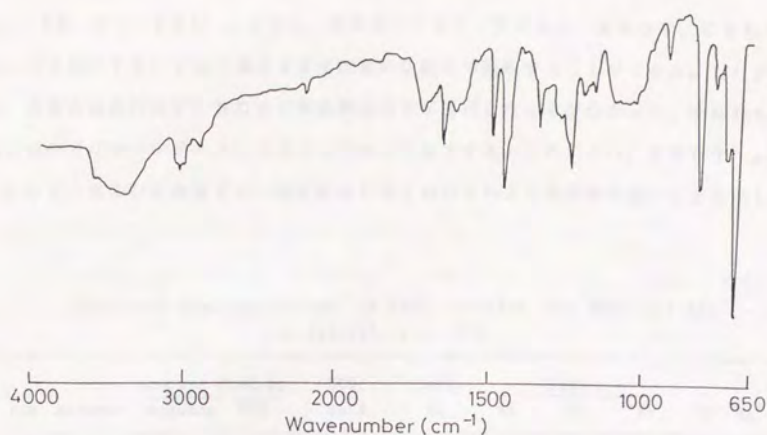


Figure 8-6. IR spectrum of the copolymer of CNDT with St.

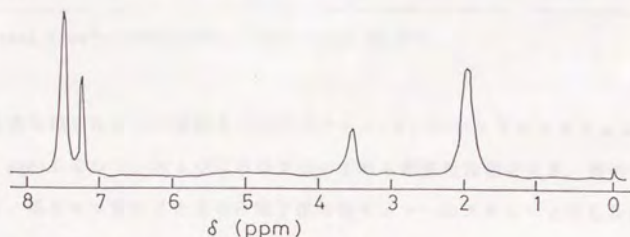


Figure 8-7.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the copolymer of CNDT with St.

### 8.3.5 電子受容性高共役キノジメタンモノマーとの共重合

ESDT, CEDT, およびCNDTの共重合反応性を調査するために, ESDT, syn-CEDT, およびCNDTと単独重合性のある高共役キノジメタンモノマーであるBCQとの共重合を, クロロホルム中, AIBNを開始剤として60℃で試みた。実験結果を表8-IIIに示す。いずれの場合も, 得られた重合体の元素分析結果はBCQの単独重合体<sup>13)</sup>のそれと一致した ( $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ としての計算値: C 67.77%, H

6.27%, N 7.90%)。さらに、再沈後のヘキサン溶液から、ESDT, CEDT, およびCNDTをいずれの場合もほぼ定量的な収率で回収することができた。したがって、共重合は進行せず、BCQの単独重合のみが進行したことがわかった。すなわち、BCQのポリマーラジカルにはBCQのみが付加をする。このことは、ESDT, syn-CEDT, およびCNDTの一般反応性がBCQのそれよりも非常に低いことを示している。

Table 8-III Copolymerization<sup>a</sup> of ESDT, syn-CEDT, and CNDT with BCQ in Chloroform at 50°C

run	monomer	monomer feed, mg		BCQ, mol%	yield, mg	anal.			10 <sup>-5</sup> M <sub>n</sub> <sup>b</sup>
		monomer	BCQ			%H	%C	%N	
1	ESDT	73.2	45.6	38.1	39	6.21	68.03	7.61	10
2	syn-CEDT	16.8	77.0	78.4	64	6.54	67.90	8.13	15
3	CNDT	72.0	37.2	23.5	30	5.98	67.86	8.32	10

<sup>a</sup>Solvent, 6 cm<sup>3</sup>; AIBN, 0.8 mg. <sup>b</sup>Determined by GPC.

今回重合性を調べた3つの置換2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン化合物, ESDT, syn-CEDT, およびCNDTはいずれも単独重合性を欠き、強力な電子受容基のシアノ基を4つ有するときのみ電子供与性モノマーのスチレンと交互共重合するが、電子受容性が弱まると、その共重合性は失われることがわかった。また、高共役キノジメタンモノマーBCQとの共重合実験から、2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンの反応性はキノジメタンよりも低いことがわかった。

キノジメタンの高い反応性はキノイド構造とベンゼノイド構造のエネルギー差が小さいことで説明されている<sup>22)</sup>。Coppingerらは、キノジメタン、キノンメチド、およびキノンの安定性を調べた結果、ベンゼノイド構造の芳香族性が低くなるとキノン化合物が安定化することを報告した<sup>23)</sup>。チオフェンの芳香族性はベンゼンのそれよりも小さいことから<sup>24)</sup>、2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェンはキノジメタンよりも低反応性であると予想され、本実験結果と一致する。

