

## 環状フルオロアルケンを原料とする 含フッ素多環芳香族炭化水素の合成と高分子化

茨城大学大学院理工学研究科 福元 博基

Cyclic fluoroalkenes are convenient starting materials for efficient synthesis of fluorine-containing organic compounds including polycyclic aromatic hydrocarbons (F-PAHs). Octafluorocyclopentene (OFCP) is also one of the cyclic fluoroalkenes and easily reacts with various aromatic nucleophiles to give 1,2-diarylfluorocyclopentene as a key intermediate for F-PAHs. In this meeting, we explain our recent studies on efficient synthesis of F-PAHs using OFCP and their polymerization of the obtained F-PAH based monomers..

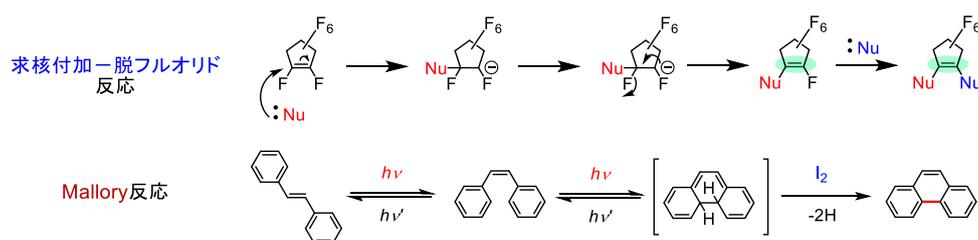
### 1. 緒言

フルオロアルケンは含フッ素高分子合成のビルディングブロックとして以前から国内外で活発に利用されている。ポリテトラフルオロエチレンの原料であるテトラフルオロエチレン (TFE) はその一例であるが、爆発性の気体である TFE を安全に取り扱うことのできる設備を必要とするため、特に大学の実験室レベルでの利用は困難である。また、沸点-29.4 °Cのヘキサフルオロプロペン (HFP) の研究例は多いが、TFE と同様、気体であるため取り扱いが難しく、求核試薬との付加脱離反応による生成物であるアルケン類の多くが幾何異性体 (E/Z 体) 混合物となるため、生成物の分離・精製も煩雑となる。

大学の実験室レベルで簡便にかつ安全に扱えるフルオロアルケンの一つとして環状の 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロシクロペンテン (OFCP) が挙げられる。沸点 27 °C の無色液体である OFCP は取り扱いが容易で、半導体製造用のドライエッチング剤として利用されているため、試薬メーカーからの入手も可能である。

OFCP は様々な求核試薬と速やかに付加脱離型の反応が進行し (求核-脱フルオリド反応)、ビニル炭素原子上に置換基が導入されたシクロペンテンを与えるため、様々な有機フッ素化合物・高分子合成の有用なビルディングブロックとして近年注目を集めている。<sup>1</sup> この反応のもう一つの特徴は二重結合が残るため二置換体の場合はスチルベン誘導体となる。我々はこの誘導体を酸化剤存在下で光照射することで環化が速やかに進行し (Mallory 反応)、<sup>2</sup> 含フッ素多環芳香族炭化水素 (F-PAH) が得られることを見出した。<sup>3</sup> Mallory 反応は基本的に芳香環の置換基の影響を受けにくいいため、あらかじめ重合性官能基を導入しておけば続く重合により対応するフルオロポリマーが合成可能である。

本講演では上記 2 反応を組み合わせた OFCP をビルディングブロックとする含フッ素 PAH モノマー合成とそれらの高分子化に関する我々の最近の成果を紹介する。



