

ホモカップリングによるビフラン骨格の構築とその構造

(群大理工¹・群大院理工²・群大食セ³)

○渡邊 聡太¹・和佐野 達也²・筒場 豊一²・橘 熊野^{2,3}・粕谷 健一^{2,3}

Construction of bifuran moiety by homocoupling reaction and its structure

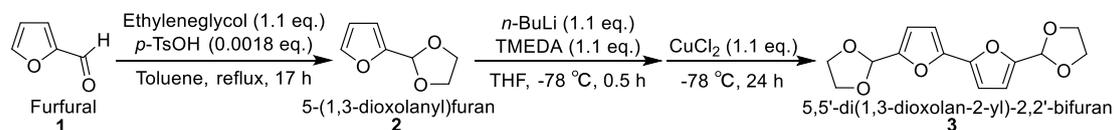
(Gunma University¹・Facult. Sci. tech., Gunma Univ²・GUCFW³)

○Sota Watanabe¹・Tatsuya Wasano²・Toyokazu Tsutsuba²・Yuya Tachibana^{2,3}・Kenichi Kasuya^{2,3}

A bifuran moiety, which is converted from inedible biomass, has perfectly planar and rigid structure due to the dihedral angle between furan rings (180°). As a result, the bifuran moiety can be a building block for polymers to enhance thermal and mechanical properties and endow optical and electronic properties. We developed a synthetic method to construct the bifuran moiety via the Ullmann homocoupling with *n*-BuLi and CuCl₂. In this study, we optimized the synthetic method and carefully examined the byproduct. The optimized condition for the synthesis of **3** is 0.25 M concentration of **2** using 2.65 M *n*-BuLi at -78°C for 24 h. The deuteration reaction of lithionated **2** suggested the generation of isomers as byproducts. Furthermore, we report the synthesis of other bifuran derivatives and their single crystal X-ray analysis.

Keywords : biomass; bifuran moiety; Ullman coupling; furfural

非食用バイオマスから構築可能であるビフラン骨格は、フラン環間の二面角の最安定構造が 180° であるため、完全平面性と剛直性を有している¹。そのため、高分子への熱的・力学的特性の付与や光・電子的特性の発現が可能なビルディングブロックとして期待されている。ビフラン骨格構築法として我々は、*n*-BuLi と CuCl₂ によるウルマン型のホモカップリングに着目し、効率的な構築手法を開発した。本発表では、ビフラン骨格含有化合物の合成条件の最適化を行い、副反応によって生じる化合物の詳細についても評価した。



3 の合成条件検討の結果、2.65 M の *n*-BuLi を用いて、 -78°C 、24 h、**2** の濃度 0.25 M の条件が最適であった。また、リチオ化された **2** の重水素化反応から、副生成物として位置異性体が生成されていると示唆された。発表では、他のビフラン誘導体のカップリングと共に、結晶構造解析の結果についても報告する。

1) Y. Tachibana, K. Kasuya; Bio-based polymers synthesized from furan derivatives, In Biopolymers, Eds.; V. Sessini, et al., Elsevier, 2023.