# 参考文献

- 1) M. Szwarc, *Nature*, 160, 403 (1947).
- 2) L. A. Errede and B. F. Landrum, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4952 (1957).
- 3) D. S. Acker and W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3370 (1962).
- 4) S. Iwatsuki and T. Itoh, *Macromolecules*, 13, 983 (1980).
- 5) S. Iwatsuki, T. Itoh, K. Nishihara, and H. Furuhashi, *Chem. Lett.*, 517 (1982).
- 6) H. K. Hall, Jr., R. J. Cramer, and J. E. Murvaney, *Polym. Bull.*, 165 (1982).
- 7) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Sato, and T. Higuchi, *Macromolecules*, 20, 2651 (1987).
- 8) S. Iwatsuki, T. Itoh, and I. Miyashita, *Macromolecules*, 21, 557 (1988).
- 9) S. Iwatsuki, *Yuukigouseikagaku*, 48, 403 (1990).
- 10) H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel and C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1428 (1960).
- 11) B. L. Feringa, R. Hulst, R. Rikers and L. Brandsma, *Synthesis*, 316 (1988).
- 12) S. Gronowitz and B. Uppstrom, *Acta Chem. Scand.*, 28, 981 (1974).
- 13) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Iwai, and H. Sawada, *Macromolecules*, 18, 2726 (1985).
- 14) C. F. H. Allen, *Org. Syn.*, coll., vol.3, 312.
- 15) Y. Ueno, A. Nakayama, and M. Okawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 74 (1978).
- 16) K. D. Jordan, and P. D. Burrow, *Acc. Chem. Res.*, 11, 341 (1978).
- 17) M. Charton, *J. Org. Chem.*, 28, 3121 (1963).
- 18) J. W. Robinson, *Handbook of Spectroscopy*; CRC Press: Boca Raton FL; Vol. 1 p 257 (1974).
- 19) J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook* 2nd Ed.; John Wiley & Sons: New York; p II-387(1975).



- 20) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, and G. Filipovich, *J. Polym. Sci.*, 38, 73 (1959).
- 21) S. Iwatsuki and T. Itoh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 2971 (1980).
- 22) N. S. Hush, *J. Polym. Sci.*, 11, 289 (1953).
- 23) G. M. Coppinger and R. H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, 67, 2846 (1963).
- 24) M. J. Cook and A. R. Kartritzky, *Advanced in Heterocyclic Chem.*, 17, 255 (1974).

## 第9章

### N, 7, 7-トリシアノベンゾキノンメチドイミンの重合

#### 要旨

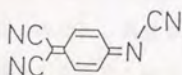
N, 7, 7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (BMI) のトルエン中, 2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN) を開始剤とした重合が, 解重合の寄与の大きい平衡重合であることを見出した。その動力学を調べ, 天井温度, 平衡モノマー濃度, 重合のエンタルピー変化およびエントロピー変化を決定した。BMI とスチレンとの共重合は BMI の平衡モノマー濃度にかかわらず, 交互型で進行した。一方, BMI と高共役電子受容性キノジメタンである 7, 8-ビス (ブトキシカルボニル)-7, 8-ジシアノキノジメタン (BCQ) との共重合はランダム型で進行した。

#### 9.1 緒言

第8章において, キノジメタン類似化合物である 2, 5-ジメチレン-2, 5-ジヒドロチオフェンの環外二重結合に置換基を導入した3つの2, 5-ジメチレン-2, 5-ジヒドロチオフェン誘導体の反応性を調べた結果, ベンゼノイド構造の芳香族性が反応性に大きく関与していることが明らかとなった。このようなベンゼノイド構造の差による反応性の変化をさらに調べるために, 置換ベンゾキノンメチドイミンの重合反応を調べることにした。

キノジメタンの7位の炭素をより電気陰性度の大きな窒素で置換したベンゾキノンメチドイミンは, まだ高い反応性を示し, 結晶として単離することはできない。しかし, 環外炭素-炭素二重結合および炭素-窒素二重結合にシアノ基を有するN, 7, 7-トリシアノベンゾキノンメチドイミン (以下BMIと略する) は, 7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) に匹敵する強い電子受容性を示し, 結晶として単離できるばかりでなく, アニオンおよびラジカル開始剤で単独重合することが見出された<sup>1)</sup>。

本研究では、BMIのラジカル単独重合動力学を詳細に検討し、BMIの重合の熱力学的パラメータを求めた。さらに、BMIとスチレン(St)およびキノジメタンモノマーの反応性と比較するために7,8-ビス(ブトキシカルボニル)-7,8-ジシアノキノジメタン<sup>2)</sup>(以下BCQと略する)との共重合を行ない、BMIの反応性を調べた。



BMI

## 9.2 実験

### 9.2.1 モノマーの合成

BMI<sup>1)</sup>, BCQ<sup>2)</sup>, およびフェニルビニルスルヒド<sup>3)</sup>(以下PVSと略する)は文献に従って合成した。N-フェニルマレイミド(以下PMIと略する)はヘキサンから再結晶した。スチレンは2%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄後、酸化バリウムで乾燥し、減圧蒸留した。2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)はエタノールから再結晶した。トルエンは硫酸、水、5%水酸化ナトリウム、水の順で洗浄し、金属ナトリウム上で蒸留した。酢酸は試薬特級品をそのまま用いた。

### 9.2.2 単独重合動力学

所定量のBMI, AIBN, トルエン, およびアニオン重合を禁止するため一滴の酢酸をアンプル管に仕込み、真空脱気後、封管した。アンプル管を恒温槽内に設置し、一定時間後に取り出した。反応混合物をトルエンで希釈し、UVスペクトルを測定した。重合の反応速度(Rp)は、BMIに特徴的な361nmの吸光度から、残存BMIモノマー濃度を求めることにより計算した。