**Scheme 1** フルオロアルケンに対する求核付加-脱フルオリド反応（上式）ならびにジアリールエテンの光照射による酸化的分子内環化反応（Mallory 反応）（下式）

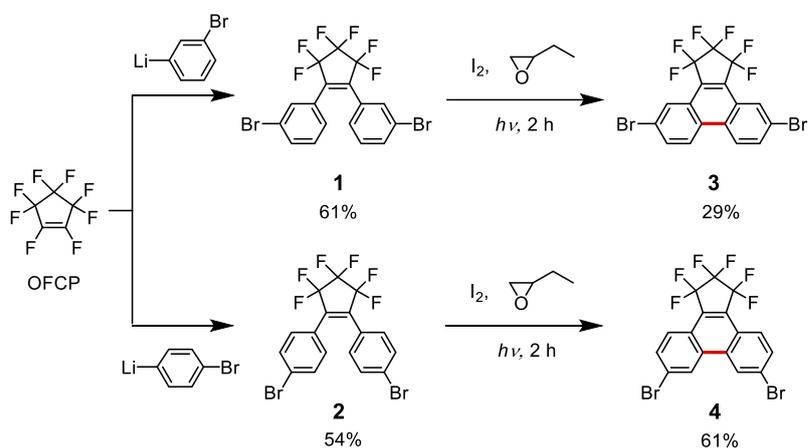


**Scheme 2** 求核付加-脱フルオリド反応と続く Mallory 反応による含フッ素 PAH モノマー合成とそれら的高分子化

## 2. 実験ならびに結果

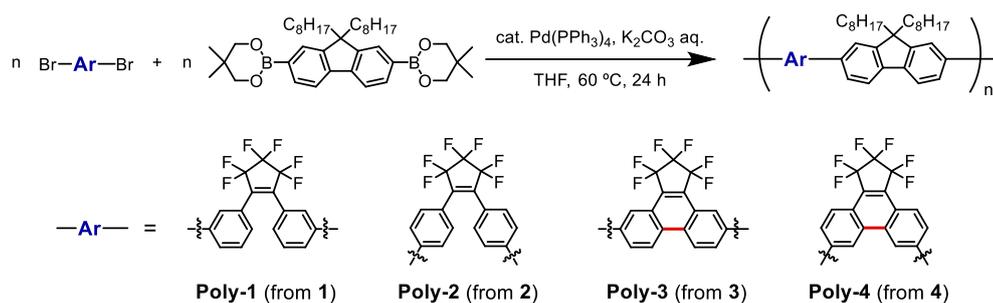
### (1) 含フッ素フェナントレンの効率的合成と高分子化<sup>3a</sup>

OFCP に対して *n*-BuLi 存在下 2 当量の *m*-ジブロモベンゼンを反応させることにより、ジアリールエテン **1** が中程度の収率で得られた。次にヨウ素を酸化剤として光を照射させると分子内閉環反応が進行し、含フッ素ジブロモフェナントレン **3** を 29% の収率で得た。*m*-ジブロモベンゼンの代わりに *p*-ジブロモベンゼンを用いた場合、**3** とは臭素の結合位置だけが異なる含フッ素ジブロモフェナントレン **4** が得られた (**Scheme 3**)。



**Scheme 3** OFCP を原料とする含フッ素ジブロモフェナントレンの効率的合成

ジブロモフェナントレン **3**、**4** および前駆体 **1**、**2** とジオクチルフルオレンのジボロン酸エステルとの Suzuki-Miyaura クロスカップリングにより含フッ素  $\pi$  共役高分子 (**Poly-1-Poly-4**) を与えた (**Scheme 4**)。数平均分子量が約 3,000~12,000 と大きくはないものの、5%重量損失温度はいずれも 400 °C前後と高い数値を示した (**Table 1**)。



**Scheme 4** 含フッ素ジブロモフェナントレンの $\pi$ 共役高分子化

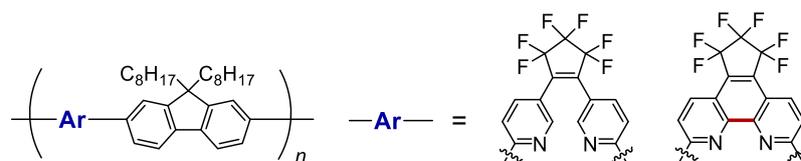
**Table 1** 得られた含フッ素 $\pi$ 共役高分子の分子量と5%重量損失温度

Polymer	$M_n^a$	$M_w$	yield (%)	$T_d(^{\circ}\text{C})^d$
<b>Poly-1</b>	6890 <sup>b</sup>	18200	93	400
<b>Poly-2</b>	15800 <sup>b</sup>	36400	63	406
<b>Poly-3</b>	25400 <sup>c</sup>	42000	82	381
<b>Poly-4</b>	12300 <sup>c</sup>	18100	89	406

<sup>a</sup>Estimated from GPC (polystyrene standards). <sup>b</sup>CHCl<sub>3</sub> eluent. <sup>c</sup>THF eluent. 5% weight-loss temperature measured by TGA under Ar with a heating rate of 10 °C.

