

9,9-ジアリールフルオレン構造を持つ環状エーテルモノマーの合成と重合

日大生産工(院) ○岩永 和之 東工大院 小山 靖人, 高田 十志和
日大生産工 藤井 孝宜, 平田 光男

【緒言】 9,9-ジアリールフルオレン(Figure 1) はフルオレンの C-9 位に二つのフェニル基が結合した構造であり, 4 級スピロ炭素を中心に芳香環が直交した構造, いわゆるカルド構造, を有する化合物として知られている. その構造を含むポリマーは, 優れた光学特性¹⁾ やファイラー分散性²⁾を示すことが知られ, 実際にレンズやフィルムとして使われている. また, 9,9-ジアリールフルオレン誘導体は比較的容易に合成できることから, 高性能エンジニアリングプラスチックの構成要素としても多く取り入れられている.

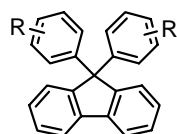
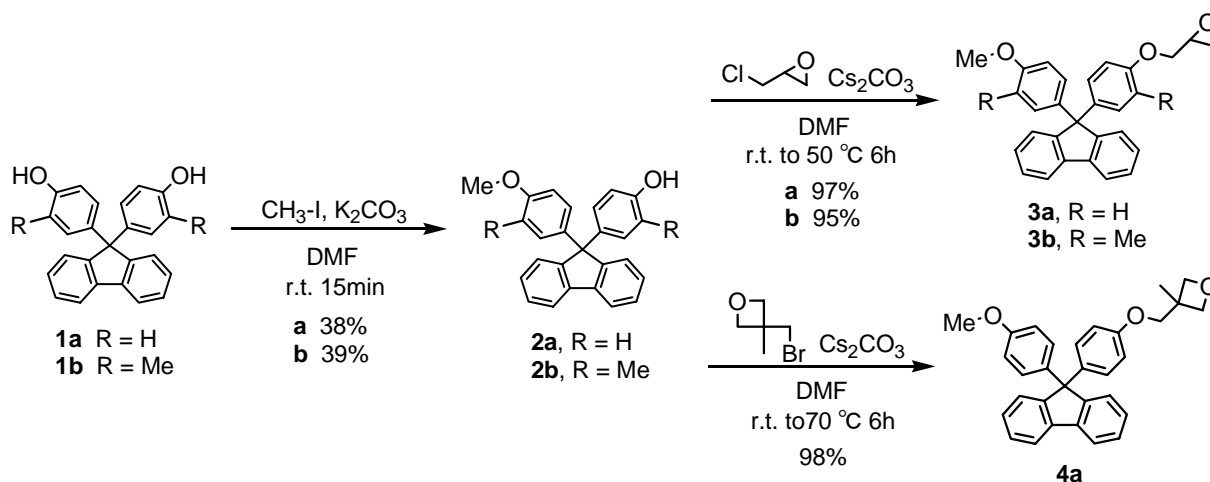


Figure 1. Structure of 9,9-diarylfluorene

この構造を持つ二官能性エポキシ樹脂はすでに報告されているが, 単官能性エポキシ化合物やオキシタン (四員環状エーテル類) 構

造を持つ化合物は合成されておらず, その特性に興味を持たれる. 今回我々は新規ポリマーおよびコンポジット材料用マトリックスの開発を目的として, 9,9-ジアリールフルオレン構造を持つ単官能性環状エーテル化合物の合成と重合について検討したので報告する.

【実験, 結果および考察】 環状エーテルモノマーの合成³⁾ 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類 **1** とヨウ化メチルを DMF 中, 室温で 15 分間反応させ, 一つの水酸基をエーテル保護した **2** を合成した(収率 38-39%). エーテル保護した **2** とエピクロロヒドリンを DMF 中, 50°C で 6 時間反応させ, 単官能性エポキシモノマー **3** を合成した(収率 95-97%). また, エーテル保護した **2** と文献⁴⁾に従って合成した 3-ブロモメチル-3-メチルオキシタンを DMF 中, 70°C で 6 時間反応させ, 単官能性オキシタンモノマー **4** を合成した(収率 98%) (Scheme 1). 合成した化合物の構造は,



Scheme 1. Synthesis of cyclic ether monomers

Synthesis and Polymerization of Cyclic Ether Monomers having 9,9-Diarylfluorene Moiety

○Kazuyuki IWANAGA, Yasuhito Koyama, Toshikazu TAKATA, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