### 9.2.3 共重合



所定量のモノマー、コモノマー、AIBN、トルエンあるいはDMF、およびモノマーとしてBMIを用いるときは一滴の酢酸をアンプル管に仕込み、真空脱気後、封管した。アンプル管を恒温槽内に設置し、一定時間後に取り出した。反応混合物を大過剰のイソプロピルエーテル中に注ぎ、コポリマーを沈殿させた。得られたコポリマーを少量の塩化メチレンに溶解させ、ヘキサンで再沈を2回繰り返すことにより精製した。

共重合体の組成は元素分析結果から求めた。共重合体の数平均分子量( $M_n$ )は、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒としたGPCから標準ポリスチレン換算として求めた。

### 9.3 結果および考察

#### 9.3.1 ラジカル重合動力学

BMIの40, 50, 60, および70°Cにおける時間-転化率プロットを図9-1に示す。ここでは、転化率は時間とともに直線的に増加している。60°Cにおける $R_p$ と開始剤濃度( $[AIBN]$ )のlog-logプロットは、図9-2に見られるように傾きが0.49の直線を与えた。このことは、BMIのラジカル重合が通常のラジカル重合と同様に開始剤濃度の平方根則に従うことを示している。

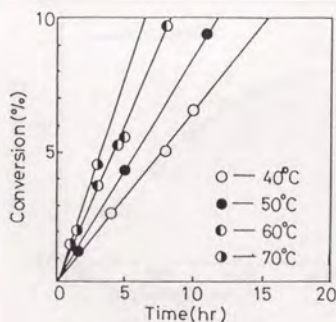


Figure 9-1. Time-conversion curves for the polymerization of BMI at various temperatures: 40(○), 50(●), 60(◐), and 70(◑) °C.  $[BMI] = 0.0395 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[AIBN] = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

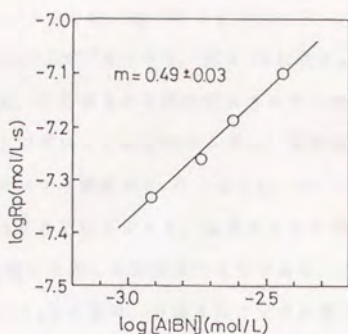


Figure 9-2. log-log plot of  $R_p$  versus  $[AIBN]$  for the polymerization of BMI at 60°C.  $[BMI] = 0.0350 \text{ mol dm}^{-3}$ .

60°Cにおける $R_p$ とモノマー濃度 ( $[BMI]$ ) のlog-logプロットは、図9-3に見られるように直線を与えなかった。モノマー濃度が $0.039 \text{ mol dm}^{-3}$ よりも高いところでは、プロットは傾き1の直線を与えるが、モノマー濃度が $0.038 \text{ mol dm}^{-3}$ よりも低いところでは、プロットは直線からずれ、濃度が低くなるほどその傾きは大きくなっている。すなわち、高い濃度領域では $R_p$ はモノマー濃度の1次に依存するが、低い濃度領域で $R_p$ はモノマー濃度に対してより高次の依存を示している。

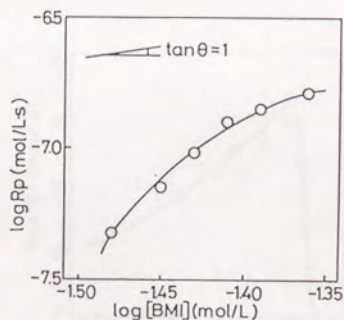


Figure 9-3. log-log plot of  $R_p$  versus  $[BMI]$  for the polymerization of BMI at 60°C.  $[AIBN] = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

モノマー濃度が  $0.0395 \text{ mol dm}^{-3}$  のときの  $\log R_p$  と絶対温度の逆数 ( $1/T$ ) の関係、すなわちアーレニウスプロットを、図9-4に示す。重合温度が  $65^\circ\text{C}$  以下ではプロットは直線を与え、その傾きから活性化エネルギーが  $23.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  と計算された。一方、 $65^\circ\text{C}$  以上でプロットは直線からずれ、重合温度が上がると  $R_p$  が減少することを示している。モノマー濃度が  $0.0395 \text{ mol dm}^{-3}$  のときの  $R_p$  と温度の関係を、図9-5に示す。 $R_p$  は  $65^\circ\text{C}$  以下のとき、温度とともに増加するが、 $70^\circ\text{C}$  を超えると鋭く減少する。 $R_p$  を零に外挿した温度は  $74^\circ\text{C}$  であり、この温度で見かけ上重合は起こらない。このような  $R_p$  の挙動は、BMI のラジカル重合が低濃度および高温で解重合の寄与が大きい平衡重合であることを示している。

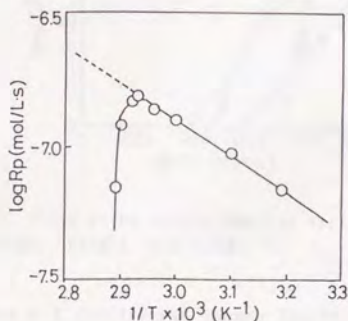


Figure 9-4. Plot of  $R_p$  versus  $1/T$  for the polymerization of BMI.

