

博士学位論文

ポリフルオロシクロペンテンの反応性を
利用する機能性含フッ素化合物への展開

平成 31 年 3 月

茨城大学大学院理工学研究科
量子線科学専攻

片岡頌治

Development of a functional fluorine-containing compound utilizing the reactivity of polyfluorocyclopentene

1. Introduction

Fluorine has the highest electronegativity among all elements, and its atomic radius is small. In addition, since the C - F bond is short and the binding energy is large, it has a strong and stable bond. Fluorine-containing organic compounds having many C-F bonds show excellent chemical stability and heat resistance, high water, oil repellency, high electron acceptability and low refractive index, which are not seen in non-fluorine organic compounds. For example, polytetrafluoroethylene (PTFE) developed by DuPont has a structure in which all hydrogen of polyethylene (PE) is substituted with fluorine. Thus, PTFE is insoluble and infusible resistant polymer with the melting point of 327 °C, whereas the melting point of high density PE is in the range from 120 to 140 °C. Further, the fluoropolymer has high transparency in a wide region from visible to ultraviolet and is also used as a transparent material. In particular, Cytop® (AGC) and Teflon AF® (DuPont) are known as amorphous perfluoropolymers having a cyclic structure with little light scattering. In addition to extremely high light transmittance, they have the lowest refractive index as a polymer, and therefore they are applied in information fields such as antireflection coating of flat panel displays (FPD) such as optical fibers and plasma displays.

We discovered that fluorine-containing phenanthrenes can be efficiently obtained by combination of nucleophilic addition-defluoride reaction¹⁾ of octafluorocyclopentene (OFCP) and aryl lithium and the following Mallory reaction²⁾. We also reported the intermolecular π - π interaction between phenanthrene units and the control of molecular arrangement in crystal by interaction between fluorine substituents in the phenanthrene molecule³⁾. In order to develop these fluorinated phenanthrenes as functional materials, it is considered that introduction of functional group into aromatic rings is effective. For example, nucleophilic addition and defluorination between OFCP and a lithium reagent bearing hydroxy groups proceeds to give a fluorine-containing diarylethene with hydroxy groups on aromatic rings, and the following intramolecular photocyclization of the obtained compound can be the monomer for polyesterification.

In this study, synthesis of fluorinated phenanthrene with hydroxy groups on aromatic ring and its polyesterification was described (Chapter 2). In addition, reactivity and application of heptafluorocyclopentene (HFCP), of which the structure is similar to that of OFCP, and application of was also described (Chapter 3).

2. Synthesis and polymerization of fluorinated phenanthrene with hydroxy groups

First of all, 4-bromophenol (**1**) in which the hydrogen group was protected with a methoxyethoxymethyl (MEM) group were converted to its lithium salt (**2**). Next, nucleophilic addition-defluorination of PFCP with **2** in 1:2 molar ratio afforded the diarylethene **3**. Finally, the Mallory reaction of **4**, obtained by deprotection of the MEM group in **3**, proceeded to give fluorinated phenanthrene having a hydroxy group at the 2 and 9 position (**5**) in high yield. Polyesterification of **4** and **5** with various carboxylic acid dichlorides was carried out. Among the diarylethene-type polymers (**Poly-1-Poly-6**), **Poly-2** and **Poly-6** show good solubility in organic solvents such as chloroform, while other diarylethene-type or phenanthrene-type polyesters are insoluble because the polymer chains are more rigid than those of **Poly-2** and **Poly-6**. It was confirmed that the obtained polymer showed high heat resistance by TGA measurement.

3. Reactivity of heptafluorocyclopentene (HFCP) as an electrophile

The sp^2 carbon bonded hydrogen in heptafluorocyclopentene (HFCP) is known to be reactive so that replacement of the hydrogen with lithium cation easily proceed. In this study, reactivity of the cation species of HFCP with various electrophiles such as aldehyde and ketone were carried out to give the corresponding secondary alcohol in high or moderate yield. Many of the obtained products reacted with nucleophiles on another sp^2 carbon with elimination of fluoride ion, affording disubstituted hexafluorocyclopentene. On the other hand, mono-substituted hexafluorocyclopentene, which was synthesized by reaction of HFCP with nucleophiles (e.g., phenyllithium), were not converted to the corresponding lithium salt.

4. Summary

In this study, we have investigated the synthesis of novel fluorinated compounds using OFCP or HFCP and the development of heat resistant polymers starting from fluorinated phenanthrene derivatives obtained. In addition, we have found that HFCP reacts both nucleophiles and electrophiles to give mono- and disubstituted perfluoroalkenes. Through this study, the author has proved that polyfluorocyclopentene has possibility as an excellent building block of fluorine-containing compounds.

5. Reference

- 1) S. Yamada, T. Konno, T. Ishihara, H. Yamanaka *J. Fluorine. Chem.*, **2005**, *126*, 125-133.
- 2) (a) F. B. Mallory, C. S. Wood, *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 3373-3377. (b) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 3094-3102.

- 3) H. Fukumoto, M. Ando, T. Shiota, H. Izumiya, T. Kubota *Macromolecules*, **2017**, *50*, 865-871.

目次

第1章 緒論	1
1-1 含フッ素多環芳香族化合物	3
1-2 フルオロオレフィン.....	6
1-3 含フッ素耐熱性高分子.....	8
1-4 ハイドロフルオロカーボン	9
1-5 本研究の目的.....	12
1-6 参考文献.....	15
第2章 ヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成とポリマー化	16
2-1 序論.....	17
2-2 含フッ素フェナントレンの合成	18
2-3 化合物 2-4 および 2-5 のポリマー化.....	21
2-4 総括.....	28
2-5 実験項.....	29
2-6 参考文献.....	39
第3章 ヘプタフルオロシクロペンテンの sp^2 炭素に結合した水素あるいはフッ素の反応性の活用	40
3-1 序論.....	41
3-2 HFCP の sp^2 炭素に結合した水素の反応性.....	42
3-3 HFCP の sp^2 炭素に結合したフッ素の反応性	
3-3-1 HFCP と求核剤との反応.....	48
3-3-2 ビニルエーテルまたはアクリロイル付加体のポリマー化.....	53
3-3-3 含フッ素 2,2-ジ-2-プロベニル-1,3-シクロペンタンジエン の合成.....	55
3-3-4 含フッ素ベンゾフランおよびベンゾジフランの合成.....	58
3-4 総括.....	63
3-5 実験項.....	64
3-6 参考文献.....	80
第4章 総括	81
謝辞.....	85

第 1 章

緒論

フッ素は全元素中で最も高い電気陰性度をもっており、原子半径が小さい。また、C-F結合は短く、結合エネルギーも大きいため、強固で安定な結合である。多くのC-F結合をもつ含フッ素有機化合物は、優れた化学安定性・耐熱性、高い撥水撥油性を示し、高い電子受容能、低屈折率といった非フッ素有機化合物には見られない特徴を示すことから、機能性材料開発において注目される化合物群である。具体例として、DuPont社が開発したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が挙げられる。PTFEはポリエチレン (PE) のすべての水素がフッ素に置換された構造であるが、高密度PEの融点が120~140°Cであるのに対し、PTFEの融点は327°Cに達する不溶不融な耐熱性ポリマーである。また、含フッ素ポリマーは可視から紫外線までの広い領域で透過性が高いため、透明材料としても用いられる。特に、AGCのサイトップ®やDuPont社のテフロンAF®などが、環状構造をもつ光散乱の少ないアモルファス性ペルフルオロポリマーとして知られている (Fig. 1-1)。これらは、非常に高い光透過性に加え、ポリマーとしては最も低い屈折率をもつため、光ファイバーやプラズマディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ (FPD) の反射防止コートなど情報分野で応用されている。

含フッ素有機化合物を合成するにあたって、大きく分けて二つの方法 (直接フッ素化法、合成ブロック法) が挙げられる。直接フッ素化は、高価なフッ素化合物を過酷な反応条件で使用するだけでなく、原料物質であるフッ化水素やフッ素ガスが毒性・腐食性をもっていること、反応制御に高い技術が必要となることなど、実施においていくつもの課題がある。一方、大量生産されている含フッ素有機化合物を原料として目的の化合物を得る合成ブロック法は、実験室スケールでの含フッ素有機化合物の合成に適切な手法である。しかし、入手可能な含フッ素合成ブロックの構造・種類が限定されているという課題がある。合成ブロック法での含フッ素機能性材料の合成においては、どのような原料・反応を用いるか、出発物質から生成物に至る経路が安全であるのか、といったことに留意する必要がある。

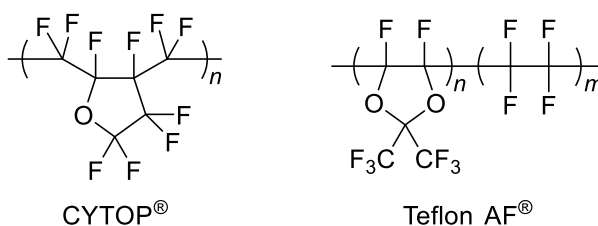


Fig. 1-1. サイトップおよびテフロン AF

1-1 含フッ素多環芳香族化合物

ペンタセンやルブレン、ヘキサベンゾコロネンのような多環芳香族化合物は、剛直な平面共役骨格全体に π 電子を非局在化させることで、特異な光電子物性を示し、有機エレクトロニクス分野で応用が期待されている。しかし、縮環数の増大に伴い溶解性が極端に低下するため、合成や素子作成の取り扱いが困難になる。溶解性を向上させる方法として、アルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、フルオロアルキル基などの導入があげられる。特に、フルオロ基やフルオロアルキル基などのフッ素置換基の導入は、溶解性の向上だけでなくフッ素の高い電気陰性度による分子の電子受容性の向上と、HOMO 準位の低下による大気安定性の向上に効果があると考えられる。その例として、2000年に Facchetti らが報告しているオリゴチオフェンの末端をフルオロアルキル基 (C_nF_{2n+1}) 修飾した化合物¹⁾や、2004年に阪元らが報告しているペルフルオロペンタセン²⁾、1998年に Bao らが報告している含フッ素フタロシアニン³⁾のような物質は n 型半導体として働く (Fig. 1-2)。しかし、多環芳香族化合物にフッ素置換基を導入するためには、フッ素化剤やフルオロアルキル基導入試薬のコスト、毒性、危険性や多段階の合成経路が必要になることが問題点である。すなわち、短工程かつ温和な条件で含フッ素多環芳香族化合物を合成する新規合成手法の開発が望まれている。

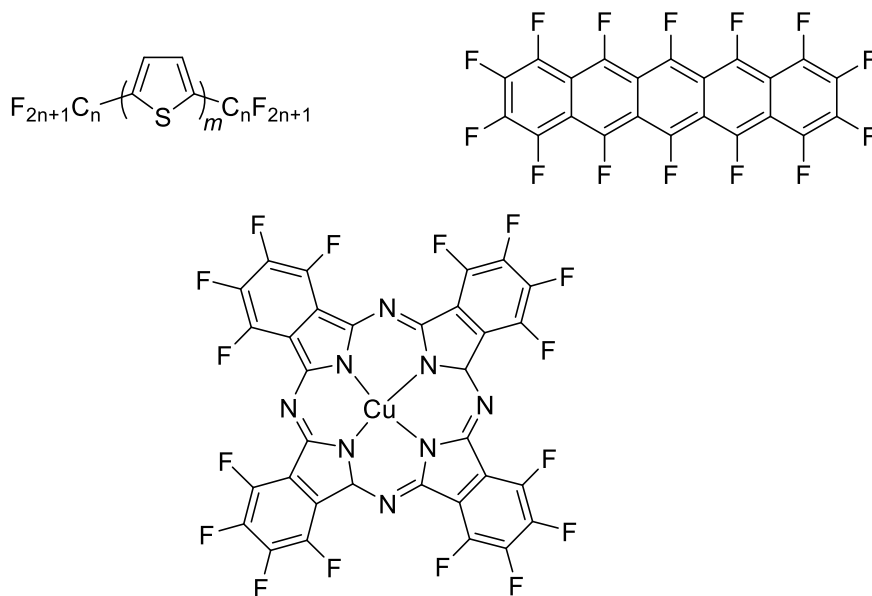
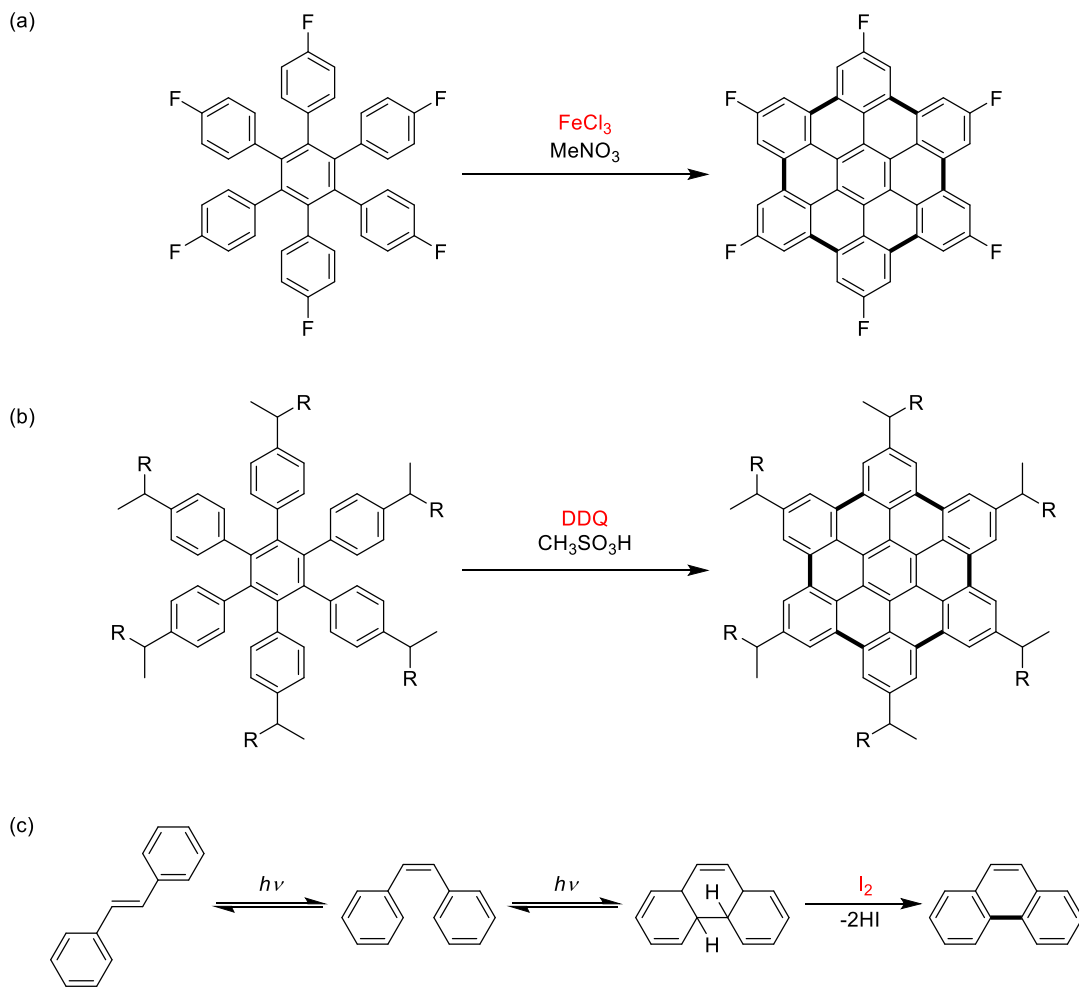


Fig. 1-2. フルオロ基またはフルオロアルキル基をもつ n 型有機半導体

多環芳香族化合物の合成法の一つとして、酸化剤を用いたジアリールエテン型化合物の脱水素型炭素-炭素結合環化反応 (Scholl 反応) が知られている。例えば、2007年に菊澤らによって報告されている 6F-ヘキサフェニルベンゼン (HPB) の塩化鉄/ニトロメタンを

用いる Scholl 反応では、6F-ヘキサベンゾコロネン (HBC) が得られる (**Scheme 1-1 (a)**)⁴⁾。また、2009 年に Zhai らによって報告されているジクロロジシアノ *p*-ベンゾキノン (DDQ) /プロトン酸 (アルカンスルホン酸) を用いる系でも、HPB から HBC が得られる (**Scheme 1-1 (b)**)⁵⁾。さらに、1964 年に Mallory らはヨウ素存在下での光照射によって常温以下で Scholl 反応 (いわゆる Mallory 反応) が進行することを報告している⁶⁾。具体例としてスチルベンについて述べる。安定なトランス-スチルベンは光照射されるとシス体に異性化する。シス体に異性化したスチルベンは 2 つのフェニル基が空間的に近いため、閉環反応が進行し、ジヒドロフェナントレンが生成する。この状態では不安定であるため、光照射をやめると元のスチルベンに戻る。このとき、光照射と同時に酸化が起きると、ジヒドロフェナントレンは安定なフェナントレンへと不可逆的に酸化される。この際、酸化剤としてヨウ素を加えることにより反応が効率的に進行する (**Scheme 1-1(c)**)。これらの手法を用いれば、フッ素化剤のコスト、毒性、危険性や多段階の合成経路を必要とせず、含フッ素多環芳香族化合物の合成が可能である。しかし、塩化鉄/ニトロメタンを用いる場合、基質によっては、フッ素-塩素交換を起こす可能性があり、DDQ/プロトン酸を用いる場合、基質に電子供与基が置換していないと反応せず副反応が優先する可能性がある。一方、Mallory 反応は副反応が起こりにくく、精製が比較的容易である。



Scheme 1-1. Scholl 反応 (a, b) と Mallory 反応 (c)

1-2 フルオロオレフィン

フッ素およびペルフルオロアルキル基の効果によって、有機フッ素化合物の反応性はハイドロカーボン系化合物と比べて大きな相違性を示す。例えば、ハイドロカーボン系オレフィンでは一般に求電子反応を受けやすいのに対し、フルオロカーボン系では求核攻撃を受ける。フルオロオレフィンの例として、以下に示すものが挙げられる (Fig. 1-3)。テトラフルオロエチレン (TFE) は、テフロン合成の重要なモノマーである。しかし、室温以上で爆発的に重合するため危険性が高く、実験室レベルでの取り扱いが難しい。また、ペルフルオロイソブテン (PFIB) は非常に高い毒性をもつため、実用化の原料としての利用は難しい。一方、オクタフルオロシクロペンテン (OFCP) は低毒性かつ比較的安定であるため、上記のフルオロオレフィンより取り扱いが容易である。また、半導体製造用のドライエッチングガスとして工業生産されているため入手も容易である。

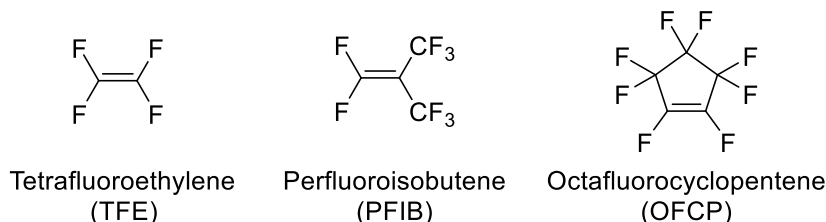
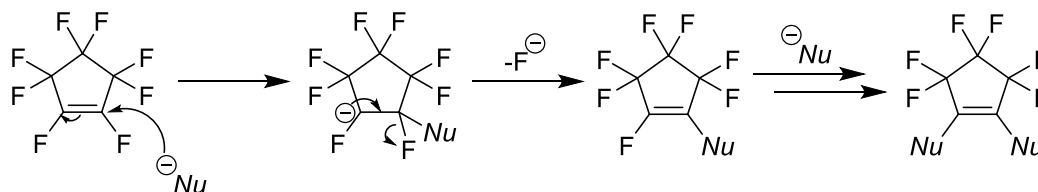


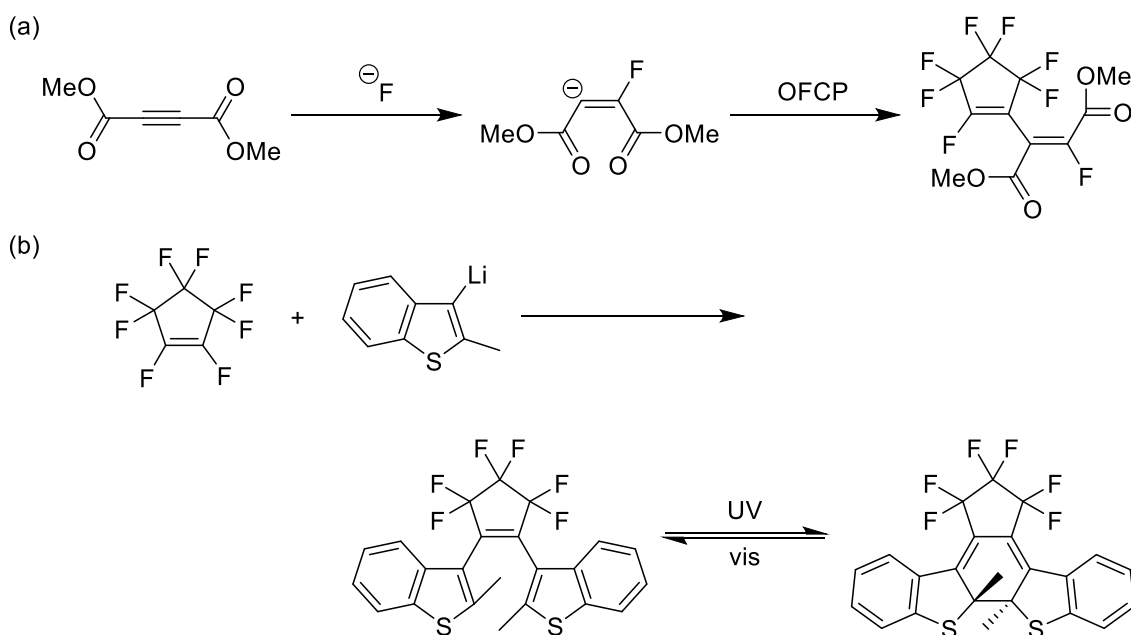
Fig. 1-3. フルオロオレフィン類

2005 年に山田らは OFCP が求核付加-脱フルオリド反応を経由したビニル位置換反応を起こしやすく、求核試薬との反応により二重結合に置換基が導入された生成物が得られることを報告している (Scheme 1-2)⁷⁾。すなわち、OFCP と求核試薬との求核付加-脱フルオリド反応を利用することで、優れた含フッ素ビルディングブロックとしての活用が期待できる。



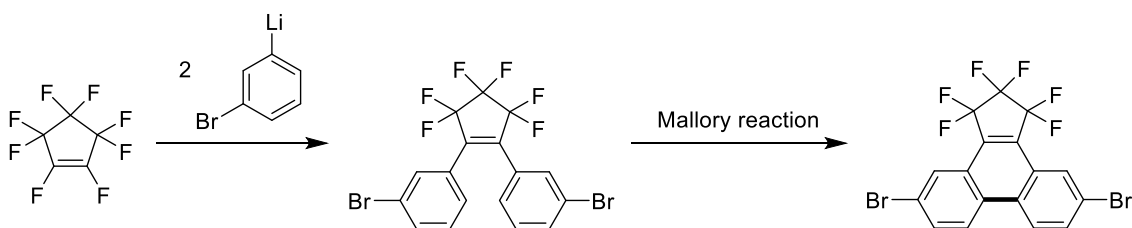
Scheme 1-2. OFCP と求核試薬との求核付加-脱フルオリド反応

OFCP の求核付加-脱フルオリド反応を利用した例として、2001 年に Chambers らのペルフルオロ化合物を出発物質とした合成化学的な応用 (Scheme 1-3(a))⁸⁾ や 2000 年に入江らのフォトクロミック材料の開発 (Scheme 1-3(b))⁹⁾ が報告されている。



Scheme 1-3. OFCP の求核付加-脱フルオリド反応の利用例

また、筆者の所属研究グループでは、OFCP とアリールリチウムとの求核付加-脱フルオリド反応と Mallory 反応を組み合わせること含フッ素フェナントレンが効率良く得られることを見出し、 $\pi-\pi$ 相互作用とフッ素置換基間の相互作用による結晶中での分子配列制御について報告している (**Scheme 1-4**)¹⁰⁾。これらの含フッ素フェナントレンは、高い電子受容性および大気安定性をもった多環芳香族化合物の構成ブロックとして着目される。含フッ素フェナントレンを用いた機能性材料の開発にあたり、共役系の拡張や高分子化に利用できる足がかりとなる反応性官能基の導入が必要である。



Scheme 1-4. Mallory 反応を用いた含フッ素フェナントレンの合成

1-3 含フッ素耐熱性高分子

エンジニアリングプラスチックは高い耐熱性 (>100°C) と機械的特性をもつ高性能ポリマー材料として知られており、ポリアミド (PA) やポリカーボネート (PC)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) などが挙げられ、電子情報や家電、自動車、精密機械などの産業分野で広く利用されている。さらに高い耐熱性 (>150°C)、耐薬品性をもつ高性能ポリマー材料はスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれ、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) やポリイミド (PI)、フッ素樹脂などが挙げられる (Fig. 1-4)。

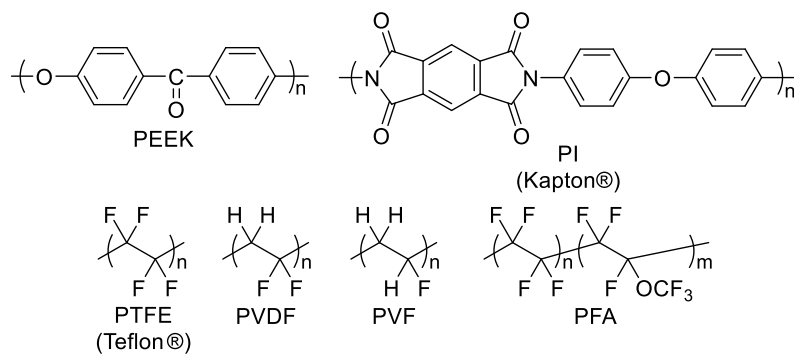
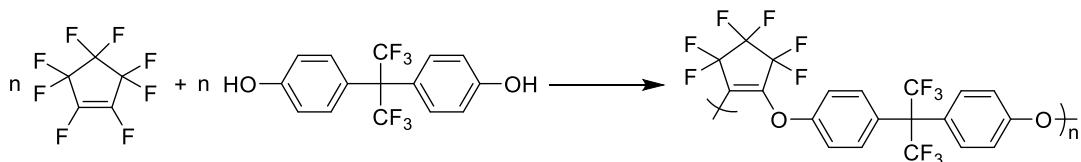