Table 1. Synthesis of polymers 5, 6

Run	Monomer	Solvent	Initiator	Temp. / °C	Time / h	Mn ^a ×10 ⁻³	Mw ^a ×10 ⁻³	PDI ^b	Conv. ^c / %
1	3a	PhCl	BF ₃ ·Et ₂ O	100	18	2.8	4.3	1.48	42
2		CH ₂ Cl ₂	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	r.t.		1.7	2.0	1.18	15
3	3b	PhCl	BF ₃ ·Et ₂ O	100		1.9	2.1	1.18	21
4		CH ₂ Cl ₂	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	r.t.		1.4	1.5	1.10	14
5	4a	PhCl	BF ₃ ·Et ₂ O	100		1.7	2.2	1.28	18
6		CH ₂ Cl ₂	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	r.t.		1.8	2.2	1.20	20

Reaction conditions: (a) initiator 5 mol% vs. monomer (0.5 mmol) in solvent 0.1 mL. (b) Estimated by GPC based on polystyrene standards. (c) Determined by yield point excepted for monomer using reprecipitation technique.

¹H NMR と IR により決定した.

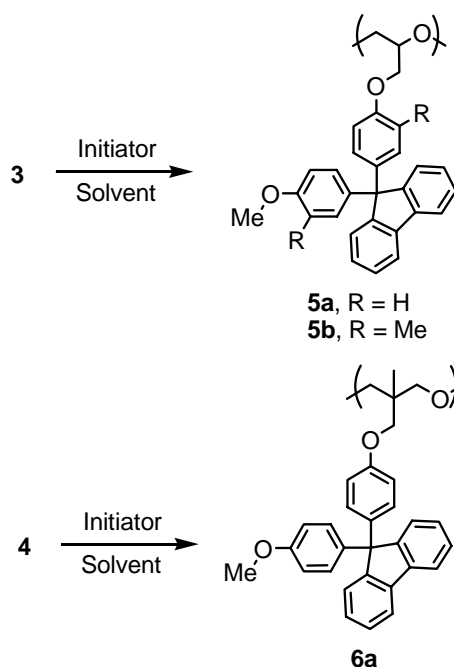
3a: m.p. 100-102 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm, 298 K) δ 7.71-7.76 (m, 2H), δ 7.30-7.40 (m, 4H), δ 7.22-7.29 (m, 2H), δ 7.02-7.14 (m, 4H), δ 6.62-6.78 (m, 4H), δ 4.11-4.15 (m, 1H), δ 3.88- 3.93 (m, 1H), δ 3.74 (s, 3H), δ 3.28-3.33 (m, 1H), δ 2.85-2.88 (m, 1H), δ 2.70-2.72 (m, 1H)

3b: m.p. 128-131 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm, 298 K) δ 7.71-7.76 (m, 2H), δ 7.31-7.39 (m, 4H), δ 7.21-7.28 (m, 2H), δ 6.89-6.96 (m, 4H), δ 6.59-6.65 (m, 2H), δ 4.6 (s, 1H), δ 3.76 (s, 3H), δ 2.12 (m, 6H)

4a: m.p.; 82-84 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm, 298 K); δ 7.73-7.77 (m, 2H), δ 7.31-7.40 (m, 4H), δ 7.23-7.28 (m, 2H), δ 7.10-7.14 (m, 4H), δ 6.73-6.79 (m, 2H), δ 4.41-4.60 (d-d, 4H), δ 3.95 (s, 2H), δ 3.74 (s, 3H), δ 1.40 (s, 3H)

環状エーテルモノマーの重合⁵⁾ 合成した環状エーテルモノマー**3, 4**をカチオン重合開始剤を用いて開環重合し、側鎖に9,9-ジアリールフルオレン構造を持つポリマー**5, 6**を合成した(Scheme 2, Table 2). ポリマーの分子量はGPCにより評価した. その結果, 濃度や開始剤に依らず, 分子量は1700-2800(Mw/Mn 1.10-1.48)であった. やや分子量が低いのは少スケールの実験だったために微量の水分で開始剤が失活した, その分子構造のために移動反応が多かった, もしくは重合速度が遅かったなどの理由が考えられる. また, 100 °Cで合成したポリマーでは, 重合時に発生するカチオン種が芳香環あるいはフルオレン環にFriedel-Crafts反応したことが¹H NMRから示唆された(Run 1, 3, 5 in Table 1). 一方, 室温

で合成したポリマーでは副反応は認められなかった. 今後さらに条件を検討して高分子量体の合成を行う予定である.



Scheme 2. Synthesis of polymers 5, 6

【参考文献】

- 1) S. Kawasaki, *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 5284.
- 2) S. Kawasaki, *et al. Polym. J.* **2007**, *39*, 115.
- 3) (a) S. Connolly, *et al., J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1348-1362 (b) G. Guizzunti, *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4190-4191
- 4) (a) G. Ampleman and S. Brochu; U.S. Patent **2003** 0030027938; (b) A. A. Malik and T. G. Archibald; U.S. Patent **1998** 5807977
- 5) T. Hino and T. Endo, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5902-5904