

論文要旨

学位論文題目 芳香族化合物の光ペルフルオロアルキル化反応による含フッ素化合物の合成とその構造

氏名 野上 栄美子

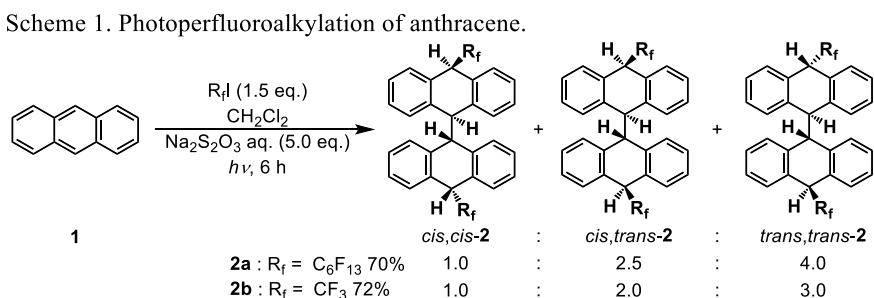
1. 緒言

含フッ素化合物はフッ素の特性により医薬品・機能性材料などの分野で注目され、その合成需要は日々高まっている。しかし、含フッ素有機化合物の合成法は一般的な有機合成化学の手法がそのまま適用できない場合が多く、その合成法の開発は重要な課題となっている。一方、多環式芳香族化合物は、機能性色素、有機発光ダイオード、有機半導体等として利用されている。これら多環式芳香族化合物へペルフルオロアルキル (R_f) 基を導入することで、溶解性や安定性の向上に加え、 R_f 基同士が凝集するフルオロフィリック効果により、分子配列の制御が見込まれ、機能の向上や新しい機能の発現が期待できる。しかしながら、多環式芳香族化合物への R_f 基の導入法は過剰の遷移金属を用いる手法や過酷な条件を用いる手法に限られている。そこで本研究では、光ラジカル付加反応によるペルフルオロアルキル化反応により、電子豊富な多環式芳香族化合物へのペルフルオロアルキル化が期待できると考えた。アントラセン類を中心に光ラジカル反応の検討を行い、X線結晶構造解析により生成物の結晶構造を明らかとし、 R_f 基同士の相互作用が分子配列に与える影響について考察を行った。

2. 結果と考察

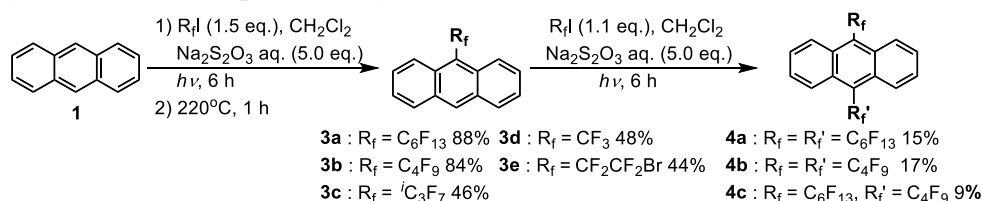
第2章では、アントラセンに対する光ラジカルペルフルオロアルキル化反応の検討を行った。種々のヨウ化ペルフルオロアルキルを用いたアントラセンの光ペルフルオロアルキル化反応において、9位の選択的なペルフルオロアルキル化、引き続き、二量化反応が進行した化合物 **2** が良好な収率で得られることを明らかとした (Scheme 1)。生成物は2つのジヒドロアントラセン環により3種の立体異性体 *cis,cis*、*cis,trans*、*trans,trans* が存在し、X線結晶構造解析によりトリフルオロメチル化体 **2b** の3種すべての異性体の結晶構造を明らかとすることに成功した。特に *trans,trans* 体について 1) 9、9'位の炭素-炭素結合が74度ねじれた構造をとること、2) 新たなタイプのアトロプ異性体のラセミ結晶であることなどを明らかとした。さらに3種の異性体のDSC測定により、*trans,trans* 体、*cis,trans* 体は加熱過程において、より熱力学的に安定な *cis-cis* 体への異性化が進行することを見出した。さらに、*cis,cis*-**2a** は260°Cにおいて9-ペルフルオロヘキシルアントラセン (**3a**) へと変換されることを明らかとした。加熱過程の顕微鏡観察により、*trans,trans* 体から

