

**新規フェノチアジン酸化体及び関連化合物の
合成と性質に関する研究**

**(Studies on Syntheses and Properties of
New Phenothiazine Cationic Species
and Their Related Compounds)**

吉田 考平

(Kohei Yoshida)

Abstract:

π -Conjugated systems containing p-block elements of B, N, Al, S, and P have received growing interest in the last few decades because of their Lewis acid or base properties of these elements. Open-shell molecules incorporating these elements have emerged more recently and provide an important insight regarding chemical bond with odd electrons. The author is very much interested in the fundamental studies of chemical bonds between boron (empty 2p orbital) and nitrogen (lone pair electrons on 2p orbital) atoms: Particularly interesting is the single electron bond between boron and nitrogen radical cation.

Phenothiazines are typical electron rich molecules which can be employed as models of not only fundamental systems involving radical ions, charge transfer, and transport materials but also applied systems such as donor part of solar cells and organic field-effect transistors. Photo-induced charge separation using phenothiazine oligomers was one of the current topics investigated in our laboratory. The author briefly summarized recent studies on phenothiazines (Chapter 1).

The author designed and prepared tris(*N*-phenothiazinyl)borane and bis((*N*-phenothiazinyl)(diisopropylamino)borane and their radical cations. Structures and electronic properties of these neutral and open shell molecules were investigated: The oxidation of the B–N bond in these molecules resulted in clear elongation in the B–N^{•+} bond, demonstrating the unfavorable bonding nature between the vacant B p-orbital and the cationic N p-orbital. These results were described in Chapter 2 and 3 in detail. In chapter 3, the author investigated also on the two-electron oxidation of bis(*N*-phenyldihydrophenazinyl)-(diisopropylamino)borane, which exhibited an expected randomly oriented triplet ESR pattern in frozen butyronitrile.

In chapter 4, the author designed and prepared condensed phenothiazine system; benzothiazinophenothiazine and its bis(radical cation). Several electronic structures can be considered as a ground state for the bis(radical cation); triplet, closed singlet, and broken symmetry singlet states. The authors isolated the bis(radical cation) species. The NMR analysis, X-ray structure analysis, and theoretical calculations indicated that the ground state of bis(radical cation) was most reasonably explained as broken symmetry singlet state with 15% of open-shell character. In chapter 4, the author designed and synthesized also (nitronyl nitroxide)-substituted benzothiazinophenothiazine and its radical cation, which showed a triplet ESR pattern in frozen butyronitrile.

Contents

1 章 序論	
1-1 8π電子系化合物	2
1-2 フエノチアジン誘導体	2
1-3 本研究	4
1-4 参考文献	6
2 章 トリス(<i>N</i> -フェノチアジニル)ボラン及びその酸化体の合成、構造と性質	
2-1 序	8
2-2 トリス(<i>N</i> -フェノチアジニル)ボラン 1 の合成、構造と性質	10
2-2-1 中性体 1 の合成	10
2-2-2 中性体 1 の構造	10
2-2-3 中性体 1 の NMR スペクトル	12
2-2-3-1 中性体 1 の室温での NMR スペクトル	12
2-2-3-2 中性体 1 の温度可変 NMR スペクトル	13
2-2-3-3 中性体 1 の 173 K での ^1H - ^1H COSY スペクトル	14
2-2-3-4 中性体 1 の NMR スペクトルのシミュレーション	15
2-2-3-5 中性体 1 の B-N 結合の回転の活性化自由エネルギー	16
2-2-4 中性体 1 の電気化学的性質	17
2-2-4-1 中性体 1 のサイクリックボルタモグラム (CV)	17
2-2-4-2 中性体 1 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化	18
2-3 一電子酸化体 1 $^{+}$ の合成、構造と性質	19
2-3-1 一電子酸化体 1 $^{+}\cdot\text{GaCl}_4^{-}$ の合成	19
2-3-2 一電子酸化体 1 $^{+}\cdot\text{GaCl}_4^{-}$ の吸収スペクトル	19
2-3-3 一電子酸化体 1 $^{+}\cdot\text{GaCl}_4^{-}$ の ESR スペクトル	20
2-3-4 一電子酸化体 1 $^{+}\cdot\text{GaCl}_4^{-}$ の結晶構造	22
2-3-5 中性体 1 と一電子酸化体 1 $^{+}\cdot\text{GaCl}_4^{-}$ の B-N 結合の結合指標	24
2-3-6 一電子酸化体 1 $^{+}\cdot\text{GaCl}_4^{-}$ の磁気的性質	25
2-4 まとめ	26
2-5 実験項	27
2-6 参考文献	30
3 章 ビス(<i>N</i> -フェノチアジニル)アミノボラン関連化合物及びそれらの酸化体の合成、構造と性質	
3-1 序	33
3-2 ビス(<i>N</i> -フェノチアジニル)アミノボラン関連化合物の合成、構造と性質	34
3-2-1 中性体 2 、 3 、 4 の合成	34
3-2-2 中性体 2 、 3 、 4 の結晶構造	35
3-2-3 中性体 2 、 3 、 4 の電気化学的性質	39

3-2-3-1 中性体 2 、 3 、 4 のサイクリックボルタモグラム (CV) ······	39
3-2-3-2 中性体 2 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化 ······	40
3-2-3-3 中性体 3 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化 ······	41
3-2-3-4 中性体 4 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化 ······	42
3-3 一電子酸化体 2 ⁺ 、 3 ⁺ 、 4 ⁺ の合成、構造と性質 ······	43
3-3-1 一電子酸化体 2 ⁺ •GaCl ₄ ⁻ 、 3 ⁺ •GaCl ₄ ⁻ 、 4 ⁺ •SbF ₆ ⁻ の合成 ······	43
3-3-2 一電子酸化体の吸収スペクトル ······	44
3-3-2-1 一電子酸化体 2 ⁺ •GaCl ₄ ⁻ 、 3 ⁺ •GaCl ₄ ⁻ の吸収スペクトル ······	44
3-3-2-2 一電子酸化体 4 ⁺ •SbF ₆ ⁻ の吸収スペクトル ······	45
3-3-3 一電子酸化体の ESR スペクトル ······	45
3-3-3-1 一電子酸化体 2 ⁺ •GaCl ₄ ⁻ の ESR スペクトル ······	45
3-3-3-2 一電子酸化体 3 ⁺ •GaCl ₄ ⁻ の ESR スペクトル ······	46
3-3-3-3 一電子酸化体 4 ⁺ •SbF ₆ ⁻ の ESR スペクトル ······	48
3-3-4 一電子酸化体の結晶構造 ······	48
3-3-5 各種化合物とその一電子酸化体の B-N 結合の結合指標 ······	53
3-3-6 一電子酸化体の構造変化 ······	54
3-4 二電子酸化体の ESR スペクトルの測定 ······	55
3-5 まとめ ······	56
3-6 実験項 ······	57
3-7 参考文献 ······	62

4 章 ベンゾチアジノフェノチアジン酸化体とその誘導体の合成、構造と性質

4-1 序 ······	64
4-2 中性体の電気化学的性質 ······	66
4-2-1 中性体 5 のサイクリックボルタモグラム (CV) ······	66
4-2-2 中性体 5 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化 ······	67
4-3 ベンゾチアジノフェノチアジン酸化体の合成と性質 ······	68
4-3-1 一電子酸化体 5 ⁺ •SbF ₆ ⁻ 及び二電子酸化体 5 ²⁽⁺⁾ •(SbF ₆ ⁻) ₂ の合成 ······	68
4-3-2 一電子酸化体 5 ⁺ •SbF ₆ ⁻ 及び二電子酸化体 5 ²⁽⁺⁾ •(SbF ₆ ⁻) ₂ の吸収スペクトル ······	69
4-3-3 一電子酸化体 5 ⁺ •SbF ₆ ⁻ の ESR スペクトル ······	70
4-3-4 二電子酸化体 5 ²⁽⁺⁾ •(SbF ₆ ⁻) ₂ の NMR スペクトル ······	71
4-4 ベンゾチアジノフェノチアジン中性体と酸化体の構造 ······	72
4-5 ラジカル置換電子ドナー分子 ······	77
4-5-1 ラジカル置換電子ドナー分子の分子設計 ······	77
4-5-2 ラジカル置換電子ドナー 6 の合成 ······	78
4-5-3 ラジカル置換電子ドナー 6 の ESR スペクトル ······	78
4-5-4 ラジカル置換電子ドナー 6 の構造 ······	79
4-5-5 ラジカル置換電子ドナー 6 の電気化学的性質 ······	81
4-5-5-1 ラジカル置換電子ドナー 6 のサイクリックボルタモグラム (CV) ···	81

4-5-5-2 ラジカル置換電子ドナー 6 の 電解酸化条件下 での吸収スペクトル変化	82
4-5-6 ラジカル置換ラジカルカチオン 6⁺ の ESR スペクトルの測定	83
4-6 まとめ	84
4-7 実験項	85
4-8 参考文献	88
謝辞	89

第 1 章

序論

1-1 8π電子系化合物

中央の 6 員環に 8 つの π 電子を有するフェノチアジンやそのヘテロ原子類縁体であるフェノキサジン、ジヒドロフェナジンなどの 8 π 電子系化合物は高い電子ドナー性を有した魅力的な化合物群であり、一電子酸化により、安定なラジカルカチオン種を容易に生成する。フェノチアジンなどの 8 π 電子系は中性状態では中央のヘテロ環で折れ曲がったバタフライ構造と呼ばれる構造を有しており、一電子酸化状態では平面構造へと構造変化する (Figure 1-1)¹。

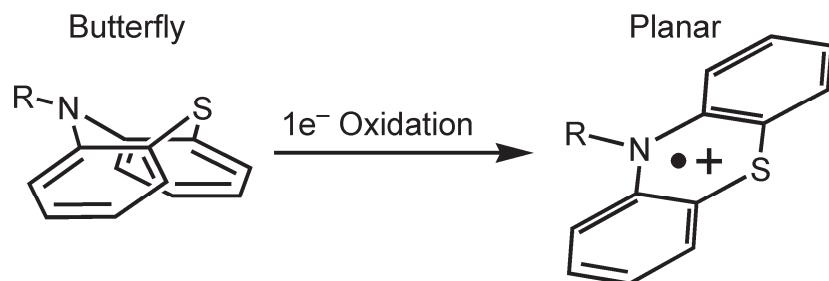


Figure 1-1. フェノチアジン中性体の一電子酸化による構造変化。

1-2 フェノチアジン誘導体

優れた酸化還元能や電子供与能を有する有機 π 電子系化合物はその特性から、機能性物質への応用が盛んに検討されており、フェノチアジン誘導体においても古くから研究されている (Figure 1-2)²。例えば、Kobayashi^{2a} によりフェノチアジンとテトラシアノキノジメタンとの電荷移動錯体が、Oza^{2b} によりヨウ素との電荷移動錯体が合成されており、電気伝導度が測定されている。Kochi ら^{2c} は 2 つのフェノチアジンをオルトフェニレンで架橋した化合物を合成し、その一電子酸化体が混合原子価状態となり 1600 nm までの近赤外領域に吸収を持つこと明らかにしている。また、フェノチアジンは白金を光増感部とした電荷分離系の電子ドナーとしても用いられており、Eisenberg ら^{2d} により電荷分離系の構築が報告されている。その他には以下に述べる種々の観点からの研究がなされている。Sun ら^{2e} はシアノ酢酸とフェノチアジンからなる単純な分子構造を用いて色素増感太陽電池への応用を検討し、光電変換効率が 5.5% と比較的高い値を示すことを報告している。Gutmann ら^{2f} は可逆な酸化還元特性を利用した二次電池の活物質として注目し、フェノチアジンを含むポリマーが正極の活物質として機能することを見出した。発光特性についても研究されており、Yang ら^{2g} が合成したフェノチアジン誘導体は高い発光量子収率 $\Phi = 0.47$ (in hexane) を示す。また、フェニルフェノチアジンを光触媒としたラジカル重合反応も Hawker ら^{2h} により報告されている。このようにフェノチアジン誘導体は広く応用可能な π 電子系であり、今後においてもさらなる展開の拡大が期待できる化合物群である。

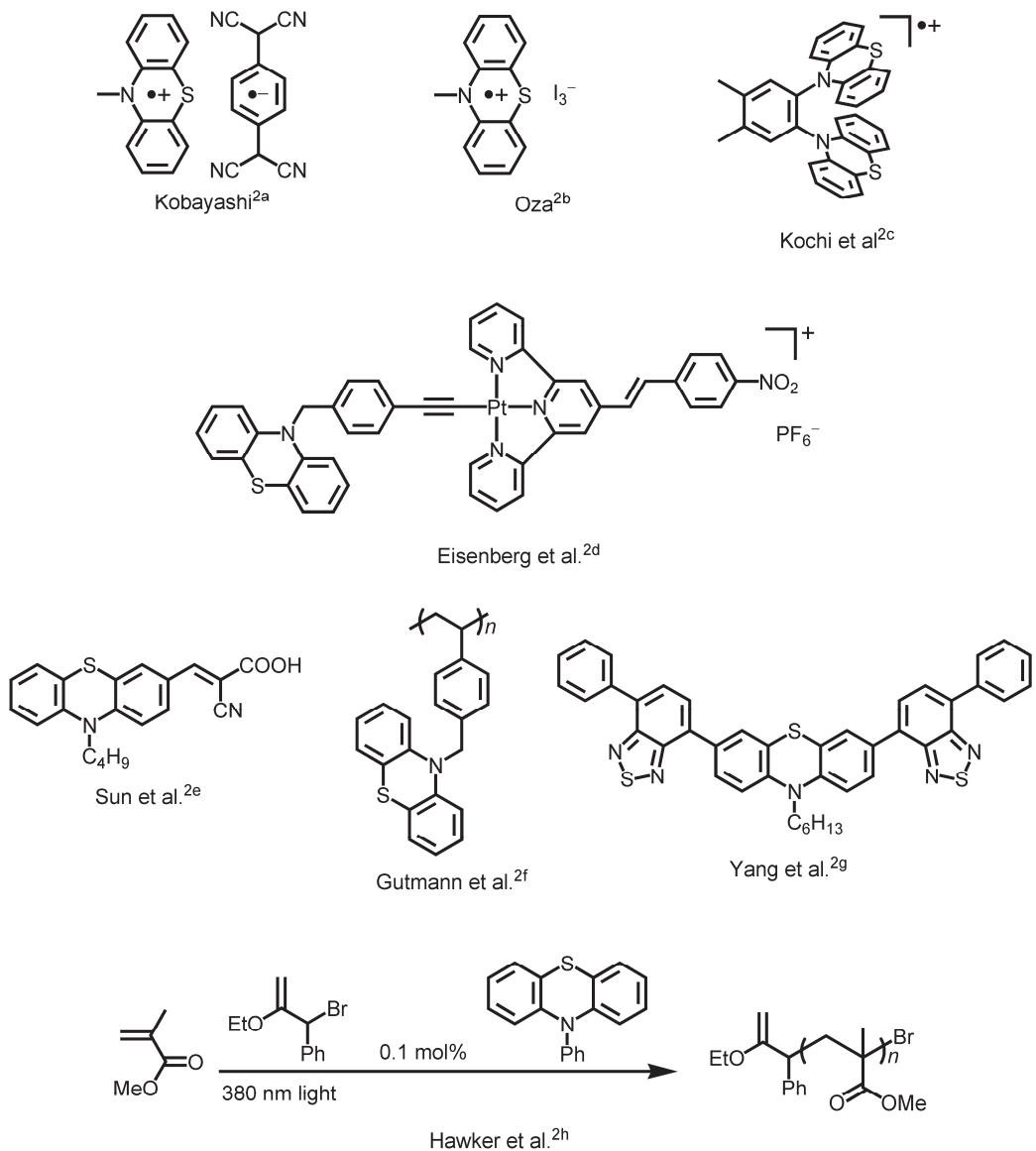


Figure 1-2. フェノチアジン誘導体の例。

この 8π 電子系に基づいた化合物の合成、機能開拓は私が所属する研究グループの得意分野の 1 つであり、これまで主にフェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジンなどを基盤とする π 電子系化合物の合成、機能開拓を推し進めてきた (Figure 1-3)³。例えば、フェノチアジンをメタまたはパラフェニレンで架橋したジラジカル種 **m-C₆H₄-PTZ₂**、**p-C₆H₄-PTZ₂**^{3a} 及びトリラジカル種 **m-C₆H₄-PTZ₃**^{3b} の基底状態の解明や、フェノチアジン三量体 **PTZ₃-Ph**^{3c} の一電子酸化による構造変化の観測を行っている。トリフェニルアミンのオルト位を 3 つの酸素原子で架橋した分子内にフェノキサジン構造を有するトリオキシトリフェニルアミン **TOT**^{3d} はパラ位が無置換にもかかわらず、ラジカルカチオン種は高い安定性を有する。ジヒドロフェナジンにニトロキシドラジカルが置換した **NN-DPP**^{3e} はその臭化鉄塩がフェリ磁性体に相転移することを見出している。

