

## ビス(ベンゾチアゾリル)メタン誘導体の結晶構造と性質

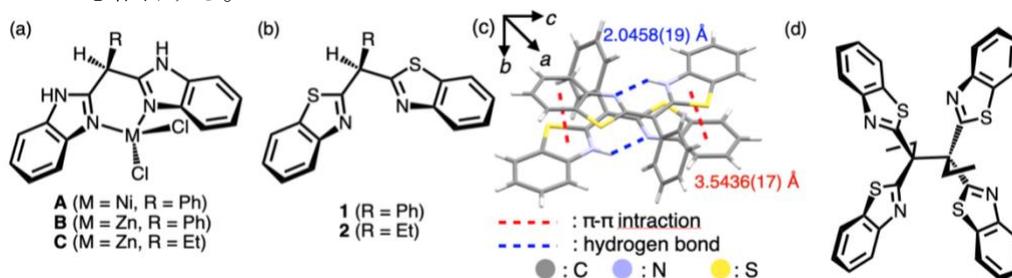
(弘前大理工<sup>1</sup>・長岡技科大院工<sup>2</sup>・弘前大院理工<sup>3</sup>) ○大垣哉斗<sup>1</sup>・戸田智之<sup>2</sup>・岡崎雅明<sup>3</sup>・太田俊<sup>3</sup>

Crystal structures and properties of bis(benzothiazolyl)methane derivatives (<sup>1</sup> *Fac. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ.*, <sup>2</sup> *Dept. of Mater. Sci. and Bioeng., Nagaoka Univ. of Tech.*, <sup>3</sup> *Grad. Sch. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ.*) ○Kanato Ohgaki,<sup>1</sup> Tomoyuki Toda,<sup>2</sup> Masaaki Okazaki,<sup>3</sup> Shun Ohta<sup>3</sup>

Here, we report the crystal structures and the properties of bis(benzothiazolyl)methane derivatives.<sup>2)</sup> The single crystal X-ray diffraction analysis of **1** exhibited that the enamine tautomers are continuously stacked via the  $\pi$ - $\pi$  interactions among benzothiazole rings (Fig. 1c). The crystals of **1** showed green emission under 450 nm UV irradiation. When a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ethanol solution of **2** was kept standing at room temperature in air, the formation of **3** was confirmed.(Fig. 1d). This presentation also reports the reactivities of **1** and **2** toward TEMPO. **Keywords** : Benzothiazole; Single-crystal X-ray Diffraction Analysis; Fluorescence; Radical Reaction

我々はこれまで、ビス(ベンゾイミダゾール)配位子を有する金属錯体 **A–C** (Fig. 1a) が N-H $\cdots$ Cl 水素結合により水素結合性有機構造体を構築することを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、配位子が持つベンゾイミダゾール環をベンゾチアゾールへと変更することによるネットワーク構造への影響を調べるため、まず、ビス(ベンゾチアゾール)誘導体 **1** および **2** (Fig. 1b) の合成に取り組んだ<sup>2)</sup>。本発表では、その過程で見出した **1** と **2** の結晶構造および性質を報告する。

2-アミノベンゼンチオールとフェニルあるいはエチル基を持つマロン酸ジエチルとの反応により、化合物 **1** あるいは **2** を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は互変異性によりエナミン型構造をとり、隣接する **1** のベンゾチアゾール環との  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって積層していることがわかった (Fig. 1c)。450 nm の紫外線照射により **1** の結晶が緑色発光することも見出した。また、**2** の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /エタノール溶液を空気下、室温で静置したところ、化合物 **3** の生成を確認した (Fig. 1d)。発表では、**1** や **2** の TEMPO との反応性についても報告する。



**Fig. 1** (a)錯体 **A–C** の構造. (b)化合物 **1** および **2** の構造. (c)**1** の結晶構造. (d)化合物 **3** の構造.

1) Ohta, S. *et al.* (a) *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 4046–4053; (b) *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19890–19898.

2) (a) Avendano, C. *et al.* *Heterocycles* **1989**, *29*, 165–180. (b) Florio, S. *et al.* *Heterocycles* **1986**, *24*, 2215–2218.