

## ジアザペンタフルバレンを基本骨格にもつ拡張 $\pi$ 電子系の合成、構造および物性

(京大 iCeMS) ○安井 孝介・深澤 愛子

Synthesis, Structure, and Properties of Extended  $\pi$ -Conjugated Systems Based on (*E*)-2,2'-Diazapentafulvalene Moiety (<sup>1</sup> WPI-iCeMS, Kyoto University) ○ Kosuke Yasui,<sup>1</sup> Aiko Fukazawa<sup>1</sup>

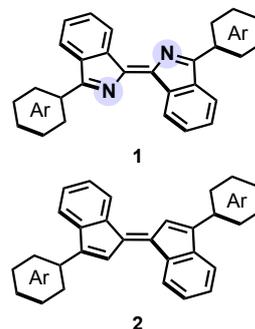
Assembly of electron-accepting  $\pi$ -conjugated systems in highly dense manner is a promising approach to attain excellent electron-transporting character. We now report the design and synthesis of (*E*)-2,2'-diazapentafulvalene **1** as a novel core skeleton of electron-accepting  $\pi$ -conjugated systems. We expected that the partial replacement of the endocyclic C=C double bonds of the electron-accepting pentafulvalene with an imine moiety should furnish **1** both a highly planar structure and enhanced electron-accepting ability.

Diarylated diazapentafulvalene **1** has been successfully synthesized in 7 steps starting from readily available benzoyl chloride derivatives, by utilizing the dimerization of *N*-heterocyclic carbene as a key step. X-ray crystallographic analysis and the cyclic voltammetry of **1** bearing 4-(trimethylsilyl)phenyl groups revealed the improved planarity and the higher electron-accepting character than that of the corresponding dibenzopentafulvalene **2** (**1**:  $E_{1/2} = -1.49$  V, **2**:  $E_{1/2} = -1.24$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup>). Moreover, we found that **1** exhibited an intense yellow fluorescence, in stark contrast to the fact that **2** shows virtually no fluorescence.

**Keywords** : fulvalene, imine, electron-accepting, high planarity, reversible redox process

電子受容性  $\pi$  共役系を高密度で集積できれば、既存の有機材料を凌駕する電子輸送性の実現が期待される。本研究では新たな電子受容性  $\pi$  共役系の基本骨格の創出を目指し、(*E*)-2,2'-ジアザペンタフルバレン **1** を設計、合成した。**1** は高い電子受容性をもつフルバレンのアルケン部位をイミンで置換した構造をもつため、平面性の高い構造と優れた電子受容性を兼ね備えた基本骨格であると期待される。

**1** は、*N*-ヘテロ環状カルベンの二量体化<sup>1)</sup>を用い、入手容易な塩化ベンゾイル誘導体から 7 段階で合成した。X 線結晶構造解析により分子骨格の高い平面性を明らかにした。また、電気化学測定において、両末端に 4-トリメチルシリルフェニル基をもつ **1** の還元電位は対応するジベンゾペンタフルバレン **2** と比較して顕著に高電位シフトがみられ (**1**:  $E_{1/2} = -1.49$  V, **2**:  $E_{1/2} = -1.24$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup>)、窒素の導入により期待通り電子受容性を向上できることがわかった。さらに、**2** はほぼ蛍光を示さないのに対し、**1** は強い黄色蛍光を示した。発表では、光物性の詳細についても併せて報告する。



1) (a) Sultane, P. R.; Ahumada, G.; Janssen-Müller, D.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16320. (b) Gildner, M. B.; Hudnall, T. W. *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 12300.