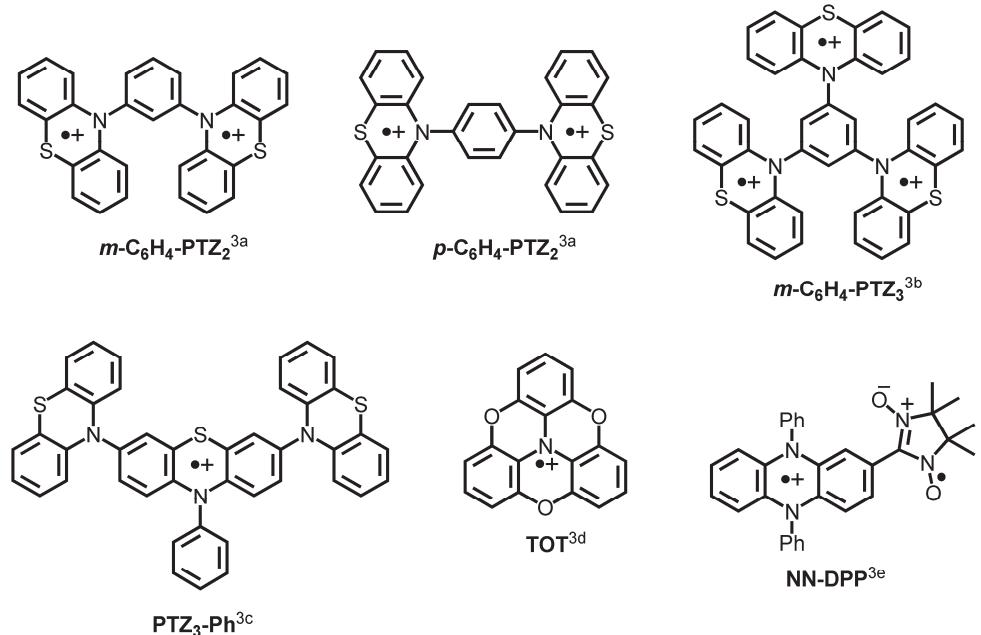


Figure 1-3. 所属する研究グループが合成した 8π 電子系化合物の例。

1-3 本研究

フェノチアジンなどの 8π 電子系化合物はその酸化体が安定なため、前節のようにラジカルカチオン種の性質を調査できる基礎骨格として魅力的な化合物である。本研究ではこのフェノチアジンを基盤として、化合物 **1-6** 及びそれらの酸化体を設計、合成し(Figure 1-4)、それらの構造や性質を研究した。

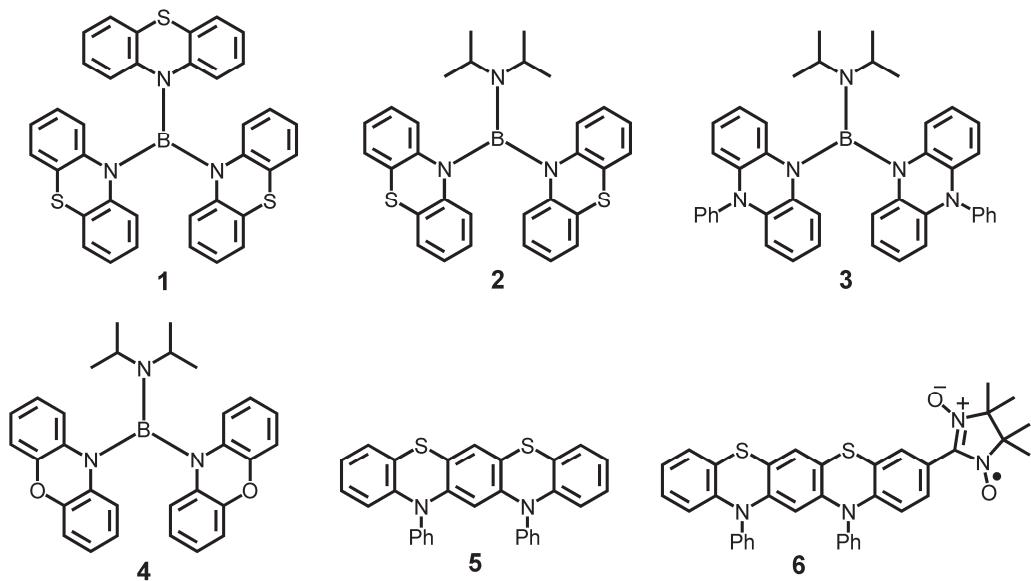


Figure 1-4. 本研究の目的化合物。

2 章では化合物 **1** とその一電子酸化体 **1⁺** について研究を行った。ホウ素-窒素結合は通常、空の p 軌道を有するホウ素と非共有電子対を有する窒素原子からなる結合性相互作用により、中性状態では二重結合性の極性構造を有することが知られている。一方で、アミノ化合物は一電子酸化によりしばしば安定なラジカルカチオン体を生成する。このとき、B-N 結合 π 電子系において、アミン窒素の酸化により生じる B-N⁺ の結合性に興味が持たれる。この構造を検討するため、電子豊富なフェノチアジンをホウ素に 3 つ導入したトリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン **1** 及びその一電子酸化体 **1⁺** の設計、合成を行い X 線結晶構造解析を行った。その結果、B-N⁺ 結合はホウ素 p 軌道と窒素の p 軌道が相互作用避けるようなねじれた構造となることを明らかにした。

3 章では化合物 **2**、**3**、**4** について研究を行った。脂肪族アミンと芳香族アミンの窒素とホウ素との結合長を比較すると、脂肪族アミンとホウ素の結合の方がより短くなる傾向にあるため、化合物 **2** の脂肪族アミン窒素とホウ素の結合は **1** の B-N 結合よりも短くなり、大きな二重結合性を持つと考えられる。そのため一電子化状態でのホウ素原子の電子不足を B-N 二重結合の寄与により補うことができるため、**2** の一電子酸化状態においては、B-N⁺ 結合はさらに相互作用を避けるように伸長することが可能と考えられる。また、**2** では二電子酸化状態が安定化されると考えられるため、ビス(ラジカルカチオン)種の生成も検討した。ビス(*N*-フェノチアジニル)アミノボラン **2** 及びその関連化合物 **3**、**4** とそれらの一電子酸化体 **2⁺**、**3⁺**、**4⁺** の結晶構造から、B-N⁺ 結合は相互作用をさけるような捻じれた構造となり、中性状態と比較してその結合長が伸長することを明らかにした。また、中性体は可逆な第二酸化波を有しており、二電子酸化体の ESR 測定において、三重項種に帰属される信号を示した。

4 章では化合物 **5**、**6** について研究を行った。ベンゾチアジノフェノチアジン **5** はフェノチアジンにベンゾチアジンが縮環した構造であり、酸化可能な窒素原子を 2 つ有していることから、一電子酸化体 **5⁺** 及び二電子酸化体 **5²⁺** の生成が期待される。特に二電子酸化体は、基底状態として開殻三重項、開殻一重項、閉殻一重項の種々の電子構造を考えられる。ベンゾチアジノ酸化体の構造及び各種スペクトル測定から、二電子酸化体 **5²⁺** はキノイド構造型の閉殻種一重項種の寄与があることを明らかにした。一方で理論計算を行うと開殻一重項構造が最安定となり、ビラジカル性は 15% であった。ベンゾチアジノフェノチアジンにニトロニルニトロキシドが結合した **6** はラジカル置換電子ドナー分子である。このラジカル置換電子ドナー分子は一電子酸化により生成するラジカル置換ラジカルカチオン種が基底三重項種となる興味深い化合物であり、ラジカル置換電子ドナー **6** の酸化挙動を検討した。化合物 **6** は一電子酸化により、選択的にベンゾチアジノフェノチアジン部が酸化可能であり、その一電子酸化体 **6⁺** の ESR 測定から、三重項種に帰属される信号を観測した。

1-4 参考文献

- (1) (a) McDowell, J. J. H. *Acta Crysta. B* **1976**, *32*, 5–10. (b) Moerman, B.; Ouwerkerk, M.; Kroon, J. *Acta Crysta. C* **1985**, *41*, 1205–1208.
- (2) For example: (a) Kobayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2945–2949. (b) Oza, A. T. *Czech. J. Phys.* **1983**, *B33*, 1148–1153. (c) Sun, D.; Rosokha, S. V; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1388–1401. (d) Chakraborty, S.; Wadas, T. J.; Hester, H.; Schmehl, R.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6865–6878. (e) Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Pan, Y.; Li, L. Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem Commun.* **2007**, 3741–3743. (f) Golriz, A. A.; Suga, T.; Nishide, H. Bergera, R.; Gutmann J. S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22947–22950. (g) Yao, L.; Zhang, S.; Wang, R.; Li, W.; Shen, F.; Yang, B.; Ma, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2119–2123. (h) Treat, N. J.; Sprafke, H.; Kramer, J. W.; Clark, P. G.; Barton, B. E.; Read de Alaniz, J.; Fors, B. P.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16096–16101.
- (3) (a) Okada, K.; Imakura, T.; Oda, M.; Kajiwara, A.; Kamachi, M.; Yamaguchi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5740–5741. (b) Okada, K.; Imakura, T.; Oda, M.; Kajiwara, A.; Kamachi, M.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Itoh, K.; Gherghel, L.; Baumgarten, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1997**, 1059–1060. (c) Okamoto, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Hirotsu, K.; Ichimura, A.; Matsushita, T.; Okada, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493–3496. (d) Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Okada, K.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4056–4058. (e) Masuda, Y.; Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hosokoshi, Y.; Lan, X.-Z.; Miyazaki, Y.; Inaba, A.; Okada K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4670–4673.

第 2 章

トリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン及び
その酸化体の合成、構造と性質

2-1 序

ホウ素、リン、ケイ素等の p-ブロック元素を含む有機 π 電子系化合物は合成的な興味や炭化水素 π 電子系化合物に新たな電子的物性を付与することを意図して盛んに研究されてきた¹⁻³。特に異種の典型元素同士が結合した化合物では極性による特異な分子構造、電子構造、それらによる機能性に興味が持たれる。その中で、空の p 軌道を有するホウ素と非共有電子対を有する窒素からなるホウ素-窒素 π 電子系に注目した。ホウ素と窒素の結合は窒素の非共有電子対がホウ素の空の軌道と相互作用し、二重結合性の極性構造をとり、安定化することが知られている (Figure 2-1)。このホ

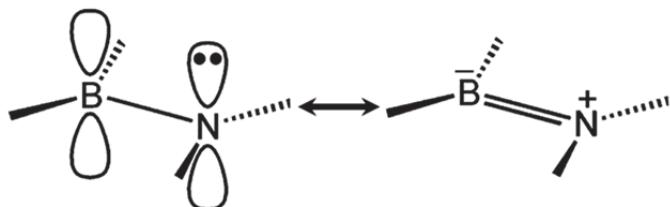


Figure 2-1. ホウ素-窒素 π 電子系の相互作用。

ウ素-窒素 π 電子系を有する化合物の一例を紹介する (Figure 2-2)。Kawashima ら^{3a}、Piers ら^{3b}が報告した分子は強い蛍光を示す化合物である。Kawashima らの報告した分子は、ペンタフルオロフェニル (C_6F_5) 基がホウ素に置換したことにより、ホウ素がより電子求引性となるため、ホウ素の空の軌道と窒素の非共有電子対が強く相互作用し、光照射によるアゾベンゼンの異性化を防いでいるため強い蛍光を発する。また、Piers らが報告した化合物においても母体の炭素骨格であるフェナントレン二量体とは異なる発光性を示すだけでなく、窒素とホウ素の相互作用により、フェナントレンよりも低濃度においてエキシマー発光する。Yamaguchi ら^{3c}が報告した分子はホウ素を導入した電子輸送性材料である。チエニルチアゾール環にホウ素を導入することで、LUMO 準位が低下し、低い還元電位を持つ。さらにホウ素と窒素の相互作用により、 π 共役部が平面構造となるため、薄膜状態では高い電子移動度を示す。Pei ら^{3d}が報告した分子はホウ素-窒素 π 電子系が有する双極子モーメントを利用し、結晶状態での分子配列を制御することで電界効果トランジスタ特性を示す。

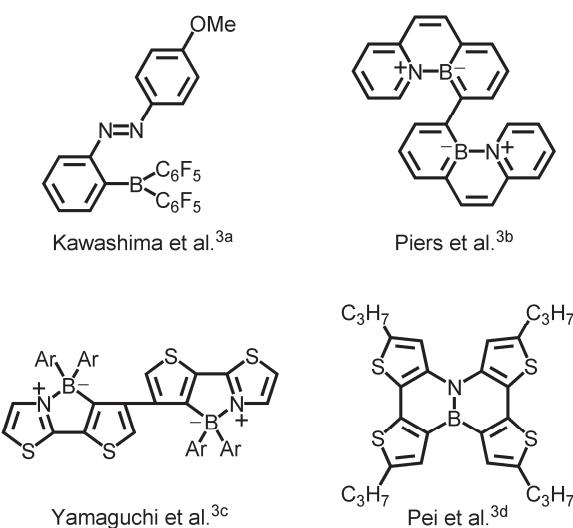


Figure 2-2. ホウ素-窒素 π 電子系化合物。

一方でアミノ化合物は一電子酸化により、しばしば安定なラジカルカチオン種を生成する。このとき、ホウ素-窒素 π 電子系において、アミン窒素の酸化により生じる一電子酸化されたホウ素-窒素 π 電子系の相互作用に興味が持たれる (Figure 2-3)。一電子酸化体が等電子構造であるエチレンラジカルカチオンと同様に挙動する場合、右図のように一電子 π 結合状態を形成すると考えられる⁴。このような結合性相互作用はこれまでにホウ素-ホウ素ラジカルアニオン π 電子系やホウ素-炭素中性ラジカル π 電子系で見出されている⁵。一方、ホウ素の空の p 軌道は窒素のカチオン性の p 軌道との相互作用を避け、左図のようにラジカルカチオンがアミン窒素に局在化した構造を有するとも考えられる。