Fig. 1-4. スーパーエンジニアリングプラスチック

フッ素樹脂は、完全フッ素化樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) や部分フッ素化樹脂であるポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF) などが挙げられ、非環式フルオロオレフィンを用いた重合で合成されている。しかし、フッ素樹脂の応用を検討する場合、モノマーであるテトラフルオロエチレンなどは常温で気体であり、実験室レベルでの重合実験は困難である。その点、環状フルオロオレフィンである OFCP は沸点 27°C と比較的扱いやすく、室温付近で反応可能のため、実験室レベルでの重合が可能である。実際に、OFCP を用いた含フッ素耐熱性ポリマーの例として、Smith らがビスフェノール AF との重縮合を報告している (Scheme 1-5)¹¹⁾。この反応例は、OFCP と求核試薬との反応だが、ヒドロキシ基のような求核性置換基を OFCP に導入できれば、求電子性をもつ化合物との反応により多様な耐熱性高分子の合成が期待できる。



Scheme 1-5. OFCP とビスフェノール AF との重縮合

1-4 ハイドロフルオロカーボン (HFC)

HFC は、オゾン層破壊係数がゼロ、地球温暖化係数が低いことからクロロフルオロカーボン (CFC) やハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) の代替物質として 1991 年頃から使用され始めた物質である。また、HFC は冷媒や電子部品の洗浄剤として国内外で広く利用されている。主な HFC として HFC-134a や HFC-365mfc、HFC-4310 などが挙げられる (Fig. 1-5)。しかし、2016 年のルワンダのキガリで開催された第 28 回モントリオール議定書締約国会合により削減対象となり、先進国においては 2036 年までに 85%分を段階的に削減する方針となった。このことから、世界的に大量使用されている HFC を破壊処理するのではなく、資源化するための新規合成法の開発が望まれている。しかし、HFC は安定性が高いことから化学変換が困難とされ、含フッ素化合物の合成原料としての応用例は少ない。

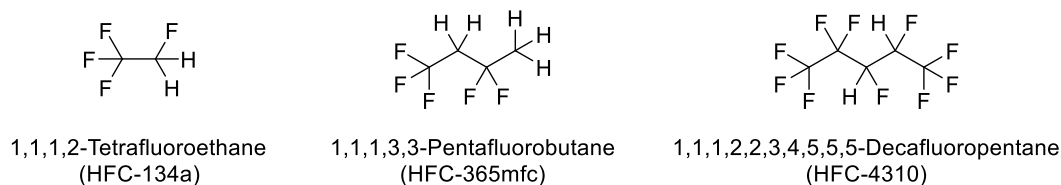
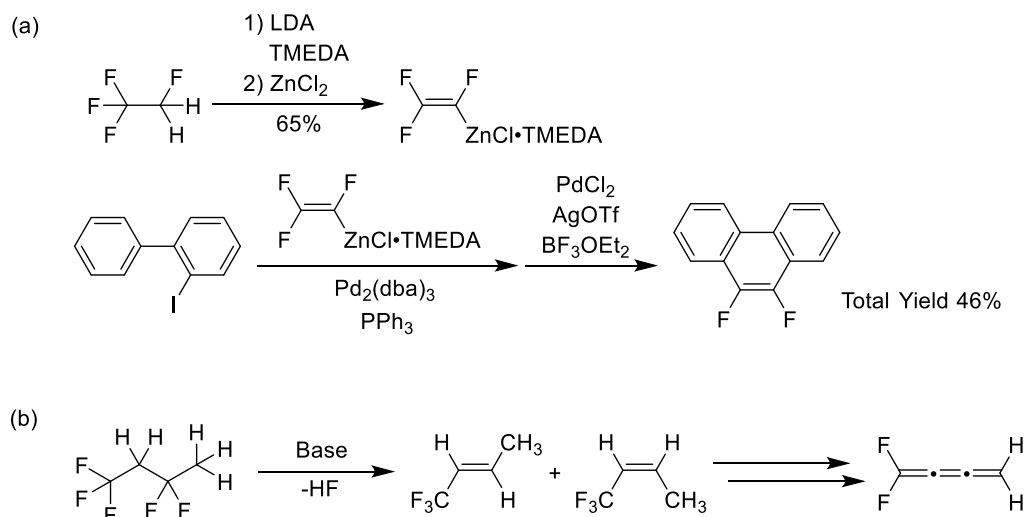


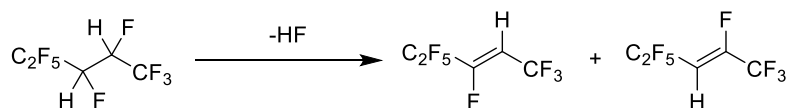
Fig. 1-5. HFC 類

HFC を利用した例として、2017 年に瀧辺らは HFC-134a を用いた含フッ素多環芳香族化合物の合成 (Scheme 1-6(a))¹²⁾を、Ehm らは HFC-365mfc を用いた 1,1,-ジフルオロプロタトリエンの合成 (Scheme 1-6(b))¹³⁾報告している。



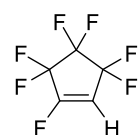
Scheme 1-6. HFC の反応例

筆者の所属研究グループでは、**Fig. 1-5** に示した HFC-4310 (DuPont 社の登録商標：Vertrel™XF) の脱 HF 反応によりフルオロアルケンを合成し、含フッ素有機材料の合成ブロックとしての応用検討について報告している (**Scheme 1-7**)¹⁴⁾。



Scheme 1-7. HFC-4310 を用いた含フッ素ビルディングブロックの合成

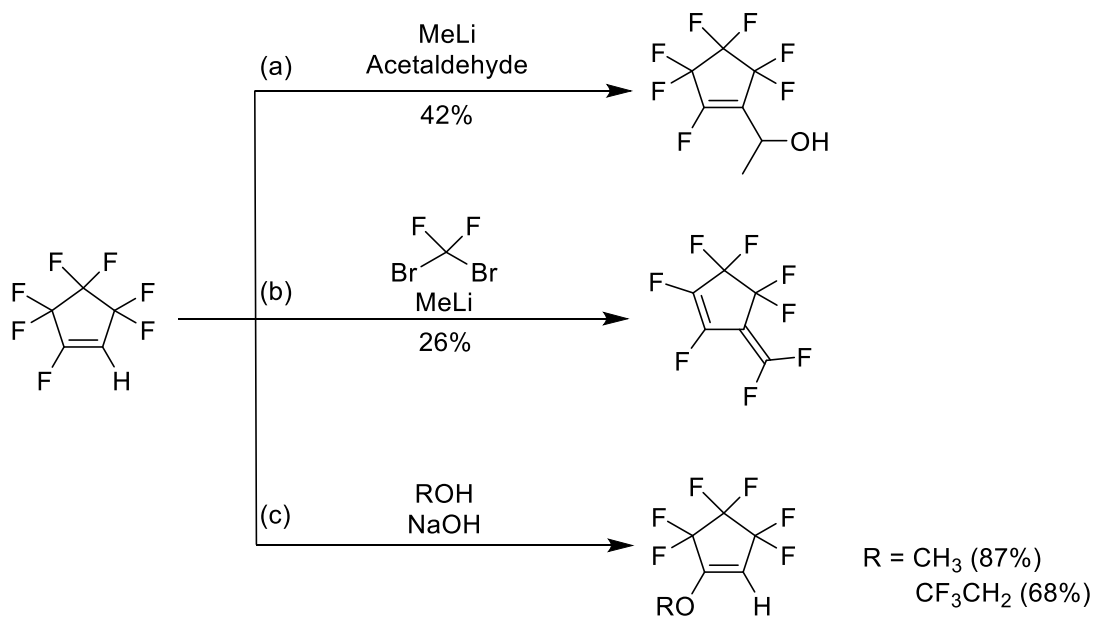
OFCP と類似の構造をもつヘプタフルオロシクロペンテン (HFCP、**Fig. 1-6**) はゼオン株式会社によって HFC 系溶剤として合成されたが、市販には至らずその反応性を利用した含フッ素化合物の合成例はほとんどない。現在までに報告されている例として、1979 年 Gshwend らによって、HFCP の水素をメチルリチウムで脱プロトン化し、アセトアルデヒドとの反応を報告している (**Scheme**



Heptafluorocyclopentene (HFCP)

Fig. 1-6.

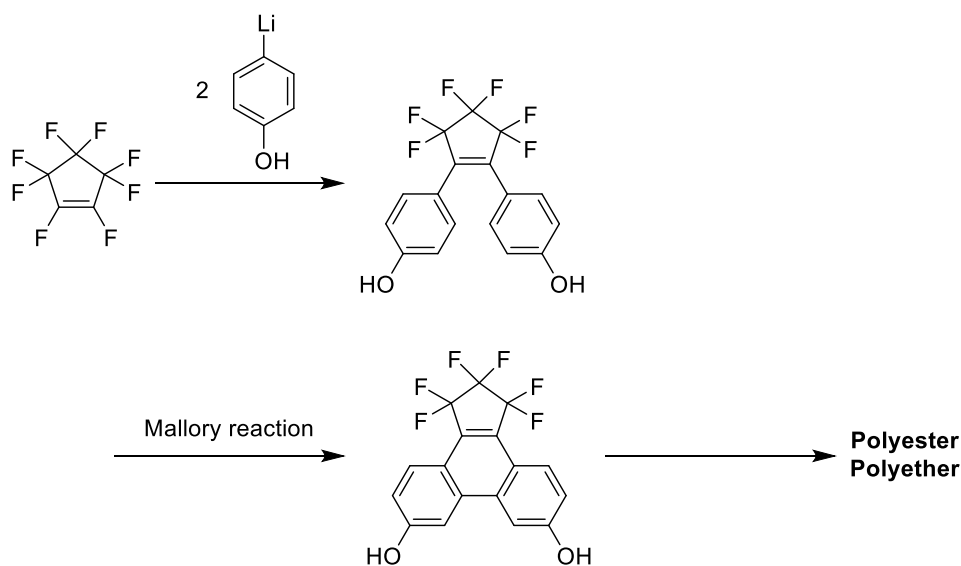
1-8(a))¹⁵⁾。2008 年には、日本ゼオン株式会社の中杉、杉本らによってパーフルオロ(エキソメチレンシクロアルケン)化合物の合成 (**Scheme 1-8(b)**)¹⁶⁾が、2013 年には同社の石村によって、HFCP とアルコールの反応が報告されている (**Scheme 1-8(c)**)¹⁷⁾。ここで、HFCP は OFCP とは異なり、求核試薬として利用できるだけでなく、 sp^2 炭素に結合した水素を脱プロトン化することで求電子試薬としても利用できる。このことから、OFCP 由来では合成困難な化合物でも、より容易に合成できる可能性があると期待できる。



Scheme 1-8. HFCP の反応例

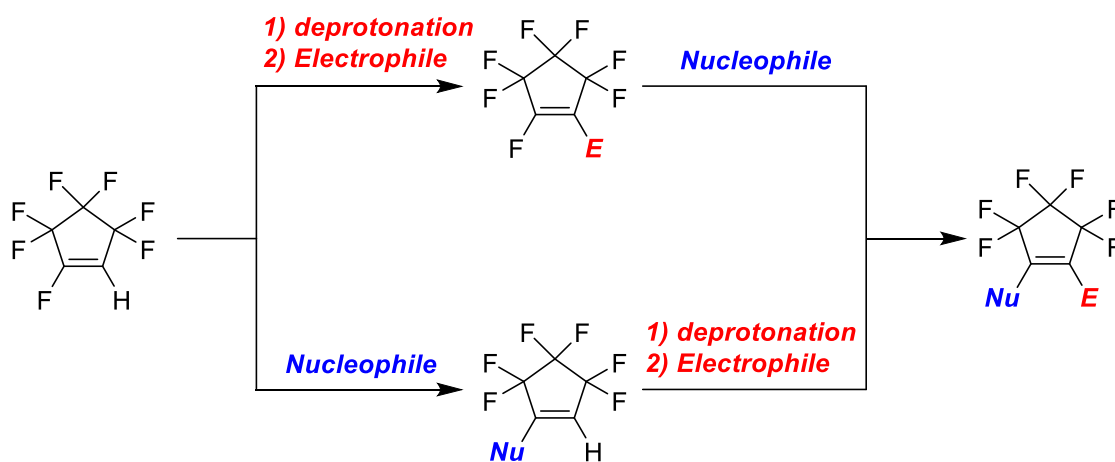
1-5 本研究の目的

本章 1-1~1-3 では含フッ素多環芳香族化合物、フルオロオレフィン、含フッ素耐熱性高分子について述べた。含フッ素多環芳香族化合物は非フッ素多環芳香族化合物と比べると、分子の電子受容性と HOMO 準位の低下による大気安定性が向上しているが、多環芳香族化合物にフッ素置換基を導入するにあたり、フッ素化剤やフルオロアルキル基導入試薬のコスト、毒性、危険性や多段階の合成経路が必要になることが問題点である。筆者の研究グループでは、OFCP とアリールリチウムとの求核付加-脱フルオリド反応と Mallory 反応を組み合わせることで、含フッ素フェナントレンが短工程かつ温和な条件下で得られることを報告している。これら含フッ素フェナントレンの機能性材料への展開では、芳香環上への官能基付与が効果的であると考えられる。OFCP とヒドロキシ基をもつリチウム試薬との求核付加-脱フルオリド反応が進行した場合、芳香環上にヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンが合成でき、高い耐熱性をもつポリエステルやポリエーテルなどへの展開が期待できる。本研究では、芳香環上にヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成およびポリマーへの展開を検討した (Scheme 1-9)。



Scheme 1-9. ヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成およびポリマーへの展開

本章 1-4 では HFC について述べたが、ゼオン株式会社によって開発された HFCP は HFC 溶剤として市販することができず、その反応性を利用した例はほとんどない。Scheme 1-8 に示した過去の反応例から求核試薬として利用できるだけでなく、 sp^2 炭素に結合した水素をリチオ化することで求電子試薬としても利用できる。このことから、OFCP 由来では合成困難な化合物でも、より容易に合成できる可能性があると期待できる。本研究では、HFCP の反応性の確認およびその応用を検討した (Scheme 1-10)。

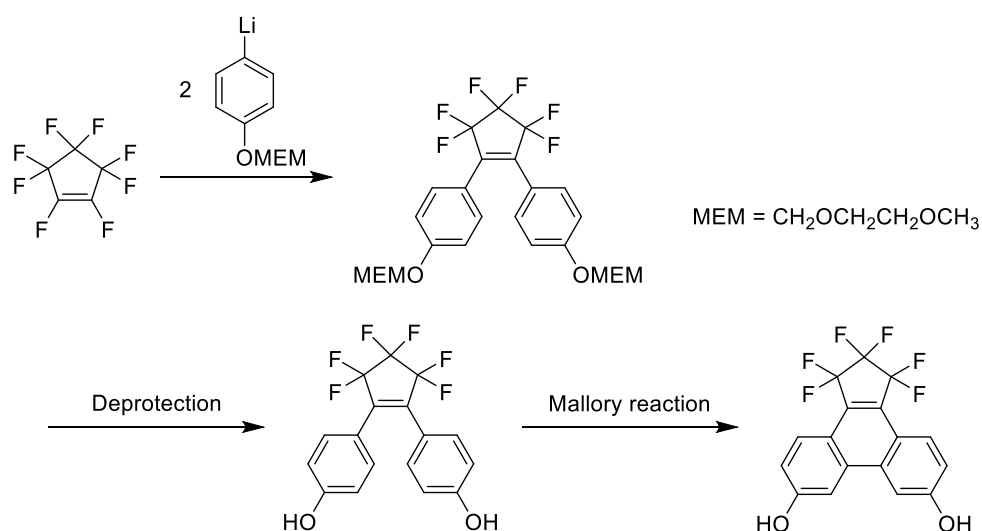


Scheme 1-10. HFCP の反応性

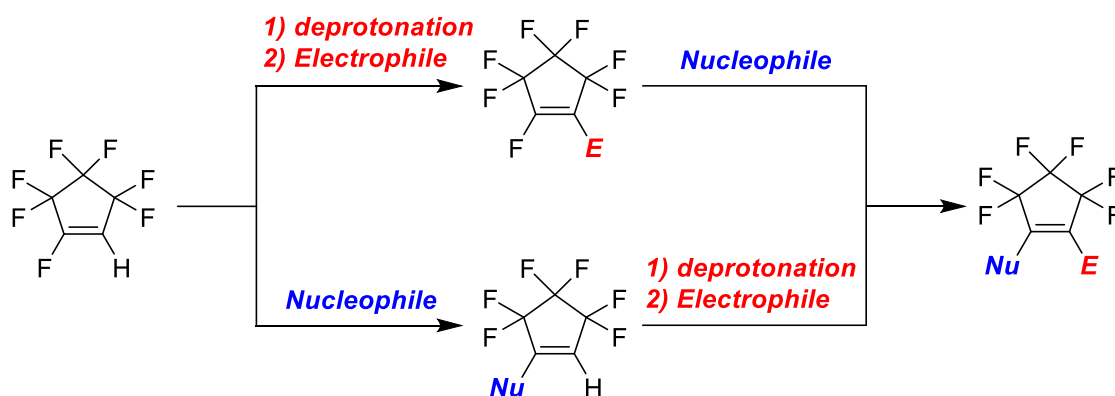
本論文は全4章で構成されており、各章の構成は以下の通りである。

第1章「緒論」では、含フッ素多環芳香族化合物の合成法と OFCP を用いた反応例について述べた。また、HFC の現状と今後の問題やヘプタフルオロシクロペンの利用例についても述べた。

第2章「ヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成とポリマー化」では、含フッ素フェナントレンの合成およびポリエステル、ポリエーテル合成について述べる。また、得られたポリマーの物性についても述べる。



第3章「ヘプタフルオロシクロペンテンの sp² 炭素に結合した水素あるいはフッ素の反応性の活用」では、HFCP と求電子試薬または求核試薬との反応性について述べる。



第4章「総括」では、本研究の結果を総括する。

1-6 参考文献

- 1) A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4547-4551.
- 2) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8138-8140.
- 3) Z. Bao, J. A. Lovinger, L. Brown *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 207-208.
- 4) Y. Kikuzawa, T. Mori, H. Takeuchi *Org. Lett.*, **2007**, 9, 4817-4820.
- 5) L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore *Org. Lett.*, **2009**, 11, 3474-3477
- 6) (a) F. B. Mallory, C. S. Wood, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 3373-3377. (b) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3094-3102.
- 7) S. Yamada, T. Konno, T. Ishihara, H. Yamanaka *J. Fluorine. Chem.*, **2005**, 126, 125-133.
- 8) D. R. Chambers, P. M. Greenhall *J. Fluorine. Chem.*, **2001**, 107, 171-176.
- 9) M. Irie *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716.
- 10) H. Fukumoto, M. Ando, T. Shiota, H. Izumiya, T. Kubota *Macromolecules*, **2017**, 50, 865-871.
- 11) J. M. Cracowski, B. Sharma, K. D. Brown, K. Christensen, R. B. Lund, W. D. Smith *Macromolecules*, **2012**, 45, 766-771.
- 12) K. Fuchibe, K. Shigeno, N. Zhao, H. Aihara, R. Akisaka, T. Morikawa, T. Fujita, K. Yamakawa, T. Shimada, J. Ichikawa *J. Fluorine. Chem.*, **2017**, 203, 173-184.
- 13) C. Ehm, F. A. Akkerman, D. Lentz *J. Fluorine. Chem.*, **2010**, 131, 1173-1181.
- 14) T. Agou, D. Aso, S. Kataoka, R. Tuchimochi, H. Fukumoto, T. Yamazaki, T. Kawasaki-Takasuka, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, T. Kubota *J. Fluorine. Chem.*, **2018**, 213, 74-79.
- 15) W. H. Gschwend, R. H. Rodriguez *Organic Reactions* **1979**, 26, No pp.
- 16) S. Nakasugi, T. Sugimoto Jpn. 2008208082. 2008-09-11.
- 17) T. Ishimura Jpn. 2013095715. 2013-05-20.

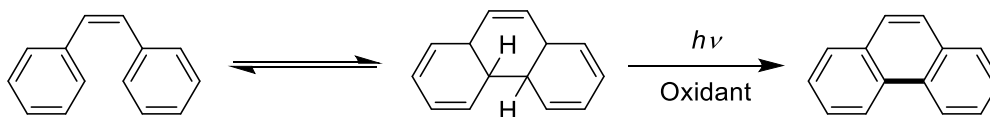
第 2 章

ヒドロキシ基をもつ含フッ素フェ
ナントレンの合成とポリマー化

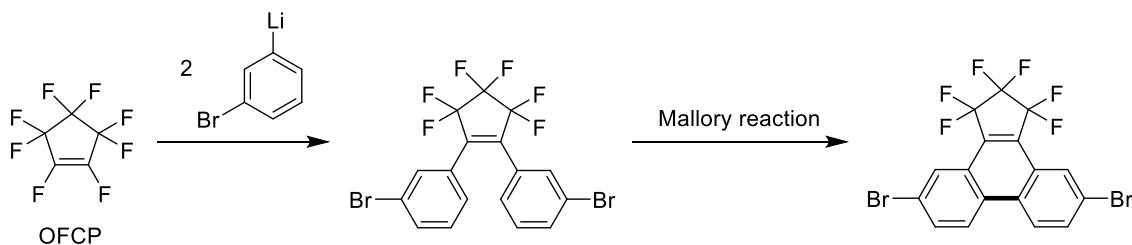
2-1 序論

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は有機半導体への応用が期待されているが、これらの化合物の電子・光特性は、結晶や薄膜中の分子配列に依存するため、固体中での分子配列の制御は重要な課題である。最近の研究では、分子間の $\pi-\pi$ 相互作用に加えて、PAHs に導入したフッ素もしくは含フッ素アルキル基が、芳香環内の電子状態のみならず結晶中の分子配列制御にも影響することが見出されている¹⁾。しかし、PAHs への直接フッ素化はフッ素化剤やフルオロアルキル基導入剤が高価であり、毒性があること、高温高压下での反応であるなどの問題点がある。すなわち、短い合成経路かつ温和な条件での含フッ素 PAHs の合成法の開発が望まれている。

筆者の所属研究グループでは、オクタフルオロシクロペンテン (OFCP) とアリールリチウムとの求核付加-脱フルオリド反応²⁾と Mallory 反応 (Scheme 2-1)³⁾を組み合わせて含フッ素フェナントレンが効率良く得られることを見出し、 $\pi-\pi$ 相互作用とフッ素置換基間の相互作用による結晶中での分子配列制御について報告している (Scheme 2-2)⁴⁾。含フッ素フェナントレンの機能性材料への展開では、芳香環上への官能基付与が効果的であると考えられる。OFCP とヒドロキシ基をもつリチウム試薬との求核付加-脱フルオリド反応が進行した場合、芳香環上にヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンが合成でき、高い耐熱性をもつポリエステルやポリエーテルなどへの展開が期待できる。また、*p* 位にヒドロキシ基を導入することにより、ポリマー鎖が屈曲し、溶媒への溶解度の向上も期待できる。本研究では、芳香環上にヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成およびポリマーへの展開を検討した。



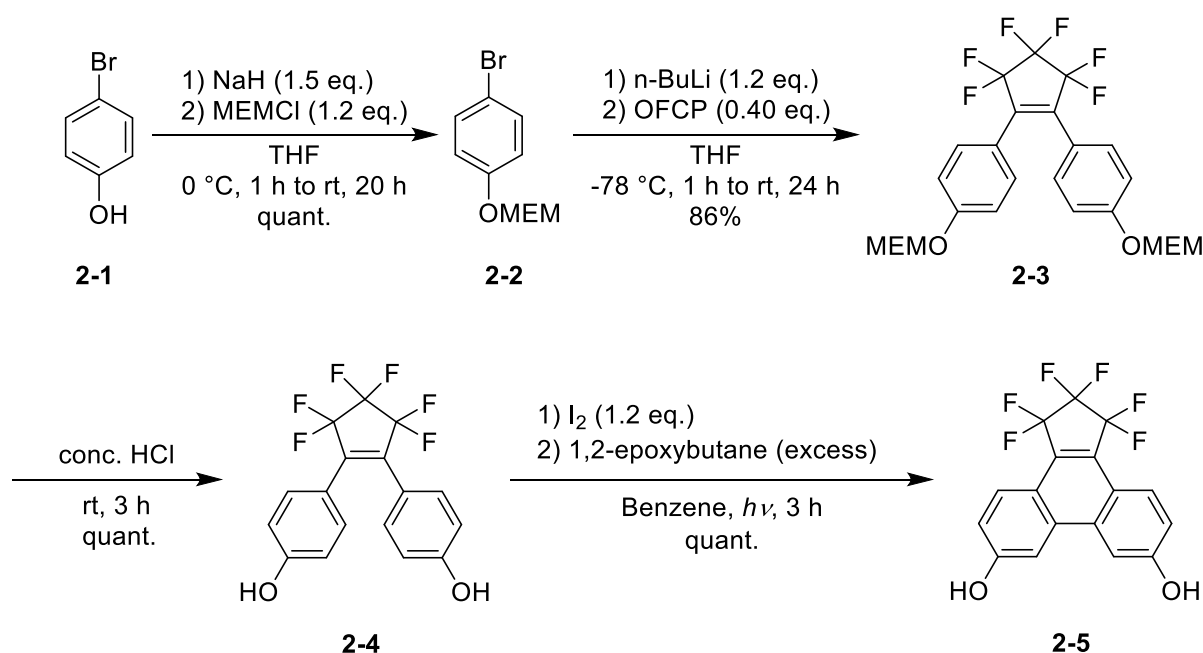
Scheme 2-1. スチルベンの Mallory 反応



Scheme 2-2. Mallory 反応を用いた含フッ素フェナントレンの合成

2-2 含フッ素フェナントレンの合成

含フッ素フェナントレンの合成経路を **Scheme 2-3** に示す。初めに、文献に従い 4-ブロモフェノール (**2-1**) のヒドロキシ基を 2-メトキシエトキシメチルクロリド (MEMCI) を用いて保護し、MEM 保護体 **2-2** を定量的に得た⁵⁾。次に、**2-2** を ⁿBuLi でリチオ化し、オクタフルオロシクロペンテン (OFCP) と反応させジアリールエテン **2-3** を収率 86% で得た。化合物 **2-3** を 12M 塩酸により脱保護し、化合物 **2-4** を定量的に得た。化合物 **2-4** の Mallory 反応ではヨウ素を 1.2 当量、1,2-エポキシブタンを過剰量に加え、溶媒にベンゼンを使用し超高圧水銀灯で 3 時間照射した。反応は定量的に進行し、フェナントレン **2-5** を与えた。



Scheme 2-3. 含フッ素フェナントレンの合成経路

化合物 **2-4** と **2-5** の ¹H NMR スペクトルを **Fig. 2-1** に示す。化合物 **2-4** に比べると **2-5** の各ピークはすべて低磁場シフトしている。これは π 共役系の拡張により磁気非遮蔽化されているためである。また、化合物 **2-4** と **2-5** の構造は単結晶 X 線構造解析でも明らかにした (**Fig. 2-2**)。