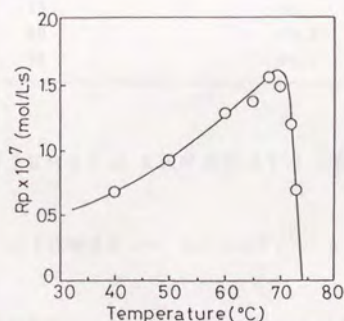


Figure 9-5. Plot of  $R_p$  versus temperature for the polymerization of BMI.



図9-6に40, 50, 60, および70℃におけるRpとモノマー濃度の関係をプロットした。両者の間には直線関係が得られ, Rpを零に外挿することによって平衡モノマー濃度〔BMI〕<sub>e</sub>を得ることができる。それぞれの温度での〔BMI〕<sub>e</sub>値を, 表9-Iにまとめた。

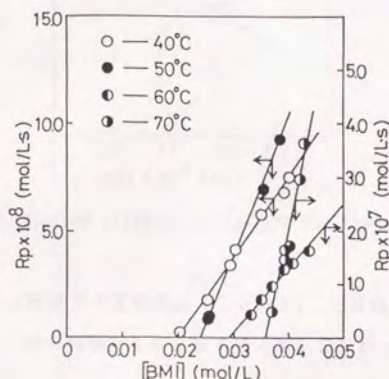


Figure 9-6. Plots of  $R_p$  versus  $[BMI]$  at various temperatures: 40(○), 50(●), 60(◐), and 70(◑) °C.

Table 9-I Equilibrium Monomer Concentration of BMI

temp., °C	$[BMI]_e, 10^3 \text{ mol/L}$
40	19.9
50	24.1
60	29.2
70	36.6

平衡モノマー濃度〔BMI〕<sub>e</sub>と天井温度(T<sub>c</sub>)の間には,

$$\ln [BMI]_e = \Delta H / RT_c - \Delta S / R$$

の関係があることが知られている<sup>4)</sup>。ここで,  $\Delta H$ および $\Delta S$ は, それぞれ, モノマーとポリマーの間のエンタルピー変化およびエントロピー変化で,  $R$ は気体定数である。図9-7から得られた直線関係より, エンタルピー変化およびエントロピー変化は, そ

れぞれ,  $-22.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $-38.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  と求められた。

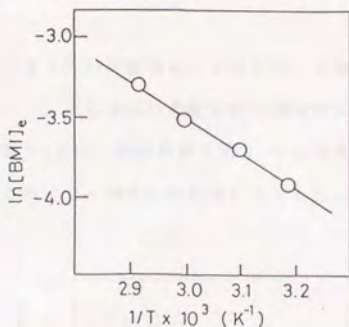


Figure 9-7. Plot of  $\ln[\text{BMI}]_0$  versus  $1/T$  for the polymerization of BMI.

図9-8に, さまざまな温度での実効濃度 ( $[\text{BMI}] - [\text{BMI}]_0$ ) と  $R_p$  の  $\log$ - $\log$  プロットを示した。これらは傾き1の直線を与えた。したがって, BMIの重合速度は,

$$R_p = k [\text{AIBN}]^{0.5} ([\text{BMI}] - [\text{BMI}]_0)^{1.0}$$

で表現される。ここで,  $k$  は全体の反応速度定数である。すなわち, BMIの重合は, 単独重合性のあるキノジメタンモノマーと同様に, 解重合を考慮した平衡重合で説明できる。

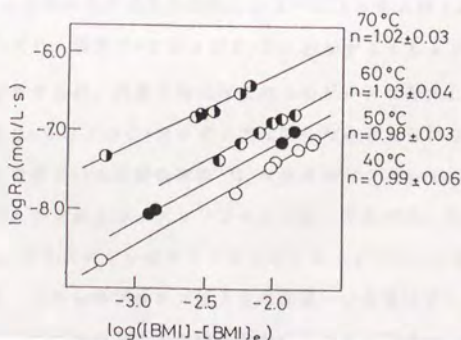


Figure 9-8.  $\log$ - $\log$  plots of  $R_p$  versus  $[\text{BMI}] - [\text{BMI}]_0$  at various temperature: 40(○), 50(●), 60(◐), and 70(●) °C.  $[\text{AIBN}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 9.3.2 BMIとStの共重合

BMIとスチレン(St)の共重合を、60℃で、BMIの濃度がその平衡モノマー濃度(0.029 mol dm<sup>-3</sup>)よりも高い濃度と低い濃度の二つの場合について行なった。これらの重合結果を表9-IIに、組成曲線を図9-9に示す。得られた共重合体は、モノマー仕込み比とBMIモノマー濃度に無関係にほぼ50 mol%のBMIモノマーユニットから成っていた。

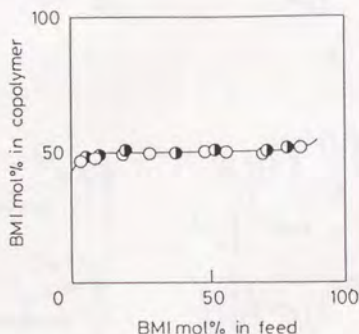


Figure 9-9. Composition diagrams for the copolymerization of BMI with St at 60°C: (○)[BMI] = 0.040 mol dm<sup>-3</sup>, (●)[BMI] = 0.020 mol dm<sup>-3</sup>.