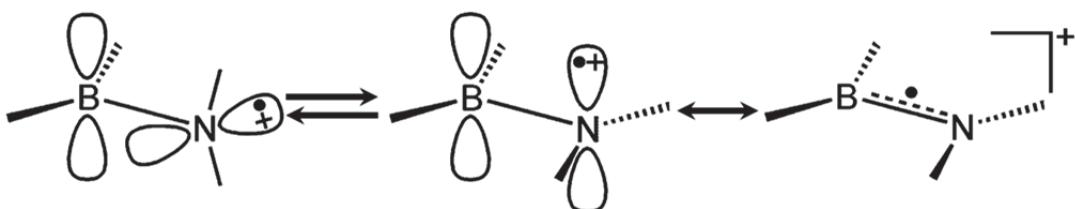


Figure 2-3. 期待される一電子酸化されたホウ素-窒素 π 電子系の相互作用。

本章では窒素中心が酸化可能なフェノチアジンをホウ素に 3 つ導入したトリス (*N*-フェノチアジニル)ボラン **1** 及びその一電子酸化体 **1⁺** を設計、合成し、中性体と一電子酸化体の結晶構造から、目的とする一電子酸化されたホウ素-窒素 π 電子系の相互作用を検討した (Figure 2-4)。

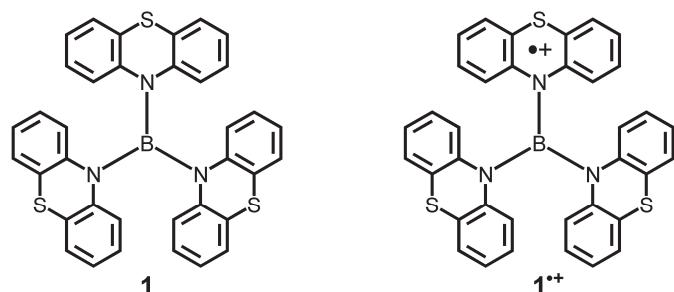


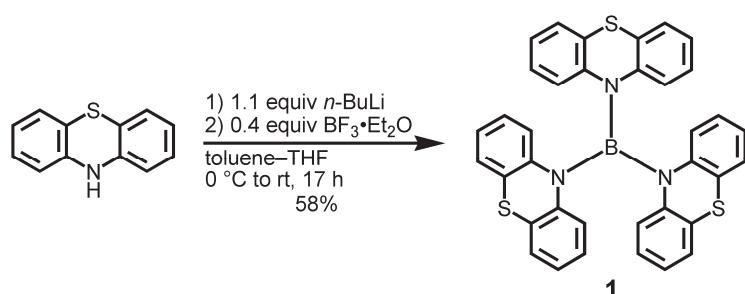
Figure 2-4. トリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン **1** とその一電子酸化体 **1⁺**。

2-2 トリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン 1 の合成、構造と性質

2-2-1 中性体 1 の合成

トリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン 1 は Scheme 2-1 に従って合成した。トルエン-テトラヒドロフラン混合溶媒中、フェノチアジンのアミン水素を *n*-ブチルリチウムで引き抜きリチオ化した後、三フッ化ホウ素で処理することで中性体 1 を無色固体として得た。中性体 1 は空気や湿気に対して安定であり、空气中でも容易に扱うことが可能であった。得られた無色固体を酢酸エチルに溶解させてディスミックフィルターを通した後、室温でヘキサンとの蒸気拡散によりゆっくり混合することで X 線結晶構造解析に適した無色プリズム結晶を得た。質量分析、元素分析、及び後述する NMR 測定、X 線結晶構造解析により目的とする中性体 1 であることを確認した。

Scheme 2-1. トリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン 1 の合成。



2-2-2 中性体 1 の構造

Figure 2-5 は中性体 1 の X 線結晶構造解析から得られた分子構造を示した。また結晶学的パラメーターを Table 2-1 に示した。

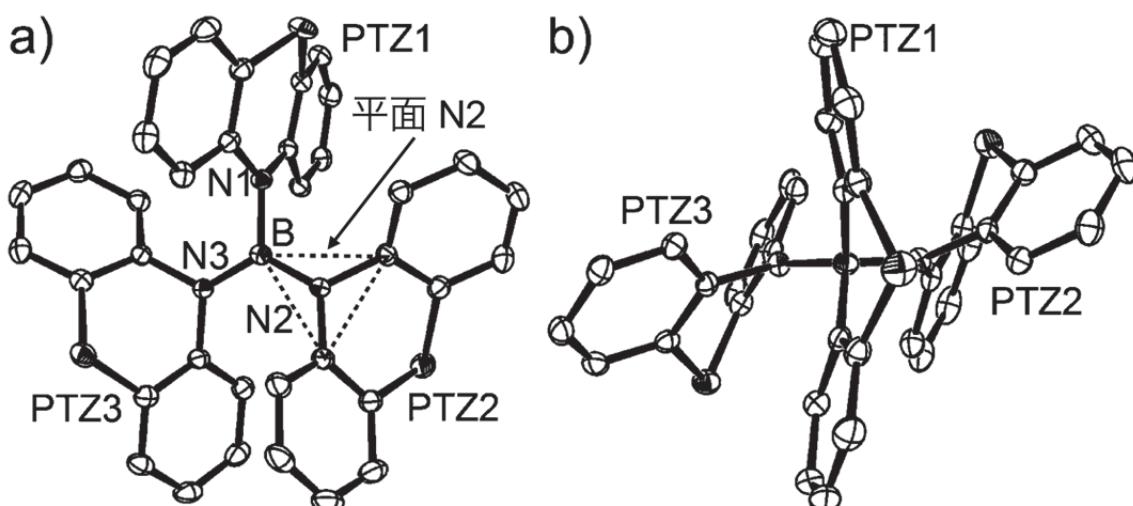


Figure 2-5. 中性体 1 の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子は省略した。

Table 2-1. 中性体 1 の結晶学的パラメーター。

Compound	1
Formula	C ₃₆ H ₂₄ BN ₃ S ₃
Formula weight	605.57
Crystal color, morphology	colorless, prism
Crystal size / mm ³	0.35 × 0.30 × 0.10
Crystal system	triclinic
Space group	P-1 (#2)
<i>a</i> / Å	8.000(2)
<i>b</i> / Å	10.820(4)
<i>c</i> / Å	17.2700(10)
α / degree	87.290(7)
β / degree	87.630(7)
γ / degree	75.080(6)
<i>V</i> / Å ³	1442.22(11)
Z value	2
<i>T</i> / K	150(2)
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.394
<i>F</i> (000)	628
μ / cm ⁻¹	2.9 (MoKα)
No. of reflections measured	13358
No. of unique reflection	6463
No. of observed reflections	5724 ($I > 2.00\sigma(I)$)
No. of variables	484
Reflection/Parameter Ratio	11.83
<i>RI</i> [$I > 2.00 \sigma(I)$]	0.0424
<i>R</i> _w	0.0894
Goodness-of-fit	1.09

中性体 1 は B-N1 結合を軸として擬似的な C₂ 対称性を有していることが分かった。3 つのフェノチアジン部 (PTZ1、PTZ2、PTZ3) はいずれも窒素原子と硫黄原子を軸として中央のヘテロ環で折れ曲がったバタフライ構造であった。PTZ1 のその角度は 152.9° であり、残り 2 つの PTZ2: 130.7°、PTZ3: 129.2° と比べ大きいことが分かった。窒素原子周りの結合角の総和は N1、N2、N3 でそれぞれ 359.9°、359.7°、359.8° であり、ほとんど 360° であることから全ての窒素原子は sp² 混成軌道を形成していることが示唆される。ホウ素原子と N1、N2、N3 から形成される平面 (平面 B) に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している 2 つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面 [平面 N_n (*n*=1, 2, 3)] が成す二面角は平面 N1 は 86.4° と大きく、平面 N2 と平面 N3 では 20.6°、12.5° であり小さかった。これは N2 及び N3 の p 軌道とホウ素原子の空の p 軌道はほぼ平行であり、一方 N1 の p 軌道はホウ素原子

の空の p 軌道に対して捻じれた位置にあることを示している。さらに B–N 結合長は B–N1: 1.488(2) Å、B–N2: 1.429(2) Å、B–N3: 1.435(2) Å であり、B–N1 が僅かに長いことが分かった。

2-2-3 中性体 1 の NMR スペクトル

2-2-3-1 中性体 1 の室温での NMR スペクトル

中性体 1 の重テトラヒドロフラン溶液中、室温における ^1H NMR スペクトル (600 MHz) を測定した (Figure 2-6)。フェノチアジンの 4 種類の水素核に由来する 2 つの二重線と 2 つの三重線が観測された。これは、室温、重テトラヒドロフラン溶液中では中性体 1 の 3 つのフェノチアジンの水素核はそれぞれ等価であり、 C_3 対称性を有していることを示している。一方、結晶構造中では擬似的な C_2 対称性を有しており、室温での NMR スペクトルと一致しない結果となった。そこで、低温での ^1H NMR スペクトルの測定を行い、結晶構造のような配座異性体によるプロトンの化学交換を検討した。

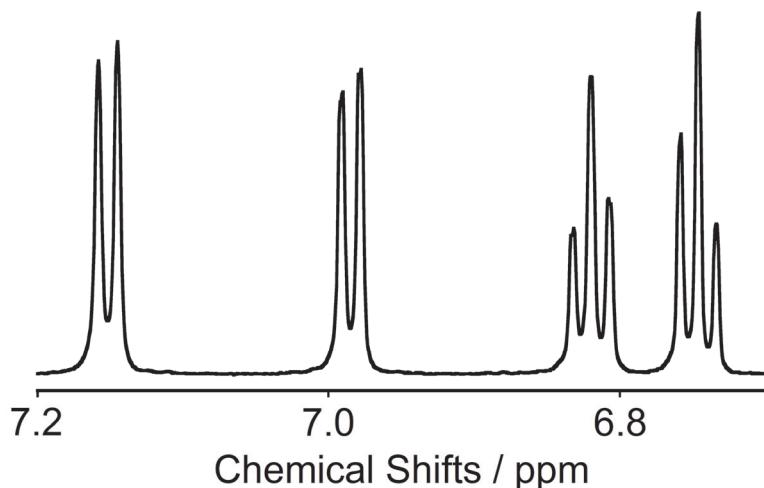


Figure 2-6. 中性体 1 の重テトラヒドロフラン溶液中、室温での ^1H NMR スペクトル (600 MHz)。

2-2-3-2 中性体 1 の温度可変 NMR スペクトル

中性体 1 の重テトラヒドロフラン溶液中での温度可変 ^1H NMR スペクトル (600 MHz) を 273 K から 10 K ごと、173 K まで測定した (Figure 2-7)。273 K では室温と同様のスペクトルであった。しかしながら、徐々に降温するとスペクトルの形状が変化していき、213 K 程度で融合することが分かった。さらに降温するにつれてスペクトルは複雑になっていき、173 K では 6 つの二重線と 6 つの三重線がはっきり観測された。この 173 K でのスペクトルを解析するため、二次元 NMR を測定し、理論計算も併せて行った。

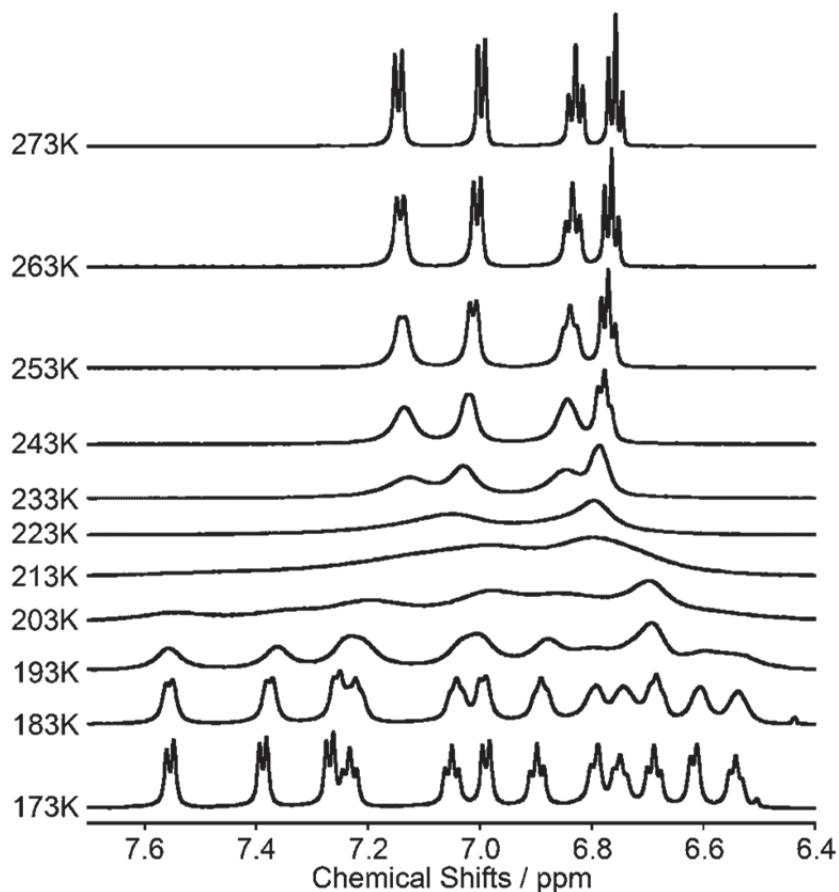


Figure 2-7. 中性体 1 の重テトラヒドロフラン溶液中の温度可変 ^1H NMR スペクトル (600 MHz)。

2-2-3-3 中性体 1 の 173 K での ^1H - ^1H COSY スペクトル

中性体 1 の二次元 NMR は水素-水素スピン結合の情報が得られる ^1H - ^1H COSY (correlated spectroscopy) スペクトル (600 MHz)を測定し、Figure 2-8 に示した。また、Gaussian 09⁶ を用いて理論計算から求めた化学シフトも併せて記載した。 ^1H - ^1H COSY スペクトルと理論計算からピークの帰属を行った。先ず、7.56 ppm 付近の二重線に対して、7.23 ppm の三重線に相関ピークが観測され、7.05 ppm の三重線に対して 7.39 ppm の二重線と 7.23 ppm の三重線に相関ピークが観測された。このことから、これらのピークは 1 つのベンゼン環の 4 つの水素核由来のシグナルであると解析した。同様に他のピークも解析し、等価なプロトンの組み合わせをそれぞれ、点線 (環 A)、破線 (環 B)、実線 (環 C) として左のスペクトルに記した。次いで、理論計算を行い、得られた環 A、環 B、環 C の 3 組の信号を帰属し、右図に実測値と共に示した。その結果、重テトラヒドロフラン溶液中、173 K では結晶構造と類似した擬似的な C_2 対称性を有していることが分かった。つまり、室温では B-N 結合は速く回転しているため、全てのフェノチアジンの水素核が等価に観測されるが、173 K では B-N 結合の回転は NMR の測定のタイムスケールより遅いため、フェノチアジン環の環反転のみが観測されていると考えられる。

