

フルオレンを用いた 2 価共役エノンの合成と重合

(信州大繊維¹・大阪ガスケミカル²・信州大先鋭材料研³)

○大山真賢¹・安田理恵²・鞍谷裕嗣²・高坂泰弘^{1,3}

Facile Synthesis and Polymerization of Divalent Conjugated Enones with Fluorene Skeleton
(¹Fac. of Textile Sci. and Tech, Shinshu Univ., ²Osaka Gas Chemicals Co., Ltd., ³RISM, Shinshu Univ.) ○Masatoshi Ohyama,¹ Rie Yasuda,² Hirotsugu Kuratani,² Yasuhiro Kohsaka^{1,3}

Recently, we have reported the synthesis of divalent conjugated enones using Friedel-Crafts acylation of fluorene and the subsequent E1cB reaction. All the required purification processes in each step were only washing with solvents; the divalent conjugated enone was obtained in high purity, although no recrystallization and column chromatography were employed. Herein, we report polyaddition of the monomer and dialdehyde. Generally speaking, Baylis-Hillman reaction of acrylate and formaldehyde requires long reaction time from several hours to few days and includes side reactions. In contrast, a model reaction of monovalent conjugated enone, prepared in a similar manner to the divalent conjugated enones, and formaldehyde completed after 80 min to yield the methylol product in quantitative yield (isolated yield: 98%). Then, polyaddition of divalent conjugated enones and terephthalaldehyde was attempted, but insoluble product was generated just after the initiation. The polyaddition with glutaraldehyde afforded a polymer ($M_n = 4300$, $D = 2.27$).

Keywords : conjugated enone, vinyl ketone, fluorene, polyaddition, Baylis-Hillman reaction

著者らは最近、フルオレンと 3-クロロプロピオン酸クロリドの Friedel-Crafts アシル化反応を行い、生成物に E1cB 脱離を行うことで、2 価共役エノンを誘導する手法を開発した (特開 2021-127317)。この経路は再結晶やカラムクロマトグラフィーを必要とせず、溶媒洗浄による精製のみで高純度の 2 価共役エノンを得ることができる。

本発表では、合成した 2 価共役エノンとジアルデヒドの Baylis-Hillman 重合について報告する。アクリレートとホルムアルデヒドの Baylis-Hillman 反応は数時間～数日を要し、副反応を含むことが知られている。そこで、まず 2 価共役エノンと同様の手法で 1 価共役エノンを合成し、ホルムアルデヒドとの反応を検討したところ、わずか 80 分の反応で定量的にメチロール化が達成された (収率 98%)。そこで、次にジアルデヒドとしてテレフタルアルデヒドを選択し、2 価共役エノンと重合したが、反応開始直後に不溶物が生じ、生成物の構造決定には至らなかった。ジアルデヒドをグルタルアルデヒドに変更したところ、 $M_n = 4300$, $D = 2.27$ のポリマーが得られた。