図9-10に、run 1で得られた共重合体のIRスペクトルをBMIのそれと合せて示す。BMIにはそれぞれ、環外C=CおよびC=Nに由来する1540および1460 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが存在するが、共重合体にはこれらのピークは存在しない。したがって、BMIはその環外C=CおよびC=Nサイトで反応したと考えられる。

図9-11に run 1で得られた共重合体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。共重合体中のStモノマー単位のメチンおよびメチレンプロトンは、それぞれ、5.0および3.7 ppm付近に観測される。ポリスチレンのメチンおよびメチレンプロトンが1-2 ppm付近に存在する<sup>5)</sup>ことから、これらのプロトンは大きな非遮へいを受けていることがわかる。このような非遮へいは、TCNQとStの交互共重合体のStモノマー単位のメチンおよびメチレンプロトンが3-4 ppm付近に吸収を示す<sup>6)</sup>ことと類似している。5.0 ppmのメチンプロトン(1H)が最も大きい非遮へいを受けていることから、メチン炭素は



直接 BMI モノマーの窒素に結合していると考えられる。したがって、St 単位は B の様式ではなく、A の様式で BMI 単位と結合していると考えられる。BMI の濃度が変わっても、得られた共重合体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは図 9-11 のものと同じであった。したがって、BMI と St の共重合は、BMI の濃度にかかわらず常に交互共重合で進行したと結論される。

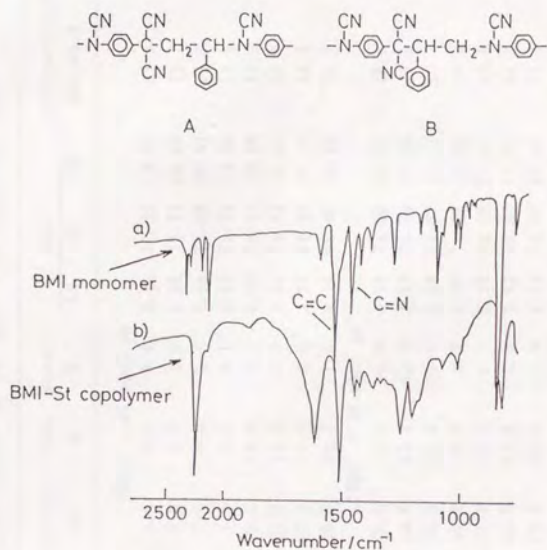


Figure 9-10. IR spectra of (a) BMI and (b) its copolymer with St.

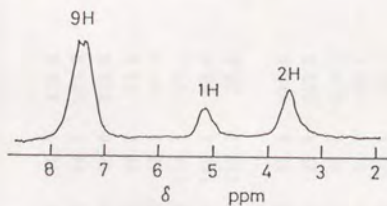


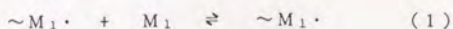
Figure 9-11.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the copolymer of BMI with St.

Table 9-II Copolymerization<sup>a</sup> of BMI with St in toluene at 60°C

run	monomer feed, mg		amt of BMI, mol%	solvent, mL	time, h	conv., %	anal.			copolym comp <sup>b</sup>		10 <sup>-4</sup> $\overline{M}_n^c$
	BMI	St					%H	%C	%N	BMI, mol%		
[BMI] = 40 mmol dm <sup>-3</sup>												
1	35.7	410.0	4.7	5.0	2.0	3.9	4.16	72.35	19.03	47.6		1.2
2	49.7	260.3	9.9	7.0	2.0	2.2	4.09	72.75	19.48	49.2		1.5
3	50.0	115.5	20.0	7.0	5.0	6.1	4.28	75.80	19.92	50.7		1.5
4	50.3	69.6	29.4	7.0	5.0	4.1	4.26	75.78	19.98	51.0		1.0
5	75.3	43.9	49.7	10.5	10.0	3.1	4.24	75.76	20.00	51.0		1.0
6	150.1	67.1	56.3	21.0	14.0	3.3	4.31	75.93	19.97	50.2		1.0
7	150.1	36.9	70.1	21.0	22.5	3.9	3.69	69.57	19.58	49.5		0.75
8	199.7	20.6	84.8	28.0	22.5	1.8	3.78	68.40	20.22	51.7		0.55
[BMI] = 20 mmol dm <sup>-3</sup>												
9	35.8	393.5	5.0	10.0	5.0	2.9	4.26	74.70	19.37	48.8		1.5
10	49.6	266.3	9.7	14.0	14.5	11.2	4.08	73.59	19.59	49.6		1.5
11	49.8	118.5	19.5	14.0	15.0	7.6	3.98	75.92	20.11	50.5		1.3
12	50.2	55.1	30.8	14.0	14.5	5.3	4.33	75.99	19.68	49.9		1.0
13	75.5	39.7	52.3	21.0	22.0	6.7	3.18	76.08	19.66	49.8		0.8
14	150.3	35.2	71.1	42.0	31.0	3.8	3.62	68.50	19.53	49.3		0.45
15	200.0	29.2	79.8	56.0	31.0	1.5	4.13	74.88	20.13	51.4		0.35

<sup>a</sup>Initiator, AIBN, 1.0 mg. <sup>b</sup>Calcd from %N. <sup>c</sup>Determined by GPC.