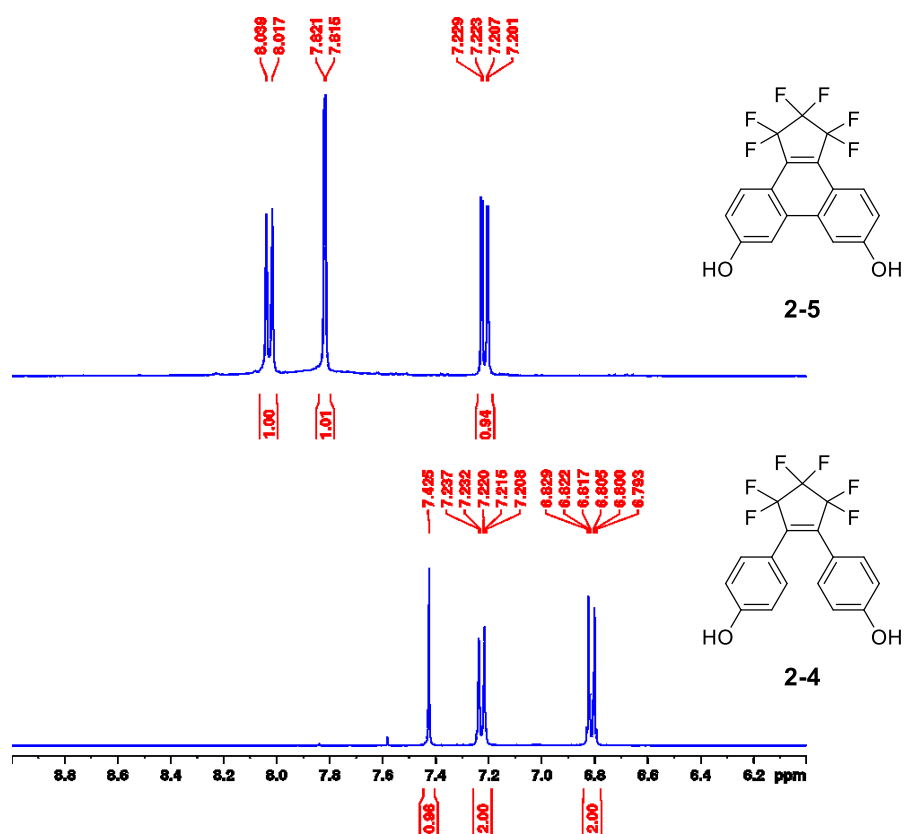


Fig. 2-1. 化合物 2-4 (下) と 2-5 (上) の ^1H NMR スペクトル

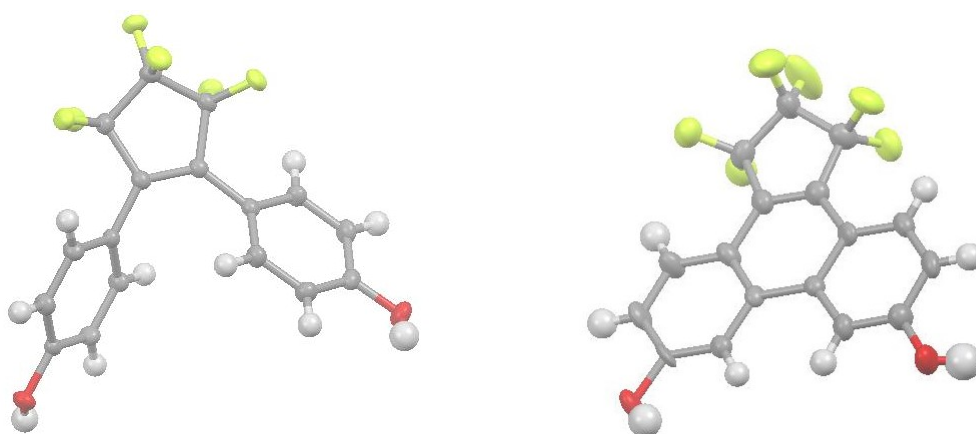
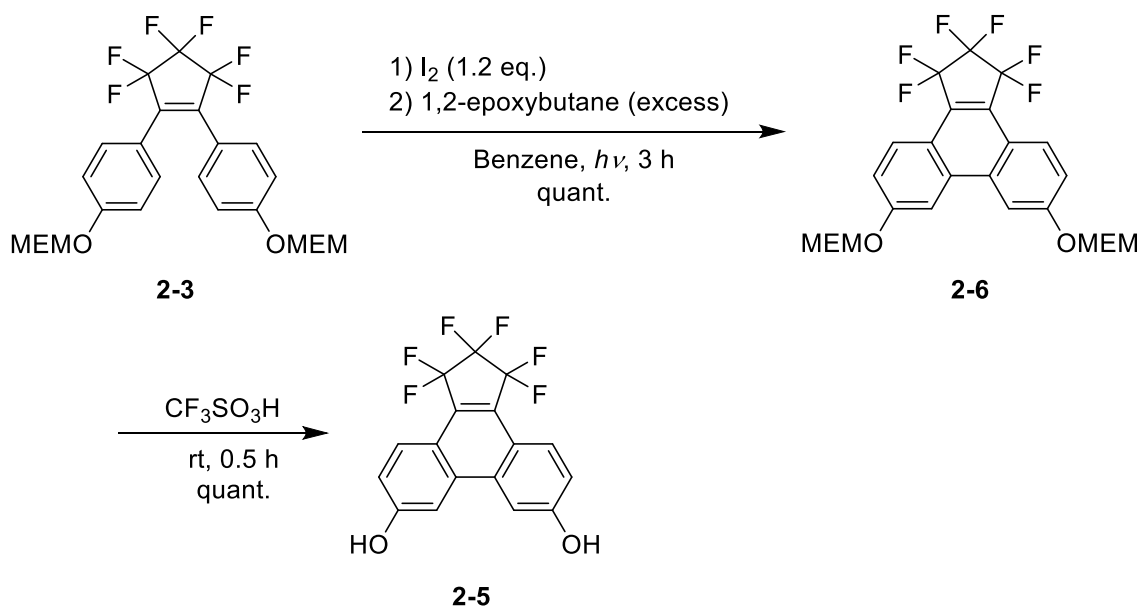


Fig. 2-2. 化合物 2-4 (左) と 2-5 (右) の分子構造

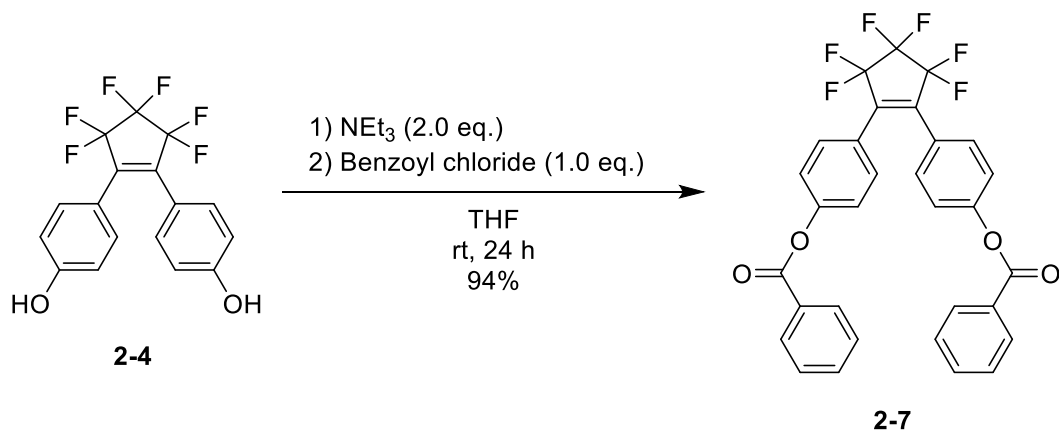
また、MEM 保護体 **2-3** の Mallory 反応により環化体 **2-6** を得たのちに、脱保護によりフェナントレン **2-5** を得る経路についても検討した (Scheme 2-4)。MEM 保護体 **2-3** の Mallory 反応は定量的に進行したが、先程と同様に 12M 塩酸を用いても脱保護の進行は確認されなかった。さらに、硫酸や硝酸などの種々の無機酸を用いたが反応せず原料回収となった。これは、基質 **2-6** の疎水性が高く極性溶媒の無機酸に不溶であるため、また、ヘキサフルオロシクロペンテン環部位の電子求引性が高まるため、MEM 保護基部位のルイス塩基性が顕著に低下し弱い酸では反応しにくいためと考えられる。そこで、有機酸であるトリフルオロメタンスルホン酸を用いたところ、定量的に脱保護の進行が確認された。



Scheme 2-4. **2-3** の Mallory 反応による **2-6** の合成と脱保護を経た含フッ素フェナントレンの合成

2-3 化合物 2-4 および 2-5 のポリマー化

まず、得られたモノマーとカルボン酸クロリドが良好に反応するか確認するために、モデル化合物の合成を検討した (Scheme 2-5)。反応は良好に進行し、化合物 2-7 が収率 94% で得られた。また、化合物 2-7 の構造は単結晶 X 線構造解析でも確認した (Fig. 2-3)。



Scheme 2-5. モデル化合物 2-7 の合成

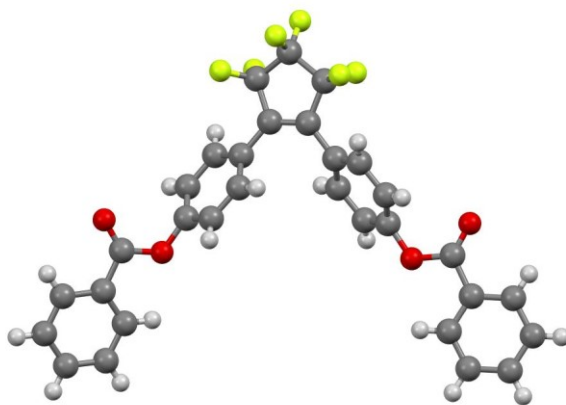


Fig. 2-3. 化合物 2-7 の分子構造

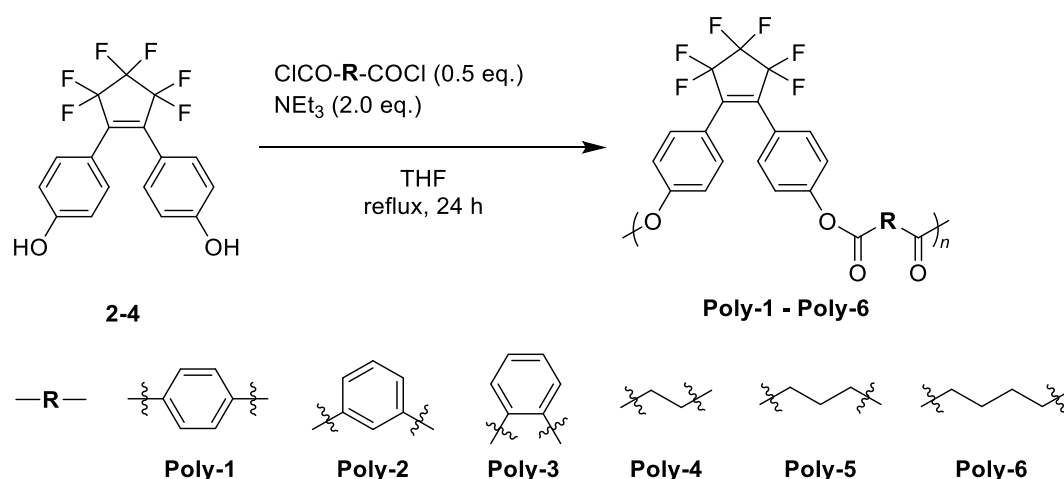
モデル化合物が良好な収率で得られたので、化合物 2-4 と 2-5 をカルボン酸ジクロリドと反応させポリエステル合成を行った (Scheme 2-6, 2-7)。得られたポリマーの IR ($\nu_{C=O}$) と TGA ($T_{d5\%}$) を Table 2-1 に示す。得られたポリマーは Poly-2, Poly-6 以外は不溶性であり、反応溶液中で既にポリマーの析出が確認された。化合物 2-4 とテレフタル酸ジクロリドを用いた重合は定量的に進行し、白色粉末で得られた (Poly-1)。得られた Poly-1 は溶解性が低く、THF やクロロホルムのような溶媒には溶けないため、IR スペクトルにより分子構造を明らかにした。カルボニル伸縮振動が 1720 cm^{-1} に芳香族の C-H 結合の伸縮振動が

2900 cm^{-1} 付近に観測され、ヒドロキシ基の伸縮振動 (3364 cm^{-1}) が消失していることからポリマー化が進行していると判断した。**Poly-2** は溶解性が高く、THF やクロロホルムのよ
うな溶媒に可溶であった。これは、フェニレン部分が *m* 位に結合しているため **Poly-1** より
もポリマー構造が柔軟となったことから溶解性が向上したと考えている。しかし、*o* 位で結
合している **Poly-3** は溶解性が低く、IR を用いて構造決定した。

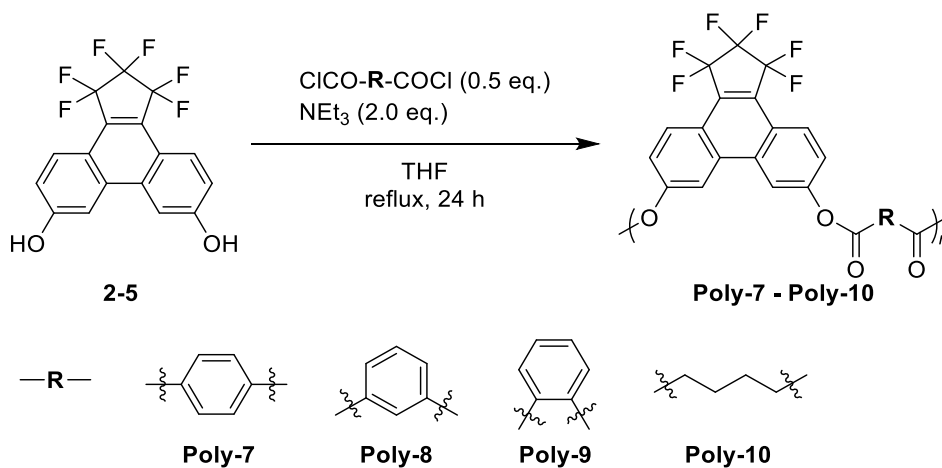
続いて、化合物 **2-4** と脂肪族カルボン酸ジクロリドを用いてポリエステル合成を検討
した。**Poly-4** および **Poly-5** は溶解性が低い結果となったが、**Poly-6** は溶解性が高く収率
96%で黄色のオイルが得られた。また、得られたポリマーを GPC を用いて分子量を測定し
たところ重量平均分子量 5,800 程度のポリマーが得られた。

同様に、化合物 **2-5** についてもポリエステル合成検討を行ったが、**Poly-7** から **Poly-10**
はいずれも不溶性粉末として得られた。これは、ジアリールエテンと比較するとベンゼン環
部位の柔軟性がフェナントレン形成により低下したためと考えられる。溶解性が低いので、
IR によりヒドロキシ基の伸縮振動 (3317 cm^{-1}) の消失およびカルボニル基の伸縮振動 (1744 ,
 1761 cm^{-1}) が観測されたことから構造決定した。

Fig. 2-4 に各ポリマーの TGA 曲線を示す。ジアリールエテン型のポリマー (**Poly-1-5**)
は **Poly-4** を除いて約 300°C から重量減少が観測されるのに対し、フェナントレン型のポリ
マー (**Poly-7-10**) は約 250°C から重量減少が観測されている。これは、いずれも不溶性
であるためあくまでも予測であるが、フェナントレン型のポリマーは低分子量で溶媒に不
溶となり鎖長伸長が阻害されることに対して、ジアリールエテン型のポリマーはフェナ
ントレン型と比べて柔軟性が高いので、析出しないまま重合が進行した結果、分子量も大き
くなったと考えられる。



Scheme 2-6. 化合物 **2-4** を用いたポリエステル合成



Scheme 2-7. 化合物 **2-5** を用いたポリエステル合成

Table 2-1. カルボン酸ジクロリドを用いた化合物 **2-4** および **2-5** のポリマー化

Polymer	Yield (%)	$\nu(\text{C=O})$ (cm^{-1})	T_d ($^{\circ}\text{C}$) ^{a)}
Poly-1	99	1748	340
Poly-2	75	1748	270
Poly-3	96	1742	300
Poly-4	48	1759	160
Poly-5	85	1761	320
Poly-6	96	1721	-
Poly-7	99	1744	240
Poly-8	50	1742	260
Poly-9	96	1738	280
Poly-10	21	1761	280

a) 5% weight-loss temperature measured by TGA under Ar at a heating rate of 10°C

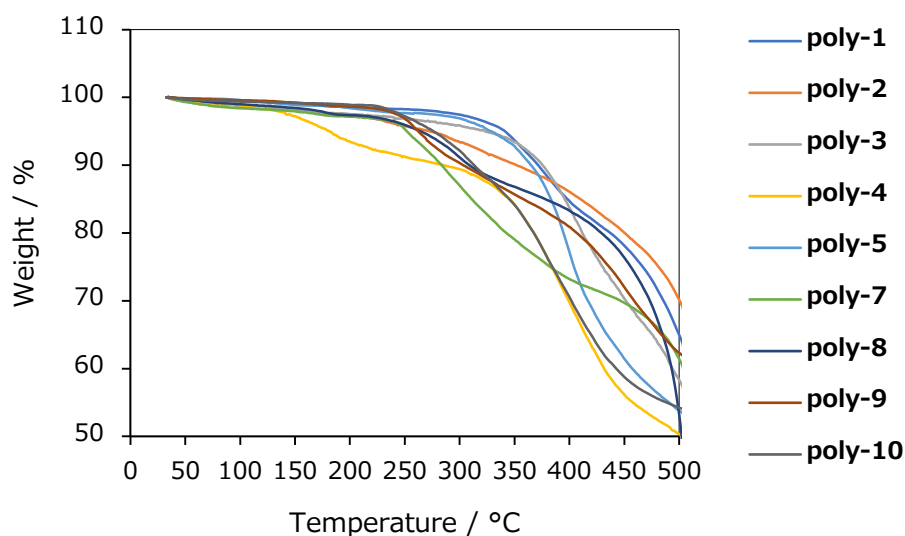
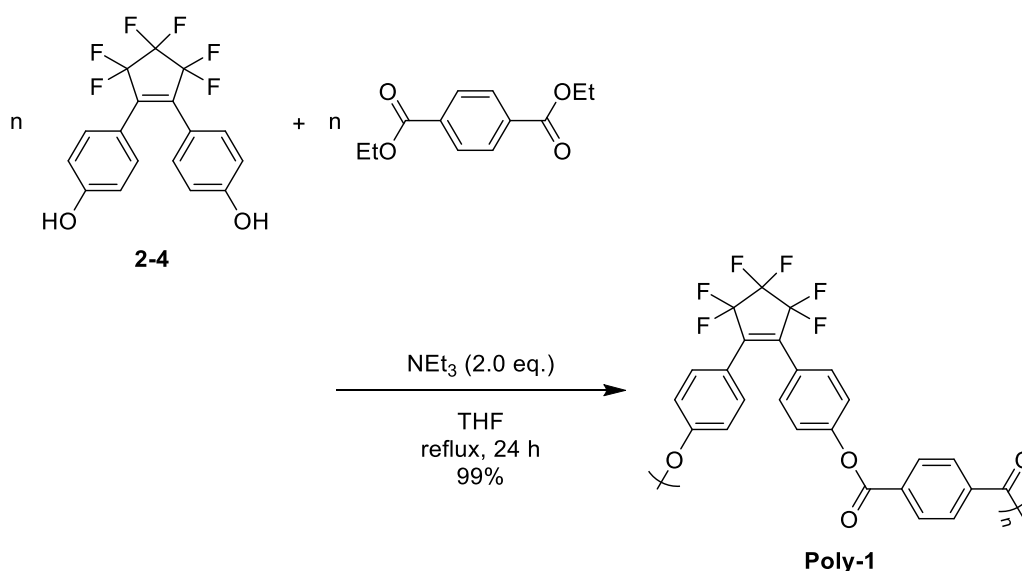
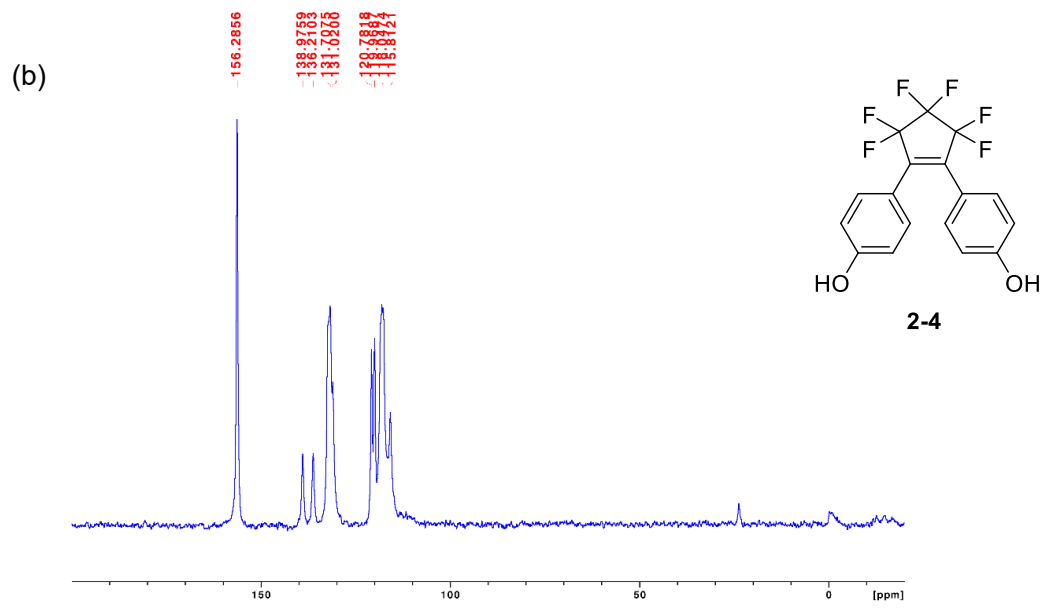
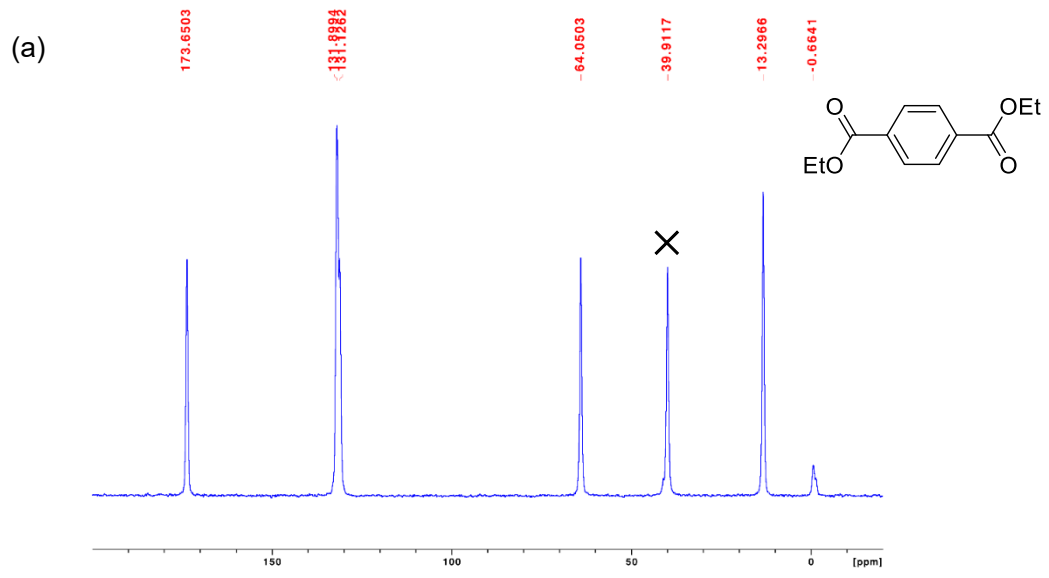


Fig. 2-4. 各ポリマーの TGA 曲線

Poly-1 は化合物 **2-4** とテレフタル酸ジエチルとのエステル交換による重縮合によっても合成できる (**Scheme 2-8**)。この手法で合成した **Poly-1** は固体 NMR を用いて測定した (**Fig. 2-5**)。原料であるテレフタル酸ジエチル (**Fig. 2-5(a)**) と化合物 **2-4** (**Fig. 2-5(b)**) の固体 NMR と **Poly-1** (**Fig. 2-5(c)**) の固体 NMR を比較すると、テレフタル酸ジエチルに不純物らしきシグナルが観測されているが、両モノマー由来の芳香環炭素がブロードなピークとして現れているのが確認できる。



Scheme 2-8. ポリエステルの合成



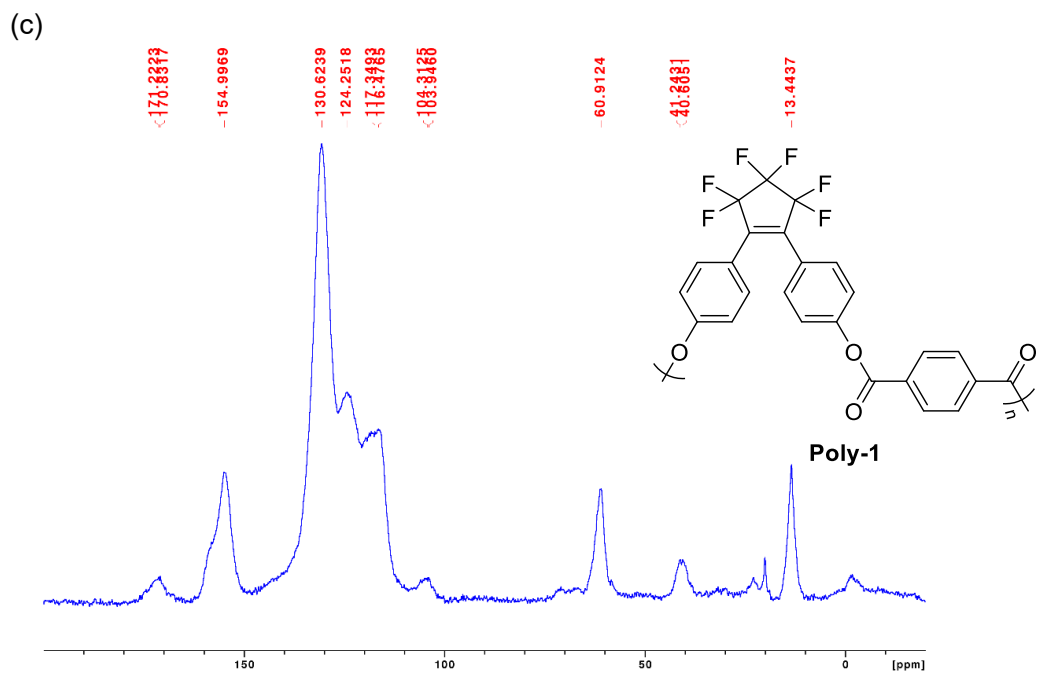
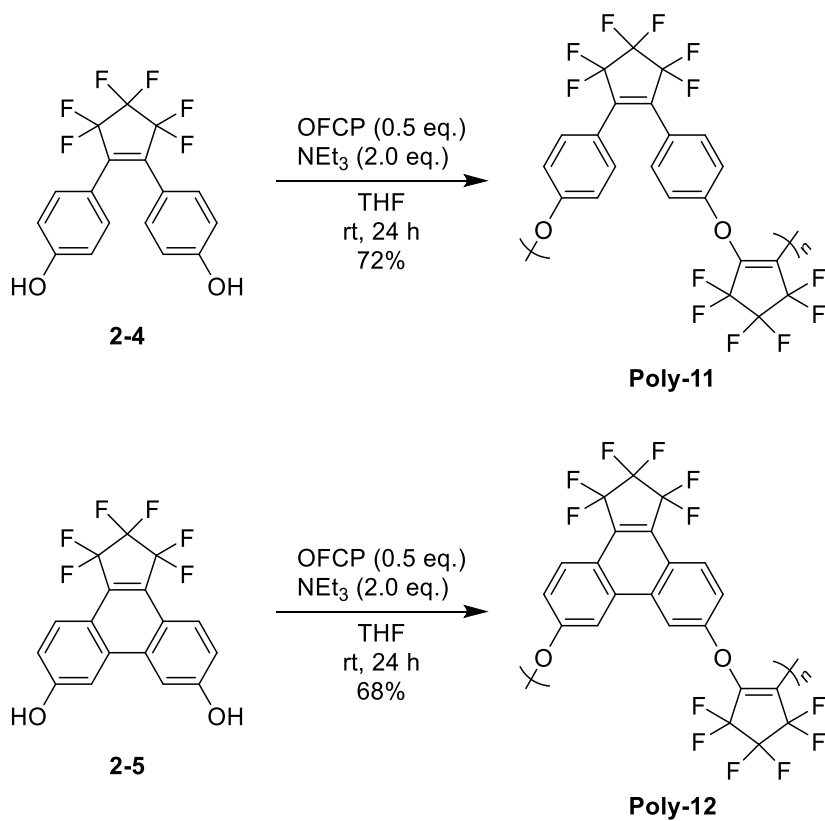


