

ナフタレン-1,8-ジアミノボランの酸化還元挙動

(科学大理) ○庄野 唯一・Pavel M. Usov・和田 雄貴・河野 正規

Redox behavior of Naphthalene-1,8-diaminatoborane

(School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Yuitsu Shono, Pavel M. Usov, Yuki Wada, Masaki Kawano

Phenalenyl, the smallest triangular fragment derived from a graphene sheet, has characteristic redox behavior and thermodynamically stable conjugated radicals, and is used in a variety of applications, including magnetic materials, organic conductors, and redox catalysts.

In recent years, the replacement of the C=C bonds in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with isoelectronic polar N-B bonds has allowed control of their electronic and chemical properties, offering opportunities for the development of novel functional materials.

In this study we investigated the redox behavior of naphthalene-1,8-diaminatoborane, in which the C=C-C bond of phenalene is replaced by a N-B-N bond, using electrochemical techniques and chemical oxidation methods.

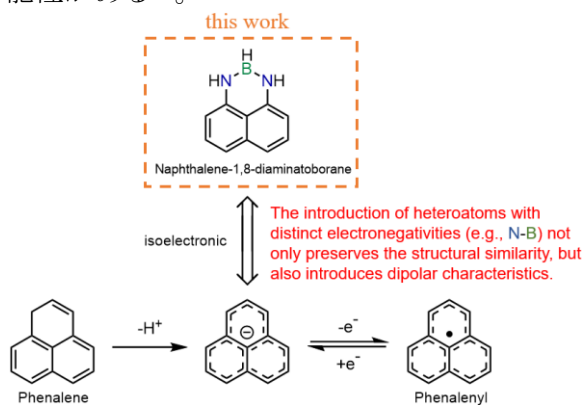
Keywords : Organoboron compounds; Electrochemistry; Chemical oxidation; Redox behavior; Phenalenyl

フェナレニルは、グラフェンシート由来の最小の三角形フラグメントである。この分子は特徴的な酸化還元挙動と熱力学的に安定な共役ラジカルを有しており、磁性材料や有機伝導体、レドックス触媒など、様々な用途に利用されている。

当研究室では、アザフェナレンを中心骨格とする多点相互作用性配位子を用いた有機金属構造体 (MOF) が、結晶スポンジ法や抵抗変化を利用した湿度センサーとして応用可能であることを報告している^{1,2)}。

近年、多環芳香族炭化水素 (PAH) の C=C 結合を等電子的な極性 N-B 結合に置換することで、従来の PAH には見られない電子的・化学的特性を制御できるようになり、新しい機能材料の開発につながる可能性がある³⁾。

本研究では、フェナレンの C=C-C 結合を N-B-N 結合に置換して得られるフェナレニルアニオンの中性等価体、すなわちなフタレン-1,8-ジアミノボラン (HB(dan)) を対象とし、その酸化還元挙動を詳細に調査した。サイクリックボルタンメトリーおよび UV-vis・EPR を用いた分光電気化学測定の結果、酸化によってラジカルが生成された後、非可逆的な電気化学反応が起こることが示唆された。さらに、TCNQ や TCNE などの酸化剤を種々の溶媒条件で作用させたところ、単結晶の作成に成功した。単結晶 X 線構造解析により、酸化剤と HB(dan) が σ 結合を形成した付加体の分子構造を明らかにした。



1) Y. Wada, M. Kawano, *et al.*, *Nat. Commun* **2024**, *15*, 81.

2) J. Kim, M. Kawano, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*(15), 8735-8738.

3) T. Ma, J. Dong, D.T. Yang, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 13679.