

2,6 位に(4-アセトキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)エチニル基を有するポリ(1,4-フェニレン)の合成とベンズアヌレーション

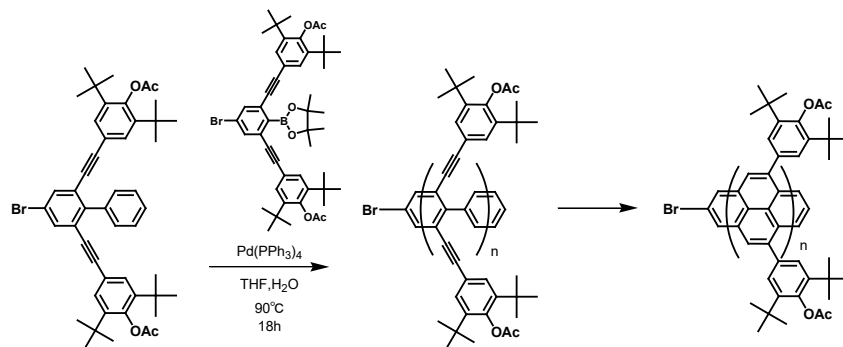
(新潟大院自然) ○岡崎 新・寺口 昌弘・青木 俊樹・金子 隆司

Synthesis and benzannulation of poly(1,4-phenylene) bearing (4-acetoxy-3,5-di-*t*-butylphenyl)ethynyl groups at 2,6-positions (*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*) ○Arata Okazaki, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko

It has been reported that regioregular head-to-tail  $\pi$ -conjugated polymers possessing conjugated pendant radicals demonstrated the expected ferromagnetic behavior through the  $\pi$ -conjugated backbone, and that the co-planarity of the  $\pi$ -conjugated pendant polyradical throughout the backbone chain and pendant side chain is significantly effective in the magnitude of the magnetic interaction. We have already reported that poly(9,10-anthryleneethynylene)s substituted with stable phenoxy radicals exhibit relatively strong intramolecular ferromagnetic interactions [1]. Graphene nanoribbon is one of the effective candidates for the backbone of these conjugated polyradicals because of the high co-planarity. In this study, we have synthesized poly(1,4-phenylene) **1** bearing (4-acetoxy-3,5-di-*t*-butylphenyl)ethynyl groups at the 2,6-position using Suzuki-Miyaura cross-coupling polymerization, which is a precursor of graphene nanoribbons. We have obtained the regioregular head-to-tail poly(1,4-phenylene) **1** from the corresponding 4-bromophenylborate derivative **3** by using a biphenyl bromide derivative **2** as an initiator (Yield: 41%,  $M_n = 2.5 \times 10^3$ ,  $M_n/M_w = 1.25$ ). Furthermore, we attempted to synthesize graphene nanoribbons by benzannulation of the ethynyl groups.

**Keywords** : Suzuki-Miyaura cross coupling polymerization; Regioregular polymer; Benzannulation; Polyradical; Graphene nanoribbon

共役高分子の側鎖に規則的にラジカルユニットが置換された共役ポリラジカルでは、共役系を介した強磁性的相互作用が実現し、分子全体の共平面性はその磁氣的相互作用の大きさに関わることが報告されており、本研究室でも、安定フェノキシラジカルを置換したポリ(9,10-アントリレンエチニレン)が比較的強い分子内強磁性的相互作用を示すことを明らかにしている[1]。グラフェンナノリボンの高い共平面性を有し、これら共役ポリラジカルの基本骨格として期待できる。本研究では、グラフェンナノリボンの前駆体となる 2,6-位に(4-アセトキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)エチニル基を有するポリ(1,4-フェニレン) **1** を鈴木-宮浦クロスカップリング重合を用いて合成した。開始種としてビフェニルブロマイド誘導体 **2** を用いることで 4-ブロモフェニルボロン酸誘導体 **3** から位置規制されたポリ(1,4-フェニレン) **1** を合成できた(Yield: 41%,  $M_n = 2.5 \times 10^3$ ,  $M_n/M_w = 1.25$ )。また、エチニル基の縮環による多環芳香族の合成を利用して、グラフェンナノリボンの合成を試みた。



[1] Takashi Kaneko, Takahisa Makino, Hiroshi Miyaji, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Makoto Miyasaka, and Hiroyuki Nishide, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3554.