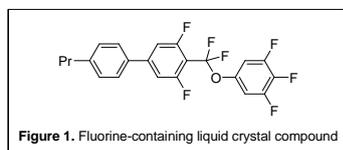


## 芳香族ブロモジフルオロメチル化反応の反応機構解析

日大生産工 (院) ○品田 英泰 日大生産工 市川 隼人・清水 正一  
(公財) 相模中研 潮崎 雅宏・井上 宗宣

## 1. 緒言

近年開発された液晶材料, 医農薬, 高分子モノマーなどには, フッ素原子の持つ特異な物理的・化学的特性を利用するために, 分子内にフッ素原子を含んでいるものが多い。例えば, 高誘電率異方性と低粘度の両立を実現し, 駆動電圧を低くできる効果が発現することから, 液晶表示素子には含フッ素化合物が不可欠である<sup>1)</sup>。近年, 多くの含フッ素液晶性化合物が合成され, その中の一つとして芳香環上にフッ素原子が置換し, 連結基にジフルオロメチレン基を有している化合物を例示できる

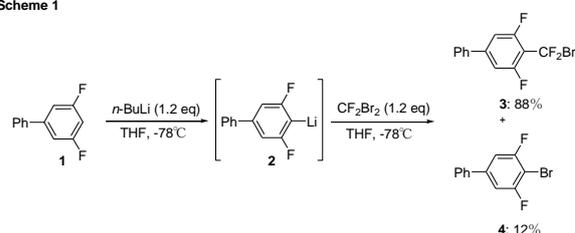


(Figure 1)。

この液晶性化合物は, (ブロモジフルオロメチル) ベンゼン誘導体を合成中間体として用い, 3,4,5-トリフルオロフェノールとのエーテル化反応を行い合成ができることが報告されている<sup>2)</sup>。(ブロモジフルオロメチル) ベンゼン誘導体の合成法として, 1,3-ジフルオロベンゼン誘導体 **1** のリチオ化を行い, ジブロモジフルオロメタン ( $\text{CF}_2\text{Br}_2$ ) と反応させることで (ブロモジフルオロメチル) ベンゼン誘導体 **3** を得ることができる (Scheme 1)。しかしながら, この芳香族ブロモジフルオロ

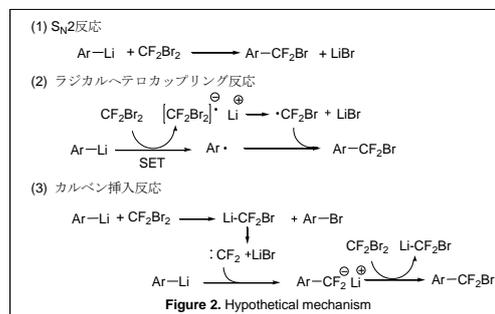
メチル化反応において, アリールリチウム試薬 **2** の 1,3 位のフッ素原子が必須であり, 反応の基質適応範囲は狭い。そこで, 基質一般性の拡大を目指してブロモジフルオロメチル化反応の反応機構解析を行うことにした。

Scheme 1



## 2. 実験

芳香族ブロモジフルオロメチル化反応の反応機構として, (1) アリールリチウム試薬 **2** のジブロモジフルオロメタンに対する  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応, (2) アリールリチウム試薬 **2** からジブロモジフルオロメタンに対して一電子移動を経て生じる, アリールラジカルとブロモジフルオロメチルラジカルのラジカルヘテロカップリング反応, (3) プロモジフルオロメチルア

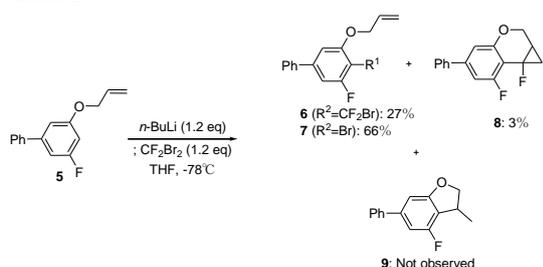


## Analysis of the Reaction Mechanism of the Aromatic Bromodifluoromethylation

Hideyasu SHINADA, Hayato ICHIKAWA, Shoichi SHIMIZU,  
Masahiro SHIOSAKI and Munenori INOUE