Fig. 2-5. テレフタル酸ジエチル(a)、**2-4**(b)、**Poly-1**(c)の固体 ^{13}C NMR

1-3章でも述べたように、SmithらはOFCPとビスフェノールAFとの重縮合で合成した含フッ素ポリマーは、溶解度が高く、非常に高い耐熱性を持っている⁶⁾。このビスフェノール化合物として化合物**2-4**または**2-5**を用いれば、屈曲型となり、Smithのポリマーとは異なる性質をもつ含フッ素ポリマーが合成できると期待し検討した(**Scheme 2-9**)。得られたポリマーは先程のポリエステルと同様に不溶性であり、反応溶液中で既に析出が確認された。合成した**Poly-11**、**Poly-12**はそれぞれ $T_{05\%}=315^\circ\text{C}$ 、 217°C とSmithらが報告しているポリエーテルより低い結果であった(**Fig. 2-6**)。これは、Smithのポリマーは可溶性の固体であるのに対し、**Poly-11**、**Poly-12**は低分子量の段階で反応溶媒に不溶となり、重合度が上がらなかったと考えられる。



Scheme 2-9. ポリエーテルの合成

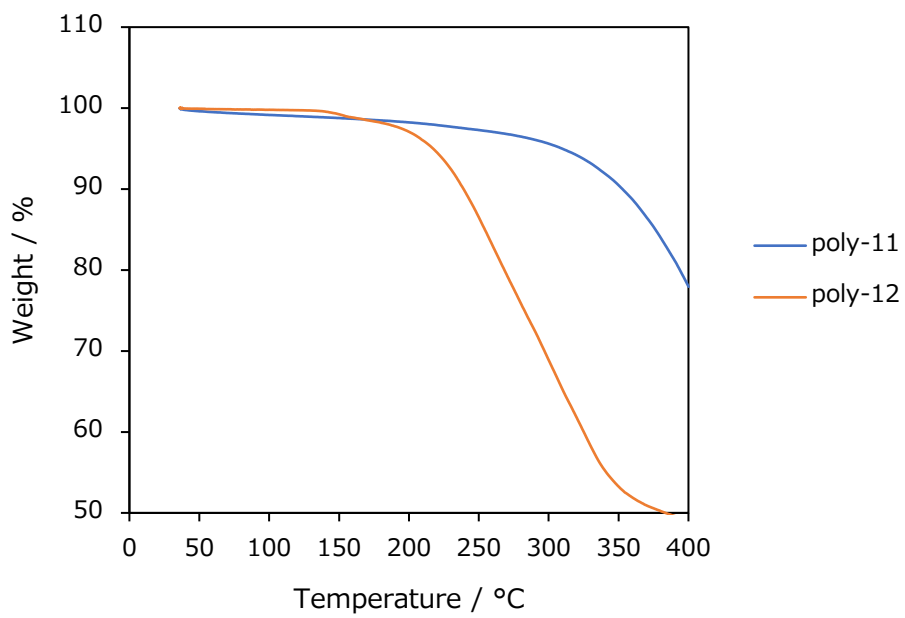


Fig. 2-6. ポリエーテルの TGA 測定結果

2-4 総括

本章では、芳香環上に求核性置換基であるヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成およびポリエステル、ポリエーテルへの展開について述べた。4-ブロモフェノール(2-1)のヒドロキシ基をメトキシエトキシメチル(MEM)保護してまずリチオ体に変換し、OFCPとの求核付加-脱フルオリド反応とそれに続く脱保護により環化前駆体ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(2-4)を合成した。次に、Mallory反応により2,9位にヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレン(2-5)の合成を高収率で達成した。また、MEM保護体(2-2)のMallory反応により環化体(2-6)を得たのちに、脱保護によりフェナントレン(2-5)も定量的に得られることを確認した。

化合物2-4、2-5についての応用展開として、化合物2-4、2-5と各種カルボン酸ジクロリドまたはOFCPとの反応によりポリエステル、ポリエーテルの合成を達成した。ジアリールエテン型のポリマーの中でもPoly-2、Poly-6はクロロホルムなどの有機溶媒に溶解性を示すのに対し、その他のジアリールエテン型またはフェナントレン型のポリエステルは不溶性であった。これは、Poly-2、Poly-6と比較するとポリマー鎖がより剛直であるため不溶性になったと考えている。得られたポリマーはTGA測定から高い耐熱性を示すことが確認された。また、化合物2-4、2-5とOFCPとの求核付加-脱フルオリド反応によるポリエーテルの合成についても達成した。

2-5 実験項

試薬

用いた試薬、溶媒は市販品を使用した。

測定装置

(1) NMR スペクトル

Bruker AVANCE 400 型を使用した。測定溶媒には CDCl_3 または CD_3CN を用い、それぞれ CHCl_3 に由来するシングレット (7.26 ppm)、 CH_3CN に由来するクインテット (1.94 ppm) を基準ピークとした。

^{13}C CP-MAS 測定は Bruker AVANCE 600 型 (分子科学研究所 西村勝之准教授に依頼) を使用した。

(2) IR スペクトル

日本分光製の FTIR-420 型赤外分光高度計を使用した。固体サンプルの場合、KBr 錠剤法により、液体サンプルの場合、NaCl 板液膜法により測定した。

(3) 熱重量分析

Rigaku 製の Thermo Plus EVO を Ar 雰囲気下で使用した。

(4) 光照射装置

USHIO 製の Optical Modulex を使用した。

(5) 単結晶 X 線構造解析

Rigaku 製の XtaLabMini または Varimax+Pilatus P200 を使用した。測定には、 $\text{MoK}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を用いた。

(6) 元素分析

J-Science Lab JM10 (茨城大学機器分析センターに依頼) を使用した。

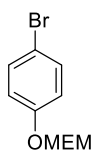
(7) 質量分析

JEOL JMS-700 (東京農工大学応用化学部門 山崎孝教授 教務職員 高須賀智子氏に依頼) を使用した。

(8) GPC 測定

島津製の LC-20AD シリーズを使用した。展開溶媒は CHCl_3 を用い、標準物質としてポリスチレンを用い検量線を作成し、分子量を決定した。

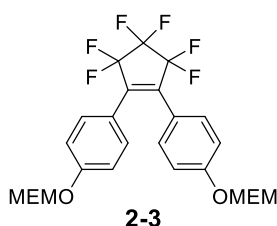
4-(2-メトキシエトキシメチル)-1-ブロモベンゼン (**2-2**)⁵⁾



2-2

Ar 雰囲気下、水素化ナトリウム (1.62 g, 30 mmol)と dry THF (80 mL)を入れた 200 mL の三口フラスコを 0 °C に冷却した。次に、dry THF (10 mL)に溶かした 4-ブロモフェノール (**2-1**)(3.44g, 20 mmol)を滴下漏斗でゆっくり加え、常温で 1 時間攪拌した。その後、0 °C に冷却し、dry THF (10 mL)に溶かした 2-メトキシエトキシメチルクロリド (2.82 g, 24 mmol)を滴下漏斗でゆっくり加え、常温で 20 時間攪拌した。蒸留水 (50 mL)を加え反応を停止させ、ジエチルエーテルを用いて三回抽出操作を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 8:2)により単離し、無色液体として **2-2** を得た。収量 5.20 g, 収率 quant. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 3.39 (s, 3H), 3.57 (m, 2H), 3.83 (m, 2H), 5.25 (m, 2H), 6.96 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz) 7.39 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz).

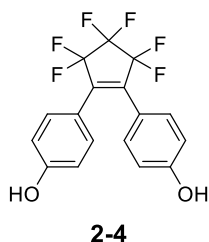
1,2-ビス[4-(2-メトキシエトキシメチル)フェニル]-へキサフルオロシクロペンテン (**2-3**)



2-3

Ar 雰囲気下、**2-2** (5.20 g, 20 mmol)と dry THF (50 mL)を入れた 100 mL の二口フラスコを -78 °C に冷却した。次に、1.6 M-*n*-BuLi へキサン溶液 (12.5 mL, 20 mmol)をガラス製シリンジで加え、-78 °C で 1 時間攪拌した後に、OFCP (1.70 g, 8.0 mmol)を加え、常温に戻して 24 時間攪拌した。蒸留水 (30 mL)を加え反応を停止させ、ジエチルエーテルを用いて三回抽出操作を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 7:3)により単離し、黄色液体として **2-3** を得た。収量 3.47 g, 収率 86%。¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, δ): 3.25 (s, 6H), 3.46-3.48 (m, 4H), 3.73-3.75 (m, 4H), 5.26 (s, 4H), 7.02 (d, 4H, *J* = 8.9 Hz), 7.31 (d, 4H, *J* = 8.9 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CD₃CN, δ): -126.90 (quint, 2F, *J* = 5.1 Hz), -105.64 (t, 4F, *J* = 5.1 Hz). HRMS (FAB positive) *m/z*: calcd. For C₂₅H₂₆F₆O₆: 536.1634; Found: 536.1670 [M]⁺.

1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-へキサフルオロシクロペンテン (**2-4**)

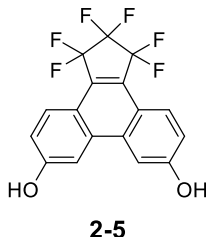


2-4

Ar 雰囲気下、**2-3** (3.22 g, 6.0 mmol)を入れた 50mL のナスフラスコに濃塩酸 (3.0 mL)を常温で加え、常温で 3 時間攪拌した。その後、クロロホルム (30 mL)を加え、析出した固体を吸引濾過により単離し、クロロホルムで洗浄することで白色固体として **2-4** を得た。収量 2.16 g, 収率 quant. ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, δ): 6.81 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.22 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.42 (s, 2H). ¹⁹F NMR (376 Hz, CD₃CN, δ): -132.31 (quint, 2F, *J* = 5.1 Hz), -110.89 (t, 4F, *J* = 5.1 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 3364 (ν_{O-H}). HRMS (FAB

positive) m/z : calcd. for $C_{17}H_{10}F_6O_2$: 360.0585; Found: 361.0689 $[M+H]^+$.

6,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロシクロペンタ[*f*]フェナントレン (**2-5**)

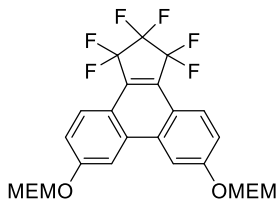


2-5

Ar 雰囲気下、**2-4** (0.072 g, 0.20 mmol)とヨウ素 (0.052 g, 0.20 mmol)を入れた 50 mL のシュレンク管にガラス製シリンジでベンゼン (40 mL)を常温に加え、常温で 30 分撹拌した。次に、1,2-ブチレンオキシド (0.50 mL)をガラス製シリンジに加え、光照射を 2 時間行った。飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (20 mL)、蒸留水 (20 mL)、飽和塩化ナトリウム水溶液 (20 mL)でそれぞれ一回ずつ洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、白色粉末として **2-5** を得た。収量 0.072 g, 収率 quant. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN , δ): 7.28 (dd, 2H, $J = 8.9$ Hz, 2.4 Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 2.6$ Hz), 8.09 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz). ^{19}F NMR (376 Hz, CD_3CN , δ): -129.09 (quint, 2F, $J = 4.5$ Hz), -105.39 (t, 4F, $J = 4.6$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 3317 (ν_{O-H}). HRMS (FAB positive) m/z : calcd. for $C_{17}H_8F_6O_2$: 358.0428; Found: 359.0515 $[M+H]^+$. Elemental analysis: calcd. for $C_{17}H_8F_6O_2 \cdot H_2O$: C, 54.27; H, 2.68; Found: C, 54.19; H, 3.09.

乾燥後、有機溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、白色粉末として **2-5** を得た。収量 0.072 g, 収率 quant. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN , δ): 7.28 (dd, 2H, $J = 8.9$ Hz, 2.4 Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 2.6$ Hz), 8.09 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz). ^{19}F NMR (376 Hz, CD_3CN , δ): -129.09 (quint, 2F, $J = 4.5$ Hz), -105.39 (t, 4F, $J = 4.6$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 3317 (ν_{O-H}). HRMS (FAB positive) m/z : calcd. for $C_{17}H_8F_6O_2$: 358.0428; Found: 359.0515 $[M+H]^+$. Elemental analysis: calcd. for $C_{17}H_8F_6O_2 \cdot H_2O$: C, 54.27; H, 2.68; Found: C, 54.19; H, 3.09.

6,9-ビス[4-(2-メトキシエトキシメチル)フェニル]-ヘキサフルオロシクロペンタ[*f*]フェナントレン (**2-6**)



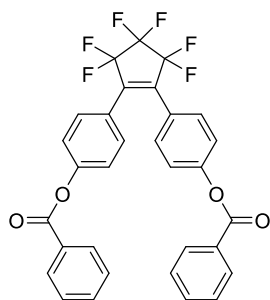
2-6

Ar 雰囲気下、**2-3** (0.107 g, 0.20 mmol)とヨウ素 (0.052 g, 0.20 mmol)を入れた 50 mL のシュレンク管にガラス製シリンジでベンゼン (40 mL)を常温に加え、常温で 30 分撹拌した。次に、1,2-ブチレンオキシド (0.50 mL)をガラス製シリンジに加え、光照射を 2 時間行った。飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (20 mL)、蒸留水 (20 mL)、飽和塩化ナトリウム水溶液 (20 mL)でそれぞれ一回ずつ洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、黄色固体として **2-6** を得た。収量 0.107 g, 収率 quant. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 3.38 (s, 6H), 3.59 (m, 4H), 3.91 (m, 4H), 5.49 (s, 4H), 7.51 (dd, 2H, $J = 8.9$, 2.4 Hz), 8.24 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 8.27 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz). ^{19}F NMR (376 Hz, $CDCl_3$, δ): -128.57 (quint, 2F, $J = 4.5$ Hz), -105.10 (t, 4F, $J = 4.6$ Hz).

有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターにより減圧留去し、黄色固体として **2-6** を得た。収量 0.107 g, 収率 quant. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 3.38 (s, 6H), 3.59 (m, 4H), 3.91 (m, 4H), 5.49 (s, 4H), 7.51 (dd, 2H, $J = 8.9$, 2.4 Hz), 8.24 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 8.27 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz). ^{19}F NMR (376 Hz, $CDCl_3$, δ): -128.57 (quint, 2F, $J = 4.5$ Hz), -105.10 (t, 4F, $J = 4.6$ Hz).

1,2-ビス(4-ベンゾエイト)-ヘキサフルオロシクロペンテン(**2-7**)

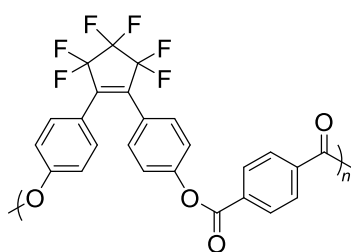
Ar 雰囲気下、**2-4** (0.18 g, 0.50 mmol)とトリエチルアミン (0.20 g, 2.0 mmol), dry THF (10 mL)を入れた 30 mL のナスフラスコに塩化ベンゾイル (0.14 g, 1.0 mmol)を常温に加え、室温で 24 時間撹拌した。蒸留水 (10 mL)を加え反応を停止させ、ジエチルエーテルを用いて三回抽出操作を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレー



2-7

ターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 8:2) により単離し, 白色固体として **2-7** を得た。収量 0.27 g, 収率 94%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.18 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.36 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.43 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.56 (1H, t, *J* = 7.5 Hz), 8.10 (2H, d, *J* = 8.6 Hz)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.62 (quint, 2F, *J* = 5.1 Hz), -110.36 (t, 4F, *J* = 5.1 Hz)。IR (KBr, cm⁻¹): 1732 (ν_{C=O})。Elemental analysis: calcd. for C₃₁H₁₈F₆O₄: C, 65.50; H, 3.19; Found: C, 65.35; H, 3.39。

Poly-1 の合成



Poly-1

Ar 雰囲気下、**4** (0.18 g, 0.50 mmol) とトリエチルアミン (0.20 g, 2.0 mmol)、dry THF (10 mL) を入れた 30 mL のナスフラスコにテレフタル酸クロリド (0.10 g, 0.50 mmol) を常温で加え、70°C で 24 時間攪拌した。その後、反応溶液をメタノールに加え、室温で攪拌し、吸引濾過により白色固体として **Poly-1** を得た。収量 0.25 g, 収率 quant。IR (KBr, cm⁻¹): 1748 (ν_{C=O})。

その他のポリマー(**Poly-2**–**Poly-10**)についても同様の方法で得た。

Poly-2

収量 0.19 g, 収率 75%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.27–7.33 (4H), 7.39–7.44 (4H), 7.60–7.75 (1H), 8.40–8.50 (2H), 8.88–8.92 (1H)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.42–-130.62 (2F), -110.64–-110.12 (4F)。IR (KBr, cm⁻¹): 1748 (ν_{C=O})。

Poly-3

収量 0.24 g, 収率 96%。IR (KBr, cm⁻¹): 1742 (ν_{C=O})。

Poly-4

収量 0.11 g, 収率 48%。IR (KBr, cm⁻¹): 1759 (ν_{C=O})。

Poly-5

収量 0.19 g, 収率 85%。IR (KBr, cm⁻¹): 1761 (ν_{C=O})。

Poly-6

収量 0.23 g, 収率 96%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.60–2.05 (4H), 2.37–2.78 (4H), 7.09 (4H), 7.33 (4H). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.65 (2F), -110.42 (4F). IR (neat, cm⁻¹): 1721 (ν_{C=O}).

Poly-7

収量 0.24 g, 収率 99%。IR (KBr, cm⁻¹): 1744 (ν_{C=O}).

Poly-8

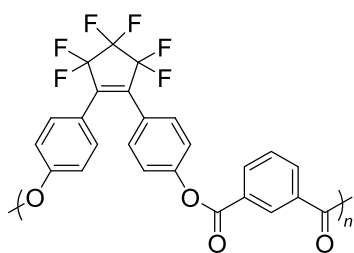
収量 0.12 g, 収率 50%。IR (KBr, cm⁻¹): 1742 (ν_{C=O}).

Poly-9

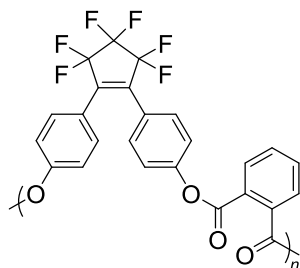
収量 0.23 g, 収率 96%。IR (KBr, cm⁻¹): 1738 (ν_{C=O}).

Poly-10

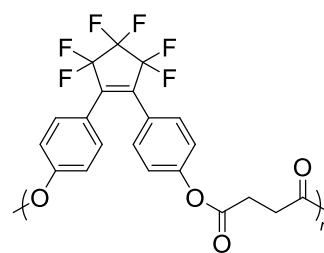
収量 0.05 g, 収率 21%。IR (KBr, cm⁻¹): 1761 (ν_{C=O}).



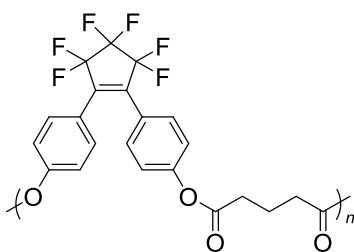
Poly-2



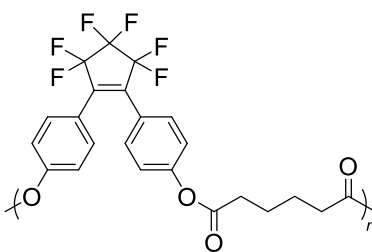
Poly-3



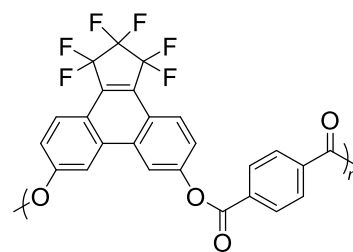
Poly-4



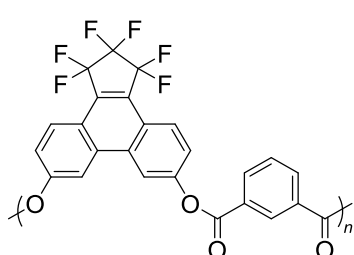
Poly-5



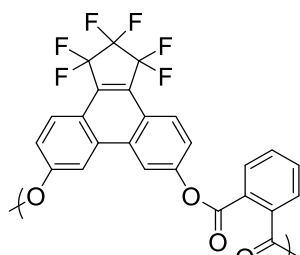
Poly-6



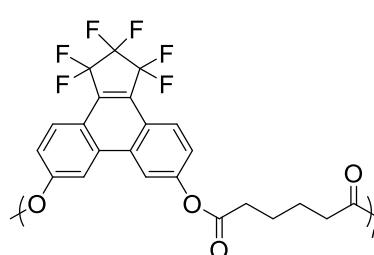
Poly-7



Poly-8

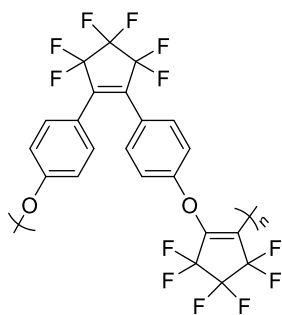


Poly-9



Poly-10

Poly-11 の合成

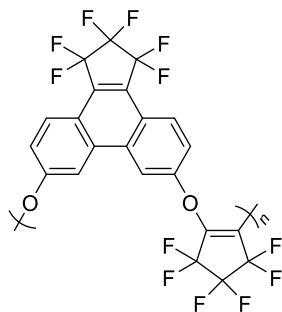


Poly-11

Ar 雰囲気下、**4** (0.18 g, 0.50 mmol) とトリエチルアミン (0.20 g, 2.0 mmol)、dry THF (10 mL) を入れた 30 mL のナスフラスコに OFCP (0.11 g, 0.50 mmol) を 0°C で加え、常温で 24 時間攪拌した。その後、反応溶液をメタノールに加え、室温で攪拌し、吸引濾過により白色固体として **Poly-11** を得た。収量 0.19 g, 収率 72%。IR (KBr, cm^{-1}): 1124–1200 (vc-o-c)。

Poly-12 についても同様の方法で得た。

Poly-12



Poly-12

収量 0.18 g, 収率 68%。IR (KBr, cm^{-1}): 1126 – 1202 (vc-o-c).

単結晶 X 線構造解析

化合物 **2-4**、**2-5**、**2-7** の単結晶 X 線構造解析は、Rigaku XtaLabMini diffractometer または、Rigaku Varimax+Pilatus P200 diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$))を用いて行った。構造細密化には SHELXT-2014/5 を使用した⁷⁾。測定条件および結晶解析のデータの詳細を **Table 2-2**、**2-3**、**2-4** に示す。

Table 2-2. 化合物 2-4 の結晶解析データ

Empirical formula	C17 H10 F6 O2
Formula weight	360.25
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 4.8898(2) Å α = 90°. b = 16.4413(7) Å β = 90°. c = 17.6501(8) Å γ = 90°.
Volume	1418.97(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.686 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.162 mm ⁻¹
F(000)	728
Crystal size	0.180 x 0.170 x 0.160 mm ³
Theta range for data collection	2.478 to 25.497°.
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 5, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	12646
Independent reflections	2617 [R(int) = 0.0209]
Completeness to theta = 25.242°	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.98221
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2617 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0618
R indices (all data)	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0631
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.189 and -0.143 e.Å ⁻³

Table 2-3. 化合物 2-5 の結晶解析データ

Empirical formula	C17 H8 F6 O3
Formula weight	374.23
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pca2 ₁
Unit cell dimensions	a = 50.7102(9) Å α = 90°. b = 15.9702(3) Å β = 90°. c = 14.5313(3) Å γ = 90°.
Volume	11768.2(4) Å ³
Z	32
Density (calculated)	1.690 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.165 mm ⁻¹
F(000)	6016
Crystal size	0.200 x 0.150 x 0.130 mm ³
Theta range for data collection	2.058 to 25.499°.
Index ranges	-59<=h<=61, -19<=k<=19, -16<=l<=17
Reflections collected	86285
Independent reflections	21159 [R(int) = 0.0351]
Completeness to theta = 25.242°	99.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21159 / 1 / 1889
Goodness-of-fit on F ²	1.043
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0828, wR2 = 0.2132
R indices (all data)	R1 = 0.1065, wR2 = 0.2312
Absolute structure parameter	0.5(2)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.177 and -0.387 e.Å ⁻³

Table 2-4. 化合物 2-7 の結晶解析データ

Empirical formula	C31 H18 F6 O4
Formula weight	568.45
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 18.6619(10) Å α = 90°. b = 8.4779(6) Å β = 101.850(5)°. c = 16.3525(10) Å γ = 90°.
Volume	2532.1(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.491 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.127 mm ⁻¹
F(000)	1160
Crystal size	0.210 x 0.180 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	2.649 to 25.498°.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -9 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	20647
Independent reflections	4714 [R(int) = 0.0551]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.79894
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4714 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1211
R indices (all data)	R1 = 0.0879, wR2 = 0.1421
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.452 and -0.368 e.Å ⁻³

2-6 参考文献

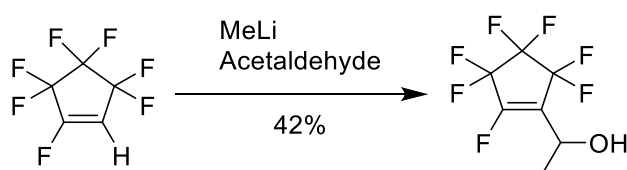
- 1) S. Yamada, K. Kinoshita, S. Iwama, T. Yamazaki, T. Yajima *RSC Advance*, **2013**, 3, 6803-6806.
- 2) S. Yamada, T. Konno, T. Ishihara, H. Yamanaka *J. Fluorine. Chem.*, **2005**, 126, 125-133.
- 3) (a) F. B. Mallory, C. S. Wood, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 3373–3377. (b) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3094–3102.
- 4) H. Fukumoto, M. Ando, T. Shiota, H. Izumiya, T. Kubota *Macromolecules*, **2017**, 50, 865-871.
- 5) B. Kim a, H. Park, S.-K. Lee, S.-J. Park, T.-S. Koo, N.-S. Kang, K.-B. Hong, S. Choi *Eur. J. Med. Chem.*, **2016**, 123, 777–787.
- 6) J. M. Cracowski, B. Sharma, D. K. Brown, K. Christensen, B. R. Lund, D. W. Smith Jr. *Macromolecules*, **2012**, 45, 776–771.
- 7) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, C71, 3–8.

