テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類の固相重合

伊藤敬人 三重大学工学部
Takahito ITOH

固相重合は溶液重合やバルク重合と同様に実験方法がいい、重合が固相で行われるすべての場合を含んでいる。その中で、トポタクチック重合あるいはトポケミカル重合と呼ばれる特異な重合様式がある。特にトポケミカル重合はポリマー構造制御の観点から興味深い、その成功例は少ない。筆者らは、高反応性のキノジメタンのエキソ位炭素上に電子供与性あるいは電子受容性置換基を導入し安定化した置換キノジメタン化合物を種々合成分離し、それらの溶液重合を中心とした研究により、ビニル化合物にない特異な重合挙動を見いだしている¹⁾。その置換キノジメタン化合物の中にその針状結晶を室温で放置すると、結晶の形を維持したまま白色固体に変化するテトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタンを見いだした²⁾。そこで置換キノジメタン化合物の中にもトポタクチック重合あるいはトポケミカル重合の例が見いだせるかもしれないとの期待から、テトラキス(アルコキシカルボニル)キノジメタン類の固相重合反応の検討を始めた^{3), 4)}。

テトラキス(エトキシカルボニル)キノジメタン(EtQM)とテトラキス(イソプロポキシカルボニル)キノジメタン(iPrQM)をヘキサンから再結晶すると、EtQMから1種類の黄色針状結晶、iPrQMから黄色針状結晶と淡黄色板状結晶の2種類が得られる。これら結晶の熱および光固相重合を検討したところ、減圧下では、いずれの場合も重合は起こらなかった。空気中では、EtQMの熱および光重合が起こり、黄色針状結晶が白色針状固体に変化した。例えば、EtQMの融点より10℃ほど低い60℃で、24時間放置すると分子量18,000のポリマーが定量的に生成した。iPrQMの場合、熱重合は90℃で起こり、結晶の状態ではない熔融物となったが、光重合はまったく起こらなかった。EtQM結晶を60℃に加温してESR測定を行うと、EtQMのエキソ位炭素ラジカルに明確に帰属されるピークが観察されたことより、重合はラジカル機構で進行していると考えられる。白色針状固体で得られたEtQMポリマーの粉末X線測定は比較的鋭いピークのスペクトルを示し、結晶性の高いポリマーの生成が認められた。また、EtQMの重合はエキソ位炭素上で起こり、芳香族化を経由して進行していること、生成ポリマーは、溶液重合で得たポリマーと比較して鋭いピークのNMRスペクトルを示し、規則性の高いポリマーであることがわかった。

重合性と結晶構造との関係を知るためにモノマーのX線構造解析を行った。EtQMはA構造で、エキソ位炭

素が60°ずつ交互にずれた形で柱状に並んだ結晶構造をとっていた。iPrQMはB構造(黄色針状結晶)とC構造(淡黄色板状結晶)の2種類で、両結晶とも何枚もの層が平面より少し斜めにずれながら重なった結晶構造をとっていた。

EtQMとiPrQMの重合はエキソ位炭素で起こるので、分子間のエキソ位炭素間距離が重要となる。EtQMの最近接エキソ位炭素間距離(4.290Å)はiPrQMのそれ(B: 5.760Å, C: 7.308Å)と比較して近い距離にあり、かつ柱状に並んだ結晶構造をとっているため分子が傾くと上下分子間でエキソ位炭素が近づき結合できる距離となる。一方、iPrQMではイソプロピル基のかさ高さによりエキソ位炭素間距離が離れすぎており、重合が起こっても大きな移動を伴うため結晶の形が崩れる。EtQMの熱固相重合でかなり結晶性の高い、また規則性の高いポリマーが得られるが、さらに小さいMe基を有するMeQMの熱および光固相重合で生成したポリマーの粉末X線測定ではモノマーに相当する鋭いピークのスペクトルが得られている⁴⁾。置換キノジメタン化合物におけるトポケミカル重合の可能性が期待されるが、モノマーとポリマーの結晶構造解析など詳細は検討中である。

文 献

- 1) T. Itoh, S. Iwatsuki: *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1997 (1997)
- 2) S. Iwatsuki, T. Itoh, I. Yokotani: *Macromolecules*, **16**, 1817 (1983)
- 3) T. Itoh, M. Otake, M. Kubo: *Polym. Prepr., Jpn.*, **47**(8), 1550 (1998)
- 4) T. Itoh, S. Nomura, M. Kubo: *Polym. Prepr., Jpn.*, **48**(2), 141 (1999)

(分子素材工学科・教授, 工博. 専門=高分子合成)

Solid-State Polymerization of Tetrakis(alkoxycarbonyl)quinodimethanes