

多置換アリールセレンルベンゼンの光環化反応による新規セレンフェン類の合成とその環化における選択性

(埼玉大院理工) ○岸部亮志・壬生颯史・千葉宏伸・古川俊輔・斎藤雅一

(Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

○Ryoji Kishibe, Mibu Soshi, Hironobu Chiba, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

π -Extended selenophenes are promising materials as organic semiconductors because of their high charge transporting ability. We have succeeded in synthesizing various selenophenes by a simple photoirradiation of polysubstituted selenylarenes. The feature of this photoreaction is to give selective formation of selenophene derivatives from a number of possible products. In this study, we have investigated the selectivity of the photocyclization using pentakis(phenylselenenyl)benzene **1** as the starting material, and analyzed products and cyclization manner.

Photoreactions of substrate **1** using visible light in benzene afforded singly-cyclized products **2,3** and doubly-cyclized product **4** among the eleven possible products (**Scheme 1**). This result indicates site-selectivity of the eliminating phenylselenenyl groups ($-\text{SePh}$) and ring construction of the remaining phenylselenenyl groups. We report the selectivity of the photocyclization from the two viewpoints of “the dihedral angles between the phenylselenenyl groups and the central benzene ring” and “the steric congestion by the central benzene ring”.

Keywords: selenophene, photocyclization reaction, polysubstituted arylselenenylbenzene, reaction selectivity

高い電荷移動特性を示す π 共役拡張セレンフェン類は、有機半導体としての応用が期待されている。当研究室では多置換セレンルアレーンに光を照射することで、簡便に種々のセレンフェン類を合成することに成功している。本光反応の特色は、数多の予想される環化生成物の中から、いくつかの環化体が選択的に得られることである。本研究では、この光環化の選択性を調査するため、ペンタキス（フェニルセレンル）ベンゼン **1** を出発物質とし、その生成物と環化様式から選択性に関する調査を行った。

基質 **1** のベンゼン溶液に可視光を照射したところ、予想生成物 11 種の内、一重環化体 **2, 3**、および二重環化体 **4** が得られた (**Scheme 1**)。この結果は、本光環化反応において脱離するフェニルセレンル基 ($-\text{SePh}$) の位置と、縮環を形成する残存フェニルセレンル基の位置に選択性があることを示している。この要因として、「フェニルセレンル基と中心ベンゼン環の二面角」および「中心ベンゼン環近傍の立体混雑」の 2 つの観点から考察を行ったので、その詳細について報告する。

Scheme 1. Photoreaction of pentakis(phenylselenenyl)benzene **1**