第 3 章

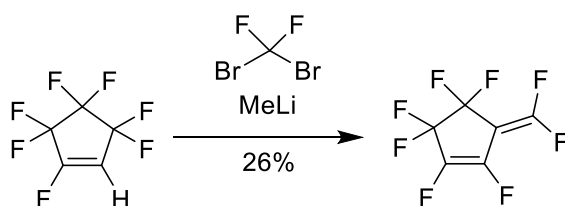
ヘプタフルオロシクロペンテンの
 sp^2 炭素に結合した水素あるいは
フッ素の反応性の活用

3-1 序論

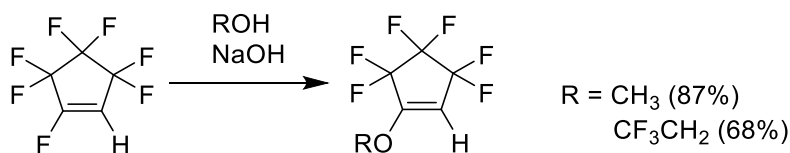
OFCP と類似の構造をもつヘプタフルオロシクロペンテン (HFCP) はハイドロフルオロカーボン系溶剤として日本ゼオン株式会社により開発されている。市販されていないため、その反応性を利用した合成化学的応用はほとんど知られていない。過去の報告の数例を挙げてみると、1979 年 Gshwend らによって、HFCP とアセトアルデヒドとの反応を報告している (Scheme 3-1)¹⁾。2008 年には、日本ゼオン株式会社の中杉、杉本らによってパーフルオロ(エキソメチレンシクロアルケン)化合物の合成 (Scheme 3-2)²⁾が、2013 年には同社の石村によって、HFCP とアルコールの反応が報告されている (Scheme 3-3)³⁾。



Scheme 3-1. (ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) メタノールの合成



Scheme 3-2. パーフルオロ(エキソメチレンシクロアルケン)の合成

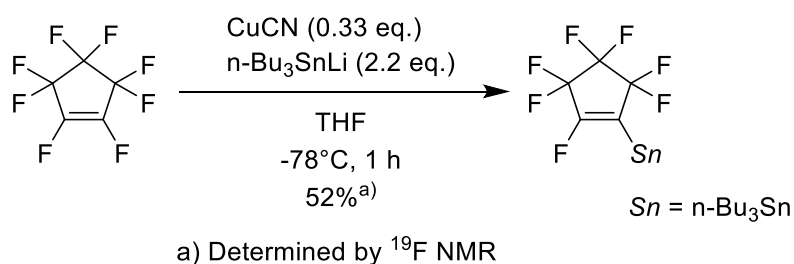


Scheme 3-3. HFCP とアルコールとの反応

特に、HFCP の sp^2 炭素に結合した水素を効率良くリチウムに置換できれば、OFCP とは反応できない求電子剤と反応させることにより、通常の環状フッ素化合物では合成困難であるフッ素化合物が容易に合成できると考えられる。また、HFCP の sp^2 炭素に結合したフッ素に求核剤を反応させることで、OFCP との反応性と比較できると考えられる。求電子剤と求核剤の両方を反応させることができれば、異なる官能基の導入が可能と考えられる。本研究では、HFCP の反応性の確認およびその応用を検討した。

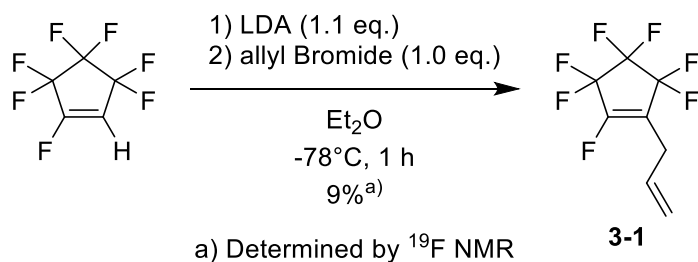
3-2 HFCP の sp^2 炭素に結合した水素の反応性

3-1 章でも述べた通り、HFCP の sp^2 炭素に結合した水素の反応性を利用した例はほとんどない。この sp^2 炭素に結合した水素をリチウムに置換することで様々な求核剤との反応が可能であると考えられる。類似の反応として、京都工芸繊維大の今野、山田らはアリルマグネシウムブロミドと OFCP との反応を報告しているが主生成物の収率が低いため、一旦 OFCP からペルフルオロシクロペンタ-1-エニルスタンナンに誘導したのち、各種求電子剤との反応を検討している (Scheme 3-4) ⁴⁾。

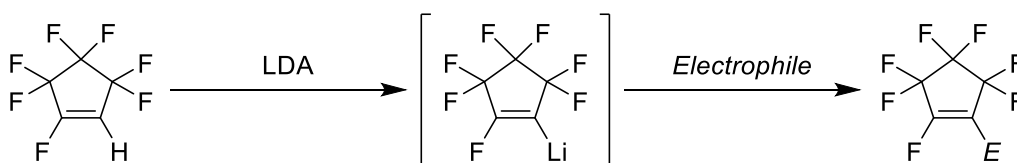


Scheme 3-4. ペルフルオロシクロペンタ-1-エニルスタンナンの合成

本研究では、HFCP を LDA (Lithium diisopropylamide) で処理することにより、ヘプタフルオロシクロペンタエニルリチウムへの変換を行い、臭化アリルとの反応を試みたところ、対応するアリルペンタフルオロシクロペンテン (**3-1**) が ^{19}F NMR 収率 9%とわずかではあるが、得られることを確認した (Scheme 3-5)。すなわち、毒性の高いスズ化合物を用いることなくアリル化体の合成を達成できたことから、HFCP のリチオ体はペルフルオロシクロペンタ-1-エニルスタンナンと同様の反応性を示すため、各種求電子剤との反応性を検討した (Scheme 3-6)。



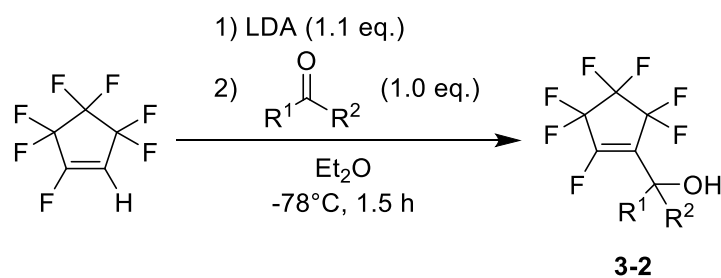
Scheme 3-5. アリルペンタフルオロシクロペンテンの合成



Scheme 3-6. 求電子剤との反応

各種求電子剤との反応性を **Table 3-1** に示す。芳香族アルデヒド (**Entry 1–7**) や芳香族ケトン (**Entry 11–14**) は高収率 (>80%) で進行し、脂肪族アルデヒド (**Entry 8–10**) は中程度 (40~50%) の収率で反応が進行した。化合物 **3-2a** ($R^1 = H$, $R^2 = Ph$) の 1H , ^{19}F NMR スペクトルを **Fig.3-1** に示す。 1H NMR では、ヒドロキシ基由来のブロードなピークが 2.5 ppm、キラル炭素直結の水素由来のシングレットが 5.5 ppm、フェニル基の水素のピークが 7.4 ppm 付近にそれぞれ観測された。 ^{19}F NMR では、分子内にキラル炭素をもつため 7 つのフッ素が別々に観測された。また、化合物 **3-2d** (**Entry 4**) の構造は単結晶 X 線構造解析でも明らかにした (**Fig. 3-2**)。しかし、DMF (**Entry 18**) やエステル (**Entry 20**)、カルボン酸クロリド (**Entry 21**) などへの反応の進行は確認されず目的生成物は得られなかった。これは、HFCP のリチオ体の反応性が通常の有機リチウム試薬よりも反応性が低いためであると考えている。また、エポキシドやベンジルブロミドのような求電子剤との反応も試みたが、反応の進行は確認されなかった。

Table 3-1. 各種求電子剤との反応



Entry	R ¹	R ²	3-2	Yield (%)
1	H	Ph	(a)	93
2	H	4-MeC ₆ H ₅	(b)	99
3	H	4-MeOC ₆ H ₅	(c)	83
4	H	4-PhC ₆ H ₅	(d)	99
5	H	4-FC ₆ H ₅	(e)	99
6	H	4-ClC ₆ H ₅	(f)	90
7	H	4-BrC ₆ H ₅	(g)	99
8	H	C ₃ H ₇	(h)	48
9	H	CH(CH ₃) ₂	(i)	50
10	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	(j)	40
11	Me	Ph	(k)	83
12	Me	4-MeC ₆ H ₅	(l)	94
13	Me	4-MeOC ₆ H ₅	(m)	99
14	Me	4-BrC ₆ H ₅	(n)	99
15	Me	CH=CH ₂	(o)	83
16	Me	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	(p)	79
17	Ph	Ph	(q)	99
18	H	NMe ₂	(r)	No Reaction
19	Cl	OEt	(s)	No Reaction
20	CF ₃	OEt	(t)	No Reaction
21	Cl	Ph	(u)	N.D.
22	OMe	OMe	(v)	No Reaction
23	OPh	OPh	(w)	No Reaction

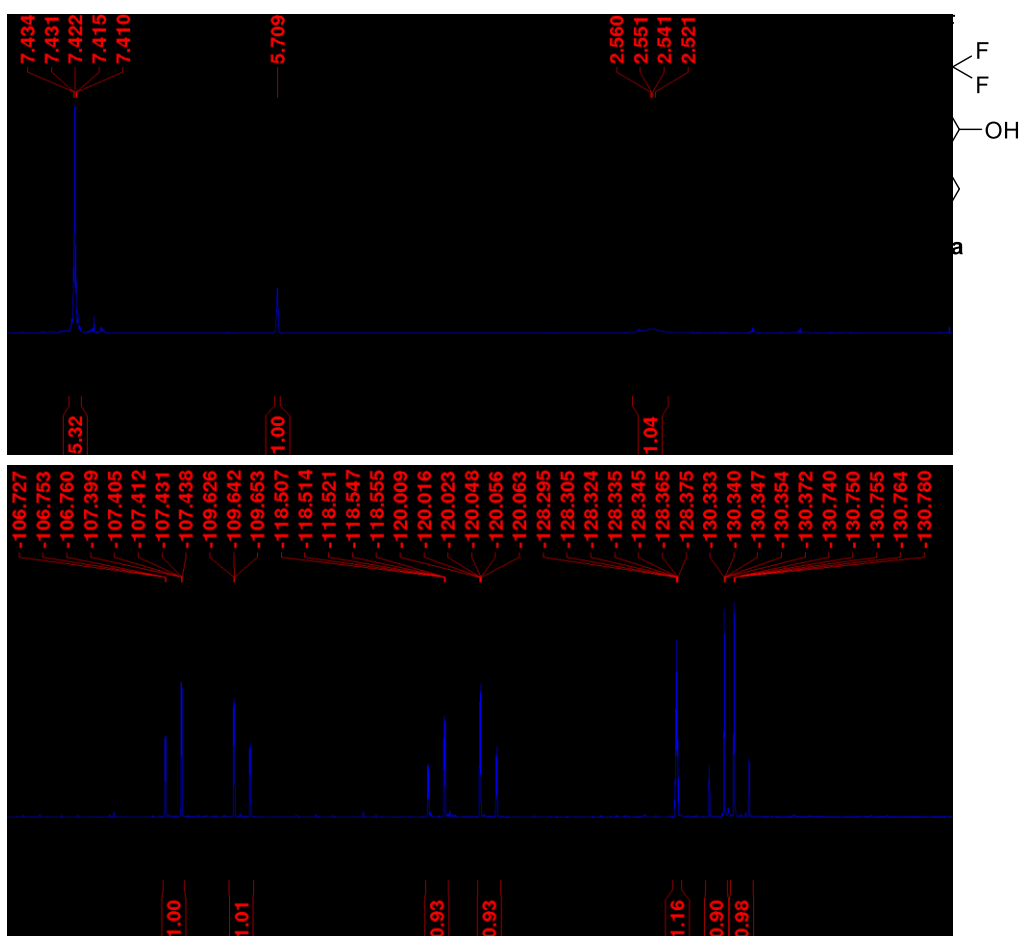


Fig. 3-1. 化合物 3-2a の ^1H (上)、 ^{19}F (下) NMR スペクトル

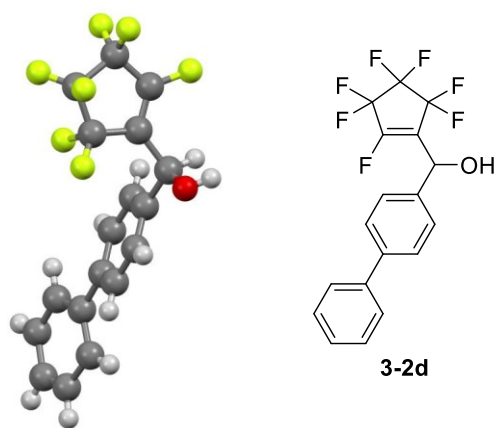
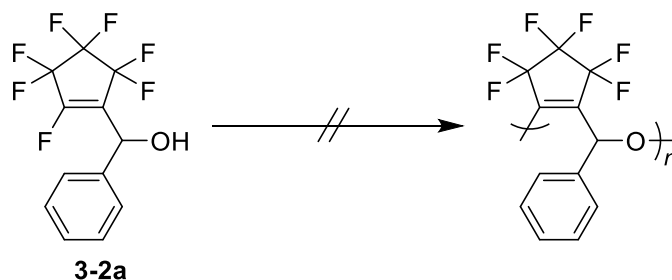


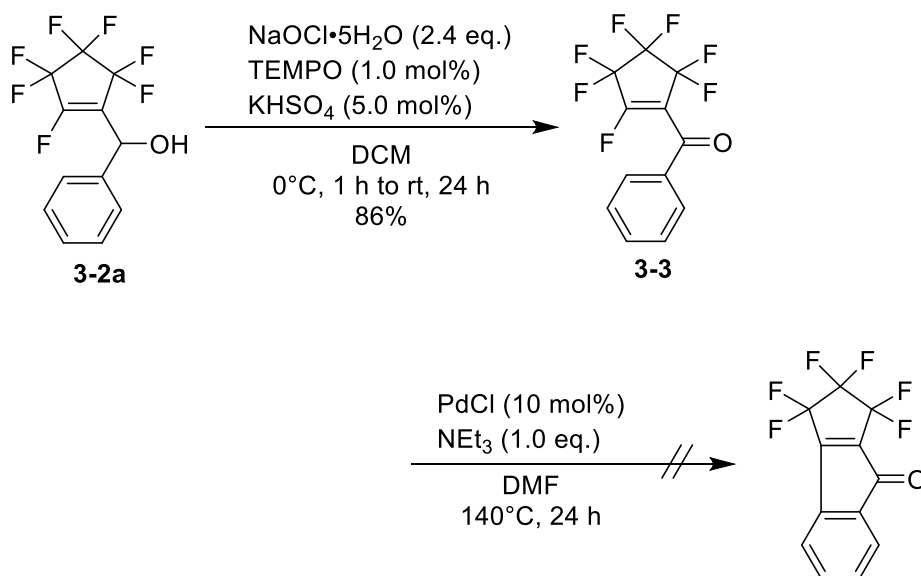
Fig. 3-2. 化合物 3-2d の分子構造

得られた化合物 **3-2** はヒドロキシ基をもつので、分子間でポリマー化できると考え検討した (**Scheme 3-7**)。 **3-2a** を原料として様々な条件でポリマー化の検討をしたが、反応が進行しないまたは複雑化してしまう結果となった。2級アルコールであるのに加えて、フェニル基の立体障害により反応が進行しないと考え、立体障害の小さいプロピル基を有する化合物 **3-2h** (Entry 8) に変え同様の実験を行ったが、目的の生成物は得られなかった。



Scheme 3-7. 化合物 **3-2a** のポリマー化

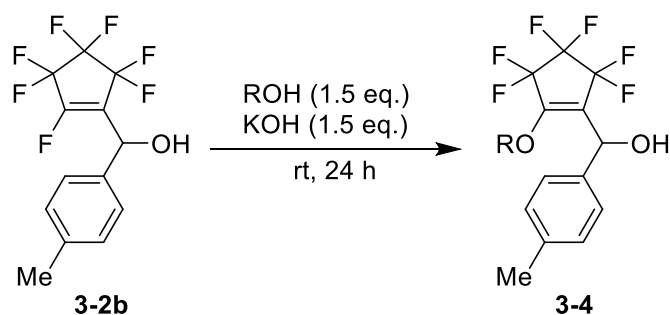
次に、ヒドロキシ基を酸化しケトンに変え、パラジウム触媒を用いた環化を検討した (**Scheme 3-8**)。ヒドロキシ基の酸化は次亜塩素酸ナトリウム五水和物と 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) を用い収率 86%で目的生成物 **3-3** を得た。続いて、化合物 **3-3** のパラジウム触媒を用いた環化の検討を行ったが、反応の進行は確認されなかった。これは、 sp^2 炭素に結合したフッ素が他のハロゲンよりも脱離しにくいと考えられている。



Scheme 3-8. 化合物 **3-2a** の酸化および **3-3** の環化の検討

合成した化合物 **3-2** は sp^2 炭素に結合したフッ素があることから、更なる求核剤との反応が期待できる。上記で検討した重合より分子内のヒドロキシ基は、塩基と作用しにくいことから容易に求核剤と反応すると考えられる。化合物 **3-2b** に対し、各種アルコールとの反応を検討した (Table 3-2)。メタノール (Entry 1) との反応は良好に進行したが、基質によって 1 級アルコールでも中程度の収率または反応の複雑化が確認された。フェノール (Entry 6) との反応では ^{19}F NMR が複雑化していることから、求核付加-脱フルオリド反応だけでなく、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型の反応などが進行していると考えられる。また、2 級アルコールにおいては、反応の進行は確認されなかった。このことから、HFCP は求電子剤を反応させた後に、求核剤を反応させることが可能であることが判明した。

Table 3-2. 化合物 **3-2b** と各種求核剤との反応

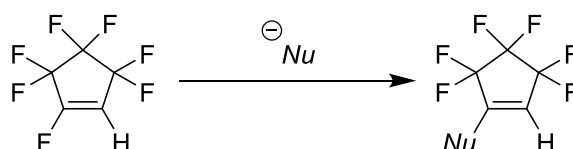


Entry	ROH	3-4	Yield (%)
1	MeOH	(a)	92
2	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	(b)	64
3	PhCH_2OH	(c)	46
4	PhOH	(d)	Complex mixture
5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	(e)	51
6	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(f)	Complex mixture
7	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	(g)	No Reaction
8	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	(h)	No Reaction

3-3 HFCP の sp^2 炭素に結合したフッ素の反応性

3-3-1 HFCP と求核剤との反応

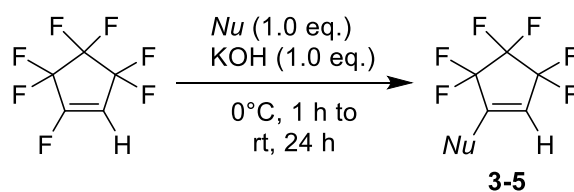
HFCP の sp^2 炭素に結合したフッ素に対する反応はわずかではあるが報告されている。求核剤を反応させることにより、OFCP との反応性の比較ができると考えられる。本研究では、HFCP と各種求核剤との反応性を検討した (Scheme 3-9)。



Scheme 3-9. 求核剤との反応

各種求核剤との反応性を Table 3-3 に示す。1 級、2 級アルコールとの反応は中程度から高収率で反応が進行した (Entry 1–12)。化合物 3-5a の 1H 、 ^{19}F NMR スペクトルを Fig. 3-3 に示す。特に、Entry 10 のヘキサフルオロイソプロパノールは OFCP との反応ではほとんど進行が確認されないのに対し、収率 65%と中程度で反応の進行が確認された (Scheme 3-10(a))。しかし、3 級アルコール (Entry 13) や OFCP と反応するカルボアニオンであるフェニルマグネシウムブロミド (Entry 15)、フェニルリチウム (Entry 16) では反応の進行は確認されなかった (Scheme 3-10(b))。フェニルリチウムにおいては、求核付加よりも水素のリチウムへの置換が優先するため反応の進行が確認されなかった。

Table 3-3. 各種求電子剤との反応



Entry	<i>Nu</i>	3-5	Yield (%)
1	MeOH	(a)	99
2	EtOH	(b)	99
3	CF ₃ CH ₂ OH	(c)	78
4	PhCH ₂ OH	(d)	64
5	PhOH	(e)	85
6	CH ₂ =CHCH ₂ OH	(f)	99
7	CH ₃ C(=CH ₂)CH ₂ OH	(g)	86
8	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ OH	(h)	99
9	CH ₂ =CHC(=O)OCH ₂ CH ₂ OH	(i)	99
10	(CH ₃) ₂ CHOH	(j)	53
11	(CF ₃) ₂ CHOH	(k)	65
12	CH ₂ =CHCH(CH ₃)OH	(l)	54
13	(CH ₃) ₃ OH	(m)	No Reaction
14	CH ₂ =CHC(CH ₃) ₂ OH	(n)	No Reaction
15	PhMgBr	(o)	No Reaction
16	PhLi	(p)	No Reaction

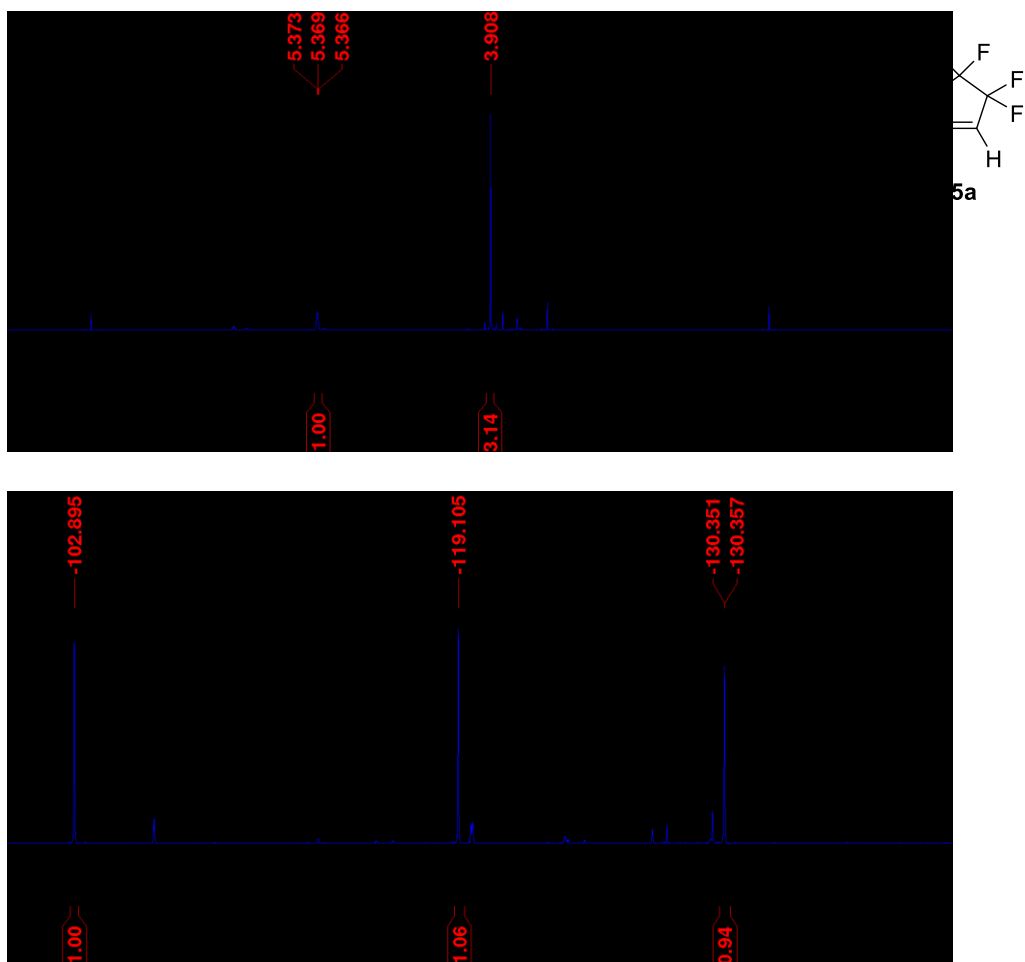
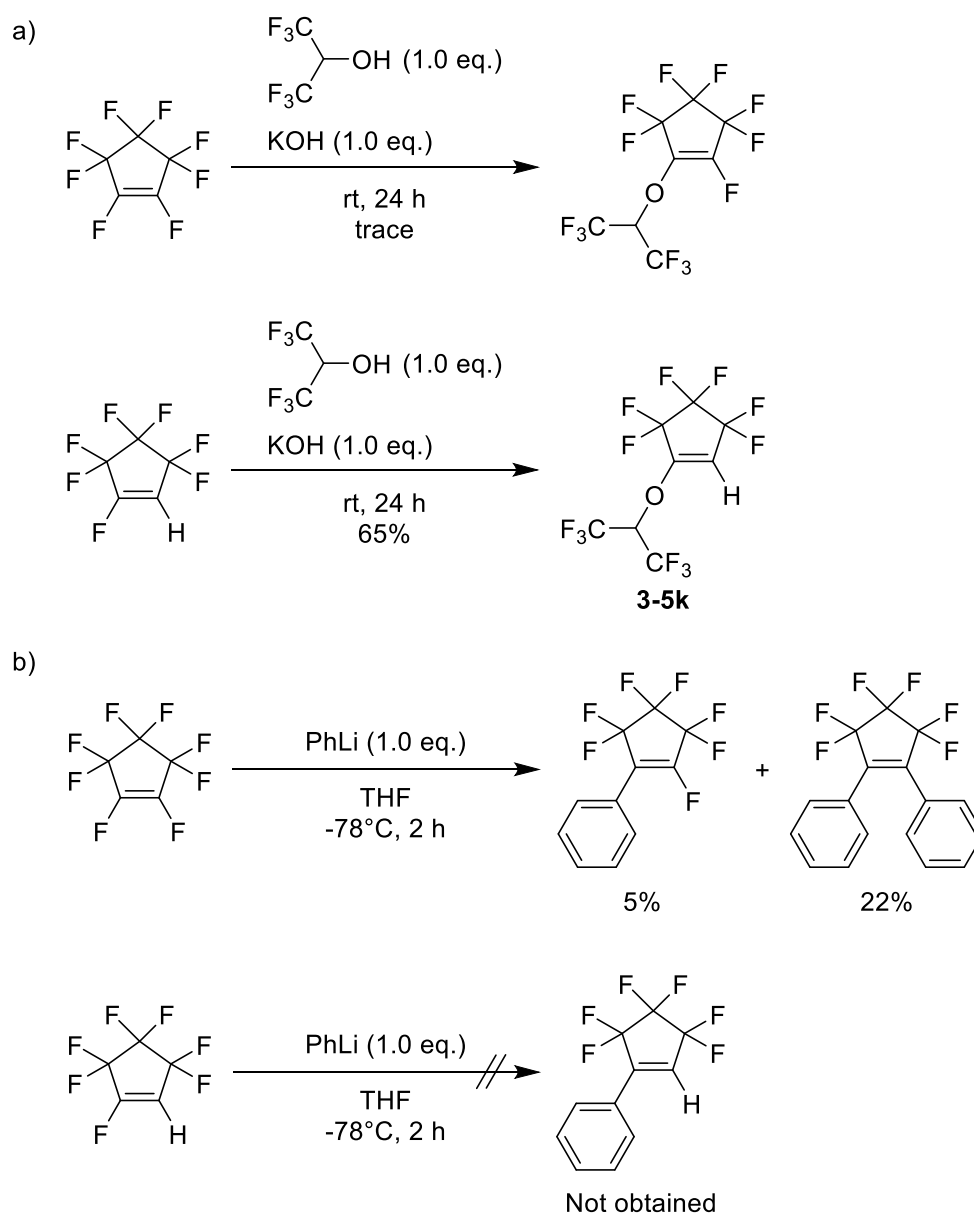
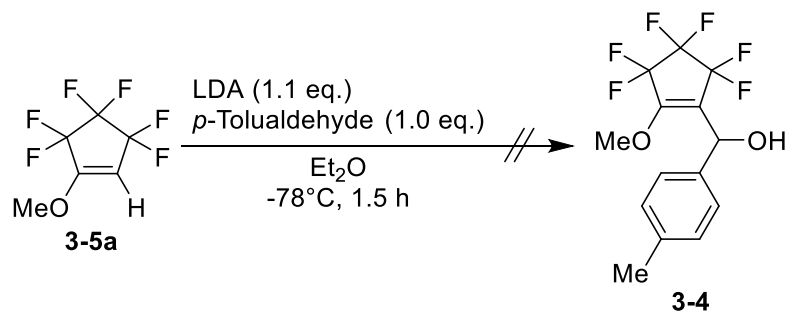