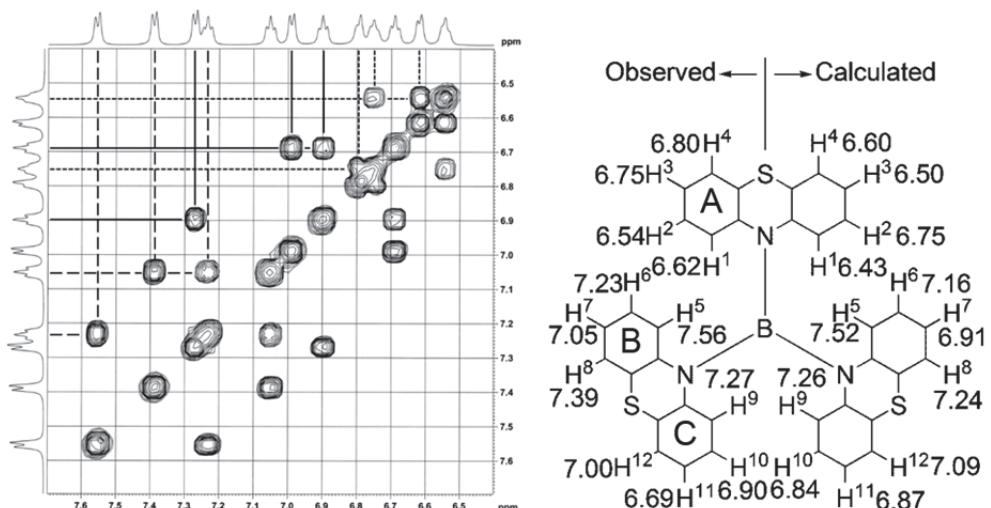


Figure 2-8. 中性体 1 の重テトラヒドロフラン溶液中、173 K での ^1H - ^1H COSY スペクトル (600 MHz) (左) と化学シフトの実測値と理論値 (右)。 Gaussian 09 で GIAO-B3LYP/6-31+G*//B3LYP/6-31G* により計算を行った。

2-2-3-4 中性体 1 の NMR スペクトルのシミュレーション

得られた NMR スペクトルから gNMR⁷ を用いてシミュレーションを行い、B-N 結合の回転の速度定数を求めた。シミュレーション結果を Figure 2-9 に示した。全ての水素核を考慮して 12 種類の信号をシミュレーションするには難解になり過ぎるため、室温で等価に観測される 1 組の 3 つの水素核、H¹、H⁵、H⁹ を用いた。また、一重線としてはっきり観測できる 193、203、233、243、253 K のスペクトルを使用した。シミュレーションは試行錯誤によりスペクトルの形状が最も良い一致を示すものを求め、速度定数を決定した。その結果、低温では C₂ 対称性に帰属される H¹、H⁵、H⁹ の信号が、昇温するにつれて C₃ 対称性に帰属できる信号なることを再現でき、配座異性体の存在が確認できた。

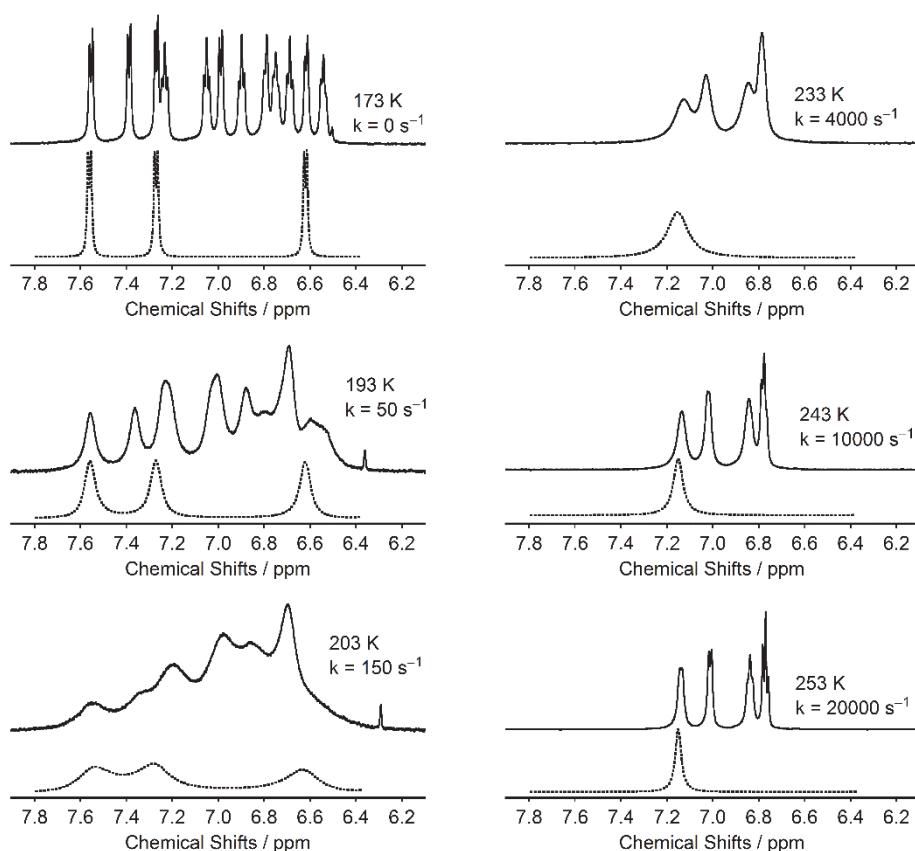


Figure 2-9. 中性体 1 の温度可変 NMR スペクトル (実線) とその温度での H¹、H⁵、H⁹ のシミュレーションのスペクトル (点線)。

2-2-3-5 中性体 1 の B-N 結合の回転の活性化自由エネルギー

得られた速度定数を用いて Arrhenius プロット、Eyring プロットを行い、中性体 1 の B-N 結合の回転の活性化自由エネルギーを求めた。Arrhenius プロットと Eyring プロットは Figure 2-10 に示した。

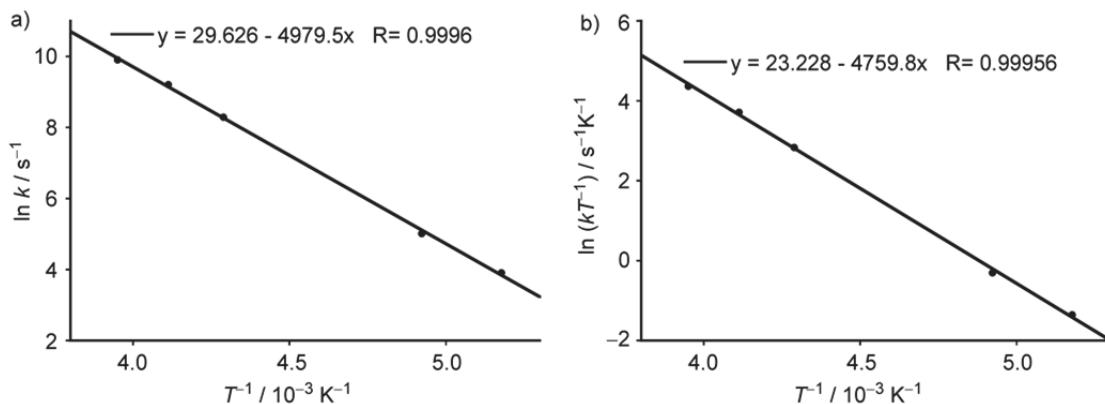


Figure 2-10. (a) Arrhenius プロットと (b) Eyring プロット。

先ず、Arrhenius プロットを行い、Arrhenius 式 (eq. 2-1) から頻度因子 A 及び活性化エネルギー E_a を求めた。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 2-1}) \quad R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

グラフの傾きから $A = 7.35 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 、切片から $E_a = 41.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と決定した。次いで、Eyring プロットを行い、Eyring 式 (eq. 2-2) から活性化エンタルピー ΔH^\ddagger 、活性化エントロピー ΔS^\ddagger を求めた。

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (\text{eq. 2-2}) \quad k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

グラフの傾きから $\Delta H^\ddagger = 39.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、切片から $\Delta S^\ddagger = -4.43 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ と決定した。これらの値から eq. 2-3 を用いて室温 (298 K) での活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger を求めた。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{eq. 2-3})$$

その結果 298 K における活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger は $+40.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。

2-2-4 中性体 1 の電気化学的性質

2-2-4-1 中性体 1 のサイクリックボルタモグラム (CV)

中性体 1 の電子ドナー性、一電子酸化体の安定性を評価するために CV 測定を行った (Figure 2-11、Table 2-2)。中性体 1 の第一酸化波が可逆であることから、CV の時間スケールにおいて一電子酸化体は安定であると示唆された。また第一酸化電位が *t*-Bu-C₆H₄-PTZ や Me-PTZ に比べ少し低い値を示すことからホウ素の電子不足は他の 2 つのフェノチアジンによって補っていると考えられる。二電子酸化体、三電子酸化体については、+1.15 V に不可逆な酸化波が観測されたため、不安定だと考えられる。

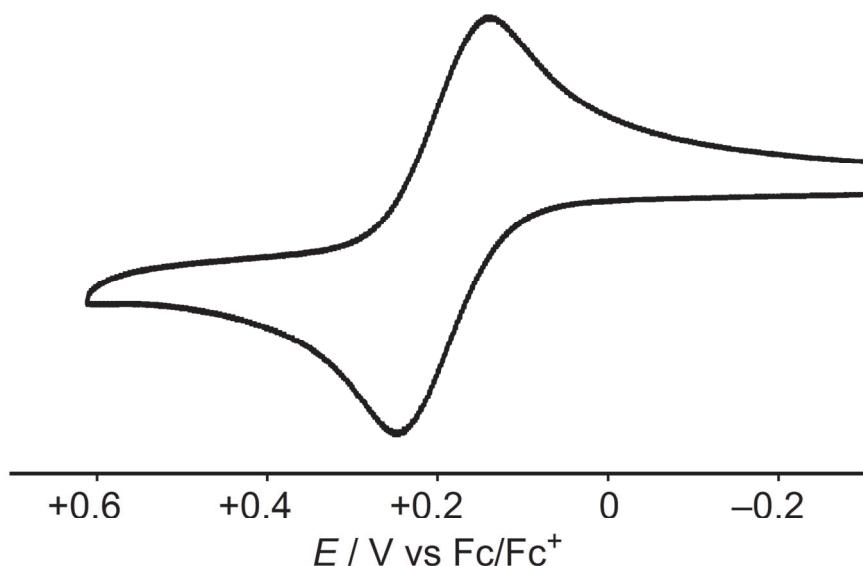
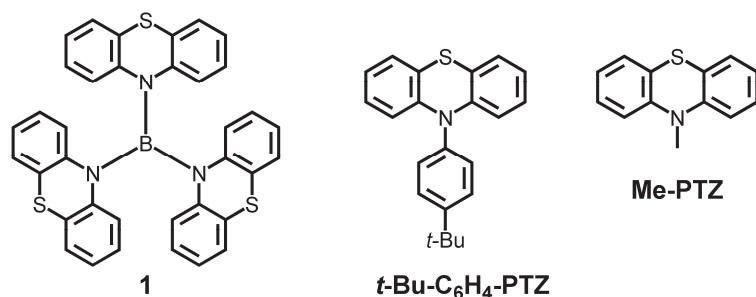


Figure 2-11. 中性体 1 のジクロロメタン中の CV。

Table 2-2. 各化合物の酸化電位 (vs. Fc/Fc⁺)。

Compound	E_{ox}^1 / V	E_{ox}^2 / V
1	+0.20	+1.15 ^a
<i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄ -PTZ	+0.25	+1.01 ^a
Me-PTZ	+0.31	+0.96 ^a

a) Peak potentials (irreversible steps)



2-2-4-2 中性体 1 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化

中性体 1 の一電子酸化体の生成と安定性を確認するため、ジクロロメタン溶液中の電解酸化条件下における吸収スペクトル変化を測定した (Figure 2-12)。電解酸化前の中性体 1 は破線で示したように 335 nm に吸収が観測され、可視光領域には吸収が観測されなかった。この状態から一電子酸化される電位 (+0.40 V vs. Fc/Fc⁺) をかけたところ、385 nm に等吸収点を伴いながら吸収が変化して実線で示したように 516、778、874 nm に新たな少し幅が広い吸収が観測された。この吸収は後述する *t*-Bu-C₆H₄-PTZ の電解酸化中のラジカルカチオンの吸収の形状と分子吸光係数がよく一致することから一電子酸化体 1⁺ の定量的な生成が示唆された。また、生じたラジカルカチオンのスピンド 密度は一電子酸化体 1⁺ の 1 つのフェノチアジン部に局在化していることが考えられる。

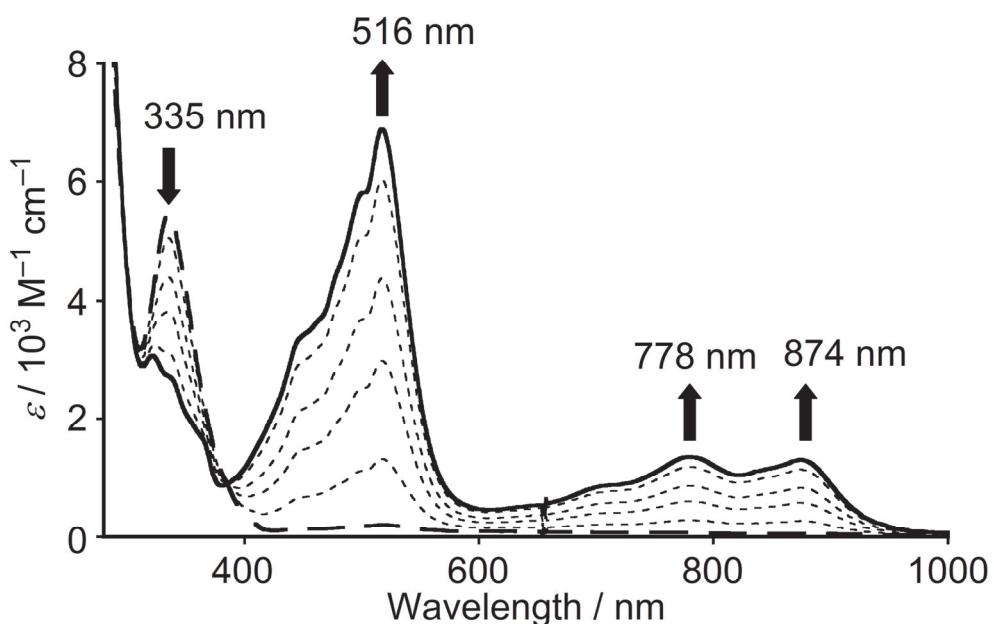


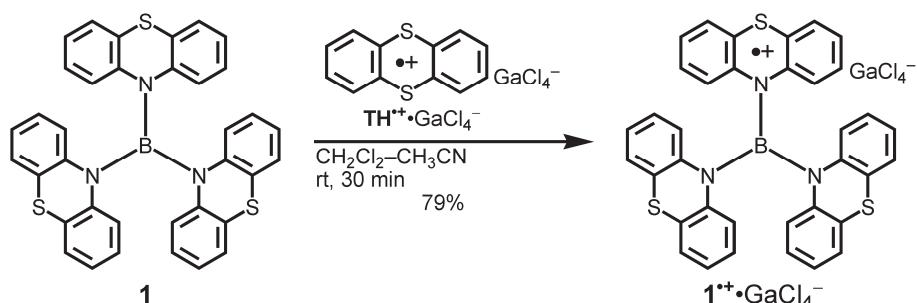
Figure 2-12. 中性体 1 の電解酸化条件での吸収スペクトル変化 (+0.40 V vs. Fc/Fc⁺)。破線は電解酸化前、実線は電解酸化後、点線は電解酸化中の吸収スペクトル。

