

チオフェン縮環 1,4-ジアザペンタレンの合成, 構造および反応性

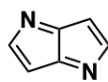
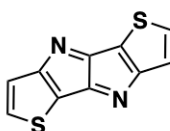
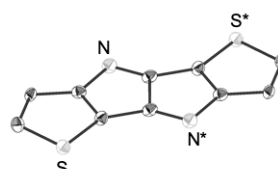
(名大院理¹・京大 iCeMS²) ○薄葉 純一¹・深澤 愛子²Synthesis, Structure, and Reactivity of Thiophene-fused 1,4-Diazapentalene (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto University*) ○Junichi Usuba,¹ Aiko Fukazawa²

Replacement of C=C bonds in π -conjugated systems with C=N bonds has long been recognized as a promising approach for the modulation of the electronic structure and thus properties. However, the studies on the effect of such replacement in the cyclic $4n\pi$ -electron systems with pronounced antiaromaticity still remain unexplored because of their inherent instability. In this context, we have recently demonstrated that annulation of thiophene moiety to pentalene is effective for the stabilization without bulky substituents while retaining strong antiaromaticity.¹ Based on this strategy, we here succeed the synthesis and characterization of thiophene-fused diazapentalene **2**, a C=N-containing 8π -electron system bearing fused thiophene moieties. Notably, **2** thus obtained was stable under ambient conditions in the solid state despite of higher antiaromaticity compared to the pristine 1,4-diazapentalene **1**. In addition, **2** exhibited high electron affinity owing to the electronic effect of the C=N bonds. The effects of partial replacement of C=C with C=N bonds in a $4n\pi$ electron system will be discussed from both experimental and theoretical viewpoints.

Keywords : Nitrogen-containing π electron system, Thiophene, Antiaromaticity, π Conjugation, Reactivity

π 共役化合物の C=C 結合の一部を C=N 結合に置き換えるとその性質は大きく変化する。環状 $4n\pi$ 電子系についてこのような元素置換の効果を調べるためには、その不安定性の克服が課題となる。最近我々は 8π 電子系ペンタレンにチオフェンを縮環させることで、強力な反芳香族性を維持しながらかさ高い置換基を用いなくとも安定化できることを明らかにした¹。本研究ではこの安定化法を C=N 結合をもつ 8π 電子系 1,4-ジアザペンタレン **1** に適用することで、チオフェン縮環ジアザペンタレン **2** の合成および構造解析に成功したので報告する。**2** は固体状態では室温大気中で安定である一方、無縮環のモデル化合物 **1** よりも強い反芳香族性をもつことがわかった。また、**2** は C=N 結合の電子構造を反映し高い電子受容性をもつことが確認された。本発表では**2**の構造や反応性に基づき、実験と理論の両面から $4n\pi$ 電子系の一部を C=N 結合に置換した効果について論じる。

1,4-diazapentalene

**1****2**ORTEP drawing of **2**

1. J. Usuba, A. Fukazawa *et al.*, *Chem. Eur. J.* DOI: 10.1002/chem.202004244.