一方のモノマーが平衡重合する場合に、解重合が共重合様式に影響を与えることが知られている。例えば、BCQとStとの共重合において、重合温度が上がるとその共重合様式がランダム型から交互型へ変化することが報告されている<sup>7)</sup>。このような共重合様式の変化は、以下の4つの生長反応において(1)の反応段階における解重合で説明できる。すなわち、より高共役なモノマー ( $M_1$ ) と反対の極性を有するモノマー ( $M_2$ ) の共重合において、(4)の段階が起きにくく、 $M_1$ が解重合のために単独重合性を失うと、共重合様式はランダム型から交互型へと変化する。



BMIとStとの共重合と比較するために、PMI ( $Q = 0.74$ ,  $e = 1.75$ <sup>8)</sup>) とPVS ( $Q = 0.34$ ,  $e = -1.4$ <sup>9)</sup>) との共重合を、PMIの濃度を変えて行なった。その共重合結果および共重合組成曲線を、それぞれ、表9-IIIおよび図9-12に示す。重合濃度が低下すると共重合様式はランダム型から交互型へと変化した。このことは、より高共役なモノマー (PMI) が低濃度で解重合したことを示している。

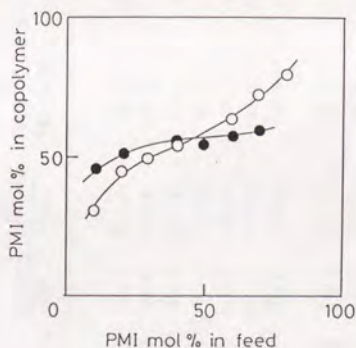


Figure 9-12. Composition diagrams for the copolymerization of PMI with PVS at 60°C: (○)  $[PMI] = 0.26 \text{ mol dm}^{-3}$ , (●)  $[PMI] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ .



Table 9-III Copolymerization of PMI with PVS in DMF at 60°C

run	monomer feed, mg		amt of PMI, mol%	solvent, mL	time, conv.,		anal.		copolymer comp <sup>a</sup> PMI, mol%	$10^{-4}\overline{M}_n^b$
	PMI	PVS			h	%	%H	%C		
[PMI] = 0.26 mmol dm <sup>-3c</sup>										
1	35.2	244.3	10.2	0.6	0.2	5.1	4.12	67.50	3.46	18.
2	35.0	108.0	20.3	0.7	0.2	2.9	4.76	68.41	4.66	13.
3	69.6	126.9	30.1	1.3	0.2	3.7	4.83	67.34	4.97	13.
4	70.7	81.4	40.6	1.4	1	5.1	4.53	67.64	5.38	11.
5	103.4	54.0	60.1	2.1	1.5	6.0	4.30	66.78	6.02	4.5
6	173.2	58.7	69.9	3.6	1.5	5.8	4.29	67.58	6.58	4.5
7	174.8	34.9	79.8	3.6	1.5	8.5	4.13	66.77	6.96	4.0
[PMI] = 0.05 mmol dm <sup>-3d</sup>										
8	36.0	226.1	11.1	4.0	2	12.7	4.51	68.92	4.77	46.4
9	53.8	164.1	20.5	5.0	2	12.9	4.94	69.90	5.26	51.4
10	104.4	123.9	39.9	11.9	22	10.9	4.88	69.32	5.46	55.6
11	105.4	81.7	50.3	12.0	22	6.7	4.51	68.92	5.36	54.1
12	104.6	54.3	60.2	12.0	22	4.7	4.44	68.84	5.59	57.4
13	103.5	34.4	70.3	12.0	72	4.1	4.37	67.89	5.70	59.0

<sup>a</sup>Calcd from %N. <sup>b</sup>Determined by GPC. <sup>c</sup>AIBN, 2 mg. <sup>d</sup>AIBN, 7 mg.

一方、BMIが単独重合性を有するにもかかわらず、BMIとStの共重合は常に交互共重合で進行した。このことは、BMIがTCNQに匹敵する強い電子受容性を示すため<sup>1)</sup>に、共重合様式を決定する上でBMIとStとの間の極性相互作用が大きな影響を与えたためと考えられる。

### 9.3.3 BMIとBCQの共重合

BMIのモノマー反応性を評価するために、BMIと高共役電子受容性キノジメタンモノマーであるBCQとの共重合をトルエン中60℃で行なった。BMIおよびBCQはいずれも平衡重合することから、解重合の影響を無視するため、共重合は両モノマーの60℃における平衡モノマー濃度の2-3倍の濃度で行なった。共重合の結果を表9-IVに、共重合組成曲線を図9-13に示した。得られた結果を、交点法<sup>10)</sup>およびKelen-Tudos法<sup>11)</sup>で取扱い、モノマー反応性比、 $r_1(\text{BMI}) = 0.006 \pm 0.005$  および  $r_2(\text{BCQ}) = 7.3 \pm 2.0$  を得た。得られたモノマー反応性比とBCQのQ-e値( $Q = 9.3$ ,  $e = 0.95$ <sup>5)</sup>)を用いて計算したBMIのAlfrey-PriceのQ-e値は、 $Q = 4.1$ ,  $e = 2.3$ であった。このことは、BMIがキノジメタン化合物のBCQよりも反応性は低く、電子受容性は高いことを示している。BMIが単独重合性を有するにもかかわらず、BMIとStの共重合が常に交互共重合で進行したのは、このような強い電子受容性に起因していると結論される。