cis,cis 体への異性化を結晶成長として、可視化することができた。また、アントラセンに対する光ペルフルオロアルキル化反応後の粗生成物に対し、220°C



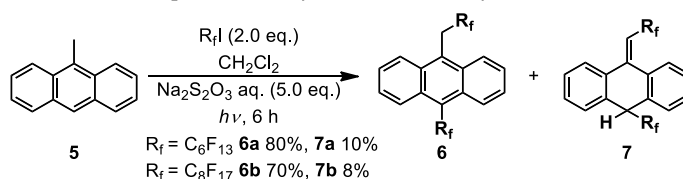
で1時間処理を行うことで、中～高収率で9-ペルフルオロアルキルアントラセン (3) が得られることを見出した。さらに、9-ペルフルオロアルキルアントラセン (3) に対し光ラジカル付加反応を行うことによって、9、10位が R_f 基で置換されたアントラセン (4) を得ることに成功した (Scheme 2)。

Scheme 2. Synthesis of 9,10-bis(perfluoroalkyl)anthracene.



第3章では、9位に置換基を有するアントラセン類に対する光ラジカルペルフルオロアルキル化反応の検討を行った。9位にメチル基を有するアントラセンへの光ラジカル付加反応において、ベンジル位と10位にペルフルオロアルキル基が置換した化合物6を主生成物として得、その互変異性体であるメチレンヒドロアントラセン型の化合物7を副生成物として得た (Scheme 3)。

Scheme 3. Photoperfluoroalkylation of 9-methylanthracene.



さらに、X線結晶構造解析により9、10位に直接ペルフルオロヘキシル基を有する4aとメチレンを挟みペルフルオロヘキシル基を有する6aの結晶構造を明らかとした。いずれも、 $F \cdots F$ 間の距離が短く、 R_f 基同士の相互作用を確認した。また、このフルオロフィリック効果によりアントラセン間同士の重なりが大きくなるよう分子配列が制御されていると考えられる。さらに、紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、化合物4aにおいて最も長波長側に吸収を確認し、 R_f 基の導入によるHOMO-LUMOエネルギーギャップの減少を確認した。また、9位にヘキシル基、メトキシ基、アセトキシ基、塩素、臭素、ヨウ素を有するアントラセンを用いた際にもペルフルオロアルキル化が進行することを明らかとしており、様々なペルフルオロアルキル化アントラセン誘導体への展開が期待できる。

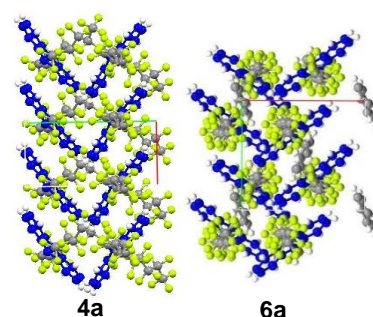


Fig. X-ray structures of 4a and 6a.

第4章では、ヘテロ芳香環を含む多環式芳香族化合物に対する光ラジカルペルフルオロアルキル化反応の検討を行った。特に、末端にチオフェン環を有するナフトジチオフェンに対する光ペルフルオロアルキル化反応において、中程度の収率でチオフェン部位の α 位にペルフルオロヘキシル基が置換した化合物を得、一置換体についてはX線結晶構造解析により結晶構造を明らかとした。

以上、本研究ではペルフルオロアルキル化アントラセン類の合成法を確立し、X線結晶構造解析によりその結晶構造を明らかとした。その結果、フルオロフィリック効果による分子配列の制御の可能性を見出し、効果的な R_f 基の長さや位置についての知見を得ることが出来た。本知見を基に R_f 基を有する芳香族化合物の効率的な合成、新規機能性材料への展開が期待できる。