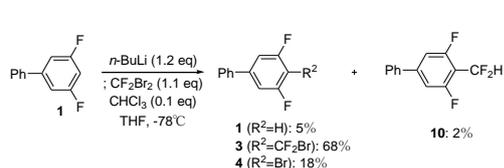
ニオンを経て生じるジフルオロカルベンのアリールリチウム種に対するカルベン挿入反応を経る反応を考えた (Figure 2)。どのような反応活性種が存在するかを確認するために、まず、既報の論文<sup>3)</sup>を参考に3-アリルオキシ-5-フルオロビフェニル (5) のブロモジフルオロメチル化反応を行った (Scheme 2)。

Scheme 2



さらに、反応中間体としてアリールジフルオロメチルアニオン種が発生しているかどうかを確認するために、クロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ) をプロトン源として共存させた1,3-ジフルオロビフェニル (1) のブロモジフルオロメチル化反応を行った (Scheme 3)。

Scheme 3



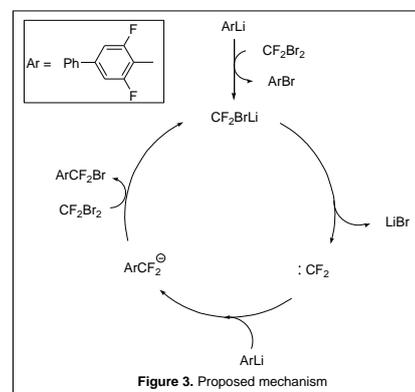
### 3. 結果および考察

Scheme 2 のビフェニル 5 のブロモジフルオロメチル化反応では、目的物 6 と臭素化体 7 が得られた。しかしながら、ラジカル反応機構を想定した場合、ラジカル環化反応を経て生成するであろうと予想された環状化合物 9 は全く確認できなかった。このことから、アリールラジカル種が系内で発生していないと考えられる。一方、シクロプロパン誘導体 8 が生成していることから、中間体の1つとしてアリールフルオロカルベンが発生していることが示唆された。これは、カルベン挿入反応経路で生成するアリールジフルオロメチルアニオンからアリールフルオロカルベンが発生して分子内のオレフィンとシクロプロパン

化が起こり、生成したと考えている。

さらに、Scheme 3 の反応では、目的物 3 及び臭素化体 4 以外に、アリールジフルオロメチルアニオンがクロロホルムによりプロトン化されたジフルオロメチルビフェニル 10 が得られた。このことから、カルベン挿入反応機構でアリールジフルオロメチルアニオンが発生していることが示唆された。

以上の結果から、芳香族ブロモジフルオロメチル化反応の反応機構を以下のように考察した (Figure 3)。アリールリチウム種とジブロモジフルオロメタンから臭化アリールとブロモジフルオロメチルアニオンが発生し、その分解によりジフルオロカルベンが発生する。次にそのカルベンがアリールリチウムに挿入し、アリールジフルオロメチルアニオンが生成する。その後、ジブロモジフルオロメタンと反応して (ブロモジフルオロメチル) ベンゼン誘導体が生成する。



### 4. 参考文献

- 1) ダイキンファインケミカル部 Web マガジン, 2011 年 1 月号.
- 2) Matsui, S.; Kondo, T.; Sago, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *411*, 127-137.
- 3) Huang, W. G.; Jiang, Y.Y.; Li, Q.; Li, J.; Li, J.Y.; Lu, W.; Cai, J.C. *Tetrahedron.* **2005**, *61*, 1863-1870.