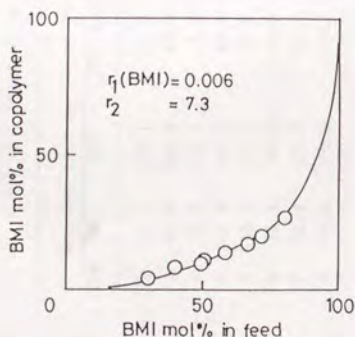


Figure 9-13. Composition diagram for the copolymerizations of BMI with BCQ at 60°C.

Table 9-IV Copolymerization<sup>a</sup> of BMI with ECQ in toluene at 60°C

run	monomer feed, mg		amt of BMI, mol%	solvent, mL	time, min	conv., %	anal.			copolymer comp <sup>b</sup>	
	BMI	ECQ					%H	%C	%N	BMI, mol%	$10^{-5} \overline{M}_n^c$
1	24.7	113.1	30.0	3.5	18	21.4	5.81	64.92	8.49	4.8	1.8
2	35.6	105.3	39.9	5.0	12	8.5	5.92	66.35	8.95	8.4	1.0
3	49.9	99.9	49.5	7.0	160	33.9	5.86	65.47	9.23	10.5	0.5
4	50.4	96.1	50.7	7.0	32	25.1	5.93	66.49	9.25	10.8	1.0
5	50.1	71.4	57.9	7.0	40	9.2	5.89	65.24	9.67	13.9	0.76
6	75.3	76.2	66.0	10.5	77	8.7	5.92	67.87	10.19	17.6	0.77
7	75.4	63.3	70.0	10.5	160	16.5	5.67	66.54	10.45	20.6	0.22
8	99.6	49.8	79.7	14.0	105	3.9	5.43	65.63	11.56	26.9	0.28

<sup>a</sup>Calcd from %N. <sup>b</sup>Determined by GPC.



### 参考文献

- 1) S. Iwatsuki, T. Itoh, and H. Itoh, Chem. Lett., 1187 (1988).
- 2) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Iwai, H. Sawada, Macromolecules, 18, 2726 (1985).
- 3) P. B. Hopkins and P. L. Fuchs, J. Org. Chem., 43, 1214 (1978).
- 4) F. S. Daiton and K. J. Ivin, Q. Rev. Chem. Soc., 12, 61 (1958).
- 5) F. A. Vovey, G. V. D. Tiers, and G. Filipovich, J. Polym. Sci., 38, 73 (1959).
- 6) S. Iwatsuki and T. Itoh, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 2971 (1980).
- 7) S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Higuchi, and K. Enomoto, Macromolecules, 21, 1571 (1988).
- 8) M. Yamada and I. Takase, Kobunshi Kagaku, 23, 348 (1966).
- 9) J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Handbook 2nd Ed., John Wiley & Sons, p. II-387 (1975).
- 10) F. R. Mayo and F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1694 (1944).
- 11) T. Kelen and F. Tudos, J. Macromol. Sci., Chem., A9, 1 (1975).

第Ⅰ部において、6つの芳香環から成るシクロファンを新規に合成し、これがベンゼンなどの芳香族化合物と1:1包接錯体を形成することを見出した。このシクロファンの合成において、中性分子（ベンゼン）が大環状化合物の合成の際の鋳型となり得ることを明確にした最初の例である。このシクロファンがゲスト分子を取り込む際に選択性が観測され、その選択性は、ゲスト分子のかさ高さに大きく依存することを明らかにした。この基質取り込みの選択性は、溶液中の競争的な基質取り込みの選択性ばかりでなく、結晶化過程という非平衡過程を含んでいる。したがって、このシクロファンは分離材料という観点で興味深いホスト化合物である。さらに、このシクロファン部位とクラウンエーテル部位を同一分子に有する複合ホスト化合物を合成した。このホスト化合物は、予想通り、有機溶媒中でゲスト分子を包接することが観測された。今後、ホスト化合物の水溶性化、あるいは内孔内部への反応性官能基の導入などにより、人工的な酵素機能発現へ向けて大きく前進するものと思われる。本研究により、その実現のための基礎的知見を得ることができた。

第Ⅱ部において、まず、そのすぐれた成膜性からペーパーデポジション法による重合が機能性フィルムの合成方法として有効であるとの考えに基づき、ペーパーデポジション法を利用した新しい経路による全共役高分子フィルムの作製方法を見出した。この方法は、フィルム生成段階において、様々な形状の基板へのコーティングが可能であり、キャスト法とは違った利点があるものと思われる。次に、様々なキノジメタン化合物の重合性を調べ、その反応性が置換基の立体効果やベンゼノイド構造の芳香族性と密接に関係していることを明らかにした。キノジメタンモノマーは、一般のビニルモノマーと比べて反応率が少なく、その生成重合体の物性に関しても十分に調べられていないので、今後発展し得る可能性を持っている。本研究では、キノジメタンモノマーの重合反応を有機化学の見地から考察し、その反応性について多くの知見を得ることができた。