ポリマーの紫外可視吸収スペクトルではクロロホルムに溶解した **Poly-3** の吸収極大 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) が最も長波長側 (380 nm) に現れ、4つのポリマーの中では一番有効共役系が長いことが考えられる。フィルムにした場合、410 nm 付近にもショルダーが観測されたことから、固体状態において **Poly-3** は凝集による秩序構造を形成していることが示唆された。発光スペクトルでは **Poly-3** の発光極大 ( $\lambda_{\text{em}}$ ) が最も短波長側 (416 nm) に現れ、フィルムでは逆に最も長波長側 (520 nm 付近) に発光強度の弱いピークとして観測されたことから、秩序構造による消光が起こっている可能性があると言える。一方、対応するジグザク構造の **Poly-4** のクロロホルム溶液の発光収率は **Poly-3** と比べると高い ( $\Phi = 0.60$ ) ため、同じフェナントレン骨格でも結合位置で異なる発光挙動を示すことが分かった。

フェナントレンと類似の骨格であるフェナントロリンについても同様の工程で含フッ素化ならびに  $\pi$  共役高分子の合成が可能であることも明らかにした (**Figure 1**)。<sup>3b</sup>



**Figure 1** OFCP を原料とする含フッ素フェナントロリンの高分子化

**Table 2** 得られた含フッ素  $\pi$  共役高分子の分光学的データ

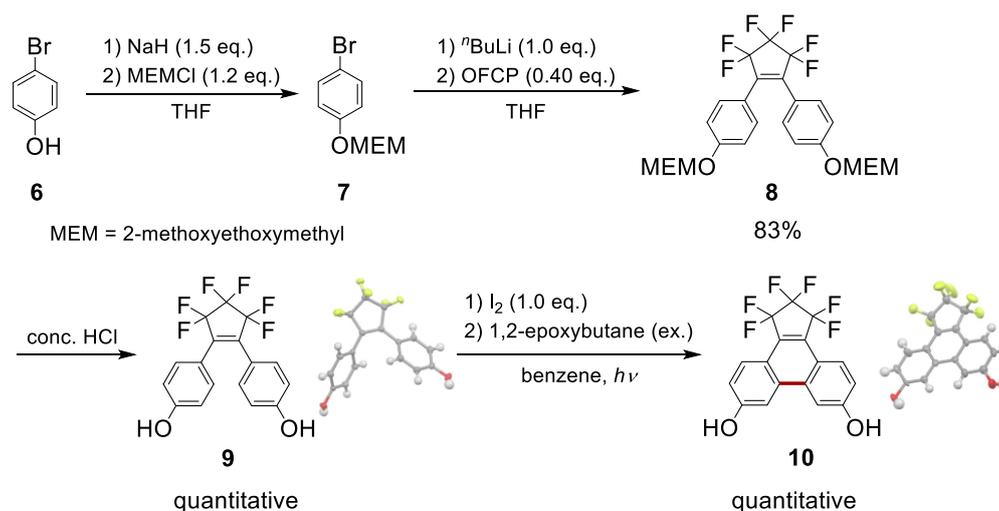
Polymer	CHCl <sub>3</sub> solution			cast film	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\Phi^a$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
<b>Poly-1</b>	329	478	0.03	329	448
<b>Poly-2</b>	350	486	0.72	350	498
<b>Poly-3</b>	380	416	0.37	380, 410 <sup>b</sup>	520
<b>Poly-4</b>	354	426	0.60	354, 380 <sup>b</sup>	463

<sup>a</sup>PL quantum yield calculated by comparing with the standard of quinine sulfate (ca. 10<sup>5</sup> M solution in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, having a quantum yield of 54.6%). <sup>b</sup>Shoulder peak.

