全フッ素ハロゲン化多環芳香族化合物の合成を指向したハロゲン化反応の開発

（総研大[1]・分子研[2]）○大田 陽野[1,2]・大塚 尚哉[1,2]・杉浦 聡[2]・鈴木 敏泰[2]・椴山 儀恵[1,2]

Development of Halogenation Reaction Toward Synthesis of Perfluorohalogenated Polycyclic Aromatic Compounds

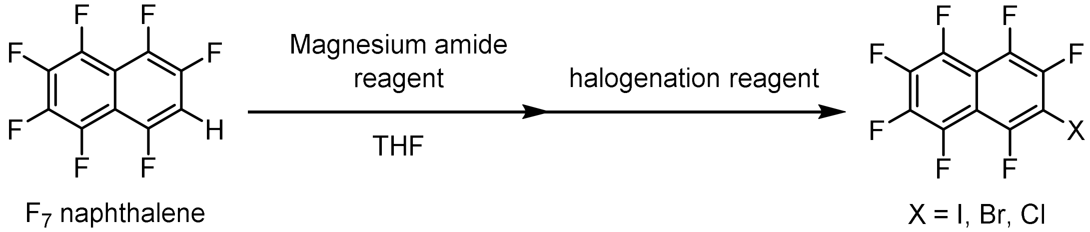
([1]*SOKENDAI(The Graduate University for Advanced Studies),* [2]*Institute for Molecular Science)* ○Hino Ota.[1,2] Naoya Ohtsuka.[1,2] Satoshi Sugiura.[2] Toshiyasu Suzuki.[2] Norie Momiyama[1,2]

Perfluorohalogenated benzenes have been enthusiastically studied as molecular devices in functional supramolecular materials. Instead of benzene ring, perfluorohalogenated polycyclic aromatics have been interested to advance this area. However, halogenation of fluoro polycyclic aromatics have not been established. Recently, we successfully synthesize perfluoroiodinated perylene from fluoro naphthalenes. However, synthesis of perfluorohalogenated polycyclic aromatic compounds has not been fully established yet. As a part of our studies, we report herein development of a variety of halogenation reactions for fluoro naphthalenes. We examined reactivity of magnesium amide reagents and optimized reaction condition in iodination for F_7 naphthalene. Furthermore, the iodination condition extended to bromination and chlorination. This halogenation condition was applicated to F_{12} binaphthalene and F_6 naphthalene.

Keywords : Halogenation, halogen bonding, functional molecules

全フッ素ハロゲン化ベンゼンは、ハロゲン結合を介した、機能性超分子材料の分子素子として盛んに研究されている[1]。新たな研究の展開に向け、ベンゼン環の代わりに、全フッ素ハロゲン化多環芳香族に興味が持たれる。しかし、フッ素化芳香族のハロゲン化反応は、多環骨格ではほとんど報告例がない。当研究室では、最近、フッ素化ナフタレンを合成中間体として用いる全フッ素ヨウ化ペリレンの精密合成に成功した。本研究では、その一環として、フルオロナフタレンに対する種々のハロゲン化反応を開発したので報告する。

まず、F_7ナフタレンを用いたヨウ素化反応において、マグネシウムアミド塩基の検討や反応条件の最適化を実施した。さらに、ヨウ素化反応の検討で得られた知見をもとに、臭素化反応や塩素化反応への展開を行った。また、開発したハロゲン化反応の応用として、F_{12}ビナフタレンに対するジハロゲン化反応やF_6ナフタレンへの位置選択的なハロゲン化反応の開発を行った。



1) The Halogen Bond. Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478−2601.