

ペリ位に二重にジフェニレン縮環した 2,3,6,7-テトラアザナフタレンの合成と物性評価: lp- π 相互作用による無限次元鎖の形成

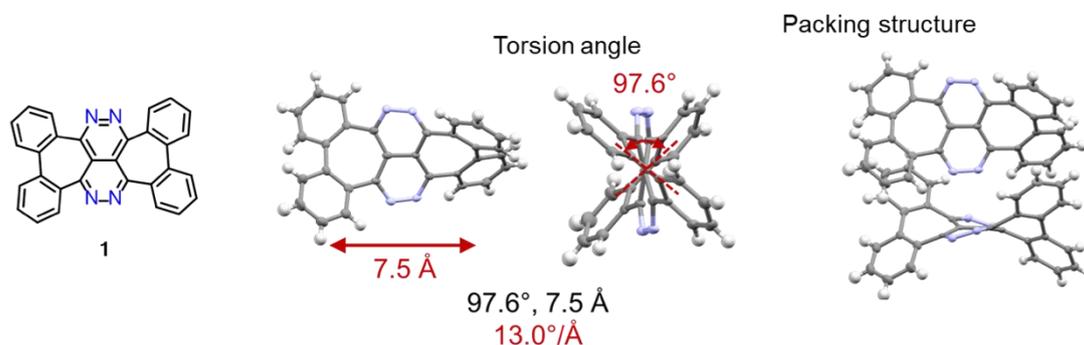
(京大院工) ○久田 雅人・清水 大貴・松田 建児

Synthesis and Properties of Bis(*peri*-diphenylene)-fused 2,3,6,7-Tetraazanaphthalene (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Masato Hisada, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

We synthesized and characterized bis(diphenylene)-fused 2,3,6,7-tetraazanaphthalene **1**. Single-crystal X-ray analysis revealed highly twisted structure of **1** with end-to-end torsion angle of 98° in the long axes direction. Torsional degree was $13.0^\circ/\text{\AA}$, which is one of the largest values for twisted π -systems. Molecules of **1** formed an orthogonal 1-D chain in the crystal with the closest intermolecular N...C distance of 3.09 \AA , suggesting lp/ π^* interaction. With the aid of quantum chemical calculations, we found non-negligible intermolecular lp/ π^* interaction between lone pairs of 2,3,6,7-tetraazanaphthalene (HOMO-1) and a π^* orbital of another 2,3,6,7-tetraazanaphthalene (LUMO+1).

Keywords : non-covalent interaction; seven-membered ring; electron-deficient aromatics; tetraazanaphthalene; lp- π interaction

分子内に連続した7員環構造を含む、ペリ位に二重にジフェニレン縮環したテトラアザナフタレン **1** を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は分子内の7員環に由来して分子の長軸方向に 98° と大きくねじれた構造を示した。分子の長さに対するねじれ度合いは $13.0^\circ/\text{\AA}$ であり、これまで合成された有機化合物で最大級の値である。また結晶中では分子間の C...N 間に van der Waals 半径の和よりも短い接触が見られる直交型の無限次元鎖が形成されていた。結晶構造から取り出した2分子においてエネルギー分解解析を行った結果、ビフェニレン部位の分散力やピリダジン間の静電相互作用に加えて、ピリダジンの孤立電子対に由来する軌道 (HOMO-1) とテトラアザナフタレンの中央の炭素に軌道係数をもつ π^* 軌道 (LUMO+1) の間に電荷移動力による安定化が確認された。これはカルボニル化合物以外で lp/ π^* 相互作用によって超分子構造が形成された珍しい例である。^[1]



1) S. K. Singh, A. Das, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9596.