

縮環芳香族エステルの光フリース転位反応

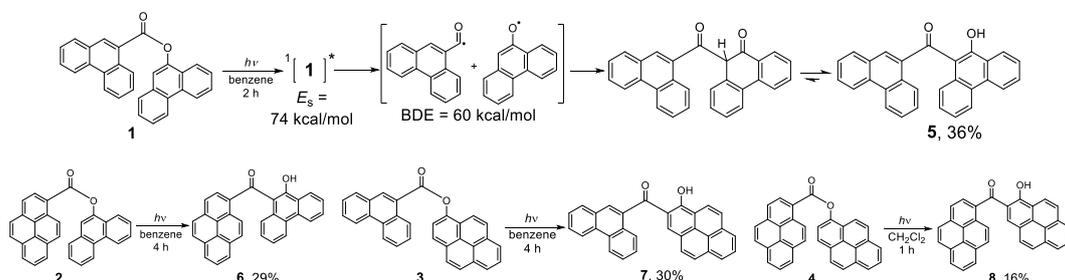
(金沢大院自然科学) ○江端 佑太・古山 溪行・千木 昌人・前多 肇
 Photo-Fries Rearrangement Reaction of Fused Aromatic Esters (*Grad. Sch. Nat. Sci., Kanazawa Univ.*) ○Yuta Ebata, Taniyuki Furuyama, Masahito Segi, Hajime Maeda

In photo-Fries rearrangement reactions of phenyl esters, the acyl group migrates to the *ortho* or *para* position. In this study, the photorearrangement reactions of the esters **1-4** having pyrenyl and phenanthryl groups were investigated. Irradiation to benzene or dichloromethane solutions containing esters **1-4** in Pyrex vessels with UV light ($\lambda > 280$ nm) gave rearranged products **5-8**, whose acyl groups migrated from C9 to C10 on phenanthrene, and from C1 to C2 on pyrene, regioselectively. The appearance of the hydroxy groups of **5-8** in low magnetic fields of 13.4-14.3 ppm in ^1H NMR (CDCl_3) spectra indicates the presence of intramolecular hydrogen bonding with the carbonyl group. From singlet excitation energies E_s , spin densities of the aryloxy radicals, and bond dissociation energies (BDE), obtained from fluorescence spectra and theoretical calculations, it is proposed that the reaction proceeds via homolytic cleavage of the ester C–O bond by photoexcitation, followed by formation of a radical pair, radical recombination, and aromatization to give the rearranged products.

Keywords: Photo-Fries Rearrangement Reaction; Fused Aromatic Ester; Aryloxy Radical; Regioselectivity; Radical Pair

フェニルエステルの光フリース転位反応により、アシル基がオルト位またはパラ位に転位した生成物が得られる¹⁾。本研究では、エステルの両側の置換基としてフェナントレンおよびピレン²⁾を有する化合物 **1-4** の転位反応について検討を行った。

1-4 を含むベンゼン溶液またはジクロロメタン溶液を Pyrex 製試験管に入れ、450 W 高圧水銀灯を用いてそれぞれ紫外光($\lambda > 280$ nm)を照射した。その結果、**1**、**2** の光反応ではフェナントレンの 9 位から 10 位へ、**3**、**4** の光反応ではピレンの 1 位から 2 位へ、それぞれ位置選択的に転位反応が進行し、**5-8** が得られた。**5-8** のヒドロキシ基の水素は、 ^1H NMR (CDCl_3)において 13.4-14.3 ppm に現れ、カルボニル基と分子内で水素結合を形成していることが分かった。蛍光スペクトルより求めた **1-4** の励起一重項エネルギー E_s 、計算により求めたアリールオキシラジカルのスピンドensityと均一結合解離エネルギー(BDE)から、本反応はエステルの光励起により C–O 結合が開裂し、ラジカル対が生成し、その後、再結合、芳香族化することで進行すると考えられる。



1) Bellus, D.; Hrdlovic, P. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 599-609.

2) Maeda, H.; Akai, T.; Segi, M. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4377-4380.