

## 硫黄原子を導入したジアレノ[a,f]ペンタレンの合成と物性

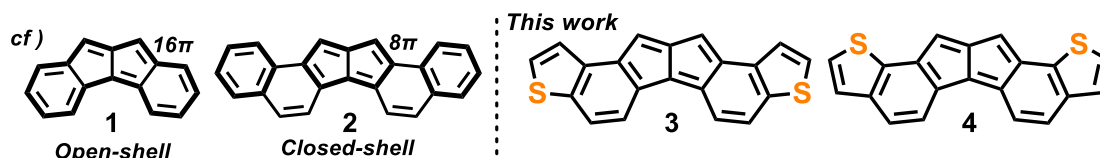
(阪大院工) 小西 彬仁・○水野 雄介・安田 誠

Synthesis and Properties of Sulfur-doped Diareno[a,f]pentalene (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Akihito Konishi, ○Yusuke Mizuno, Makoto Yasuda

Recently, we synthesized diareno[a,f]pentalenes **1** and **2**, and revealed their properties. The molecule **1** shows a peripheral  $16\pi$ -antiaromaticity with an appreciable open-shell character. On the other hand, the molecule **2** shows a localized  $8\pi$ -antiaromaticity with a closed-shell ground state. Ring fusions of heteroaromatics into  $\pi$ -conjugated compounds should impact their electronic properties. To investigate the effect of sulfur-doping on antiaromaticity and open-shell character in diareno[a,f]pentalene, we synthesized dibenzothieno[a,f]pentalenes **3** and **4**, and revealed their properties. The X-ray analysis of **3** showed that the bond length alternation on the 5-5-6 membered rings was observed. The positive NICS values were estimated on these rings, suggesting the appearance of antiaromaticity with the  $12\pi$ -electron system. In addition, broadening of the  $^1\text{H}$  NMR signals were observed at room temperature, indicating that **3** has an appreciable open-shell character of **3**.

**Keywords** : Pentalene; Antiaromaticity; Open-shell Character; Non-alternant hydrocarbon

我々は最近、[a,f]縮環ペンタレン **1** および **2** に注目し、合成と物性評価を行ってきた<sup>1,2,3)</sup>。分子 **1** では明確な開殻性と反芳香族性が共存する。これは、小さな S-T ギャップと等価な  $\sigma$ -キノイド構造の変換によると結論づけた。他方、分子 **2** では開殻性は消失し、ペンタレン骨格上の  $8\pi$  電子による反芳香族性を示すことを見出した。さらに、非対称ジナフト[a,f]ペンタレンは薄膜素子においてホール輸送特性を示し、[a,f]縮環ペンタレン化合物の機能性材料への応用が期待される<sup>4)</sup>。 $\pi$  共役化合物への複素環導入はそれらの電子的性質の調整を可能にすることから、機能性分子の設計において注目されてきた。本研究では、[a,f]縮環ペンタレンにおける開殻性と反芳香族性に対する硫黄原子導入の効果を精査するため、ジベンゾチエノ[a,f]ペンタレン **3** および **4** を合成し、物性評価を行った。分子 **3** は結晶構造において 5-5-6 員環上に顕著な結合交替が現れ、大きな正の NICS 値を示すことから、 $12\pi$  電子系による反芳香族性の誘起が示唆された。さらに、分子 **3** は室温において  $^1\text{H}$  NMR シグナルのブロードニングが観測され、中程度の開殻性を有することを見出した。



1) A. Konishi, Y. Okada, M. Nakano, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 43, 15284. 2) A. Konishi, Y. Okada, R. Kishi, M. Nakano, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1, 560. 3) A. Konishi, K. Horii, H. Iwasa, Y. Okada, R. Kishi, M. Nakano, M. Yasuda *Chem. Asian. J.* **2021**, *16*, 1553. 4) K. Horii, A. Nogata, Y. Mizuno, H. Iwasa, M. Suzuki, K. Nakayama, A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2022**, *accepted*.