

ジベンゾ[1,4]アザボリンの酸化反応による開殻性カチオン種の発生

(兵庫県立大院理) ○守屋利泰・井上僚・久保和也・吾郷友宏

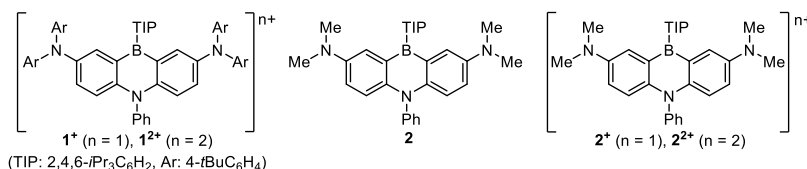
Oxidation reactions of dibenzo-1,4-azaborine affording open-shell cationic species (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Toshihiro Moriya, Ryo Inoue, Kazuya Kubo Tomohiro Agou

Open-shell molecules, such as stable radicals and diradicaloids, have attracted increasing attention as a new class of near-infrared (NIR) dyes owing to their narrower HOMO–LUMO energy gaps compared to closed-shell molecules. We have previously reported the generation and properties of cationic dibenzo[1,4]azaborines (DBABs) 1^+ and 1^{2+} by oxidation of the corresponding DBAB bearing an electron-donating diarylamino (Ar_2N) group.¹ In the present study, to elucidate the influence of electron-donating groups on the properties of cationic DBABs, we investigated the generation of open-shell cations 2^+ and 2^{2+} via oxidation of DBAB **2** bearing dimethylamino substituent. Oxidation potentials of DBAB **2** corresponding to the generation of 2^+ and 2^{2+} were observed at +0.07 V and +0.57 V, respectively, which were cathodically shifted relative to those of **1** (+0.26 V and +0.58 V). Chemical oxidation of **2** using [(4-BrC₆H₄)₃N]SbF₆ resulted in the appearance of absorption bands at 1447 nm (for 2^+) and 871 nm (for 2^{2+}), both of which are substantially shorter wavelength-shifted compared with those of 1^+ (2000 nm) and 1^{2+} (1200 nm). In addition, the generation of cationic DBABs bearing different electron-donating groups will also be reported.

Keywords : Open-shell species; Boron; Electrochemical Properties; Optical Properties

安定ラジカルやジラジカロイドに代表される開殻性分子は、閉殻分子に比して狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップを有することから、新しいタイプの近赤外色素として注目されている。一方我々は、電子供与基としてジアリールアミノ基 (Ar_2N) を有するジベンゾ[1,4]アザボリン (DBAB) の酸化によって、開殻性のカチオン性 DBAB である 1^+ や 1^{2+} の発生に成功し、これらの性質を報告している¹⁾。今回我々は、電子供与基がカチオン性 DBAB の性質に与える影響を調査するために、ジメチルアミノ基を有する DBAB **2** の酸化によるカチオン種 2^+ , 2^{2+} の発生を検討した。

DBAB **2** は +0.07, +0.57 V に 2^+ , 2^{2+} の発生に対応する可逆な酸化波を示し、いずれも **1** (+0.26, +0.58 V) と比較してカソードシフトが観測された。また **2** を [(4-BrC₆H₄)₃N]SbF₆ を用いて酸化することで、1447 nm に 2^+ 、871 nm に 2^{2+} の最長吸収帯を観測した。これらは 1^+ (2000 nm) および 1^{2+} (1200 nm) に比べ顕著に短波長シフトしていた。他の電子供与基を有するカチオン性 DBAB の発生も検討したので、併せて報告する予定である。



1) M. Yano *et al.*, *Dyes Pigm.*, **2024**, 222, 111916. 2) R. Inoue, T. Agou *et al.*, *Chem. Commun.*, **2025**, 61, 7847.