# 発表状況

- 1) Synthesis and Complexation of a Novel Cyclophane  
K. Saigo, M. Kubo, R-J. Lin, A. Youda, and M. Hasegawa  
Tetrahedron Lett., 26, 1325 (1985).
- 2) A Novel Cyclophane. Host-Guest Complexation and Selective Inclusion of Aromatic Guests from Nonaqueous Solution  
K. Saigo, R-J. Lin, M. Kubo, A. Youda, and M. Hasegawa  
J. Am. Chem. Soc., 108, 1996 (1986).
- 3) Synthesis and Ammonium Cryptate of Dissymmetric Cylindrical Macrocyclic Containing Crown Ether and Cyclophane Units  
K. Saigo, R-J. Lin, M. Kubo, A. Youda, and M. Hasegawa  
Chem. Lett., 519 (1986).
- 4) ベーバーデポジション法によるヘテロファンの重合  
久保雅敬, 山下英記, 岩月章治  
高分子論文集, 46, 241 (1989).
- 5) Preparation of Poly(2,5-thienylene-vinylene) Film by Hydrogen Transfer Reaction  
S. Iwatsuki, M. Kubo, and H. Yamashita  
Chem. Lett., 729 (1989).
- 6) Polymerization Behavior of N,7,7-Tricyanobenzoquinone Methide Imine  
S. Iwatsuki, T. Itoh, H. Itoh, and M. Kubo  
Macromolecules, 23, 2423 (1990).



- 7) Steric Effect of Acyl Substituent on Homopolymerization of 7,8-Diacyl-7,8-dicyanoquinodimethanes

S. Iwatsuki, T. Itoh, H. Yabunouchi, and M. Kubo

Macromolecules, 23, 3450 (1990).

- 8) New Method for Preparation of Poly(phenylene-vinylene) Film

S. Iwatsuki, M. Kubo, and T. Kumeuchi

Chem. Lett., 1071 (1991).

- 9) Polymerization Behavior of Peri-Substituted Anthraquinodimethanes.

1-Methyl- and 1,4-Dimethyl-9,10-anthraquinodimethanes

S. Iwatsuki, M. Kubo, S. Yamada, and F. Ishizaki

Macromolecules, 24, 1083 (1991).

- 10) Polymerization Thermodynamics of N-Phenylmaleimide and Its

Copolymerizations with Styrene and Phenyl Vinyl Sulfide

S. Iwatsuki, M. Kubo, M. Wakita, Y. Matsui, and H. Kanoh

Macromolecules, 24, 5009 (1991).

- 11) 2,5-ジメチレン-2,5-ジヒドロチオフェン誘導体の合成と重合

岩月章治, 久保雅敬, 溝口 隆

日本化学会誌., 投稿中.

その他の論文

- 12) Topochemical Photodimerization of 4-(3-Oxo-3-phenyl-1-propenyl)benzoic Acid and Its Esters  
M. Hasegawa, H. Arioka, H. Harashina, M. Nohara, M. Kubo, and T. Nishikubo  
Israel J. Chem., 25, 302 (1985).
- 13) Solvent- and Wavelength-Dependence of Photocleavage of the Cyclobutane Ring in N,N'-Dibutyl-c-3,c-4-bis(2-hydroxyphenyl)-r-1,c-2-cyclobutane-carboxamide  
N. Yonezawa, M. Kubo, K. Saigo, and M. Hasegawa  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1005 (1988).
- 14) Highly Conductive Polyelectrolyte Composed of Poly(N-vinylacetamide), Poly(ethylene glycol), and Lithium Trifluoromethane Sulfonate  
S. Iwatsuki, M. Kubo, and M. Ohtake  
in preparation.

## 謝辞

本研究を行なうにあたり、終始御指導下さった三重大学工学部教授 岩月章治先生、同助教授 伊藤敬人先生、東京大学工学部教授 長谷川正木先生、同助教授 西郷和彦先生に対し、深く感謝いたします。また、多くの助言をくださった米澤宣行博士、勝木絃一博士、竹田研爾博士、野原正雄氏に深く感謝いたします。

本研究に御協力下さいました林如章博士、陽田彰氏、山下英記氏、桑内俊之氏、伊藤宏氏、山田悟氏、原科初彦氏、溝口隆氏、藪の内秀和氏、松井靖恵氏、加納秀樹氏、脇田慎氏および大武誠氏をはじめ、東京大学工学部長谷川研究室および三重大学工学部岩月研究室の皆様感謝します。

X線構造解析をしていただいた武田薬品工業株式会社神谷和秀博士および同和田義一博士、恒温引張り試験をしていただいた東ソー株式会社石崎浩司氏、DSC-TG、X線回折、および伝導度を測定していただいた三重大学工学部エネルギー変換化学講座に深く感謝します。

最後に筆者の家族全員に感謝します。

平成3年



