

京都大学	博士 ( 工 学 )	氏名	武田 洋平
論文題目	Studies on Synthesis and Properties of CF <sub>3</sub> -Substituted $\pi$ -Conjugated Molecules (CF <sub>3</sub> 置換 $\pi$ 共役分子の合成と機能に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>医・農薬のみならず有機材料の<math>\pi</math>共役分子に CF<sub>3</sub>を導入すると、生物活性や物性が大きく改善されるため、いろいろな CF<sub>3</sub>基置換化合物が広範囲に利用されている。とりわけ含 CF<sub>3</sub>多置換エテンおよび(ヘテロ)芳香族化合物は機能性有機フッ素化合物の中でも重要な化合物群である。したがって、これらを効率よく合成する手法を開発することが重要な課題になっている。有機フッ素化合物を合成するには、合成中間体をフッ素化する方法と、フッ素を含む入手可能な化合物を出発物質とする合成ブロック法に大別できる。実用性の点からは合成ブロック法が優れている。しかし、フッ素を失うことなく含フッ素合成ブロックを変換したり、不安定な中間体や反応を制御することが常に問題になっている。すなわち、安定で入手ならびに取り扱い容易な合成ブロックを設計するとともに、その反応性、位置選択性および立体選択性をフッ素の特徴によって制御することが合成ブロック法における最も重要な鍵である。本研究は、トリフルオロジハロアセトンの多官能性に着目し、これから出発して実用性に優れた多官能性含 CF<sub>3</sub>合成ブロックの開発、およびそれらを用いて CF<sub>3</sub>基を有する<math>\pi</math>共役分子を選択的に合成し新たな機能開発をおこなった研究成果をまとめたものであり、全6章から成っている。</p> <p>第1章は序論であり、機能材料における有機フッ素化合物の位置づけ、とくに CF<sub>3</sub>基を含む多置換エテンおよび(ヘテロ)芳香族化合物などの<math>\pi</math>電子共役分子の意義を論じている。さらに有機フッ素化合物の合成手法として直接フッ素化法と合成ブロック法を紹介し、合成ブロック法が実用性に優れていることを述べている。つづいて、CF<sub>3</sub>を含む合成反応剤の分類、およびそれらを用いる含 CF<sub>3</sub>多置換エテンおよび(ヘテロ)芳香族化合物の合成法について歴史的に概観し、それらの抱える問題点を議論して、安定で取り扱い容易な合成ブロックを設計するとともに、その反応性、位置および立体選択性を解決することが重要であることを述べている。最後に、本研究の目的と各章の概要が述べられている。</p> <p>第2章では、市販のジクロロトリフルオロアセトンから一工程で得られるエノールトシラートを出発物とする3,3,3-トリフルオロプロピニルリチウムの簡便調製法について述べている。リチウム反応剤の前駆体であるエノールトシラートが室温で安定に保存できる取り扱い容易な原料であることに加えて、リチウム反応剤の調製はグラム量でも容易に定量的に調製できることから、本手法が既存の方法に比べて簡便で優れていることを示している。また、これから誘導した種々のトリフルオロプロピニル金属反応剤を用いると、CF<sub>3</sub>置換アレン・アセチレン・エンインが効率的に合成できることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、3,3,3-トリフルオロプロピニルヨードニウム塩の調製、構造および反応について述べている。X線構造解析によりヨードニウム塩がT字型構造を有することを明らかにしている。このヨードニウム塩は、1,3-ジエンとのDiels-Alder反応によってCF<sub>3</sub>を含む環状ヨードニウム塩を収率よく生成する。こうして得られた付加体は、ヨードニウム官能基を利用すると、CF<sub>3</sub>を含む多置換ベンゼンやジエンインの効率合成に利用できることも示している。</p> <p>第4章では、市販のジブロモトリフルオロアセトンから一工程で得られるエノールトシラートを出発原料とするCF<sub>3</sub>置換トリアリールエテンおよびエンインの立体選択的合成について述べている。エノールトシラートと有機金属反応剤の立体選択的交差カップリング反応が本手法の鍵反応である。ジブロモエノールトシラートのパラジウムへの酸化的付加体を単離</p>			

氏名	武田 洋平
----	-------

し、X線構造解析で構造決定をおこない、さらにこの錯体を用いて触媒反応を検討して反応機構を詳細に考察している。その結果、酸化的付加におけるフッ素とパラジウムの相互作用が高立体選択性に寄与していることを明らかにしている。また、本手法を制ガン剤 panomifene の前駆体の形式的簡便合成に応用している。