Fig. 3-3. 化合物 3-5a の ¹H(上)、¹⁹F(下) NMR スペクトル

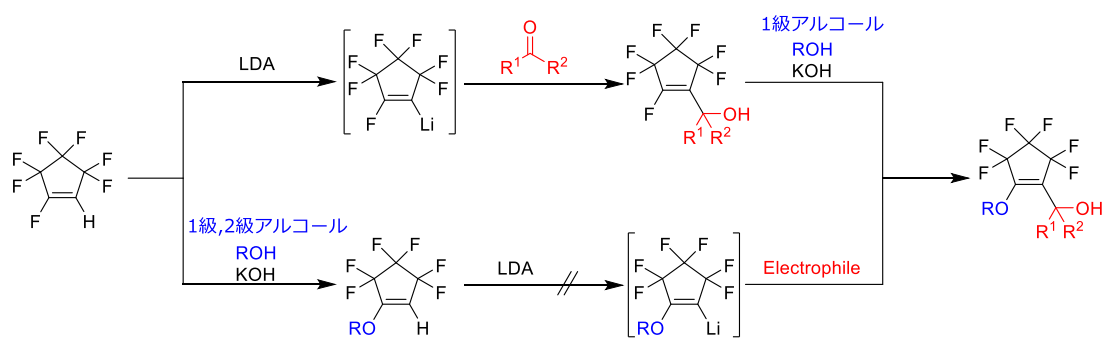


Scheme 3-10. OFCP ならびに HFCP と求電子剤との反応

合成した化合物 **3-5** は sp^2 炭素に結合した水素があることから **Table 3-2** と同様に、更なる求電子剤との反応が期待できる。化合物 **3-5a** と *p*-トルアルデヒドとの反応を検討した (**Scheme 3-11**)。しかし、反応の進行は確認されなかった。これは、化合物 **3-5a** のリチオ化が進行しなかったためと考えられる。このことから、HFCP を LDA で処理し、アルデヒド、ケトン類の導入、続く 1 級アルコールとの反応は可能であるが、1 級、2 級アルコールを反応させた後の脱プロトン化が困難であることが明らかとなった (**Scheme 3-12**)。



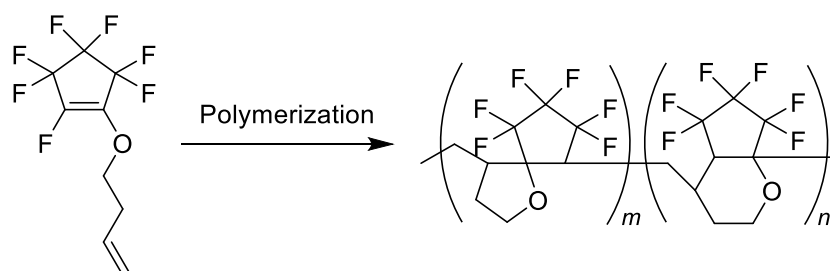
Scheme 3-11. 化合物 **3-5a** と求電子剤との反応



Scheme 3-12. HFCP と求電子剤および求核剤との反応

3-3-2 ビニルエーテルまたはアクリロイル付加体のポリマー化

得られた化合物 **3-5f-i** および **3-5k** は分子の末端に二重結合を有しているため、ラジカル重合によるポリマー化が可能である。特に、化合物 **3-5h** は筆者の所属研究グループの高木によって報告されている 3-ブテニルオキシヘプタフルオロシクロペンテンと類似していることから、ラジカル重合により主鎖にスピロビシクロの 2 種類の双環構造をもつ部分フッ素化透明ポリマーの合成が同様にできると考えられる (Scheme 3-13)⁵⁾。



Scheme 3-13. 双環式ポリマーの合成

得られたポリマーの収率と分子量を Table 3-4 に示す。ラジカル開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) を用い検討した。**3-5g**、**3-5i** はポリマー化しなかったが、他のモノマーは高収率でポリマー化が確認された。また、**3-5i** のポリマーは無溶媒のとき不溶性であった。これは、ラジカル重合が二重結合部位のみならず、シクロペンテン環の二重結合部位にも反応し、複雑に架橋したためと考えられる。THF を溶媒にした場合、収率の低下は見られたが、無色の粘性の高い液体が得られた。**3-5h** のポリマーは上記に示した双環式ポリマーにはならず、二重結合部位のみ重合が確認された。化合物 **3-5f** から得られた **Poly-1** (BPO 10 mol%) および化合物 **3-5i** から得られた **Poly-3** (BPO 1 mol%) の TGA 結果を Fig. 3-4 に示す。それぞれ、 $T_{d5\%}=180$ 、 129°C であった。**Poly-1** は分子鎖が短いため、**Poly-3** は非晶性のため耐熱性が低いと考えられる。

Table 3-4. ビニルエーテルまたはアクリロイル付加体のポリマー化

Monomer	BPO (mol%)	Yield (%)	$M_n^a)$	$M_w^a)$	$M_w / M_n^a)$
3-5f	5	—	—	—	—
	10	95	690	1,040	1.50
	20	97	1,280	1,420	1.11
3-5g	10	—	—	—	—
	20	—	—	—	—
3-5h	10	97	1,360	1,620	1.19
	20	92	1,620	1,860	1.15
3-5i	1	99 ^{b)}	—	—	—
	5	99 ^{b)}	—	—	—
	10	99 ^{b)}	—	—	—
	20	99 ^{b)}	—	—	—
3-5l	10	—	—	—	—
	20	—	—	—	—

a) Determined by GPC vs. polystyrene standards using CHCl_3 as an eluent.

b) Insoluble polymer

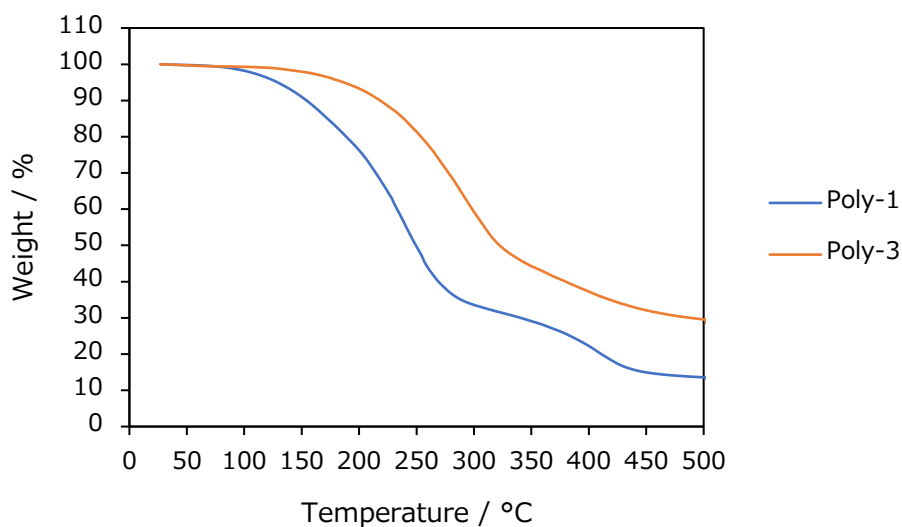
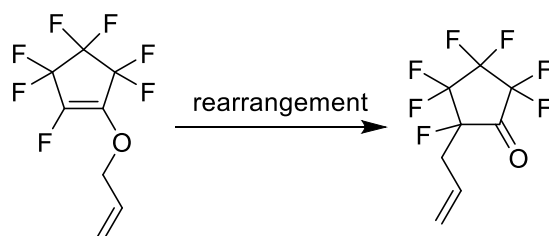


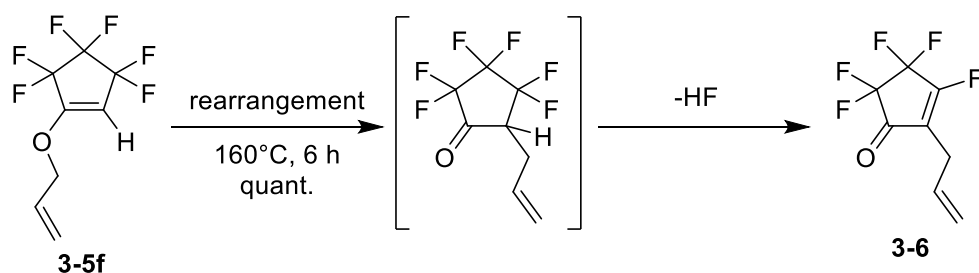
Fig. 3-4. Poly-1 および Poly-3 の TGA 曲線

3-3-3 含フッ素 2,2-ジ-2-プロペニル-1,3-シクロペンタンジエンの合成

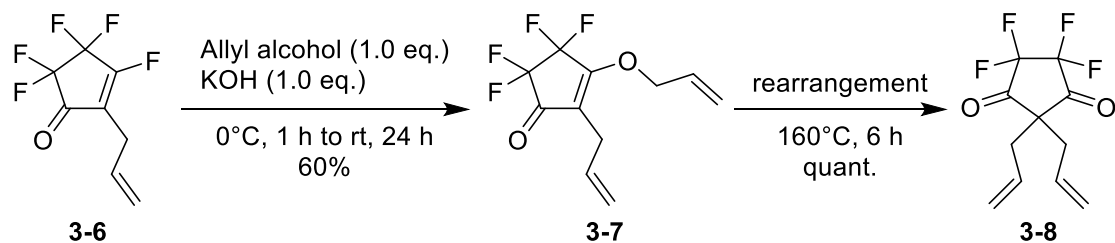
合成したアリルアルコール付加体 **3-5f** は OFCP のアリルアルコール付加体と同様に転位が起こると考えられる (Scheme 3-14, 15)。 **3-5f** を 160°C で 6 時間加熱したところ、末端の二重結合がとなりのビニル位炭素と反応して、転位したのちの脱 HF した化合物 **3-6** が得られた。また、**3-6** は sp^2 炭素に結合したフッ素があるので、さらにアリルアルコールを反応させた後、同様な転位反応が起こることが予想できる (Scheme 3-16)。アリルアルコールとの反応は収率 60%と **3-5e** の合成時と比べると収率の低下がみられたが、転位は定量的に進行した。



Scheme 3-14. 2-アリルヘプタフルオロシクロペンタノンの合成

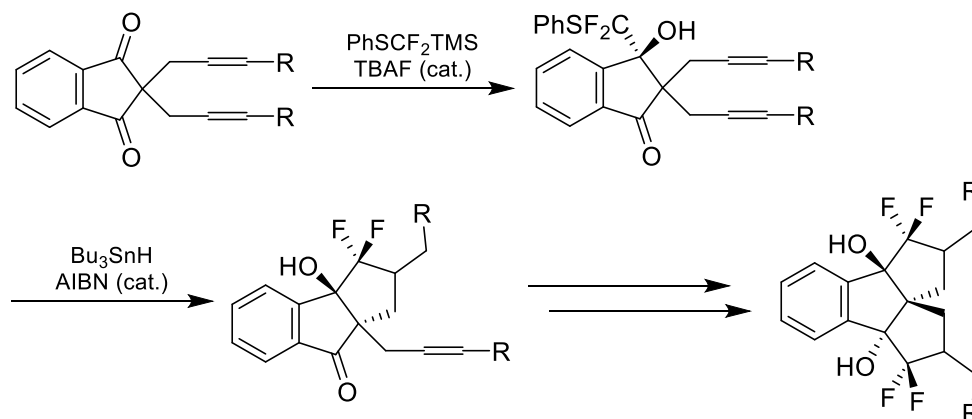


Scheme 3-15. 転位体 **3-6** の合成

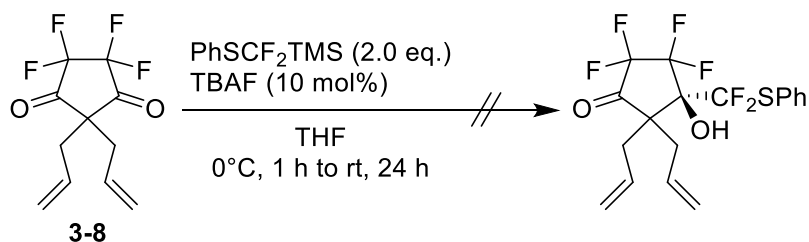


Scheme 3-16. 含フッ素 2,2-ジ-2-プロペニル-1,3-シクロペンタンジエンの合成

化合物 **3-8** は Thaharn らが報告している含フッ素トリキナンへと変換できると考え検討した (**Scheme 3-17, 18**)⁶⁾。しかし、ジフルオロメチル化の進行が確認されず原料回収となった。これは、平面性の高いベンゼン環からフッ素に代わり 5 員環が歪んだため反応しなかったと考えている。

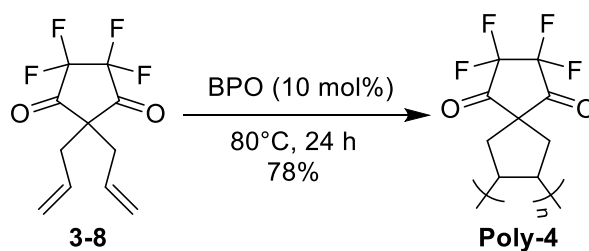


Scheme 3-17. 含フッ素トリキナンの合成



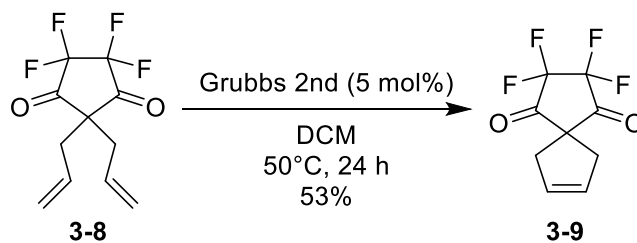
Scheme 3-18. 化合物 **3-8** のジフルオロメチル化

また、化合物 **3-8** のポリマー化についても検討した (**Scheme 3-19**)。ラジカル開始剤として **BPO** を用いて検討したが、5、20 mol% のときは反応が進行しなかったが、10 mol% のとき反応の進行が確認された。GPC 測定をしたところ、 $M_n = 680$ 、 $M_w = 800$ と 3~4 量体と非常に短いものとなった。



Scheme 3-19. 化合物 **3-8** のラジカル重合

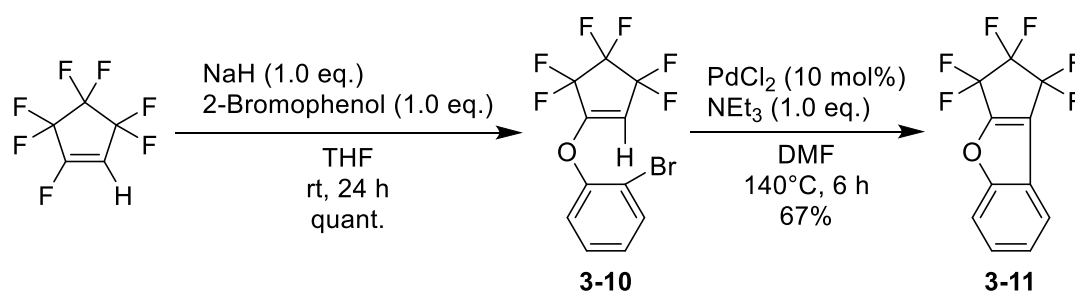
化合物 **3-8** は分子内に二重結合を2つもつため、閉環メタセシス反応を検討した(**Scheme 3-20**)。Grubbs 第 1 世代では反応の進行は確認されなかったが、第 2 世代では中程度の収率で反応の進行が確認された。



Scheme 3-20. 化合物 **3-8** の閉環メタセシス

3-3-4 含フッ素ベンゾフランおよびベンゾジフランの合成

HFCEP と 2-ブロモフェノールとの反応により含フッ素ベンゾフラン前駆体 (**3-10**) を合成し、パラジウム触媒を用いた環化により含フッ素ベンゾフラン (**3-11**) の合成を検討した (Scheme 3-21)。HFCEP と 2-ブロモフェノールとの反応は定量的に進行し、化合物 **3-10** が得られた。続いて、塩化パラジウム触媒を用いて環化を試みたところ含フッ素ベンゾフラン **3-11** が収率 67% で得られた。化合物 **3-10** および **3-11** の ^1H NMR スペクトルを Fig.3-5 に示す。化合物 **3-11** は **3-10** で観測された sp^2 炭素に結合した水素 (5.1 ppm 付近) が消失し、ベンゼン環の 4 つの水素が別々に観測された。また、化合物 **3-11** の UV スペクトルを Fig.3-6 に示す。ベンゾフランの吸収極大波長が 282 nm に観測されるのに対し、合成した **3-11** は $\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$ とベンゾフランと変わらない結果となった。



Scheme 3-21. 含フッ素ベンゾフランの合成

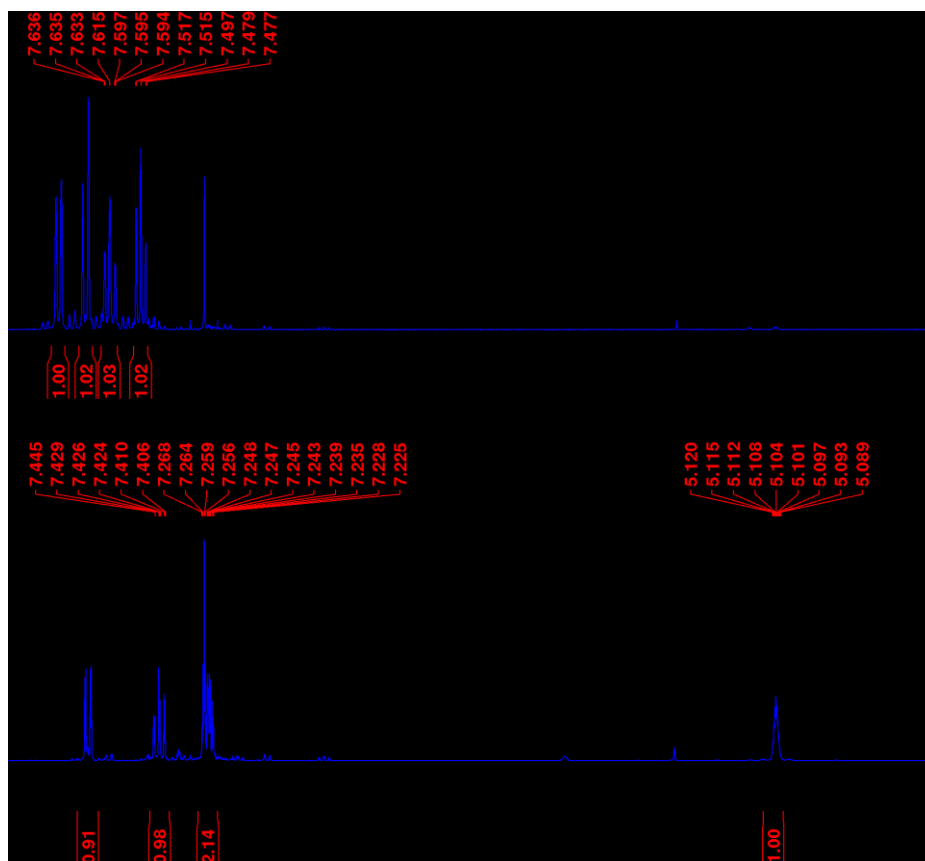


Fig. 3-5. 化合物 3-10 (下) と 3-11 (上) の ^1H NMR スペクトル

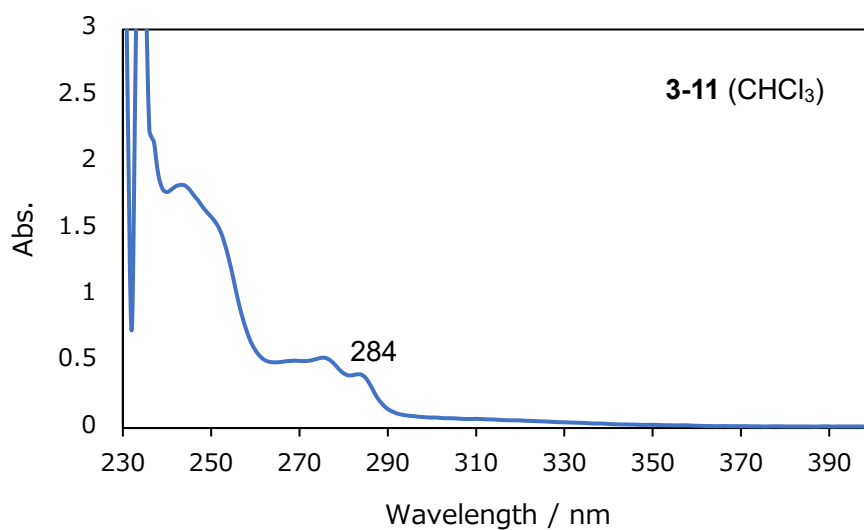
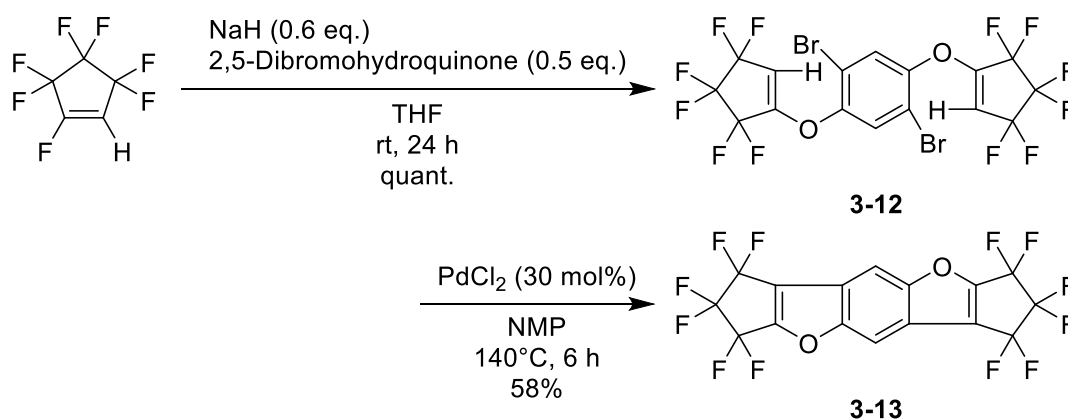


Fig. 3-6. 化合物 3-11 の UV スペクトル

また、2-ブロモフェノールの代わりに 2,5-ジブロモヒドロキノンを用いれば、両端にシクロペンテン環をもつベンゾジフランが合成できると考え検討した (Scheme 3-22)。HFCP と 2,5-ジブロモヒドロキノンとの反応は定量的に進行し、化合物 **3-12** が得られた。また、化合物 **3-12** の構造は単結晶 X 線構造解析でも明らかにした (Fig. 3-7)。続いて、先程と同様の環化条件で反応を検討したが目的の含フッ素ベンゾジフランは得られず、片一方のみが環化した化合物が得られた。反応条件の検討を行った結果、塩化パラジウム 30mol%、溶媒に NMP 用い 140°C で 6 時間加熱することで目的の含フッ素ベンゾジフラン (**3-13**) が収率 58% で得られた。化合物 **3-12** および **3-13** の ¹H NMR スペクトルを Fig.3-8 に示す。化合物 **3-13** は **3-12** で観測された sp² 炭素に結合した水素 (5.2 ppm 付近) が消失し、ベンゼン環の水素が低磁場シフトして 8.14 ppm にシングレットとして観測された。また、化合物 **3-13** の UV スペクトルを Fig.3-9 に示す。ベンゾジフランの吸収極大波長が、295 nm に観測されるのに対し、合成した **3-13** は λ_{max} = 306 nm とわずかではあるが長波長シフトが確認された。また、化合物 **3-11** と比較すると、共役系が拡張されているため長波長に吸収極大が観測された。