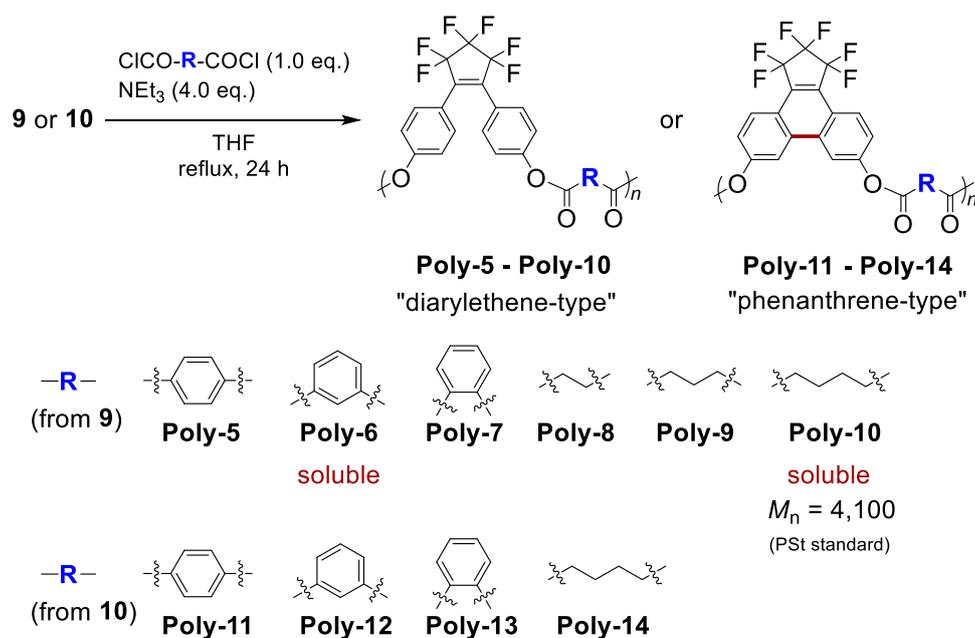
## (2) 含フッ素ポリエステル合成<sup>3c</sup>

あらかじめ合成した 4-ブロモフェノール **6** の MEM (2-メトキシエトキシメチル) 保護体 **7** をリチオ化し、OFCP と反応させることにより、ジアリールエテン **8** を得た。**8** の脱保護で得た前駆体 **9** の照射下での Mallory 反応を行うことで、ヒドロキシ基を有する含フッ素フェナントレン **10** を合成した (Scheme 5)。**10** は様々な酸ジクロリドと重縮合することで目的の含フッ素ポリエステル (Poly-11–Poly-14) を与えた。比較のために、**9** と酸ジクロリドとの重縮合も同様に行い、対応するポリエステル (Poly-5–Poly-10) を得た (Scheme 6)

有機溶媒への溶解性が著しく低いフェナントレン型ポリマー (Poly-11–Poly-14 と Poly-6、Poly-10) 以外のジアリールエテン型ポリマーの構造決定は IR スペクトルの C=O 伸縮振動のピークで判断した。CHCl<sub>3</sub> に可溶性な Poly-6、Poly-10 については <sup>1</sup>HNMR, <sup>19</sup>FNMR 測定、不溶性な Poly-5 については固体 <sup>13</sup>CNMR 測定により予想した構造と矛盾しないことを明らかにした。Poly-10 の数平均分子量は GPC 測定 (CHCl<sub>3</sub>) により 4,100 であった。液体の Poly-10 以外のすべてのポリマーの TGA 測定から、ジアリールエテン型ポリマー Poly-5、Poly-7、Poly-9 の 5%重量損失温度はそれぞれ 340、300、320 °C を示し、熱的に安定であった。一方、フェナントレン型ポリマー (Poly-11–Poly-14) は 250 °C 前後であったことから、重合の途中で不溶化し、予想よりも重合度が上がらなかったと考えられる。