2-3 一電子酸化体 $\mathbf{1}^{+}$ の合成、構造と性質

2-3-1 一電子酸化体 $\mathbf{1}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の合成

一電子酸化体 $\mathbf{1}^{+}$ を合成するため、実際に化学酸化を行った (Scheme 2-2)。チアンスレンラジカルカチオン塩化ガリウム(III)塩 ($\text{TH}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$) を用いた中性体 $\mathbf{1}$ の酸化を試みた⁸。中性体 $\mathbf{1}$ (104 mg, 0.171 mmol) のジクロロメタン溶液 (25 mL) に $\text{TH}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ (74 mg, 0.171 mmol) のアセトニトリル懸濁液 (25 mL) を加えて、室温で 30 分攪拌した後、減圧濃縮した。残渣をジクロロメタン (3 mL) に溶解させ、上からゆっくりジエチルエーテル (20 mL) を加えて 1 日かけて溶液拡散を行うことで、目的物と思われる黒赤色固体を得た (110 mg, 79%)。得られた黒赤色固体をジクロロメタンに溶解させて、ディスマックフィルターを通した後、ベンゼンと溶液拡散を行うことにより、X 線結晶構造解析に適した黒赤色プレート結晶を得た。質量分析、元素分析、及び後述する UV 測定、ESR 測定、X 線結晶構造解析により得られた結晶が目的とする一電子酸化体 $\mathbf{1}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ であることを確認した。

Scheme 2-2. 一電子酸化体 $\mathbf{1}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の合成。



2-3-2 一電子酸化体 $\mathbf{1}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の吸収スペクトル

一電子酸化体 $\mathbf{1}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の生成及び安定性を確認するために室温空気下で吸収スペクトルを観測した (Figure 2-13)。実線で示した一電酸化体 $\mathbf{1}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の吸収スペクトルは点線で示した電解酸化により発生させた $t\text{-Bu-C}_6\text{H}_4\text{-PTZ}$ の一電子酸化体の吸収スペクトルと形状と分子吸光係数がよく一致した。また、Figure 2-12 で示した中性体 $\mathbf{1}$ の電解酸化中の吸収スペクトルともほぼ同様であったことから一電子酸化体の生成を確認した。この吸収は室温、空気飽和化であっても経時変化しなかつたことから $\mathbf{1}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ は室温、空気下で安定であることが確認できた。

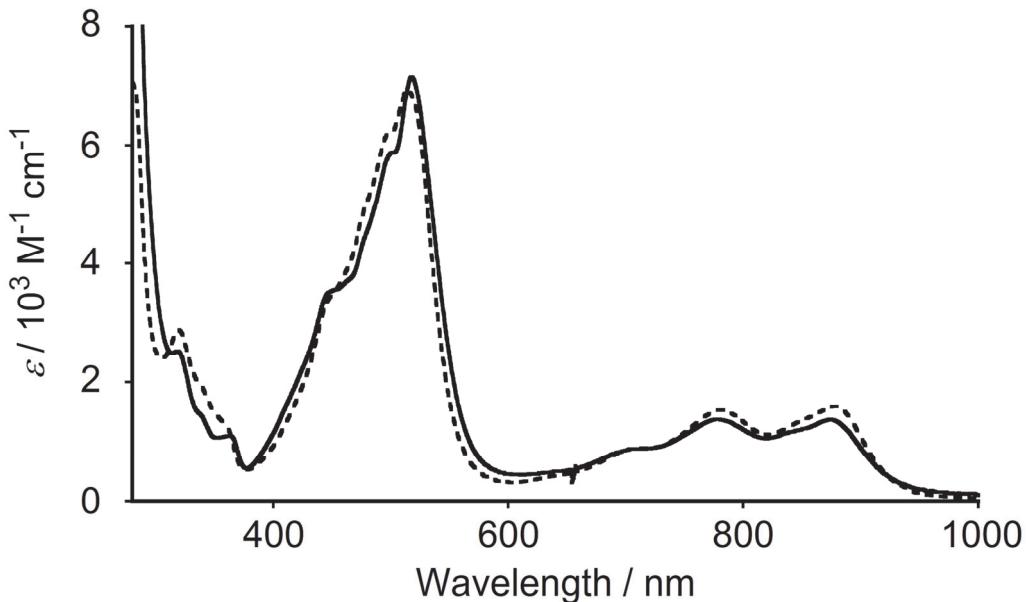


Figure 2-13. ジクロロメタン中での $1^{\bullet+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の吸収スペクトル (実線) と $t\text{-Bu-C}_6\text{H}_4\text{-PTZ}$ の電解酸化中のラジカルカチオンの吸収スペクトル (点線)。

2-3-3 一電子酸化体 $1^{\bullet+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の ESR スペクトル

一電子酸化体 $1^{\bullet+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の電子構造を明らかにするため、ジクロロメタン溶液中、室温における ESR スペクトルを測定した。得られた ESR スペクトルとそのシミュレーションを Figure 2-14 に示した。また、後に示す結晶構造から Gaussian 09 を使用してスピン密度分布図と超微細結合定数の計算値を Figure 2-15 に示した。ESR スペクトルをシミュレーションする際、 ^{10}B (19.8%、 $I=3$) と ^{11}B (80.2%、 $I=3/2$) の超微細結合定数の比は $|a^{10\text{B}}|/|a^{11\text{B}}|=0.335$ と仮定して行った⁹。ホウ素核 $|a^{11\text{B}}|=0.2842$ mT、 $|a^{10\text{B}}|=0.0952$ mT、1 つの窒素核 $|a^{\text{N}1}|=0.6265$ mT と 2 つの窒素核 $|a^{\text{N}2}|=0.0873$ mT、そして 4 種類の 2 つの水素核 $|a^{\text{H}1}|=0.0947$ mT、 $|a^{\text{H}2}|=0.0272$ mT、 $|a^{\text{H}3}|=0.2248$ mT、 $|a^{\text{H}4}|=0.0699$ mT を考慮することで実際のスペクトルを再現することができた。窒素核に関する 2 種類の超微細結合分裂が観測されたことから、ラジカルカチオンのスピン密度は 1 つのフェノチアジンに局在化していることが分かった。またその結果は理論計算によって求めたスピン密度分布図が 1 つのフェノチアジンに局在化していることからも支持された。

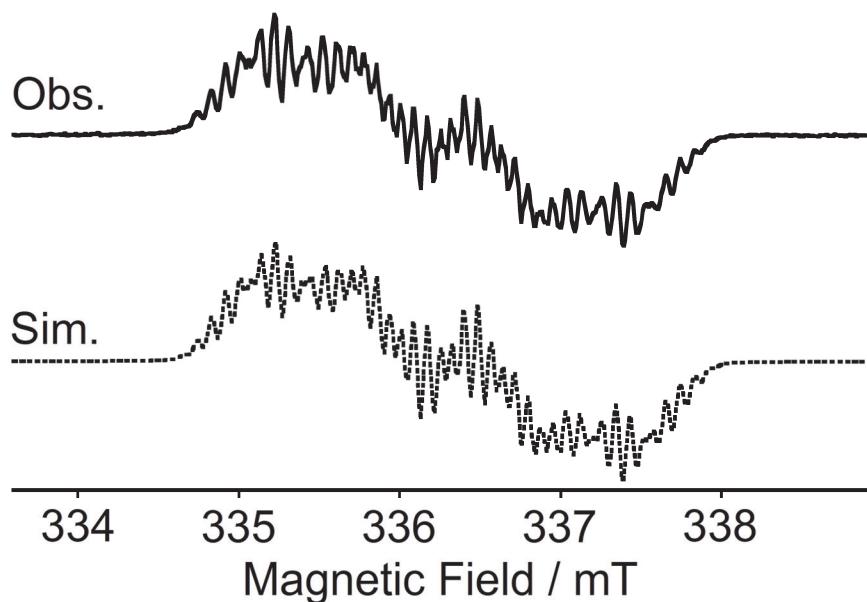


Figure 2-14. 一電子酸化体 $\mathbf{1}^{\bullet+}\text{-}\text{GaCl}_4^-$ のジクロロメタン溶液中での ESR スペクトル ($g = 2.0054$, $\nu_0 = 9.447031$ MHz)。実線は実測、点線はシミュレーションしたスペクトル。*Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52, 2499–2502. から許可を得て転載。Copyright 2013 John Wiley and Sons。

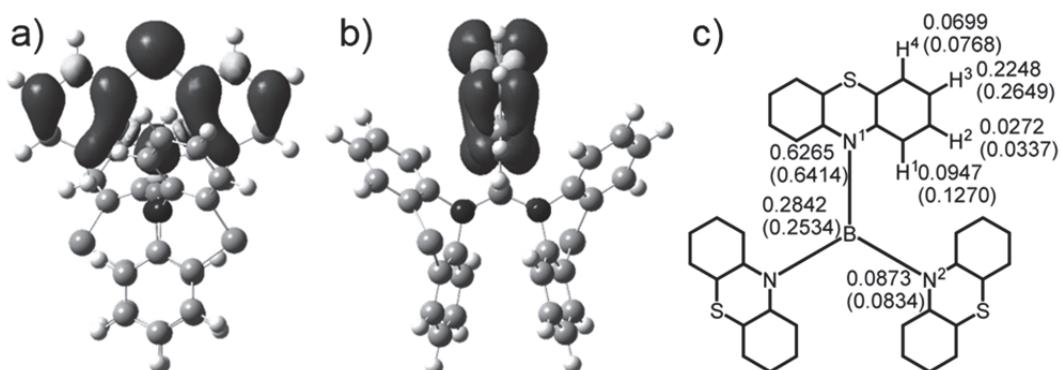


Figure 2-15. 一電子酸化体 $\mathbf{1}^{\bullet+}$ のスピン密度分布図 (a) 横から見た図 (b) 上から見た図。(c) 超微細結合定数 (mT) の実測値と理論値。理論値は括弧内に示している。Gaussian 09 で UB3LYP/6-31G** により計算を行った。

2-3-4 一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ の結晶構造

Figure 2-16 には一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ の X 線結晶構造解析から得られた分子構造を示した。また結晶学的パラメーターを Table 2-3 に示した。

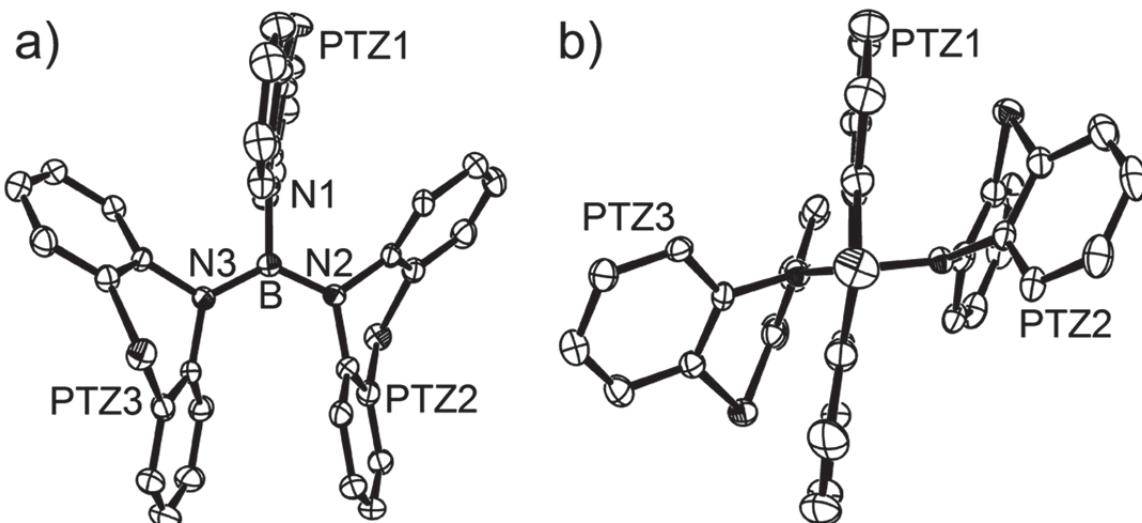


Figure 2-16. 一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子と対アニオンは省略した。*Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2499–2502. から許可を得て転載。Copy right 2013 John Wiley and Sons。

一電子酸化体 $\mathbf{1}^+$ は B-N1 結合を軸として擬似的な C_2 対称性を有しており、中性状態と類似した分子構造であった。3 つのフェノチアジン (PTZ1、PTZ2、PTZ3) の中で、中性のフェノチアジンとラジカルカチオンとなったフェノチアジンはその構造から簡単に区別できる。PTZ2: 129.8° 、PTZ3: 128.3° は中性状態と同様にバタフライ構造であったが、PTZ1: 173.9° がほぼ平面構造に変化していることが分かる。これは、PTZ1 が酸化されラジカルカチオンとなり、PTZ1 部にスピンが局在化していることを示している。平面 B (ホウ素原子と N1、N2、N3 から形成される平面) に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している 2 つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面 N_n ($n=1, 2, 3$) が成す二面角は、平面 N1 は 80.7° と大きく、平面 N2 と平面 N3 ではそれぞれ 8.9° 、 8.1° と小さかった。N2 及び N3 の p 軌道とホウ素の空の p 軌道はほぼ平行であり、ラジカルカチオンとなり、正電荷を帯びた N1 の p 軌道と空のホウ素の p 軌道は直交することが示唆された。B-N 結合長は B-N1: $1.529(6)$ Å、B-N2: $1.410(5)$ Å、B-N3: $1.423(5)$ Å であり、B-N1 の結合長が他より顕著に長くなっていた。空の p 軌道を持つホウ素とカチオン性の窒素の p 軌道が相互作用を避けるように構造変化したため、その結合長が伸びたと説明できる。つまり、一電子酸化体の B-N⁺ 結合の性質は Figure 2-3 の左側に示したような相互作用を避けるような捻じれた構造をとることを実験的に明らかにした。

Table 2-3. 一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \bullet \text{GaCl}_4^-$ の結晶学的パラメーター

Compound	$\mathbf{1}^+ \bullet \text{GaCl}_4^-$
Formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{S}_3 \bullet \text{GaCl}_4$
Formula weight	817.13
Crystal color, morphology	darkred, block
Crystal size / mm ³	0.50 × 0.10 × 0.10
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$ (#19)
<i>a</i> / Å	13.353(2)
<i>b</i> / Å	15.9154(19)
<i>c</i> / Å	16.264(2)
<i>V</i> / Å ³	3456.5(8)
Z value	4
<i>T</i> / K	150
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.570
<i>F</i> (000)	1652.00
μ / cm ⁻¹	13.188 (MoKα)
No. of reflections measured	33194
No. of unique reflection	7712
No. of observed reflections	7712 ($I > 2.00 \sigma(I)$)
No. of variables	434
Reflection/Parameter Ratio	17.77
<i>RI</i> [$I > 2.00 \sigma(I)$]	0.0573
<i>R</i> _w	0.1539
Goodness-of-fit	0.963

