

モノブロモペリレンジイミドの高効率合成

(静岡大工) 藤本 圭佑・内田 健太郎・中村 真悠子・○高橋 雅樹

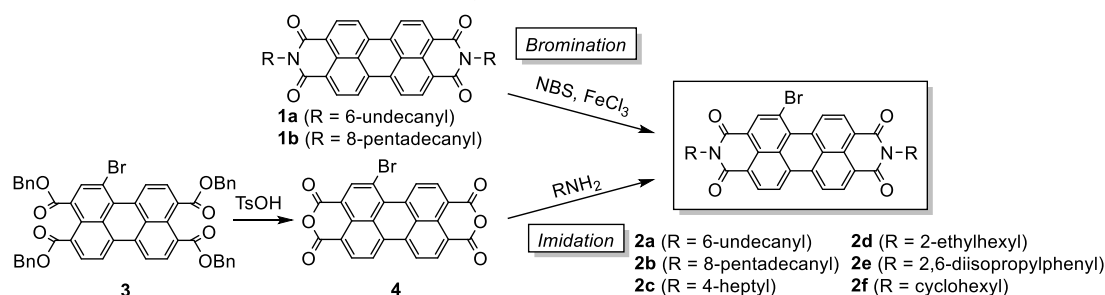
Efficient synthesis of bay-monobrominated perylene diimides (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Keisuke Fujimoto, Kentaro Uchida, Mayuko Nakamura, ○Masaki Takahashi

Efficient synthetic methods toward bay-monobrominated perylene diimides (PDIs) have been developed. Under reaction conditions with catalytic FeCl_3 , bromination of highly soluble PDIs using *N*-bromosuccinimide provided the corresponding monobromides in sufficiently high yields. An alternative approach with bay-monobrominated perylene tetrabenzyl ester through deesterification-imidation sequences was also developed to access a new series of bay-brominated PDIs that have been unobtainable by other synthetic methods.

Keywords : Perylene Diimide; Bromination; Perylene Tetrabenzyl Ester; Imidization

ペリレンジイミド(PDI)は優れた化学安定性と光電子特性より、有機電子材料として多様な応用が可能な機能性色素である。PDI の誘導体化による新規材料の開発において、ベイ位置を選択的に臭素化した PDI は重要合成中間体と位置付けられる。このため、臭素化 PDI の効率的調製法の確立は、PDI 材料の機能開発を図るうえで鍵となる。既存の臭素化 PDI 調製法では過剰量の液体臭素を用いるため、臭素原子が複数導入される。これにより、1) 反応選択性が低下し、2) 反応再現性が低いといった問題を生じる。さらに、3) 低溶解性の基質には適用できない分子構造上の制約もある。本研究では、これらの問題を解決する高効率な PDI に対する臭素化法を開発した。

塩化鉄(III)触媒存在下、PDI に対する *N*-ブロモスクシンイミドを用いたモノブロモ化を試みた。イミド窒素原子上に分岐状長鎖アルキル基を置換した高溶解性 PDI **1a,b** に対する反応では、64-69% にて対応するモノブロモ体 **2a,b** が生成し、既存の液体臭素を用いた手法と比べ良好な合成成果が認められた。一方、モノブロモペリレンテトラベンジルエステル **3**¹⁾ から酸無水物 **4** へと誘導し、種々のアミンとのイミド化を行う経路を別途検討したところ、検討した全ての反応にて対応するイミド **2c-f** を効率良く調製できた。溶解性の問題にて従来法での合成が不可能であった **2e,f** についても、本手法により良好な収率にて調製できたことから、本手法の実用性が示された²⁾。



1) K. Fujimoto, S. Izawa, M. Hiramoto, M. Takahashi, et al., *ChemPlusChem* **2020**, 85, 285.

2) K. Fujimoto, K. Uchida, M. Nakamura, M. Takahashi, et al., *ChemistrySelect* **2020**, 5, 15028.