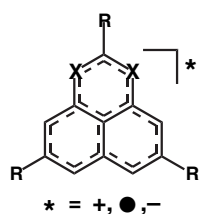


1Pp134 多窒素原子導入型フェナレニル系:

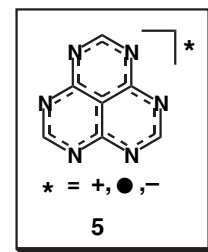
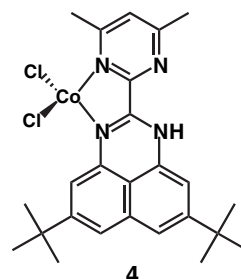
ヘキサアザフェナレニルアニオンの合成と構造

(阪大院理¹、阪市大院理²、科技団 さきがけ³) ○鈴木修一¹、森田 靖^{1,3}、
福井晃三³、佐藤和信²、塩見大輔²、工位武治²、中筋一弘¹

【緒言】共役系炭化水素フェナレニル (**1**) は高い対称性 (D_{3h}) を有する奇交互炭化水素であり、カチオン、ラジカル、アニオンの三種のレドックス状態が安定に存在すると予想される化合物である。これまでに我々の研究グループで

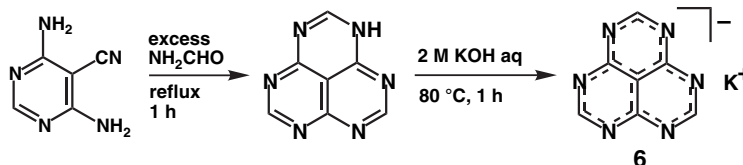


- 1: R = H, X = CH
2: R = *t*-Bu, X = CH
3: R = *t*-Bu, X = N



は新しい物性の発現を目指して、フェナレニル骨格を基盤とした新規誘導体 **2** の合成を行ってきた¹。このフェナレニル骨格に窒素原子を導入することで金属イオンに配位して集積型金属錯体が形成するが可能性があり、フェナレニル特有のレドックス挙動に基づいた磁性体や伝導体を構築する上で非常に興味深い。これまでに、我々は嵩高い置換基を導入したジアザ体 **3** の合成を行い、その基礎的な性質を明らかにした²。また、アザフェナレン骨格を有し、構造が明確な初めての金属錯体としてピリミジン環を導入したキレート型金属錯体 **4** の合成にも成功した³。今回、我々は窒素原子を 6 個導入したヘキサアザフェナレニル **5** を新たに分子設計した。まず、詳細な分子構造および電子構造を明らかにすべく、アニオン種のカリウム塩を合成し、その X 線結晶構造解析に成功した。これまでにフェナレニル骨格を有するアニオン誘導体の結晶構造は 2 価白金との π -アリル錯体としての一例しか報告されておらず⁴、今回のアニオン種は典型元素のみからなるフェナレニルアニオン誘導体として初めて結晶構造解析に成功した例である。

【合成】ピリミジン誘導体をホルムアミド中で加熱することでヘキサアザフェナレン体を得た。これを水酸化カリウム水溶液で処理してカリウム塩 **6** を合成した⁵。



【結果】カリウム塩 **6** は無色透明の二水和物の結晶として単離され、空気や水に対して非常に安定であった。カリウム塩 **6** の結晶構造を Fig. 1 に示した。ヘキサアザフェナレニル環はほぼ平面構造であり、その炭素-窒素結合長は 1.33–1.35 Å であることからほとんど結合交替はなく、負電荷は分子全体に非局在化している

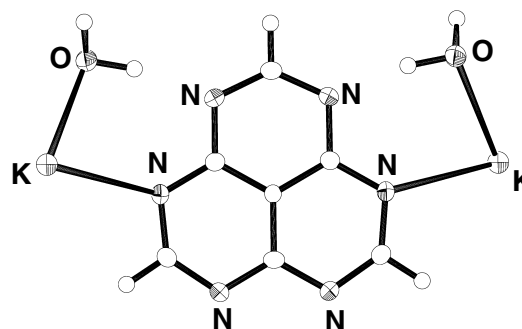


Fig. 1 カリウム塩 **6** の ORTEP 図

と考えられる (Fig. 1)。環上の 6 個の窒素のうち 2 個はカリウムに配位しており (N-K 距離 3.00 Å, 3.04 Å, Fig. 1,2)、他の 4 個は水分子と水素結合していた (2.82 Å, 2.91 Å, N-O の van der Waals 半径の和、約 3.1 Å, Fig. 2)。アニオンは c 軸方向へ積層してカラム構造を形成していた (面間距離 3.34–3.37 Å, Fig. 2)。また、カリウムイオンは無限鎖を形成していた (K-K 距離 3.36 Å, Fig. 2)。これらのアニオン層、カリウムイオン鎖は水分子との水素結合を介して三次元的に連結されていた。当日は詳細な結晶構造についてと、カリウム塩 6 の電子構造や電気化学的挙動、さらに、遷移金属錯体化について発表する。