一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ のパッキング構造を Figure 2-17 に示した。一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ は PTZ2 と PTZ3 の炭素同士に van der Waals 半径の和以内の C-C 接触 (3.381 Å) が観測された。ラジカルカチオン化された PTZ1 同士には van der Waals 半径の和以内の C-C 接触はなかった。

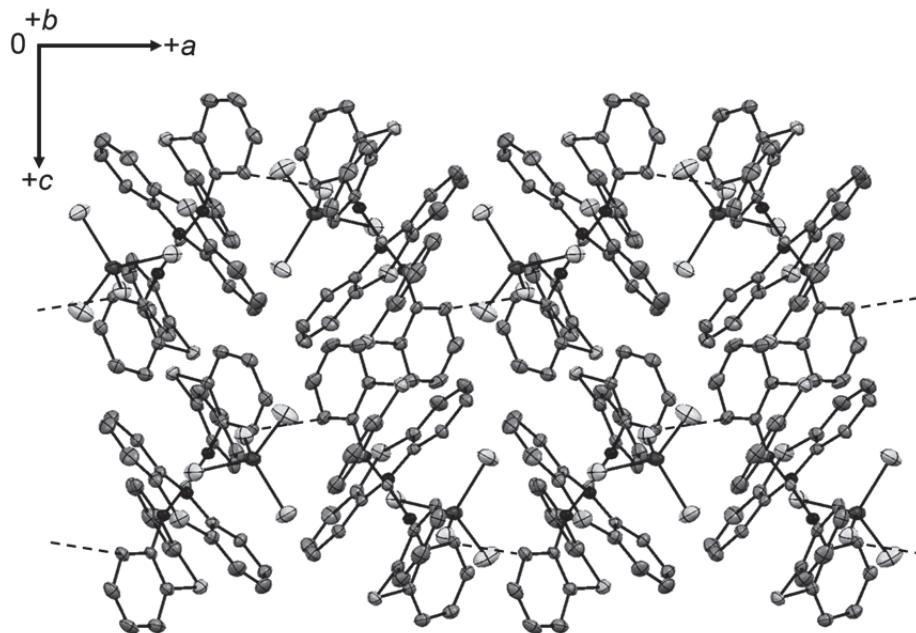


Figure 2-17. 一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ のパッキング構造の b 軸投影図。点線は van der Waals 半径の和以内の C-C 接触を示した。水素原子は省略している。

2-3-5 中性体 **1** と一電子酸化体 $\mathbf{1}^+ \cdot \text{GaCl}_4^-$ の B-N 結合の結合指標

得られた結晶構造から Gaussian 09 を使用してそれぞれの B-N 結合の Wiberg の結合指標^{10a}を求めた (Table 2-4)。Wiberg の結合指標とは共有結合の結合次数に関連する指標であり、その値が大きいほど結合次数が大きくなる^{10b}。

Table 2-4. 各化合物の Wiberg 結合指標^{a)}

Compound	B-N1	B-N2	B-N3
1	0.7253	0.9529	0.9557
1 ⁺	0.6673	1.0046	0.9974

(a) Gaussian 09 で (U)B3LYP/6-31G** で計算を行った。

理論計算の結果、一電子酸化体 $\mathbf{1}^+$ のラジカルカチオンとなった PTZ1 の窒素原子を含む B-N1 結合の結合指標が最も小さくなっていた。

2-3-6 一電子酸化体 $\mathbf{1}^+\bullet\text{GaCl}_4^-$ の磁気的性質

軌道角運動量をもたない化学種の場合、常磁性磁化率 χ_p と温度 T の積 $\chi_p T$ は、スピン量子数から次式 (eq. 2-4) のように見積もられる。

$$\chi_p T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \approx \frac{g^2}{8} S(S+1) \quad (\text{eq. 2-4})$$

N_A : アボガドロ数
 μ_B : ポア磁子
 k_B : ボルツマン定数

一般に有機ラジカルは $g \approx 2$ であるため、 $\chi_p T$ とスピン量子数 S の間には次の関係が成り立つ (eq. 2-5)。

$$\chi_p T = \frac{1}{2} S(S+1) \quad (\text{eq. 2-5})$$

ここでは固体状態における一電子酸化体 $\mathbf{1}^+\bullet\text{GaCl}_4^-$ の分子間相互作用を調べるために、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, 超伝導量子干渉計) を用いた磁化率測定を行った。常磁性磁化率 χ_p は観測される磁化率 χ_a と反磁性磁化率 χ_d と $\chi_p = \chi_a - \chi_d$ の関係にあることから見積もった。反磁性磁化率は原子または原子団の経験的に得られた値を用いて pascal の加成則から見積もった¹¹。

一電子酸化体 $\mathbf{1}^+\bullet\text{GaCl}_4^-$ において ESR 測定から得られた $g = 2.0054$ を用いると、 $\chi_p T = 0.377 \text{ emu K mol}^{-1}$ をとると考えられる。測定から得られた $\chi_p T-T$ プロットを Figure 2-18 に示した。室温における $\chi_p T$ 値は $0.383 \text{ emu K mol}^{-1}$ であった。低温での $\chi_p T$ 値の減少はほとんど観測されなかったことから、分子間の相互作用はほとんど存在しないことがわかった。また得られた一電子酸化体 $\mathbf{1}^+\bullet\text{GaCl}_4^-$ の純度はほぼ 100% だと考えられる。

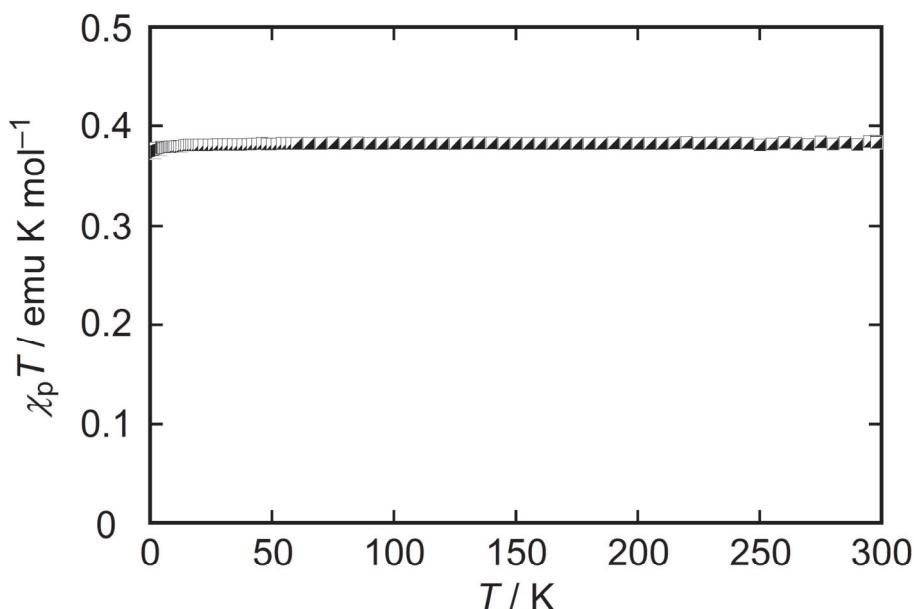


Figure 2-18. 一電子酸化体 $\mathbf{1}^+\bullet\text{GaCl}_4^-$ の $\chi_p T-T$ プロット。

2-4 まとめ

本章ではトリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン中性体 **1** 及びその一電子酸化体 **1⁺**について検討を行った。以下に検討を行った結果をまとめた。

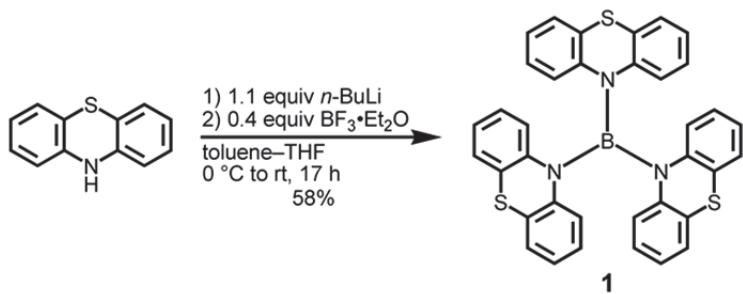
- 1) フェノチアジンをリチオ化した後、三フッ化ホウ素と反応させることで中性体 **1**を合成した。次いで中性体 **1**を $\text{TH}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ で酸化することで目的とする一電子酸化体 $\text{1}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ を合成した。これらの化合物は全て室温、空気下で安定であり、容易に取り扱うことができた。
- 2) 中性体 **1**は結晶構造中では擬似的な C_2 対称性を有しており、重テトラヒドロフラン溶液中では室温では C_3 対称性、低温では C_2 対称性を持つ構造を有していた。一電子酸化体は擬似的な C_2 対称性を有した構造であり、ラジカルカチオンとなり、平面構造へと変化した1つのフェノチアジンにスピンドensityが局在化していた。
- 3) 一電子酸化体 **1⁺**の結晶構造から $\text{B}-\text{N}^+$ 結合はカチオン性を帯びた窒素のp軌道とホウ素の空のp軌道が相互作用をさけるような捻じれた構造となり、中性状態と比較してその結合長が伸長することを明らかにした。
- 4) 磁化率測定の結果、結晶状態で分子間の磁気的な相互作用はほとんど観測されなかつた。

2-5 Experimental section

General: ^1H and ^{13}C NMR spectra at room temperature were recorded on a JEOL JNM-LA400 spectrometer. ^1H NMR spectra at various temperatures and ^1H - ^1H COSY spectra at 173 K were measured by Bruker AVANCE 600. Chemical shifts (δ values) for ^1H NMR were recorded in ppm using an internal standard of tetramethylsilane (0.00 ppm) and coupling constants (J) in Hz. Chemical shifts for ^{13}C NMR were expressed in ppm relative to THF- d_8 (67.4 ppm) or acetone- d_6 (29.8 ppm). Melting points were measured using a Yanaco-MP-J3 apparatus, and were not corrected. FAB-MS spectra were recorded on JMS-AX700 with NBA as a matrix. Infrared spectra were recorded using KBr pellets on a SHIMADZU FTIR-8700 spectrophotometer. Absorption spectra were measured on SHIMADZU UV-2500. CV measurements were carried out on ALS Electrochemical Analyzer Model 610A, and recorded with a glassy carbon as a working electrode (WE), a platinum wire as a counter electrode (CE), and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode (RE) in dichloromethane containing 0.1 M Bu_4NClO_4 . The final redox values were corrected using the ferrocene/ferrocenium couple ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0 \text{ V}$ (0.49 V vs. SCE)). The absorption spectra during electrochemical oxidation were measured using an Ocean Optics HR4000 spectrometer, a 1-mm-width cell equipped with a fine mesh platinum as a WE, a platinum wire as a CE, and a SCE as a RE at suitable external potentials that can generate the radical cation species in dichloromethane in the presence of 0.1 M Bu_4NClO_4 . The ESR spectra were recorded on Bruker ELEXSYS E500. The X-ray data were collected by a Rigaku CCD diffractometer with graphite monochromated Mo-K α radiation. The magnetic susceptibility measurements were performed using a Quantum Design SQUID magnetometer, MPMS-XL. Elemental analysis was performed at the Graduate School of Science, Osaka City University.

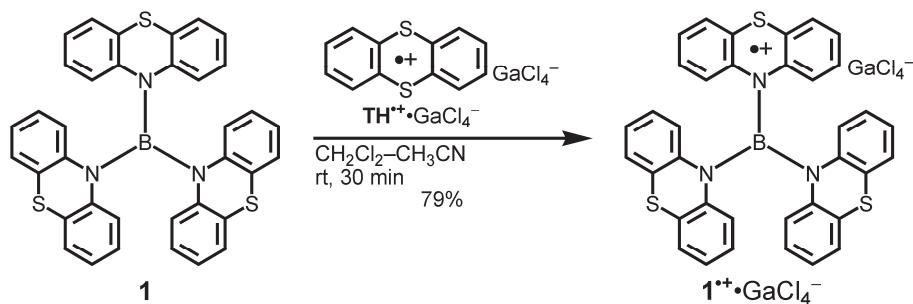
Analytical thin layer chromatography were using MERCK Silica gel 60 F254. The chemicals were of commercial grade and used without further purification. Toluene, benzene, hexane, tetrahydrofuran (THF), and diethyl ether (Et_2O) were dried and distilled over sodium. Dichloromethane (CH_2Cl_2), acetonitrile (CH_3CN) were dried and distilled over calcium hydride. Thianthrene radical cation tetrachlorogallate salt ($\text{TH}^{\bullet+}\text{-GaCl}_4^-$) was prepared according to the literature⁸. 10-(4'-*tert*-Butylphenyl)-10*H*-phenothiazine (**t-Bu-C₆H₄-PTZ**) was prepared from 10*H*-phenothiazine and 1-bromo-4-*tert*-butylbenzene by the cross coupling reaction using $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ -*t*-BuOK in toluene.

10,10',10''-Boran-tri-yl-tris(10*H*-phenothiazine) (**1**)



10H-Phenothiazine (1.00 g, 5.02 mmol) was dissolved in a mixture of toluene (40 mL) and THF (20 mL) under a N₂ atmosphere. After cooling to 0 °C, a hexane solution of *n*-butyllithium (1.67 M, 3.2 mL, 5.34 mmol) was added to the solution. Then, BF₃•Et₂O (0.25 mL, 2.00 mmol) was immediately added to the mixture. The mixture was stirred 17 h at room temperature, poured into water, and extracted with benzene. The organic layer was washed with water and a saturated aqueous NaCl solution, successively. The organic layer was dried over Na₂SO₄, filtered, and then concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in benzene (35 mL) and then hexane was slowly added to the benzene solution. The generated precipitate was collected by filtration, to give **1** as a pale yellow solid (585 mg, 58%). Single crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by recrystallization from hexane–ethyl acetate. **1**: C₃₆H₂₄BN₃S₃; pale yellow solid; MW 605.65; mp 273–274 °C; ¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈, at 298 K) δ (ppm) 7.15 (dd, *J* = 7.5 and 1.4 Hz, 6H), 6.98 (dd, *J* = 7.5 and 1.4 Hz, 6H), 6.81 (td, *J* = 7.5 and 1.4 Hz, 6H), 6.74 (td, *J* = 7.5 and 1.4 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*₈ at 298 K) δ (ppm) 143.3, 129.1, 128.0, 127.5, 124.8, 122.7; IR (KBr) 3058, 1589, 1573, 1471, 1456, 1431, 1373, 1346, 1315, 1290, 1263, 1245, 1224, 1178, 1164, 1126, 1072, 1047, 1031, 974, 910, 896, 850, 835, 758, 750, 736, 711, 698, 678, 659, 592 cm⁻¹, MS (FAB⁺) *m/z* 605 (M⁺, 100%). Anal. Calcd. for C₃₆H₂₄BN₃S₃: C, 71.40; H, 3.99; N, 6.94. Found: C, 71.38; H, 4.07; N, 6.99.

Synthesis of radical cation tetrachlorogallate salt $\mathbf{1}^{\bullet+}\bullet\text{GaCl}_4^-$.



