

ペリレンジイミド誘導体の可視光駆動型 π 拡張反応の開発とその位置選択性

(静岡大工¹) ○宮野 伸吾¹・法月 健真¹・藤本 圭佑¹・仙石 哲也¹・高橋 雅樹¹
 Development of Visible-light-induced π -Extension of Perylene Diimide Derivatives and its Regioselectivity (¹ Faculty of Engineering, Shizuoka University) ○Shingo Miyano,¹ Kenshin Norizuki,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Tetsuya Sengoku,¹ Masaki Takahashi¹

Perylene diimides are attractive functional molecules as luminescent materials and organic semiconductors. Visible-light-induced π -extension is one of the useful chemical modifications, which proceeds via photochemical electrocyclic reaction followed by oxidative dehydrogenation.

In this work, we revealed that the π -extension reaction of perylene tetraester (PTE) **1**, which contains a 3,4-dimethoxyphenyl group, proceeds regioselectively at the 6-position of the aryl group to afford symmetric isomer **2** by only irradiating a blue LED (8.6 W, 465 nm). On the other hand, the cyclization reaction of 3,4-dichlorophenyl-substituted PTE **3** proceeded selectively at the 2-position, resulting in the preferential formation of the asymmetric isomer **4**. Experimental and theoretical investigations for various PTEs with different aryl groups revealed that the π -extension reactions proceed regioselectively at positions with higher double bond character.

Keywords : Perylene Diimide, Photocyclization, Regioselectivity, Luminescent Material, Organic Semiconductor

ペリレンジイミド誘導体は発光材料・半導体材料として有用であり、化学修飾による様々な機能化が可能である。有用な修飾反応の一つに可視光照射による π 拡張反応が挙げられ、電子環状反応-脱水素化を経由した π 拡張反応が円滑に進行することが知られている。

本研究では、3,4-ジメトキシフェニル基を有するペリレンテトラエステル (PTE) **1** の π 拡張反応が青色 LED (8.6 W, 465 nm) の照射のみで円滑に進行し、アリール基の 6 位で環化した対称異性体 **2** が選択的に得られることを見出した。一方、3,4-ジクロロフェニル基を有する **3** の環化反応は 2 位選択的に進行し、非対称異性体 **4** が優先的に得られた。様々なアリール基を持つ PTE の光環化反応について実験的および理論的考察を行ったところ、置換基によってアリール基上の結合交替に差が生じ、より二重結合性の高い位置で選択的な環化反応が進行することを明らかにすることができた。