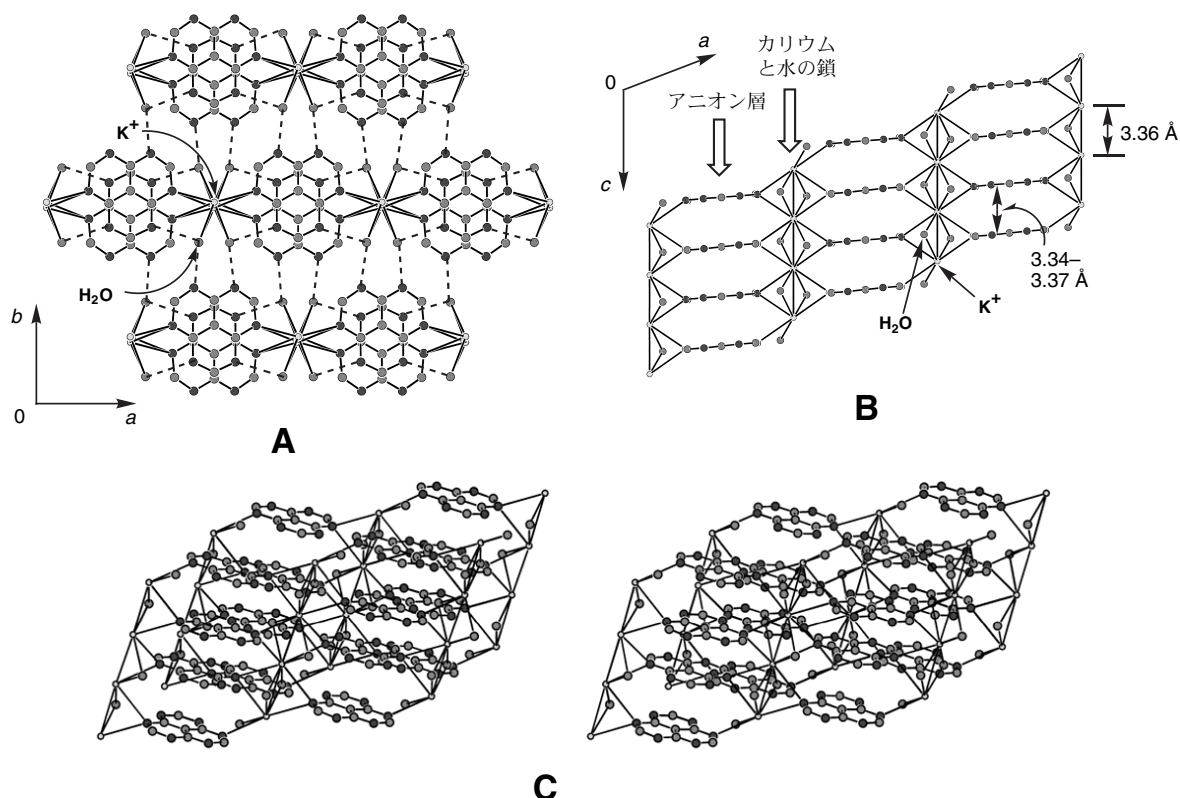


Fig. 2. カリウム塩 6 の結晶構造: (A) a 軸投影図 (点線は水素結合ネットワークを示す)、(B) b 軸投影図、(C) ステレオ図

【参考文献】

- (1) Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakushi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619–1620.
- (2) Morita, Y.; Aoki, T.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Tamaki, K.; Suzuki, S.; Fuyuhiko, A.; Yamamoto, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Naito, A.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1793–1796.
- (3) Morita, Y.; Suzuki, S.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2215–2218.
- (4) Keasey, A.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 142–143.
- (5) カリウム塩 6 の合成は次の博士論文にて報告されているが詳細な分子構造および電子構造は報告されていない: Tomlin, C. D. S. *Dissertation Abstr.* **1965**, *26*, 105; *Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 16354g.