Scheme 3-22. 含フッ素ベンゾジフランの合成

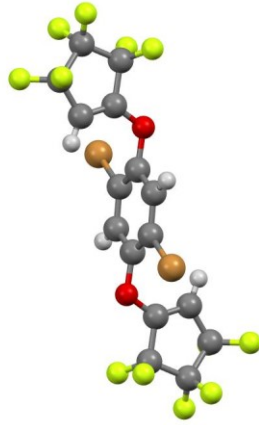


Fig. 3-7. 化合物 3-12 の分子構造

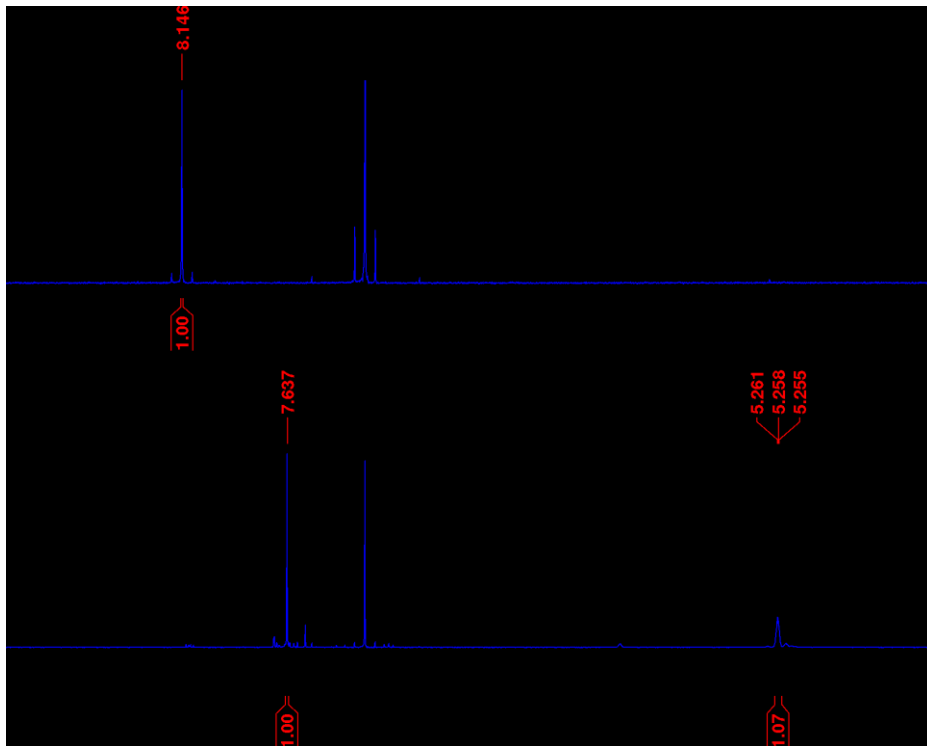


Fig. 3-8. 化合物 3-12 (下) と 3-13 (上) の ^1H NMR スペクトル

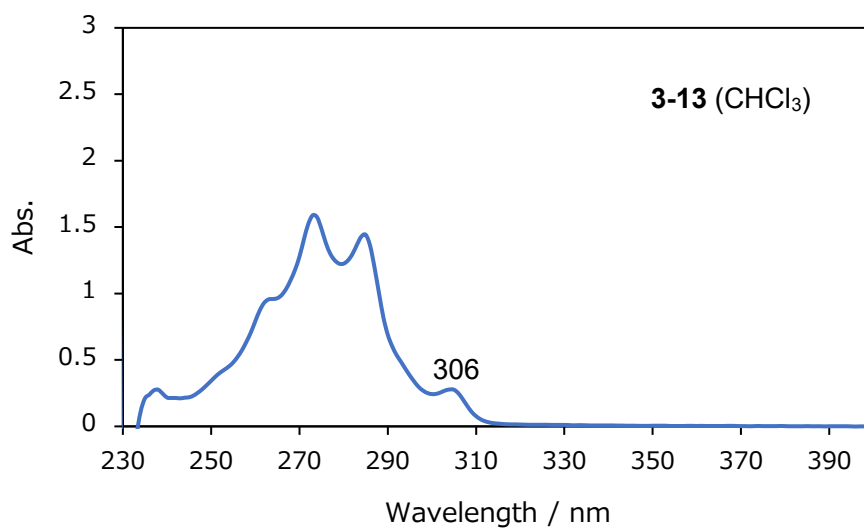


Fig. 3-9. 化合物 3-13 の UV スペクトル

3-4 総括

本章では、HFCP の sp^2 炭素に結合した水素あるいはフッ素の反応性について検討した。 sp^2 炭素に結合した水素の反応では、水素をリチウムに変換し各種求電子剤との反応を行った。芳香族アルデヒドや芳香族ケトンが高収率で進行し、脂肪族アルデヒドは中程度の収率で反応が進行した。しかし、DMF やエステル、酸クロリドなどへの反応の進行は確認されず目的生成物は得られなかった。これは、HFCP のリチオ体の反応性が通常の有機リチウム試薬よりも反応性が低いためであると考えている。また、エポキシドやベンジルブロミドのような求電子剤との反応も試みたが、反応の進行は確認されなかった。合成した **3-2** はヒドロキシ基をもつため、重合できると考えられるが、反応性が低く反応の進行は確認されなかった。しかし、このヒドロキシ基が塩基と作用しにくいことから、更に求核剤と反応させることが可能であると判明した。

sp^2 炭素に結合したフッ素と各種求核剤との反応を行った。1 級、2 級アルコールとの反応は中程度から高収率で反応が進行した。特にヘキサフルオロイソプロパノールは OFCP との反応ではほとんど進行が確認されないのに対し、収率 65%と中程度で反応の進行が確認された。しかし、3 級アルコールやフェニルマグネシウムブロミド、フェニルリチウムでは反応の進行は確認されなかった。フェニルリチウムにおいては、求核付加よりも水素のリチウムへの置換が優先するため反応の進行が確認されなかった。また、合成した **3-5** と求電子剤との反応を検討したが、反応の進行は確認されなかった。このことから、HFCP に対し求電子剤を反応させた後に求核剤を反応させることは可能であるが、求核剤を反応させた後に求電子剤を反応させることは困難であることが明らかとなった。化合物 **3-5f**、**h**、**i** から得られたポリマーは分子量が短いオリゴマーまたは不溶性のポリマーであったが、ラジカル重合の進行自体は確認された。また、2,2-ジ-2-プロペニル-1,3-シクロペンタンジエンは効率よく合成できたが、重合が進行しにくく数量体得られた。含フッ素ベンゾフランおよびベンゾジフランの合成では、前駆体を定量的に合成でき、パラジウム触媒を用いた環化は中程度の収率で進行した。

3-5 実験項

試薬

用いた試薬、溶媒は市販品を使用した。

測定装置

(1) NMR スペクトル

Bruker AVANCE 400 型を使用した。測定溶媒には CDCl_3 を用い、 CHCl_3 に由来するシングレット (7.26 ppm) を基準ピークとした。

(2) IR スペクトル

日本分光製の FTIR-420 型赤外分光高度計を使用した。固体サンプルの場合、KBr 錠剤法により、液体サンプルの場合、NaCl 板液膜法により測定した。

(3) 熱重量分析

Rigaku 製の Thermo Plus EVO を Ar 雰囲気下で使用した。

(4) 単結晶 X 線構造解析

Rigak 製の XtaLabMini を使用した。測定には、 $\text{MoK}\alpha$ 線 ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) を用いた。

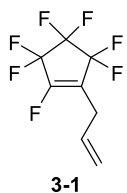
(5) GPC 測定

島津製の LC-20AD シリーズを使用した。展開溶媒は CHCl_3 を用い、標準物質としてポリスチレンを用い検量線を作成して、分子量を測定した。

(6) UV-vis スペクトル

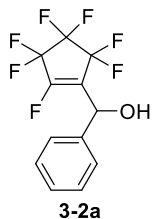
島津製の UV-3101PC 型分光光度計を使用した。測定溶媒には CHCl_3 を用いた。

1-アリルヘプタフルオロシクロペンテン (3-1)



Ar 雰囲気下、ジイソプロピルアミン (1.4 mL, 10 mmol)と dry Et₂O (30 mL)を入れた 50 mL の二口フラスコを-78 °C に冷却した。次に、1.6 M-*n*-BuLi ヘキサン溶液 (3.5 mL, 5.5 mmol)をガラス製シリンジで加え、-78 °C で 1 時間攪拌した後に、ヘプタフルオロシクロペンテン (0.97 g, 5.0 mmol)を加え、-78 °C で 30 分攪拌した。アリルブロミド (0.42 mL, 5.0 mmol)をガラス製シリンジで加え、-78 °C で 1 時間攪拌した後、常温で 24 時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液で反応を停止し、トリフルオロ酢酸エチル (0.36 mL, 5.0 mmol)をガラス製シリンジで加え、¹⁹F NMR を測定した。¹⁹F NMR 収率 9%。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -111.33 (m, 2F), -119.38 (m, 2F), -130.65 (m, 2F), -134.23 (m, 1F).

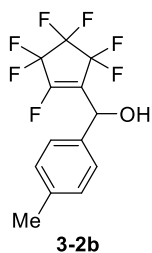
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) フェニルメタノール (3-2a)



Ar 雰囲気下、ジイソプロピルアミン (1.4 mL, 10 mmol)と dry Et₂O (30 mL)を入れた 50 mL の二口フラスコを-78 °C に冷却した。次に、1.6 M-*n*-BuLi ヘキサン溶液 (3.5 mL, 5.5 mmol)をガラス製シリンジで加え、-78 °C で 1 時間攪拌した後に、HFCEP (0.97 g, 5.0 mmol)を加え、-78 °C で 30 分攪拌した。ベンズアルデヒド (0.56 mL, 5.0 mmol)をガラス製シリンジで加え、-78 °C で 1 時間攪拌した後、1M 塩酸で反応を停止させた。ジエチルエーテルを用いて三回抽出操作を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン:酢酸エチル = 9:1)により単離し、黄色液体として **3-2a** を得た。収量 1.40 g, 収率 93%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.55 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 7.41-7.43 (m, 5H). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.07 (d, 1F, *J* = 239.2 Hz), -130.04 (d, 1F, *J* = 239.2 Hz), -128.34 (m, 1F), -120.38 (d, 1F, *J* = 259.3 Hz), -118.19 (d, 1F, *J* = 259.3 Hz), -109.98 (d, 1F, *J* = 256.2 Hz), -107.42 (d, 1F, *J* = 256.2 Hz).

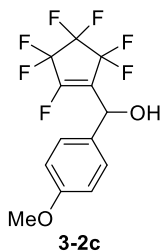
同様の方法で化合物 **3-2b-q** を合成した。

(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-メチルフェニルメタノール (3-2b)



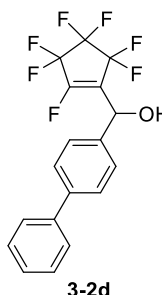
収量 1.57 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.37 (s, 3H), 2.50 (s, 1H), 5.68 (s, 1H), 7.22 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.05 (d, 1F, *J* = 239.1 Hz), -130.00 (d, 1F, *J* = 239.1 Hz), -128.67 (m, 1F), -120.33 (d, 1F, *J* = 260.0 Hz), -118.09 (d, 1F, *J* = 260.0 Hz), -110.01 (d, 1F, *J* = 256.1 Hz), -107.12 (d, 1F, *J* = 256.1 Hz).

(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-メトキシフェニルメタノール (**3-2c**)



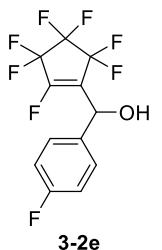
収量 1.37 g, 収率 83%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.40 (s, 1H), 3.18 (s, 3H), 5.66 (s, 1H), 6.93 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.33 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.02 (d, 1F, *J* = 239.8 Hz), -129.96 (d, 1F, *J* = 239.8 Hz), -128.81 (m, 1F), -120.30 (d, 1F, *J* = 260.0 Hz), -118.01 (d, 1F, *J* = 260.0 Hz), -110.04 (d, 1F, *J* = 257.4 Hz), -107.17 (d, 1F, *J* = 257.4 Hz).

(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -ビフェニルメタノール (**3-2d**)



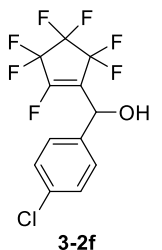
収量 1.88 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.47 (s, 1H), 5.78 (s, 1H), 7.37 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.43 – 7.50 (m, 4H), 7.59 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.93 (d, 1F, *J* = 238.9 Hz), -129.88 (d, 1F, *J* = 238.9 Hz), -128.06 (m, 1F), -120.05 (d, 1F, *J* = 260.6 Hz), -118.00 (d, 1F, *J* = 260.6 Hz), -109.87 (d, 1F, *J* = 256.7 Hz), -106.88 (d, 1F, *J* = 256.7 Hz).

(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-フルオロフェニルメタノール (**3-2e**)



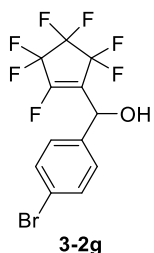
収量 1.59 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.54 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 7.10 (t, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.41 (dd, 2H, *J* = 5.2, 8.7 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.05 (d, 1F, *J* = 239.1 Hz), -130.02 (d, 1F, *J* = 239.1 Hz), -128.13 (m, 1F), -120.36 (d, 1F, *J* = 260.6 Hz), -118.20 (d, 1F, *J* = 260.6 Hz), -111.93 (m, 1F), -109.95 (d, 1F, *J* = 256.5 Hz), -107.06 (d, 1F, *J* = 256.5 Hz).

(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-クロロフェニルメタノール (**3-2f**)



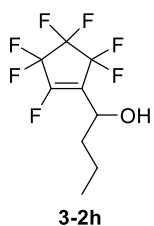
収量 1.51 g, 収率 90%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.57 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 7.36 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.39 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -131.01 (d, 1F, *J* = 239.9 Hz), -129.99 (d, 1F, *J* = 239.9 Hz), -127.78 (m, 1F), -120.35 (d, 1F, *J* = 260.8 Hz), -118.19 (d, 1F, *J* = 260.8 Hz), -109.92 (d, 1F, *J* = 257.7 Hz), -106.93 (d, 1F, *J* = 257.7 Hz).

(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-ブロモフェニルメタノール (**3-2g**)



収量 1.89 g, 収率 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 2.57 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 7.30 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.55 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.01 (d, 1F, $J = 238.9$ Hz), -129.96 (d, 1F, $J = 238.9$ Hz), -127.69 (m, 1F), -120.35 (d, 1F, $J = 262.1$ Hz), -118.18 (d, 1F, $J = 262.1$ Hz), -109.90 (d, 1F, $J = 257.2$ Hz), -106.91 (d, 1F, $J = 257.2$ Hz).

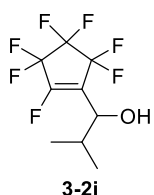
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) ブタノール (**3-2h**)



3-2h

収量 0.64 g, 収率 48%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.98 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz), 1.46 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.28 (s, 1H), 4.69 (s, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.04 (d, 1F, $J = 240.0$ Hz), -130.08 (d, 1F, $J = 240.0$ Hz), -129.88 (m, 1F), -120.25 (d, 1F, $J = 260.0$ Hz), -118.40 (d, 1F, $J = 260.0$ Hz), -110.04 (d, 1F, $J = 257.8$ Hz), -107.47 (d, 1F, $J = 257.8$ Hz).

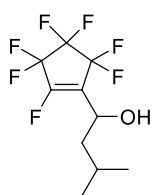
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -2-メチルプロパノール (**3-2i**)



3-2i

収量 0.67 g, 収率 50%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.21 (d, 6H, $J = 2.9$ Hz), 2.06 (m, 1H), 3.09 (s, 1H), 4.34 (s, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.43 (d, 1F, $J = 240.3$ Hz), -129.95 (d, 1F, $J = 240.3$ Hz), -129.33 (m, 1F), -120.84 (d, 1F, $J = 258.2$ Hz), -117.83 (d, 1F, $J = 258.2$ Hz), -110.87 (d, 1F, $J = 257.5$ Hz), -106.21 (d, 1F, $J = 257.5$ Hz).

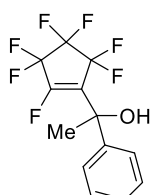
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -3-メチルブタノール (**3-2j**)



3-2j

収量 0.67 g, 収率 50%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.98 (d, 6H, $J = 6.1$ Hz), 1.54 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.06 (s, 1H), 4.75 (s, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -130.69 (d, 1F, $J = 240.0$ Hz), -130.18 (d, 1F, $J = 240.0$ Hz), -129.88 (m, 1F), -120.15 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz), -118.52 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz), -109.74 (d, 1F, $J = 257.4$ Hz), -107.53 (d, 1F, $J = 257.4$ Hz).

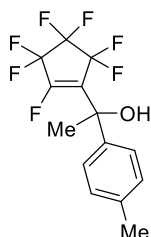
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) フェニルエタノール (**3-2k**)



3-2k

収量 1.37 g, 収率 83%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.95 (s, 3H), 2.51 (s, 1H), 7.42 (m, 5H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.36 (d, 1F, $J = 238.4$ Hz), -130.42 (d, 1F, $J = 238.4$ Hz), -125.85 (m, 1F), -120.29 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz), -118.64 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz), -108.23 (d, 1F, $J = 259.7$ Hz), -105.75 (d, 1F, $J = 259.7$ Hz).

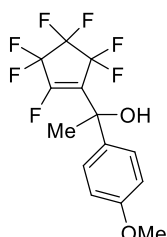
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-メチルフェニルエタノール (**3-2l**)



3-2l

収量 1.54 g, 収率 94%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.93 (s, 3H), 2.36 (s, 4H), 7.21 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.33 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.32 (d, 1F, $J = 240.5$ Hz), -130.43 (d, 1F, $J = 240.5$ Hz), -126.11 (m, 1F), -120.17 (d, 1F, $J = 260.6$ Hz), -118.74 (d, 1F, $J = 260.6$ Hz), -108.07 (d, 1F, $J = 258.6$ Hz), -106.00 (d, 1F, $J = 258.6$ Hz).

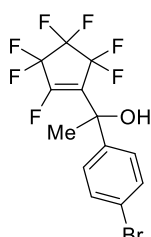
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-メトキシフェニルエタノール (**3-2m**)



3-2m

収量 1.72 g, 収率 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.93 (s, 3H), 2.36 (s, 4H), 7.21 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.33 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.32 (d, 1F, $J = 240.5$ Hz), -130.43 (d, 1F, $J = 240.5$ Hz), -126.11 (m, 1F), -120.17 (d, 1F, $J = 260.6$ Hz), -118.74 (d, 1F, $J = 260.6$ Hz), -108.07 (d, 1F, $J = 258.6$ Hz), -106.00 (d, 1F, $J = 258.6$ Hz).

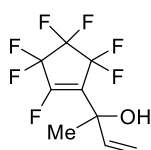
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -4-ブロモフェニルエタノール (**3-2n**)



3-2n

収量 1.96 g, 収率 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.93 (s, 3H), 2.50 (s, 1H), 7.34 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.53 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.45 (d, 1F, $J = 238.7$ Hz), -130.39 (d, 1F, $J = 238.7$ Hz), -125.33 (m, 1F), -120.47 (d, 1F, $J = 259.6$ Hz), -118.57 (d, 1F, $J = 259.6$ Hz), -108.42 (d, 1F, $J = 260.4$ Hz), -105.47 (d, 1F, $J = 260.4$ Hz).

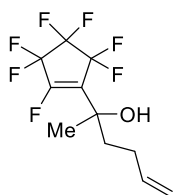
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -1-メチル-2-プロペン-1-オール (**3-2o**)



3-2o

収量 1.10 g, 収率 83%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.67 (s, 3H), 1.69 (s, 1H), 5.27 (d, 1H, $J = 10.6$ Hz), 5.40 (d, 1H, $J = 17.2$ Hz), 6.07 (dd, 1H, $J = 17.2, 10.6$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -130.76 (m, 2F), -126.44 (m, 1F), -119.89 (d, 1F, $J = 258.2$ Hz), -119.11 (d, 1F, $J = 258.2$ Hz), -107.56 (d, 1F, $J = 259.7$ Hz), -106.67 (d, 1F, $J = 259.7$ Hz).

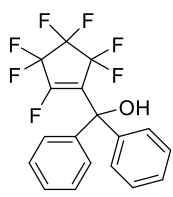
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -1-メチル-4-ブテン-1-オール (**3-2p**)



3-2p

収量 1.15 g, 収率 79%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.58 (s, 3H), 1.92 (m, 2H), 2.17 (m, 2H), 5.07 (m, 2H), 5.83 (m, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.13 (d, 1F, $J = 239.7$ Hz), -130.23 (d, 1F, $J = 239.7$ Hz), -127.62 (m, 1F), -120.06 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz), -118.64 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz), -108.44 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz), -106.16 (d, 1F, $J = 260.2$ Hz).

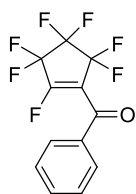
(ヘプタフルオロシクロペンテン-1-イル) -1,1-ジフェニルメタノール (**3-2q**)



3-2q

収量 1.88 g, 収率 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 2.07 (s, 1H), 7.31 (m, 4H), 7.40 (m, 6H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -131.02 (m, 2F), -122.26 (m, 1F), -119.42 (m, 2F), -106.95 (m, 2F).

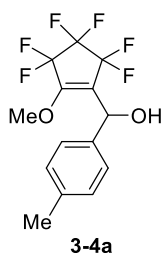
ベンゾイルヘプタフルオロシクロペンテン(**3-3**)



3-3

Ar 雰囲気下、**3-2a** (1.50 g, 5.0 mmol) とジクロロメタン (20 mL) を入れた 50 mL ナスフラスコを 0°C に冷却した。次に、硫酸水素カリウム (0.034 g, 5 mol%)、TEMPO (7.8 mg, 1 mol%)、次亜塩素酸ナトリウム五水和物 (1.97 g, 12 mmol) を加え、常温で 24 時間攪拌した後、亜硫酸ナトリウム水溶液で反応を停止させた。ジクロロメタンを用いて三回抽出操作を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 9:1) により単離し、黄色液体として **3-3** を得た。収量 1.28 g, 収率 86%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.59 (dd, 2H, $J = 7.8, 7.5$ Hz), 7.75 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 8.02 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -174.78 (d, 1F, $J = 17.7$), -135.81 (d, 1F, $J = 245.6$ Hz), -135.31 (d, 1F, $J = 256.3$ Hz), -126.82 (d, 1F, $J = 259.3$ Hz), -120.07 (dd, 1F, $J = 256.3, 17.7$ Hz), -118.60 (d, 1F, $J = 245.6$ Hz), -112.06 (d, 1F, $J = 259.3$ Hz).

(ヘキサフルオロシクロペンテン-1-メトキシ) -4-メチルフェニルメタノール (**3-4a**)



3-4a

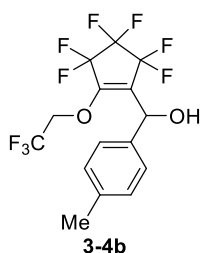
Ar 雰囲気下、水酸化カリウム (0.17 g, 3.0 mmol) とメタノール (0.12 mL, 5.0 mmol) を入れたネジ口試験管を 0°C に冷却した。次に、**3-2b** (0.63 g, 2.0 mmol) をガラス製シリンジで加え、 0°C で 1 時間攪拌した後、常温で 24 時間攪拌した。蒸留水で反応を停止させ、蒸留水と塩化カルシウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、黄色液体として **3-4a** を得た。収量 0.60 g, 収率 92%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 2.26 (s, 3H), 2.50 (s, 1H), 3.91 (s, 3H), 5.56 (s, 1H), 7.09 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.19 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$

(376 Hz, CDCl₃, δ): -130.31 (d, 1F, *J* = 238.0 Hz), -128.85 (d, 1F, *J* = 238.0 Hz), -113.31 (d, 1F, *J* = 262.6 Hz), -110.22 (d, 1F, *J* = 262.6 Hz), -108.27 (d, 1F, *J* = 254.9 Hz), -103.55 (d, 1F, *J* = 254.9 Hz).

同様の方法で化合物 **3-4b**、**c**、**e** を合成した。

(ヘキサフルオロシクロペンテン-1-トリフルオロエトキシ) -4-メチルフェニルメタノール

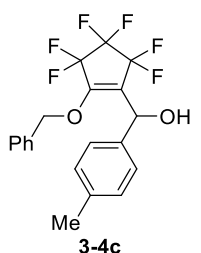
(3-4b)



収量 0.50 g, 収率 64%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.36 (s, 3H), 2.41 (s, 1H), 4.49 (m, 2H), 5.71 (s, 1H), 7.20 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.28 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.54 (d, 1F, *J* = 238.7 Hz), -129.20 (d, 1F, *J* = 238.7 Hz), -113.79 (d, 1F, *J* = 260.2 Hz), -110.91 (d, 1F, *J* = 260.2 Hz), -109.04 (d, 1F, *J* = 257.1 Hz), -104.78 (d, 1F, *J* = 257.1 Hz).

(ヘキサフルオロシクロペンテン-1-ベンジルアルコキシ) -4-メチルフェニルメタノール

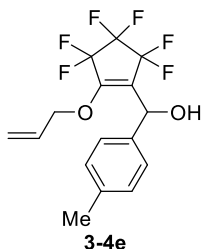
(3-4c)



収量 0.37 g, 収率 46%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.35 (s, 3H), 2.43 (s, 1H), 5.22 (s, 2H), 5.65 (s, 1H), 7.38 (m, 9H). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.22 (d, 1F, *J* = 238.3 Hz), -128.98 (d, 1F, *J* = 238.3 Hz), -112.76 (d, 1F, *J* = 260.4 Hz), -110.03 (d, 1F, *J* = 260.4 Hz), -108.15 (d, 1F, *J* = 255.8 Hz), -104.05 (d, 1F, *J* = 255.8 Hz).

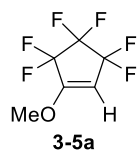
(ヘキサフルオロシクロペンテン-1-アリルアルコキシ) -4-メチルフェニルメタノール (**3-**

4e)



収量 0.36 g, 収率 51%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.36 (s, 3H), 2.43 (s, 1H), 4.71 (s, 1H), 5.34 (m, 2H), 5.68 (s, 1H), 5.90 (m, 2H), 7.18 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.54 (d, 1F, *J* = 238.7 Hz), -129.20 (d, 1F, *J* = 238.7 Hz), -113.79 (d, 1F, *J* = 260.2 Hz), -110.91 (d, 1F, *J* = 260.2 Hz), -109.04 (d, 1F, *J* = 257.1 Hz), -104.78 (d, 1F, *J* = 257.1 Hz).