In a glove box filled with Ar, **1** (104 mg, 0.171 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (25 mL). To this stirred solution was added a CH_3CN solution (25 mL) of $\text{TH}^{\bullet+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ (74 mg, 0.171 mmol). After 30 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL) and then Et_2O (20 mL) was slowly added to the CH_2Cl_2 solution. The generated precipitate was collected by filtration, to give $\mathbf{1}^{\bullet+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ as a dark red solid (110 mg, 79%). The crystalline solid was obtained by recrystallization from CH_2Cl_2 -benzene.

$\mathbf{1}^{\bullet+}\bullet\text{GaCl}_4^-$: $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{S}_3\bullet\text{GaCl}_4$; darkred solid; MW 817.14; mp 284 °C (decomp.); IR (KBr) 3058, 1733, 1716, 1701, 1683, 1652, 1577, 1558, 1533, 1506, 1475, 1456, 1396, 1352, 1311, 1284, 1263, 1253, 1224, 1164, 1147, 1126, 1029, 979, 941, 896, 854, 738, 698, 677, 655, 632, 592 cm^{-1} ; MS (FAB $^+$) m/z 605 [$\mathbf{1}^{\bullet+}$]; MS (FAB $^-$) m/z 211 [GaCl_4^-]; Anal. Calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{S}_3\bullet\text{GaCl}_4$; C, 52.91; H, 2.96; N, 5.14. Found: C, 52.76; H, 3.14, N, 4.97; $g = 2.0054$.

2-6 参考文献

- (1) For example: (a) Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681–4727. (b) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048. (c) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932. (d) Elbing, M.; Bazan, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 834–838. (e) Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem. Asian. J.* **2009**, *4*, 1386–1400. (f) Osuka, A.; Tsurumaki, E.; Tanaka, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 679–697. (g) Campbell, P. G.; Marwitz, A. J. V.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092. (h) Okada, K.; Kawata, T.; Oda, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 233–234. (i) Thanthiriwatte, K. S.; Gwaltney, S. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2434–2439. (j) Ikeda, C.; Ueda, S.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2009**, 2544–2546. (k) Sakuta, E.; Kitamura, N. *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chme.* **2011**, *57*, 75–77. (l) Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2130–2133. (m) Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Oba, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19600–19603.
- (2) For example: (a) Yamaguchi, S.; Akiyama, S.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375. (b) Agou, T.; Sekine, M.; Kobayashi, J.; Kawashima, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 1894–1896. (c) Melaïmi, M.; Solé, S.; Chiu, C.-W.; Wang, H.; Gabbaï, F. P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8136–8143. (d) Umezawa, K.; Nakamura, Y.; Makino, H.; Citterio, D.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1550–1551. (e) Jaska, C. A.; Emslie, D. J. H.; Bosdet, M. J. D.; Piers, W. E.; Sorensen, T. S.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10855–10896. (f) Agou, T.; Kobayashi, J.; Kawashima, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8051–8060. (g) Chen, P.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8802–8805. (h) Okada, K.; Inokawa, H.; Sugawa, T.; Oda, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 448–449. (i) Sakuta, E.; Ando, Y.; Ito, A.; Kitamura, N. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9144–9150. (j) Ito, H.; Abe, T.; Saigo, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *50*, 7144–7147.
- (3) (a) Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. *Chem. Commun.* **2007**, 559–569. (b) Jaska, C. A.; Piers, W. E.; McDonald, R.; Parvez, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5234–5243. (c) Wakamiya, A.; Taniguchim T.; Yamaguchi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3170–3173. (d) Wang, X.-Y.; Lin, H.-R.; Lei, T.; Yang, D.-C.; Zhuang, F.-D.; Wang, J.-Y.; Yuan, S.-C.; Pei, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117–3120.
- (4) Rathore, R.; Lindeman, S. V.; Kumar, A. S.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6931–6939.
- (5) (a) Klusik, H.; Berndt, A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871. (b) Chiu, C.-W.; Gabbaï, F. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723–1725. (c) Chiu, C.-W.; Gabbaï, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878–6881.
- (6) Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov,

V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- (7) gNMR ver. 5 obtained from Adept Scientific.
- (8) Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10153–10157.
- (9) (a) Kaim, W.; Hosmane, N. S.; Záliš, S.; Maguire, J. A.; Lipscomb, W. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091. (b) Weil, J. A.; Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2007.
- (10) (a) Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096. (b) Kar, T.; Ángyán, J. G.; Sannigrahi A. B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9953–9963.
- (11) (a) 化学便覧 基礎編 II; 日本化学会編; 丸善; 東京; 1966; pp 1080–1085. (b) 改訂 5 版 化学便覧 基礎編 II; 日本化学会編; 丸善; 東京; 2004; pp 629–638.

第 3 章

ビス(*N*-フェノチアジニル)アミノボラン関連化合物及び
それらの酸化体の合成、構造と性質

3-1 序

2 章では、トリス(*N*-フェノチアジニル)ボラン **1** とその一電子酸化体 **1⁺** を設計、合成し、その結晶構造から B-N⁺ 結合の性質について検討を行った。3 章では、フェノチアジンの 1 つをジイソプロピルアミンに置き換えたビス(*N*-フェノチアジニル)ジイソプロピルアミノボラン **2** を検討する (Figure 3-1)。脂肪族アミンと芳香族アミンの窒素原子の電子供与性を比較すると脂肪族アミンの電子供与性が高いと考えられることから、B-N 結合長は脂肪族アミンの方が短いと考えられる。化合物 **2** と **1** では **2** は脂肪族アミン窒素とホウ素の結合をもつため、その B-N 結合は **1** の B-N 結合よりも大きな二重結合性を持っていると考えられる。そのためフェノチアジンラジカルカチオン状態でのホウ素原子の電子不足状態を B-N 二重結合の寄与により補うことができるため、**2** の一電子酸化状態においては、フェノチアジンラジカルカチオンとホウ素の結合はさらに相互作用を避けるように伸長することが可能と考えられる。また、前章で述べたように、**1** ではビス(ラジカルカチオン)の状態は不安定であったが、**2** ではビス(ラジカルカチオン)の安定化が期待される。この二電子酸化体は基底三重項種としてよく知られているトリメチレンメタン¹ と等電子構造となるため、ホウ素-窒素類縁体としても興味深い。

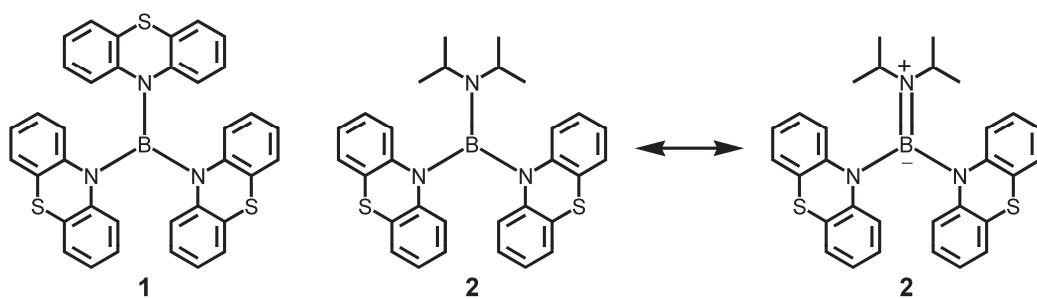


Figure 3-1. 化合物 **1** と化合物 **2** の共鳴構造。

本章ではビス(フェノチアジニル)アミノボラン **2** とその関連化合物であるジヒドロフェナジン体 **3**、フェノキサジン体 **4** を設計、合成した (Figure 3-2)。中性体と一電子酸化体から B-N⁺ 結合の性質についてさらなる検討を行った。また、**2** と **1** の B-N 結合長の比較も行った。さらにジヒドロフェナジン体 **3** を用いて二電子酸化体の発生も検討した。

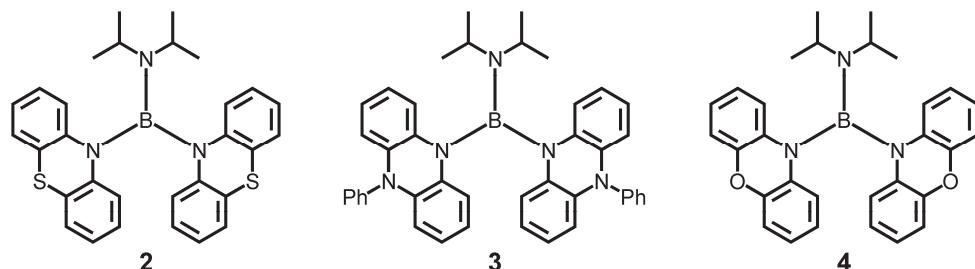


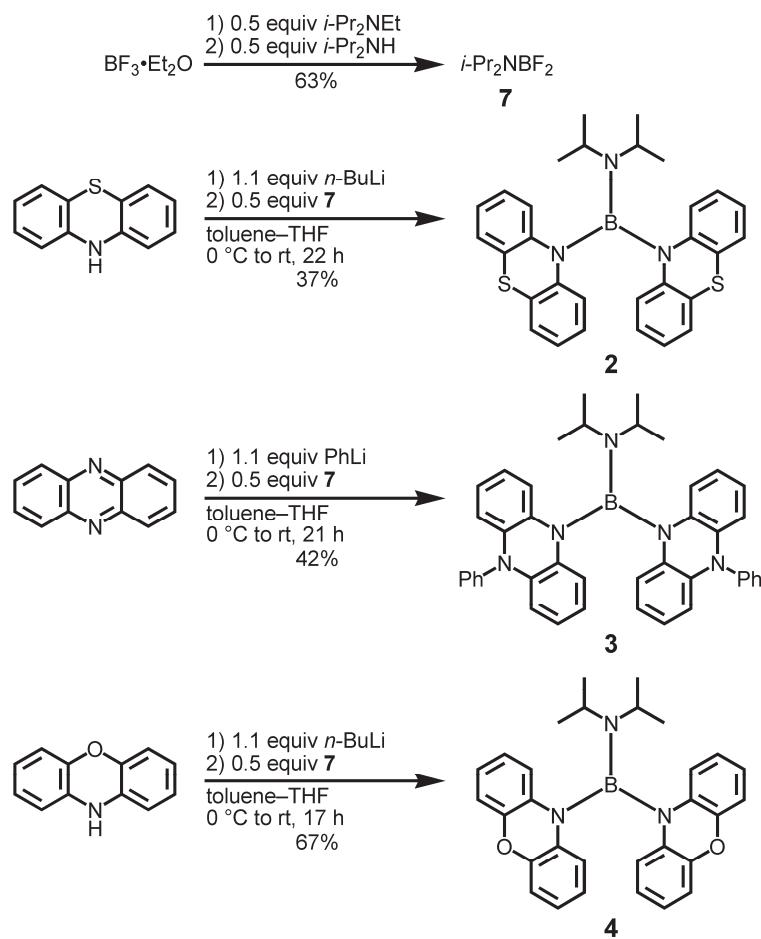
Figure 3-2. ビス(*N*-フェノチアジニル)アミノボラン **2** とその関連化合物 **3**、**4**。

3-2 ビス(*N*-フェノチアジニル)アミノボラン関連化合物の合成、構造と性質

3-2-1 中性体 2、3、4 の合成

文献記載の手法²によりジイソプロピルアミノジフルオロボラン 7 を合成した後、中性体 2、3、4 の合成を行った (Scheme 3-1)。中性体 2、4 はトルエン-THF 混合溶媒中、対応する芳香族アミンをリチオ化した後、化合物 7 で処理することで無色固体としてそれぞれ得た。中性体 3 はフェナジンをフェニルリチウムでリチオ化した後、同様の操作により茶色固体として得た。中性体 2、3、4 は空気や湿気に対して安定であり、空气中でも容易に扱うことが可能であった。中性体 2 はジクロロメタンとエタノールに溶解させてディスミックフィルターを通した後、室温で自然濃縮を行うことで X 線結晶構造解析に適した無色プリズム結晶を得た。中性体 3 はジクロロメタンとヘキサンに溶解させてディスミックフィルターを通した後、室温で自然濃縮を行うことで X 線結晶構造解析に適した赤紫プリズム結晶を得た。中性体 4 はジクロロメタンとエタノールに溶解させてディスミックフィルターを通した後、冷蔵庫内で自然濃縮を行うことで X 線結晶構造解析に適した無色ブロック結晶を得た。質量分析、元素分析、NMR 測定、及び後述する、X 線結晶構造解析より、得られた結晶は目的とする中性体 2、3、4 であることを確認した。

Scheme 3-1. 化合物 7 とビス(*N*-フェノチアジニル)アミノボラン
関連化合物 2、3、4 の合成。



3-2-2 中性体 2、3、4 の結晶構造

Figure 3-3、3-4、3-5 には X 線結晶構造解析から得られた中性体 2、3、4 の分子構造をそれぞれ示した。また結晶学的パラメーターを Table 3-1 に示した。

中性体 2 では 2 つのフェノチアジン部 (PTZ1, PTZ2) はどちらも窒素原子と硫黄原子を軸として中央のヘテロ環で折れ曲がったバタフライ構造であった。PTZ1 のその角度は 139.6° 、PTZ2 は 138.2° であり、ほぼ同様の値を示した。窒素原子周りの結合角の総和は N1、N2、N3、でそれぞれ 359.9° 、 359.6° 、 359.9° であり、ほとんど 360° であることから全ての窒素原子は sp^2 混成軌道を形成していることが示唆される。ホウ素原子と N1、N2、N3 から形成される平面 (平面 B) に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している 2 つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面 [平面 N_n ($n=1, 2, 3$)] が成す二面角は平面 N1 と平面 N2 ではそれぞれ 56.1° 、 59.4° であり、平面 N3 は 24.6° と小さかった。これはジイソプロピルアミノ基の N3 の p 軌道とホウ素原子の空の p 軌道が、平行に近い位置にあり、一方、N1、N2 の p 軌道はホウ素原子の空の p 軌道に対して捻じれた位置にあることを示している。さらに B-N 結合長は B-N1: $1.486(3)$ Å、B-N2: $1.486(3)$ Å、B-N3: $1.404(3)$ Å であり、B-N3 が短いことがわかった。また PTZ1 と PTZ2 はほとんど等価であり、中性体 2 は結晶構造において B-N3 結合を軸として擬似的な C_2 対称性を有していた。