第5章では、ジメトキシビス(3,3,3-トリフルオロプロペニル)ベンゼンが芳香環を一つしか含まないにもかかわらず、溶液および固体状態において紫～青色発光することを示している。また、DFT計算により  $\text{CF}_3$  基がジエテニルベンゼン骨格と効率よく  $\pi$ - $\sigma^*$  共役して HOMO-LUMO エネルギー差の低下に寄与していることも明らかにしている。

第6章では、ジメトキシビス(トリフルオロプロペニル)ベンゼンのメトキシ基を電子供与性のより高いアミノ基で置換すると、溶液だけでなく、むしろ結晶、粉末あるいは薄膜などの固体状態の方が効率よく青色～緑色発光することを示している。特に 1,4-ジアミノ-2,5-ビス(トリフルオロプロペニル)ベンゼンは固体状態で 0.90 を超える極めて高い蛍光量子収率で緑色発光する。また、トリフルオロプロペニル基の  $\text{CF}_3$  の位置に適切な置換基 (Me, H,  $\text{CO}_2\text{Et}$ , Ac) を導入すると、高い固体量子収率を保ったまま、発光色を青色から赤色まで自在に調整できることを示しており、本研究における高効率発光性有機固体の分子設計の有用性を示している。

氏名	武田 洋平
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

医・農薬のみならず有機材料に  $\text{CF}_3$  を導入すると $\pi$ 共役分子の特性が大きく改善されるため、これを効率よく達成する合成手法の開発が研究課題として重要になっている。この点でフッ素を含む入手容易な化合物を出発物質とする合成ブロック法は実用性に優れている。しかし、フッ素を失うことなく含フッ素合成ブロックの不安定性や反応制御の困難をいかに克服するかが問題である。すなわち、安定で入手ならびに取り扱い容易な合成ブロックを設計するとともに、その反応性、位置および立体選択性を解決することが重要である。本論文は、トリフルオロジハロアセトンの多官能性に着目し、これから実用性に優れた多官能性含  $\text{CF}_3$  合成ブロックの開発、およびそれらを用いる含  $\text{CF}_3$  $\pi$ 共役分子の選択的合成および機能開発に関する研究成果をまとめたものであり、得られた成果は以下の5点に要約できる。

- (1) 市販のジクロロトリフルオロアセトンを出発物としてトリフルオロプロピニルリチウムを簡便に調製できることを示し、これから誘導したトリフルオロプロピニル金属反応剤を  $\text{CF}_3$  置換アレン、アセチレン、およびエンインの高効率合成に利用できることを明らかにした。
- (2) トリフルオロプロピニルヨードニウム塩の調製・単離に初めて成功し、これが、1,3-ジエンと効率よく Diels-Alder 反応することを見つけた。生じた付加体を  $\text{CF}_3$  を含む多置換ベンゼンや環状ジエンインに効率よく誘導できることも見つけた。
- (3) パラジウム触媒存在下、1,1-ジブロモ-3,3,3-トリフルオロ-2-トシルオキシプロペンと有機金属反応剤の交差カップリングが立体選択的に進行することを見つけた。また、得られたカップリング体は、 $\text{CF}_3$  置換トリアリールエテンおよびエンインに効率よく立体選択的に変換できることを示し、高抗腫瘍活性剤パノミフェンの形式的簡便合成に応用した。
- (4) ジメトキシビス (3,3,3-トリフルオロプロペニル) ベンゼンが芳香環を一つしか含まないにもかかわらず、溶液中および固体状態で紫～青色蛍光発光することを見つけた。
- (5) ジアミノビス (3,3,3-トリフルオロプロペニル) ベンゼンが固体状態において極めて高い量子収率で青～緑色発光することを見つけた。また、 $\text{CF}_3$  基のみならずアルケニル炭素上に適切な官能基を導入することによって青～赤色の可視光全領域にわたって高効率発光する有機固体の創製に成功した。

以上、本論文は、従来の手法では合成困難であった  $\text{CF}_3$  を含む多置換エテンや (ヘテロ) 芳香族化合物を、入手容易な新規合成ブロックを用いて簡便かつ効率よく合成する方法を創出するとともに、 $\text{CF}_3$  を含む $\pi$ 電子共役分子のもつ特異な光物性を明らかにしたものであり、これらの知見は学術上ならびに実際上寄与するところが少なくない。したがって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成 22 年 1 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。