

ベンゼン縮環ペンタフルバレンを連結した π 共役オリゴマーの合成と物性

(京大院工¹・京大 iCeMS²・名大院理³・名大 ITbM⁴) ○砂山 尚之^{1,2}・田巻 明日佳³・早川 雅大^{2,3}・山口 茂弘^{3,4}・深澤 愛子^{2,4}

The synthesis and properties of the π -conjugated oligomers of benzene-fused pentafulvalene (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto University, ³Graduate School of Science, Nagoya University, ⁴Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University) ○Naoyuki Sunayama^{1,2} Asuka Tamaki,³ Masahiro Hayakawa,^{2,3} Shigehiro Yamaguchi,^{3,4} Aiko Fukazawa^{2,4}

Assembly of the electron-accepting π -electron systems in a highly condensed manner is a promising strategy for realizing exceptional electron conductivity over the existing organic materials. On the other hands, fullerene, one of the representative electron-accepting π -electron systems, cannot form large contact with one another owing to the curved structure. Aiming at a planar π -electron system with high electron-accepting character and the robustness toward multielectron reductions like fullerenes, we have designed poly(pentafulvalene). In this work, we succeeded the synthesis of the dibenzopentafulvalene oligomers **1–3** bearing 4-alkoxyphenyl groups at the both termini by the iterative cross-coupling reactions starting from dibromobi(indenylidene). The oligomers thus obtained indeed exhibit low-lying LUMO levels comparable to C₆₀ as well as the robustness toward multistep redox processes. The electronic structures of reduced species based on theoretical calculations will be also discussed.

Keywords : π -conjugation; fulvalene; nonbenzenoid hydrocarbon; π -conjugated oligomer; redox property

電子受容性 π 電子系を高密度で集積させることができれば、既存の有機材料を凌駕する突出した電子伝導の実現が期待される。一方、電子受容性 π 電子系の代表格であるフラーレンは、球状構造に起因して分子間の接触面積が小さい。この点を踏まえ我々は、フラーレンに匹敵する高い電子受容性と多電子還元への堅牢性をより平面性の高い π 電子系で実現することを目的に、ポリ(ペンタフルバレン)を独自に設計した。今回、ジブロモビインデニリデンを前駆体とする逐次的なクロスカップリング反応により、両端に 4-アルコキシフェニル基をもつジベンゾペンタフルバレンオリゴマー **1–3** の合成に成功した。得られたオリゴマーは C₆₀ に匹敵する低い LUMO 準位と多段階の可逆な酸化還元特性をもつことがわかった。理論計算を用いた還元種の電子構造に関する考察についても併せて報告する。

