

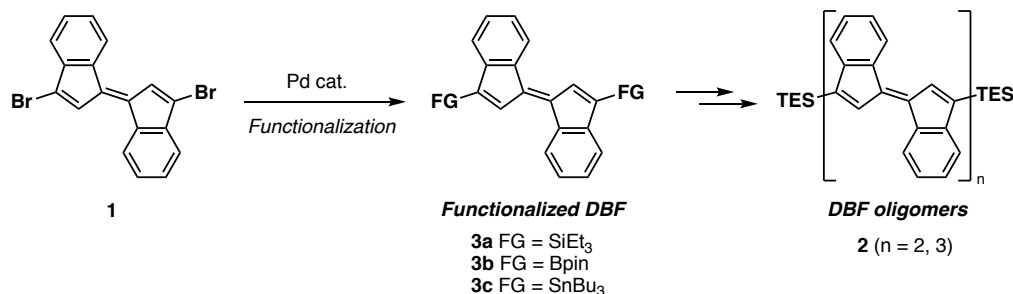
ベンゼン縮環ペンタフルバレンの官能基化と拡張 π 電子系への展開

(名大院理¹・京大 iCeMS²) ○早川 雅大^{1,2}・砂山 尚之²・松尾 優²・深澤 愛子²
 Functionalization of Benzene-Fused Pentafulvalenes and Its Application to Extended π -Electronic Systems (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Masahiro Hayakawa,^{1,2} Naoyuki Sunayama,² Yu Matsuo,² Aiko Fukazawa²

The poly(pentafulvalene), an one-dimensional conjugated polymer of pentafulvalene, is of interest not only due to its characteristic structure which composes of a C₆₀ fragment, but also to its potential as narrow-bandgap materials as predicted by computational studies.¹ Although we have recently succeeded in isolation of the dibenzopentafulvalene (DBF) oligomers **2**, the synthesis of these oligomers remains challenging as they were obtained only in low yields as an unexpected byproducts in the Negishi coupling reaction using dibrominated DBF **1**.² In this study, we thoroughly investigated the functional group transformations of **1** and succeeded in the synthesis of functionalized DBFs **3a–c**. By using **1** and **3** as key precursors, π -extended DBFs and well-defined DBF oligomers **2** could be obtained in reasonable yields. These structures and properties of π -extended DBFs thus obtained will also be discussed.

Keywords : Pentafulvalene; π -conjugation; Nonbenzenoid hydrocarbon; Conjugated oligomer; Electrochemical properties

ペンタフルバレンは 2 電子還元で安定な非ベンゼン系炭化水素の一種であり、これを直接連結した共役ポリマーはフラーレン C₆₀ の部分構造を一次元鎖に展開した構造をもつ。このポリマーは、きわめて狭いバンドギャップをもつ材料の候補として理論的に予測されている¹。最近我々は、ベンゼン縮環ペンタフルバレンオリゴマー **2** の合成を初めて報告したが²、このオリゴマーはジブロモペンタフルバレン **1** を用いた根岸カップリング反応の副生成物としてわずかに得られるのみであり、その合成には依然として問題を抱えていた。今回、**1** の反応性を精査し、ケイ素やホウ素、スズ官能基をもつ **3a–c** の合成法を確立した。これらを鍵中間体とすることで、オリゴマー **2** の収率を改善すると共に、さまざまな π 拡張型ジベンゾペンタフルバレンの合成を達成した。得られた化合物の構造や基礎物性についても議論する。



1) (a) Wennerstroem, O. *Macromolecules* **1985**, 18, 1977. (b) Hong, S. Y. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 495. (c) Hong, S. Y.; Lee, K. W. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 155. 2) 砂山, 早川, 田巻, 山口, 深澤, 日本化学会第 101 春季年会, A17-1am-04 (2020).