

ベンゾチエピン縮環ペリレンジイミドの開発および剛直な曲面構造に発現するキラリティ

(静岡大工¹・東京科学大フロンティア研²) ○岸上 竣輝¹・藤本 圭佑¹・岩崎 洋斗²・伊澤 誠一郎²・高橋 雅樹¹

Development of Benzothiepine-Fused Perylene Diimide and its Chirality Induced by the Rigid Curvature (¹*Faculty of Engineering, Shizuoka University*, ²*Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo*) ○Shunki Kishigami,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Hiroto Iwasaki,² Seiichiro Izawa,² Masaki Takahashi¹

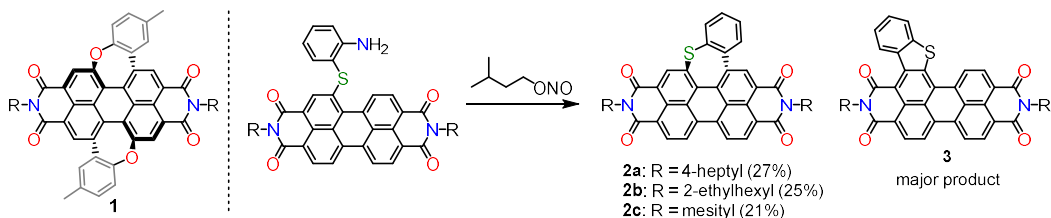
Introducing a seven-membered ring into the bay region of perylene diimide (PDI) effectively enhances its solubility. Previous study developed PDI derivative **1** with oxepin-fused structures, which not only improved solubility but also enhanced intermolecular interactions and photoelectric conversion efficiency. These findings underscore the utility of incorporating curved structures to enhance the functionalities of PDI-based materials.

In this study, we developed benzothiepine-fused PDIs **2a–2c** via a ring-closing reaction involving diazonium salts derived from amine precursors. These derivatives exhibited sufficient solubility and chirality induced by the rigid curvature. At the presentation, we will also report on the photophysical properties and photoelectric conversion characteristics.

Keywords : Perylene Diimides; Solubility; Curved Structure; Sulfur-Substitution; Cyclization Reaction

周辺への七員環構造の導入による分子の湾曲化は、ペリレンジイミド (PDI) の溶解性の向上に有効である。先行研究においてオキセピン縮環構造を有する PDI 誘導体 **1** を開発したところ、溶解性の向上に加えて分子間相互作用や光電変換効率の向上が確認された。この成果は湾曲構造の導入が PDI 誘導体の性能向上に与える有用性を示すものである。

本研究では、この誘導体 **1** を基盤とし、さらに分子曲面の湾曲を増大させる目的で酸素原子を硫黄原子で置換したベンゾチエピン縮環構造を有する PDI 誘導体 **2a–2c** を新たに開発した。**2a–2c** の合成にはアミン前駆体から対応するジアゾニウム塩を経由した環形成反応を採用し、速度論的に有利な五員環体 **3** が競合して副生するなか、反応条件の最適化により **2a–2c** を収率 21–27% で得ることに成功した。また、温度可変 NMR およびキラル HPLC 分析の結果から、**2a–2c** は室温においてキラル反転が抑制され、剛直な湾曲構造に由来するキラリティを有することが明らかとなった。当日は **2a–2c** の光物理的特性および光電変換特性についても併せて報告する。



1) K. Fujimoto, S. Izawa, A. Takahashi, T. Inuzuka, K. Sanada, M. Sakamoto, Y. Nakayama, M. Hiramoto, M. Takahashi, *Chem. Asian J.*, **2021**, 16, 690–695.