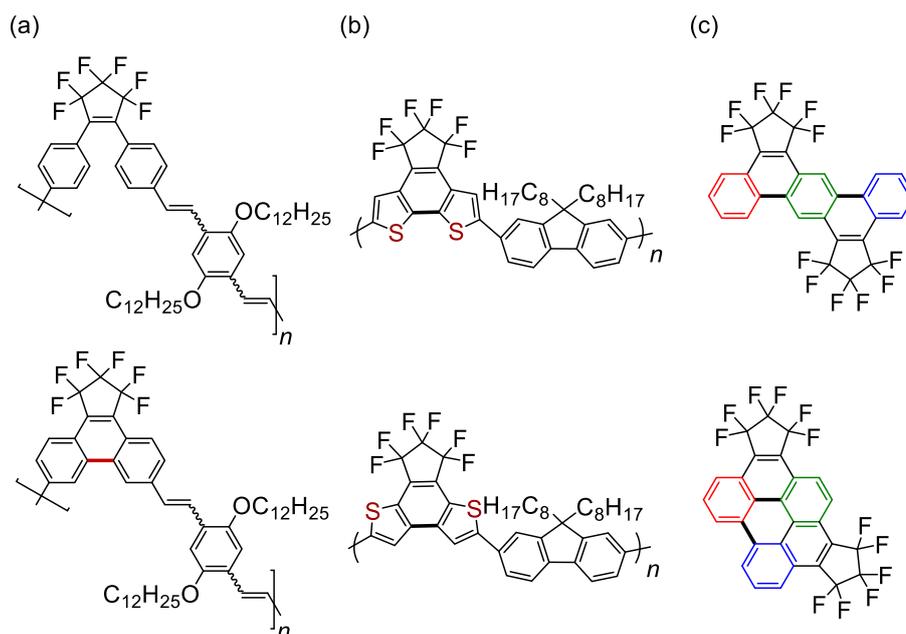
Scheme 5 ヒドロキシ基を有する含フッ素フェナントレンの合成



Scheme 6 含フッ素ジヒドロフェナントレンを原料とする含フッ素ポリエステル合成

(3) 上記以外の含フッ素高分子または芳香族炭化水素の合成

OFCP に対する求核-脱フルオリド反応と続く Mallory 反応を組み合わせることで、上記以外にも様々な含フッ素芳香族炭化水素に変換できることを明らかにした。例えば、発光性ポリパラフェニレンビニレン (PPV) (Figure 2a)<sup>3d</sup>、含硫黄  $\pi$  共役高分子 (Figure 2b)、多環芳香族炭化水素 (Figure 2c)<sup>3e</sup> も短工程で合成できることを見出した。



**Figure 2** OFCP を原料として合成した含フッ素多環芳香族炭化水素

#### 4. 結論

本講演では、入手と取り扱いが容易なフルオロアルケンとしてオクタフルオロシクロペンテン (OFCP) をビルディングブロックとする含フッ素多環芳香族炭化水素の合成と高分子化について紹介した。OFCP の二重結合部位の反応性を巧みに利用することで、様々な有機フッ素化合物へと変換できることを見出した。

#### 5. 参考文献

- (1) Yamada, S.; Konno, T.; Ishihara, T.; Yamanaka, H. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 125.
- (2) Mallory, F. B.; Wood, C. S. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3373.
- (3) a) Fukumoto, H.; Ando, M.; Shiota, T.; Izumiya, H.; Kubota, T. *Macromolecules* **2017**, *50*, 865. b) 久保田俊夫、福元博基、泉谷宏一、特許第 6386846 号. c) Kataoka, S.; Fukumoto, H.; Kawasaki-Takasuka, T.; Yamazaki, T.; Nishimura, K.; Agou, T.; Kubota, T.; *J. Fluorine Chem.* **2019**, *218*, 84. d) Fukumoto, H.; Shiitsuka, K.; Yamada, K.; Yamada, Y.; Konno, T.; Kubota, T.; Agou, T. *Polym. Int.* **2022**, *71*, 117. e) Gotsu, O.; Shiota, T.; Fukumoto, H.; Kawasaki-Takasuka, T.; Yamazaki, T.; Yajima, T.; Agou, T.; Kubota, T. *Molecules* **2018**, *23*, 3337.