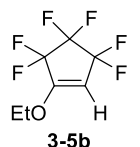
1-メトキシヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5a**)



Ar 雰囲気下、水酸化カリウム(0.28 g, 5.0 mmol)とメタノール(0.2 mL, 5.0 mmol)を入れたネジ口試験管を 0°C に冷却した。次に、HFCP (0.97 g, 5.0 mmol) をガラス製シリンジで加え、0°C で 1 時間攪拌した後、常温で 24 時間攪拌した。蒸留水で反応を停止させ、蒸留水と塩化カルシウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、無色液体として **3-5a** を得た。収量 1.03 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 3.91 (s, 3H), 5.37 (m, 1H)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.35 (s, 2F), -119.11 (s, 2F), -102.89 (s, 2F)。

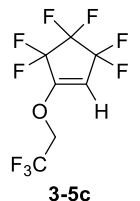
同様の方法で化合物 **3-5b-I** を合成した。

1-エトキシヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5b**)



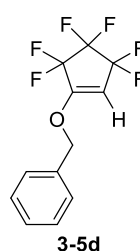
収量 1.10 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.48 (t, 3H, J = 7.1 Hz), 4.10 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 5.31 (m, 1H)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.50 (s, 2F), -119.09 (s, 2F), -102.73 (s, 2F)。

1-トリフルオロエトキシヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5c**)



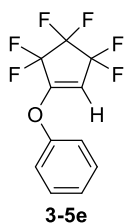
収量 1.07 g, 収率 78%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 4.37 (q, 2H, J = 7.5 Hz), 5.48 (m, 1H)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.37 (s, 2F), -118.81 (s, 2F), -104.01 (s, 2F), -73.49 (t, 3F, J = 7.5 Hz)。

1-ベンジルヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5d**)



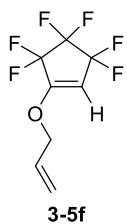
収量 1.41 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 5.08 (s, 2H), 5.41 (m, 1H), 7.42 (m, 5H)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.37 (s, 2F), -118.81 (s, 2F), -102.80 (s, 2F)。

1-フェノキシヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5e**)



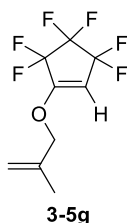
収量 1.14 g, 収率 85%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 5.20 (m, 1H), 7.17 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.35 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.48 (dd, 2H, $J = 8.7, 7.7$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -129.87 (s, 2F), -118.86 (s, 2F), -103.56 (s, 2F).

1-アリルオキシヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5f**)



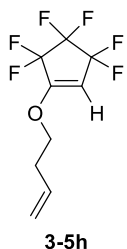
収量 1.16 g, 収率 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 4.55 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz), 5.33 (m, 1H), 5.46 (m, 2H), 5.96 (m, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -130.44 (s, 2F), -118.97 (s, 2F), -102.81 (s, 2F).

1-[(2-メチル-2-プロペニル)オキシ]ヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5g**)



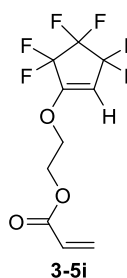
収量 1.06 g, 収率 86%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.83 (s, 3H), 4.49 (s, 2H), 5.12 (m, 2H), 5.36 (m, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -129.79 (s, 2F), -118.76 (s, 2F), -103.86 (s, 2F).

1-[(3-ブテン-1-イル)オキシ]ヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5h**)



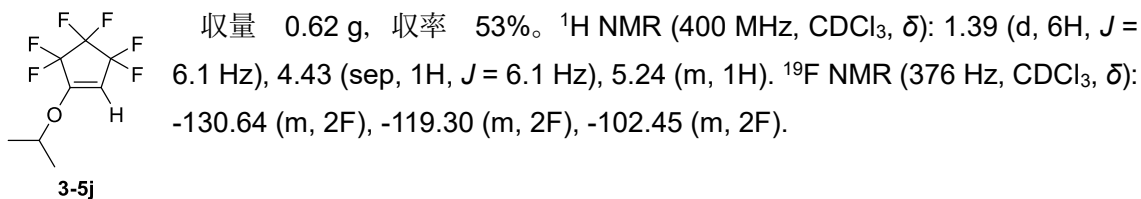
収量 1.23 g, 収率 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 2.57 (q, 2H, $J = 6.7$ Hz), 4.03 (t, 2H, $J = 6.7$ Hz), 5.18 (m, 2H), 5.31 (m, 1H), 5.81 (m, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -130.41 (s, 2F), -119.00 (s, 2F), -102.75 (s, 2F).

1-(アクリル酸2-オキシエチル-1-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5i**)

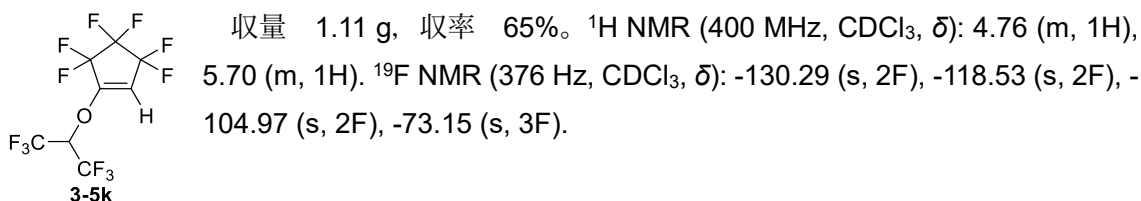


収量 1.45 g, 収率 99%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.80 (m, 2H), 4.25 (m, 2H), 5.44 (m, 1H), 5.89 (m, 1H), 6.14 (m, 1H), 6.46 (m, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 Hz, CDCl_3 , δ): -130.40 (m, 2F), -118.89 (m, 2F), -103.17 (m, 2F). IR (neat, cm^{-1}): 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$).

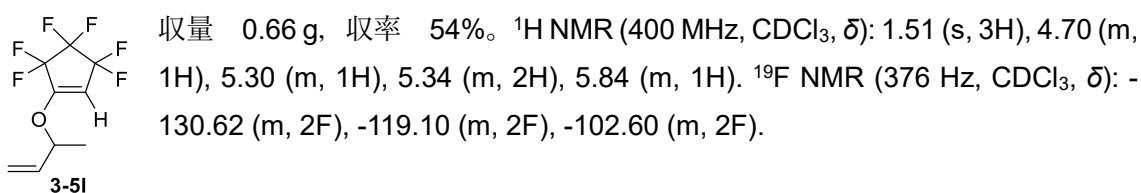
1-イソプロポキシヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5j**)



1-(ヘキサフルオロイソプロポキシ)ヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5k**)



1-(1-ブテン-3-オキシ)ヘキサフルオロシクロペンテン(**3-5l**)

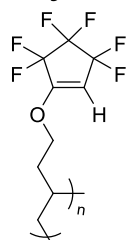


Poly-1 の合成



同様の方法で **Poly-2** を合成した。

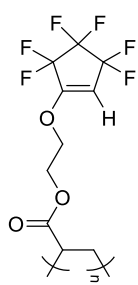
Poly-2



Poly-2

収量 0.72 g, 収率 97%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.47–1.67 (4H), 3.92–4.19 (2H), 5.26–5.43 (1H). ^{19}F NMR (376 Hz, CDCl_3 , δ): -130.35 (2F), -118.93 (2F), -102.78 (2F).

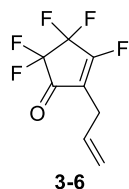
Poly-3



Poly-3

Ar 雰囲気下、化合物 **3-5i** (0.87 g, 3.0 mmol) と過酸化ベンゾイル (0.0073 g, 1 mol%) を入れたネジ口試験管を 80°C で 24 時間加熱攪拌した。反応溶液がゲル化し、不溶性となったためそのまま回収した。収量 0.87 g, 収率 99%。
IR (KBr, cm^{-1}): 1734 ($\nu_{\text{C=O}}$).

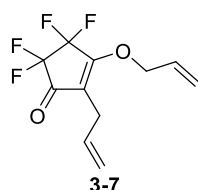
2-アリルペンタフルオロシクロペンタノン(**3-6**)



3-6

Ar 雰囲気下、化合物 **3-6** (1.16 g, 5.0 mmol) を入れたネジ口試験管を 160°C で 6 時間加熱攪拌し、無色液体として **3-6** を得た。収量 1.06 g, 収率 99%。
 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.15 (d, 2H, $J = 5.9$ Hz), 5.20 (t, 2H, $J = 9.0$ Hz), 5.81 (m, 1H). ^{19}F NMR (376 Hz, CDCl_3 , δ): -126.82 (s, 2F), -123.29 (d, 2F, $J = 15.0$ Hz), -102.81 (t, 1F, $J = 15.0$ Hz). IR (neat, cm^{-1}): 1726 ($\nu_{\text{C=O}}$).

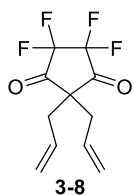
2-アリル-3-(3-ブテン-1-イルオキシ) テトラフルオロシクロペンタノン(**3-7**)



3-7

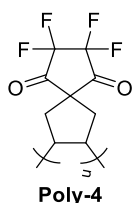
Ar 雰囲気下、水酸化カリウム (0.28 g, 5.0 mmol) とアリルアルコール (0.29 g, 5.0 mmol) を入れたネジ口試験管を 0°C に冷却した。次に、**3-6** (1.06 g, 5.0 mmol) をガラス製シリンジで加え、 0°C で 1 時間攪拌した後、常温で 24 時間攪拌した。蒸留水で反応を停止させ、蒸留水と塩化カルシウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、無色液体として **3-7** を得た。収量 0.75 g, 収率 60%。
 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.08 (d, 2H, $J = 6.3$ Hz), 4.20 (d, 1H, $J = 5.4$ Hz), 5.00 (d, 1H, $J = 5.4$ Hz), 5.08 (m, 2H), 5.45 (m, 2H), 5.79 (m, 1H), 6.01 (m, 1H). ^{19}F NMR (376 Hz, CDCl_3 , δ): -126.30 (s, 2F), -116.38 (s, 2F). IR (neat, cm^{-1}): 1728 ($\nu_{\text{C=O}}$).

テトラフルオロ-2,2-ジ-2-プロペニル-1,3-シクロペンタンジエン(3-8)



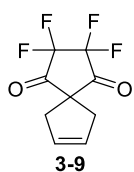
Ar 雰囲気下、化合物 **3-7** (1.25 g, 5.0 mmol)を入れたネジ口試験管を 160°C で 6 時間加熱攪拌し、無色液体として **3-8** を得た。収量 1.25 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.60 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 5.17 (m, 2H), 5.55 (m, 1H). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -130.54 (s, 4F). IR (neat, cm⁻¹): 1763 (ν_{C=O}).

Poly-4 の合成



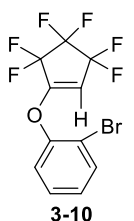
Ar 雰囲気下、化合物 **3-8** (0.25 g, 1.0 mmol)と過酸化ベンゾイル (0.024 g, 10 mol%)を入れたネジ口試験管を 80°C で 24 時間加熱攪拌した。その後、反応溶液をヘキサンに加え、室温で攪拌し、吸引濾過により黒色液体として **Poly-4** を得た。収量 0.20 g, 収率 78%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.20 (2H), 1.57 (1H). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -127.85 (4F). IR (neat, cm⁻¹): 1726 (ν_{C=O}).

テトラフルオロスピロ[4,4]ノン-7-エン-1,4-ジエン(3-9)



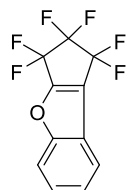
Ar 雰囲気下、化合物 **3-8** (0.13 g, 0.50 mmol)と Grubbs 2nd (0.021 g, 5 mol%)、dry DCM (2 mL)を入れたネジ口試験管を 50°C で 24 時間加熱攪拌した。有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去し、得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : ジクロロメタン = 1:1)により単離し、無色液体として **3-9** を得た。収量 0.059 g, 収率 53%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.31 (m, 2H), 5.19 (m, 1H). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -124.97 (s, 4F).

1-(2-ブロモフェノキシ)ヘキサフルオロシクロペンテン(3-10)



Ar 雰囲気下、2-ブロモフェノール (0.86 g, 5.0 mmol)と水素化ナトリウム (0.12 g, 5.0 mmol)と dry THF (30 mL)を入れた 50 mL の二口フラスコを 0°C に冷却した。次に、HFCP (0.97 g, 5.0 mmol)をガラス製シリンジに加え、0°C で 1 時間攪拌した後、常温で 24 時間攪拌した。蒸留水で反応を停止させ、ジエチルエーテルを用いて三回抽出操作を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 9:1)により単離し、無色液体として **3-10** を得た。収量 1.73 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 5.10 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.43 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.70 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz). ¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -129.79 (m, 2F), -118.76 (m, 2F), -103.86 (m, 2F).

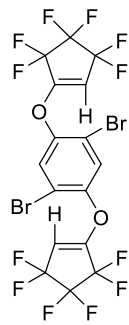
ヘキサフルオロペンタ[b]ベンゾフラン(3-11)



3-11

Ar 雰囲気下、化合物 **3-10** (0.35 g, 1.0 mmol) と塩化パラジウム (0.018 g, 10 mol%)、トリエチルアミン (0.10 g, 1.0 mmol)、dry DMF (5 mL) を入れたネジ口試験管を 140°C で 6 時間加熱攪拌した。蒸留水で反応を停止させ、酢酸エチルを用いて三回抽出操作を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 9:1) により単離し、無色液体として **3-11** を得た。収量 0.18 g, 収率 67%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.50 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.61 (t, 1H, *J* = 8.6 Hz), 7.71 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz), 7.81 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -121.39 (m, 2F), -110.08 (m, 2F), -105.66 (m, 2F)。

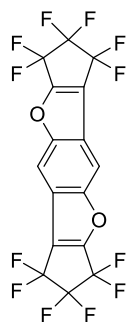
2,5-ジブromo-1,4- (ビスヘキサフルオロシクロペンテン-1-オキシ) ベンゼン(3-12)



3-12

Ar 雰囲気下、2,5-ジブromoヒドロキノン (0.67 g, 2.5 mmol) と水素化ナトリウム (0.15 g, 6.0 mmol) と dry THF (30 mL) を入れた 50 mL の二口フラスコを 0°C に冷却した。次に、HFCP (0.97 g, 5.0 mmol) をガラス製シリンジで加え、0°C で 1 時間攪拌した後、常温で 24 時間攪拌した。蒸留水で反応を停止させ、ジエチルエーテルを用いて三回抽出操作を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 9:1) により単離し、黄色固体として **3-12** を得た。収量 1.54 g, 収率 99%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 5.26 (m, 2H), 7.64 (s, 2H)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -129.77 (m, 2F), -118.50 (m, 2F), -104.21 (m, 2F)。

ベンゾビスヘキサフルオロペンタ[b]ジフラン(3-13)



3-13

Ar 雰囲気下、化合物 **3-12** (0.61 g, 1.0 mmol) と塩化パラジウム (0.054 g, 30 mol%)、dry NMP (5 mL) を入れたネジ口試験管を 140°C で 6 時間加熱攪拌した。蒸留水で反応を停止させ、酢酸エチルを用いて三回抽出操作を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶媒をエバポレーターによって減圧留去した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィー (silicagel, *n*-ヘキサン : ジクロロメタン = 7:3) により単離し、黄色固体として **3-13** を得た。収量 0.26 g, 収率 58%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.14 (s, 2H)。¹⁹F NMR (376 Hz, CDCl₃, δ): -121.42 (s, 2F), -110.61 (s, 2F), -105.83 (s, 2F)。

単結晶 X 線構造解析

化合物 **3-2d**、**3-12** の単結晶 X 線構造解析は、Rigaku XtaLabMini diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$))を用いて行った。構造細密化には SHELXT-2014/5 を使用した⁸⁾。測定条件および結晶解析のデータの詳細を **Table 3-3**、**3-4** に示す。

Table 3-3. 化合物 **3-2d** の結晶解析データ

Empirical formula	C18 H11 F7 O2	
Formula weight	392.27	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 11.9575(4) Å	$\alpha = 93.189(2)^\circ$.
	b = 15.0488(4) Å	$\beta = 103.047(3)^\circ$.
	c = 18.7014(5) Å	$\gamma = 93.622(3)^\circ$.
Volume	3263.36(17) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.597 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.157 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Crystal size	0.530 x 0.430 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	1.698 to 25.499°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -22<=l<=22	
Reflections collected	8658	
Independent reflections	12109 [R(int) = 0.0417]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12109 / 0 / 974	
Goodness-of-fit on F ²	1.978	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1551, wR2 = 0.4491	
R indices (all data)	R1 = 0.1817, wR2 = 0.4808	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.062 and -0.850 e.Å ⁻³	

Table 3-4. 化合物 **3-12** の結晶解析データ

Empirical formula	C16 H4 Br2 F12 O2	
Formula weight	616.01	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 11.455(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.159(2) Å	$\beta = 109.93(14)^\circ$.
	c = 11.005(13) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1915(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.137 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.359 mm ⁻¹	
F(000)	1176	
Crystal size	0.340 x 0.260 x 0.250 mm ³	
Theta range for data collection	2.273 to 25.499°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	8484	
Independent reflections	1776 [R(int) = 0.0269]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1776 / 0 / 145	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1541	
R indices (all data)	R1 = 0.0730, wR2 = 0.1725	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.845 and -0.434 e.Å ⁻³	

3-6 参考文献

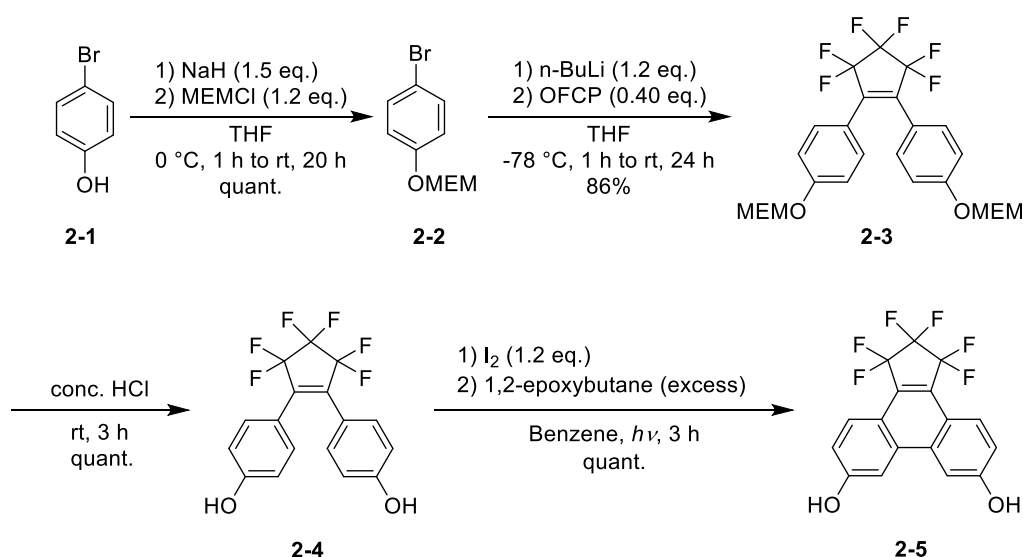
- 1) W. H. Gschwend, R. H. Rodriguez *Organic Reactions* **1979**, 26, No pp.
- 2) S. Nakasugi, T. Sugimoto Jpn. 2008208082. 2008-09-11.
- 3) T. Ishimura Jpn. 2013095715. 2013-05-20.
- 4) S. Yamada, E. Ishii, T. Konno, T. Ishihara *Tetrahedron*. **2008**, 64, 4215–4223.
- 5) T. Kubota, A. Takaki Jpn. 2007314586. 2007-12-06.
- 6) W. Thaharn, D. Soorukram, C. Kuhakarn, V. Reutrakul, M. Pohmakotr *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 388–402.
- 7) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, C71, 3–8.

第 4 章

総括

本論文の前半ではヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成とポリマー化について、後半では HFCP の sp^2 炭素に結合した水素あるいはフッ素の反応性の活用について述べた。

第 2 章では、芳香環上に求核性置換基であるヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレンの合成およびポリエステル、ポリエーテルへの展開について述べた。4-ブロモフェノール (**2-1**) のヒドロキシ基をメトキシエトキシメチル (MEM) 基で保護した後、リチオ体に変換した。次に、OFCP との求核付加-脱フルオリド反応とそれに続く脱保護により環化前駆体ビス (ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロシクロペンテン (**2-4**) を合成した。Mallory 反応により 2,9 位にヒドロキシ基をもつ含フッ素フェナントレン (**2-5**) の合成を高収率で達成した (Scheme 4-1)。



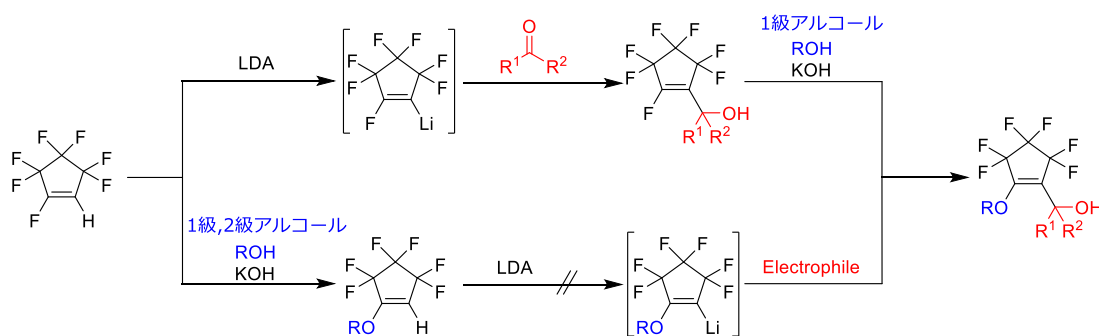
Scheme 4-1. 含フッ素フェナントレンの合成

化合物 **2-4**、**2-5** についての応用展開として、化合物 **2-4**、**2-5** と各種カルボン酸ジクロリドまたは OFCP との反応によりポリエステル、ポリエーテルの合成を達成した。ジアリールエテン型のポリマーの中でも **Poly-2**、**Poly-6** はクロロホルムなどの有機溶媒に溶解性を示すのに対し、その他のジアリールエテン型またはフェナントレン型のポリエステル、ポリエーテルは不溶性であった。これは、**Poly-2**、**Poly-6** と比較するとポリマー鎖がより剛直であるため不溶性になったと考えている。得られたポリマーは TGA 測定から高い耐熱性を示すことが確認された。また、化合物 **2-4**、**2-5** と OFCP との求核付加-脱フルオリド反応によるポリエーテルの合成についても達成した。

第 3 章では、HFCP の sp^2 炭素に結合した水素あるいはフッ素の反応性について述べた。 sp^2 炭素に結合した水素の反応では、水素をリチウムに変換し各種求電子剤との反応を行った。芳香族アルデヒドや芳香族ケトンでは高収率で進行し、脂肪族アルデヒドは中程度の収率

で反応が進行した。しかし、DMF やエステル基、酸クロリドなどへの反応の進行は確認されず目的生成物は得られなかった。これは、HFCP のリチオ体の反応性が通常の有機リチウム試薬よりも反応性が低いためと考えている。

sp^2 炭素に結合したフッ素と各種求核剤との反応を行った。1 級、2 級アルコールとの反応は中程度から高収率で反応が進行した。特にヘキサフルオロイソプロパノールは OFCP との反応ではほとんど進行が確認されないのに対し、収率 65%と中程度で反応の進行が確認された。しかし、3 級アルコールやフェニルマグネシウムブロミド、フェニルリチウムでは反応の進行は確認されなかった。フェニルリチウムにおいては、求核付加よりも水素のリチウムへの置換が優先するため反応の進行が確認されなかった。また、合成した **3-5** と求電子剤との反応を検討したが、反応の進行は確認されなかった。このことから、HFCP を LDA で処理し、アルデヒド、ケトン類の導入、続く 1 級アルコールとの反応は可能であるが、1 級、2 級アルコールを反応させた後の脱プロトン化が困難であることが明らかとなった (Scheme 4-2)。化合物 **3-5f**、**h**、**i** から得られたポリマーは分子量が短いオリゴマーまたは不溶性のポリマーであったがラジカル重合の進行が確認された。含フッ素ベンゾフランおよびベンゾジフランの合成では、前駆体を定量的に合成でき、パラジウム触媒を用いた環化は中程度の収率で進行した。



Scheme 4-2. HFCP と求電子剤および求核剤との反応

本研究では、OFCP または HFCP を用いた新規含フッ素化合物の合成ならびに得られた含フッ素フェナントレン誘導体から耐熱性ポリマーの合成へ展開することを実現した。さらに、HFCP は求核剤ならびに求電子剤の両方に反応することを見出した。以上の結果より、ポリフルオロシクロペンテンが含フッ素化合物のビルディングブロックになることを明らかにした。

本研究に関する論文

“Effective synthesis of fluorine-containing phenanthrene bearing hydroxyl group using Mallory reaction and its application for fluorinated polyesters”, S. Kataoka, H. Fukumoto, T. Kawasaki-Takasuka, T. Yamazaki, K. Nishimura, T. Agou, T. Kubota, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2019**, 218, 84-89.

本研究に関する学会発表

・○片岡頌治、山田桂輔、福元博基、久保田俊夫 「官能基化ヘキサフルオロシクロペンタ (I) フェナントレンの合成とそのポリマー化」 第 65 回高分子年次大会 2016 年 5 月 (神戸)

・○片岡頌治、吾郷友宏、福元博基、久保田俊夫 「オクタフルオロシクロペンテンを用いた含フッ素フェナントレンの合成とポリマーへの応用」 第 40 回フッ素討論会 2017 年 11 月 (鳥取)

・○片岡頌治、吾郷友宏、福元博基、久保田俊夫 「官能基化された含フッ素フェナントレンの合成と応用」 第 28 回茨城地区研究交流会 2017 年 12 月 (水戸)

その他の論文

“Facile transformation of 2*H*,3*H*-decafluoropentane (HFC-4310mee) into (Z)2*H*-nonafluoropent-2-ene and its application to the synthesis of polyfluorinated homoallylic ketones by Claisen rearrangement”, T. Agou, D. Aso, S. Kataoka, R. Tuchimochi, H. Fukumoto, T. Yamazaki, T. Kawasaki-Takasuka, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, T. Kubota, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2018**, 213, 74-79.

謝辞

本研究をするにあたり、6年間にわたり丁寧なご助言、ご指導を賜りました茨城大学大学院理工学研究科 久保田俊夫教授に深く感謝申し上げます。同時に多くのご指導およびご助言頂きました茨城大学大学院理工学研究科 福元博基准教授並びに吾郷友宏准教授に深く感謝申し上げます。

一部の試料について固体 NMR を測定して頂きました分子科学研究所 西村勝之准教授に感謝申し上げます。元素分析を行って頂きました茨城大学機器分析センターの埴浩之技術職員に感謝申し上げます。また、質量分析を行って頂きました東京農工大学応用化学部門 山崎孝教授並びに教務職員 高須賀智子博士に感謝申し上げます。

本研究の原料である HFCP を提供して頂きましたゼオン株式会社 杉本達也氏に感謝申し上げます。

最後に、私の研究活動や生活に関わって頂きました数多くの方々に感謝申し上げます。