## ニトロキシドラジカルを活用した機能性色素の開発

(茨城大工¹・茨城大院理工²) ○若松佳苗¹・吾郷友宏²・近藤健²・福元博基² Development of functional dyes by utilizing nitroxide radical (*College of Engineering*, <sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, <sup>2</sup> Ibaraki University) ○ Kanae Wakamatsu, <sup>1</sup> Tomohiro Agou, <sup>2</sup> Masaru Kondo, <sup>2</sup> and Hiroki Fukumoto<sup>2</sup>

Nitroxide radicals are thermally and chemically stable and widely utilized as functional organic materials. Previously, we reported that cationic nitroxide radical-boron complexes I exhibited stable multistep redox and strong NIR-II absorption properties. Herein, we describe the synthesis and properties of neutral nitroxide radical-boron complex 3 bearing a benzimidazole framework.

$$C_6F_5$$
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 
 $C_6F_5$ 

Reaction of hydroxylamine 1 with  $(C_6F_5)_2$ BOEt afforded aminoxide complex 2, which was characterized by single-crystal X-ray crystallographic analysis. Then, oxidation of 2 with silver(I) oxide afforded the target nitroxide radical complex 3 as an air- ad moisture-stable red solid, of which properties will be described.

Keywords: Nitroxide radicals; Coordination bond; Optical properties; Electrochemical Properties

ニトロキシドラジカルは熱的・化学的に安定であり、機能性開設分子の基本構造として広く用いられている。当研究室では以前にカチオン性ニトロキシドラジカル錯体 I を合成し、安定な多段階酸化還元特性や NIR-Ⅱ 吸収を示すことを報告している ¹)。

本研究では、対応するニトロキシドラジカルが安定に得られることが報告されているベンゾイミダゾール置換ヒドロキシルアミン $\mathbf{1}^2$ )に着目し、分子構造の固定化によって酸化還元安定性の向上や吸収の長波長化を狙い、ニトロキシドラジカルに分子内 B-O配位結合を導入したホウ素錯体  $\mathbf{3}$  の合成を行った。ヒドロキシルアミン  $\mathbf{1}$  にホウ素を導入することで錯体  $\mathbf{2}$  を合成し、単結晶  $\mathbf{X}$  線構造解析で確認した。次に  $\mathbf{2}$  を酸化銀 (I)で酸化することでニトロキシドラジカル  $\mathbf{3}$  の合成を行い、ESR や UV-vis スペクトルなどでラジカルの性質を調査した。

- (1) M. Nakamura et al. Dalton Trans. 2022, 51, 13675.
- (2) F. Palacio et al. Chem. Mater. 1999, 11, 2205-2210.