

二重ホウ素架橋されたヒドラゾビピリジンの合成と性質

(兵庫県立大理¹、兵庫県立大院理²) ○守屋 利泰¹・井上 僚²・久保 和也²・吾郷 友宏²

Synthesis and Properties of Doubly Boron-Bridged Hydrazobipyridines (¹*School of Science, University of Hyogo*, ²*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Toshihiro Moriya,¹ Ryo Inoue,² Kazuya Kubo,² Tomohiro Agou²

Recently, stable radicals are attracting increasing attention because of their potential as optical and electronic functional materials such as near-infrared dyes and luminescent compounds. Previously, we reported that complex formation of π -conjugated aminoxyl radicals with boron atoms resulted in intense absorptions in the NIR region. In order to develop new optofunctional stable radicals, we investigated boron complexation of π -conjugated hydrazine radical cations. Herein, synthesis of doubly boron-bridged hydrazobipyridines and their one-electron oxidation to the corresponding radical cation complexes are described.

Keywords : Hydrazobipyridine; Boron complexation; Radical cation

安定ラジカルは開殻電子構造に起因した特異な物性や反応性を示し、光・電子機能性分子として期待されている。我々は π 拡張したアミノキシラジカルとホウ素を錯体化した近赤外吸収色素を報告しており¹、安定ラジカルとホウ素配位構造の組み合わせがラジカルの機能性創発に有効と考えられる。今回我々は新しいラジカルホウ素錯体としてヒドラジンラジカルカチオンのホウ素錯体に注目した。アゾベンゼン類のラジカルイオン錯体は報告例があるが、空気や水に対する安定性が低く性質は未解明であった^{2,3}。本研究では、二重ホウ素架橋したヒドラゾビピリジンの一電子酸化による安定ラジカルの合成と性質を検討したので報告する。

ヒドラゾビピリジン **1** に(C₆F₅)₂BOEt を作用させることで二重ホウ素架橋されたヒドラゾビピリジン **2** を合成した。これを[(2,4-Br₂C₆H₃)₃N]SbCl₆ (“Magic green”)によって一電子酸化したところ、目的のラジカルカチオン錯体 **3** を空気・水に安定な暗緑色結晶として得た。錯体 **3** の構造と性質を単結晶 X 線構造解析、ESR、DFT 計算などで検討した。また二重ホウ素架橋ヒドラゾビピリジン及びそのラジカルカチオン錯体におけるホウ素及びピリジン環上の置換基効果についても調査したので併せて報告する予定である。

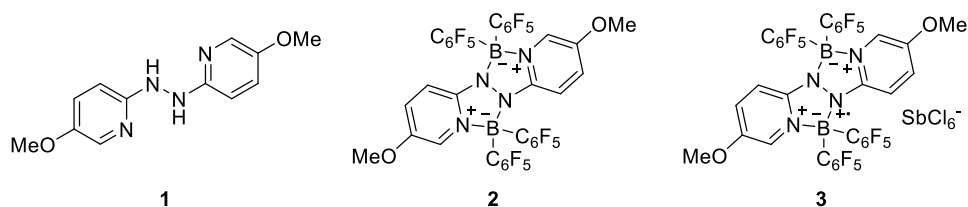


Figure 1

- 1) T. Agou *et al.*, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 13675; *Dalton Trans.* **2024**, in press. 2) N. Kano, A. Furuta, T. Kambe, J. Yoshino, Y. Shibata, T. Kawashima, N. Mizorogi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1584. 3) F. Delano, IV, S. Demir, *Chem. Commun.*, **2024**, 60, 11702.