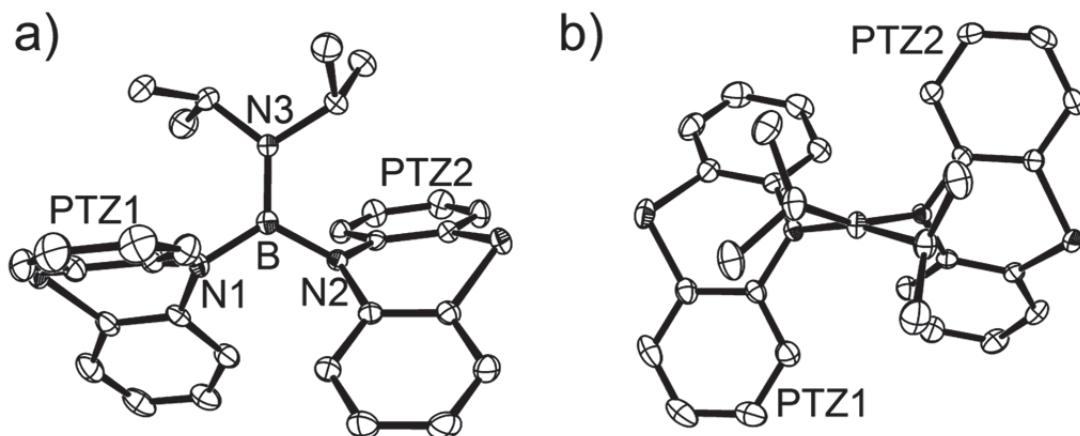


Figure 3-3. 中性体 2 の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子は省略した。

中性体 **3** は結晶中に B–N2 結合を軸とした C_2 対称軸を持っていることが分かった。ジヒドロフェナジン部は DHP1 内の 2 つ窒素原子を結ぶ線で 152.7° 折れ曲がったバタフライ構造であった。窒素原子周りの結合角の総和は N1、N2、でそれぞれ 359.4° 、 360.0° であり、ほとんど 360° であることから全ての窒素原子は sp^2 混成軌道を形成していることが示唆される。ホウ素原子と N1、N1'、N2 から形成される平面 (平面 B) に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している 2 つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面 [平面 N_n ($n=1, 2$)] が成す二面角は平面 N1 では 50.2° であり、平面 N2 では 33.1° であった。さらに B–N 結合長は B–N1 = B–N1': $1.4773(18)$ Å、B–N2: $1.411(3)$ Å であり、B–N2 が短いことがわかった。

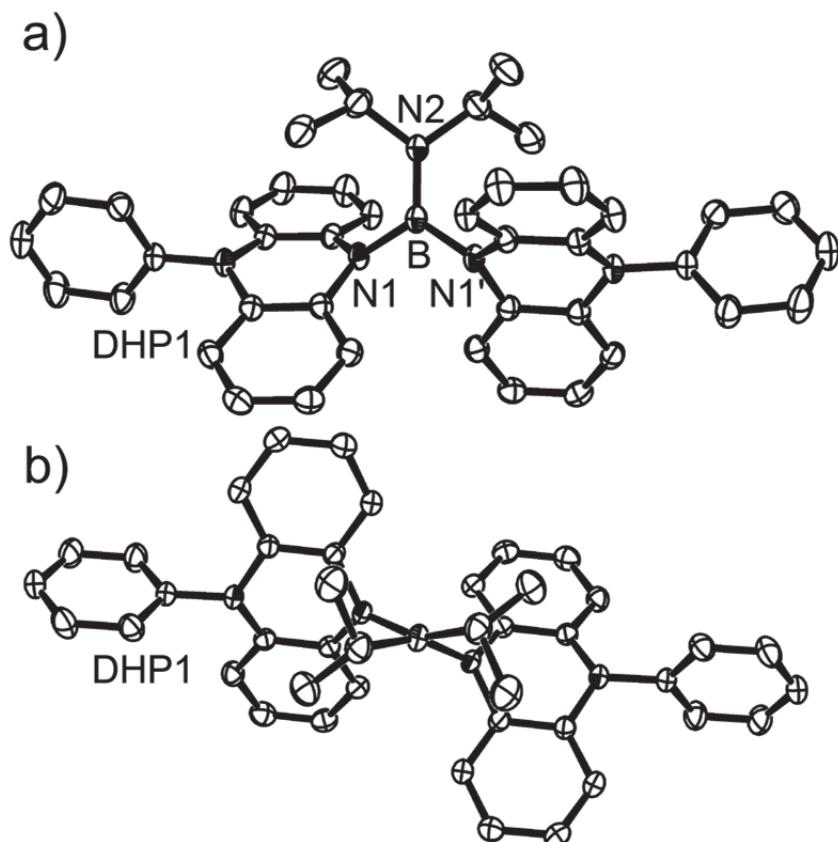


Figure 3-4. 中性体 **3** の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子は省略した。

フェノキサジン体 **4**において、2つのフェノキサジン部(POZ1、POZ2)はどちらも窒素原子と酸素原子を軸として中央のヘテロ環で折れ曲がったバタフライ構造であった(POZ1: 157.6°、POZ2: 144.9°)。窒素原子周りの結合角の総和は N1、N2、N3、でそれぞれ 359.1°、359.6°、360.0° であり、ほとんど 360° であることから全ての窒素原子は sp^2 混成軌道を形成していることが示唆される。ホウ素原子と N1、N2、N3 から形成される平面(平面 B)に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している2つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面[平面 N_n ($n=1, 2, 3$)]が成す二面角は平面 N1 では 69.3°、平面 N2 では 39.8°、平面 N3 は 25.5° であった。さらに B-N 結合長は B-N1: 1.490(2) Å、B-N2: 1.464(2) Å、B-N3: 1.403(2) Å であり、大きな二面角をもった N1 を含む B-N1 が長く、B-N3 が短いことがわかった。

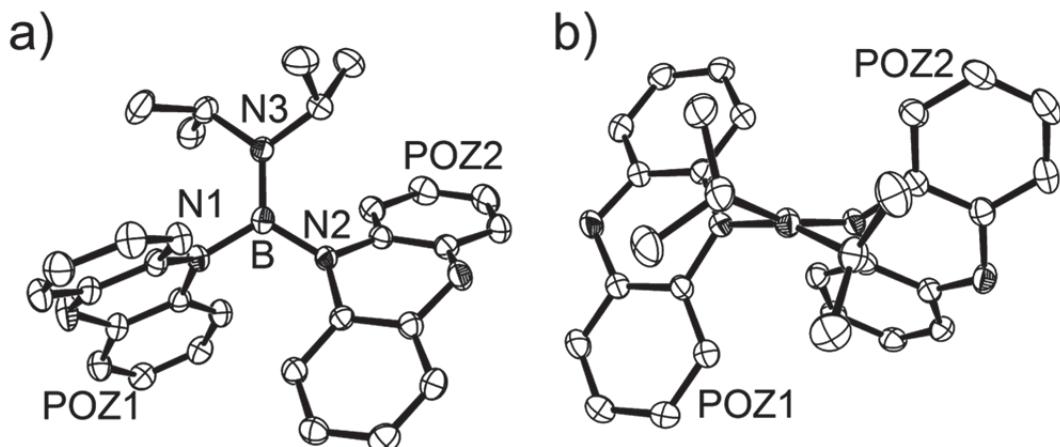


Figure 3-5. 中性体 **4** の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子は省略した。

Table 3-1. 中性体の結晶学的パラメーター

Compound	2	3	4
Formula	C ₃₀ H ₃₀ BN ₃ S ₂	C ₄₂ H ₄₀ BN ₅	C ₃₀ H ₃₀ BN ₃ O ₂
Formula weight	507.50	625.60	475.39
Crystal color, morphology	colorless, prism	reddish purple, prism	colorless, block
Crystal size / mm ³	0.40 × 0.10 × 0.05	0.40 × 0.30 × 0.22	0.40 × 0.40 × 0.30
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n (#14)	C2/c (#15)	P2/c (#14)
<i>a</i> / Å	8.4699(6)	19.950(2)	8.6548(10)
<i>b</i> / Å	11.5243(8)	8.8508(6)	32.727(3)
<i>c</i> / Å	26.926(2)	20.523(2)	9.1983(9)
β / degree	94.945(3)	114.472(4)	109.255(4)
<i>V</i> / Å ³	2618.4(3)	3298.3(5)	2459.6(4)
Z value	4	4	4
<i>T</i> / K	150(2)	150(2)	150(1)
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.287	1.260	1.284
<i>F</i> (000)	1072	1328	1008
μ / cm ⁻¹	2.3 (MoKα)	0.74(MoKα)	0.80(MoKα)
No. of reflections measured	18544	12519	14196
No. of unique reflection	5850	3727	5173
No. of observed reflections	5139 (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	3456 (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	4607 (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))
No. of variables	445	298	326
Reflection/Parameter Ratio	11.55	11.60	14.13
<i>R</i> I [<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)]	0.0642	0.0611	0.0573
<i>R</i> _w	0.0984	0.1403	0.1580
Goodness-of-fit	1.23	1.135	1.113

3-2-3 中性体 2、3、4 の電気化学的性質

3-2-3-1 中性体 2、3、4 のサイクリックボルタモグラム (CV)

中性体 2、3、4 の電子ドナー性、一電子酸化体の安定性を評価するために CV 測定を行った (Figure 3-6、Table 3-2)。中性体 2、3 において可逆な第一酸化波、第二酸化波が観測されたことから CV 測定タイムスケールにおいて第一酸化体及び第二酸化体は安定であることが示唆された。中性体 4 はほぼ可逆な第一酸化波、第二酸化波を与えたが、+0.12 V 付近に不可逆な還元波が観測されたため、一電子酸化体及び二電子酸化体は不安定の可能性がある。すべての中性体において第二酸化電位と第一酸化電位の差が大きいことから、中性体が酸化されて一電子酸化体になると大きく構造が変化すると示唆される。

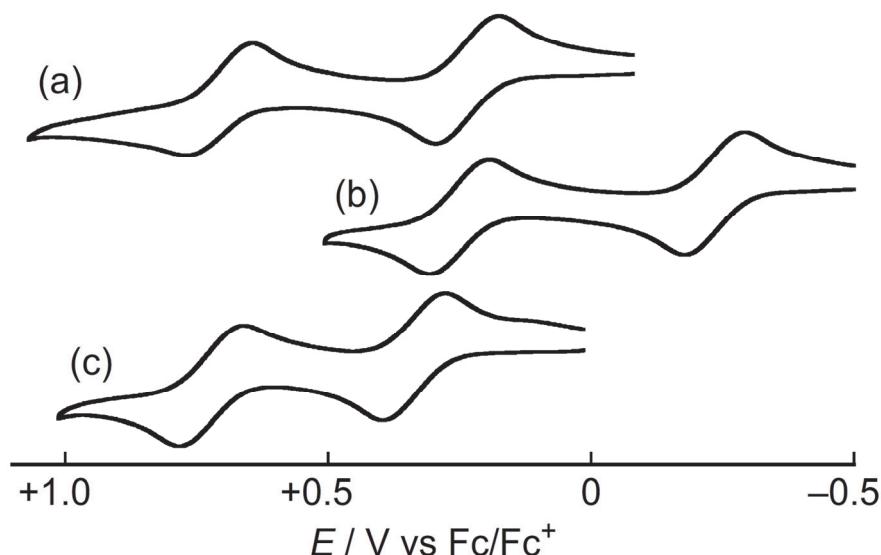


Figure 3-6. 中性体 2 (a)、中性体 3 (b)、中性体 4 (c)ジクロロメタン中の CV。

Table 3-2. 中性体 2、3、4 の酸化電位 (vs. Fc/Fc⁺)

Compound	$E_{1/2}^{\text{ox1}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{ox2}} / \text{V}$	$E_{1/2}^{\text{ox2}} - E_{1/2}^{\text{ox1}} / \text{V}$
2	+0.24	+0.71	0.47
3	-0.24	+0.25	0.49
4	+0.34	+0.72	0.38

3-2-3-2 中性体 2 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化

中性体 2 の一電子酸化体の生成と安定性を確認するため、ジクロロメタン溶液中の電解酸化条件下における吸収スペクトル変化を測定した (Figure 3-7)。電解酸化前の中性体 2 は破線で示したように 310 nm に肩吸収が観測され、可視光領域には吸収が観測されなかった。この状態から一電子酸化される電位 (+0.44 V vs. Fc/Fc⁺) をかけたところ、345 nm に等吸収点を伴いながら吸収が変化して実線で示したように 514、770、861 nm に新たな少し幅が広い吸収が観測された。この吸収は前章の Figure 2-13 で述べた *t*-Bu-C₆H₄-PTZ の電解酸化中のラジカルカチオンの吸収の形状と分子吸光係数がよく一致することから一電子酸化体 2⁺ の定量的な生成が示唆された。また、生じたラジカルカチオンのスピン密度は一電子酸化体 2⁺ は 1 つのフェノチアジン部に局在化していると考えられる。しかし、さらなる電位 (+0.91 V) をかけると図には示されていないが、等吸収点を持たずに一電子酸化体 2⁺ 由来のピークが減少するため、二電子酸化体 2²⁽⁺⁺⁾ は不安定であると示唆された。

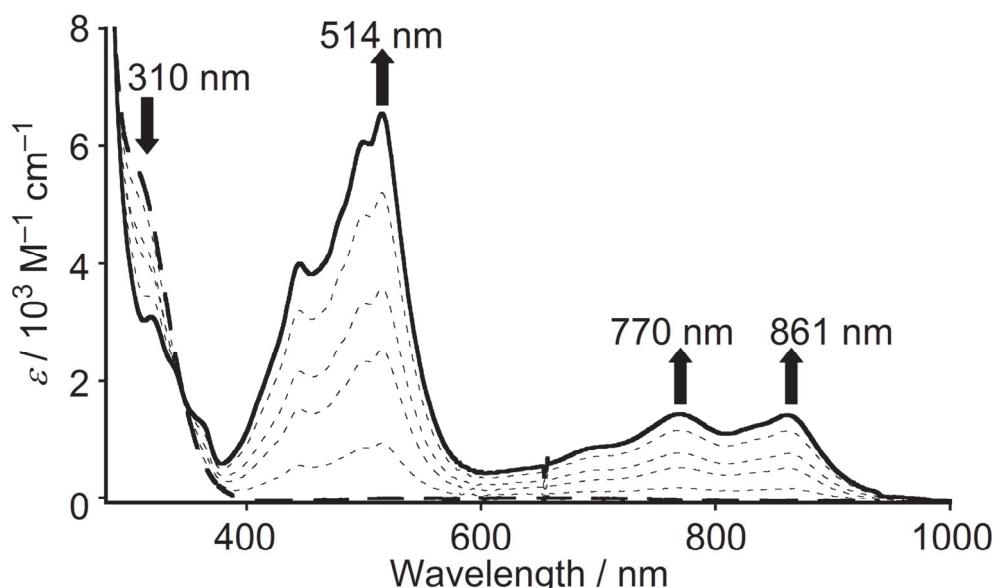


Figure 3-7. 中性体 2 の電解酸化中の吸収スペクトル (+0.44 V vs. Fc/Fc⁺)。破線は電解酸化前、実線は電解酸化後、点線は電解酸化中の吸収スペクトル。

3-2-3-3 中性体 3 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化

中性体 3 の一電子酸化体の生成と安定性を確認するため、ジクロロメタン溶液中の電解酸化条件下における吸収スペクトル変化を測定した (Figure 3-8)。また、文献既知の 5,10-ジフェニル-5,10-ジヒドロフェナジン (**DPP**) の一電子酸化体 $\text{DPP}^{+}\cdot\text{ClO}_4^-$ の吸収スペクトルも一点鎖線で示した³。電解酸化前の中性体 3 は破線で示したように 323 nm に吸収が観測された。また、中性体において 450 nm 付近にごく小さな吸収が観測されているが、これは次に述べるラジカルカチオン由来の吸収であり、中性体 3 は空气中で容易に酸化されることを示している。この状態から一電子酸化される電位 (-0.04 V vs. Fc/Fc^+) をかけたところ、298、371 nm に等吸収点を伴いながら吸収が変化して実線で示したように 466、674、745 nm に新たな吸収が観測された。この吸収は、350 nm より長波長側では単離した $\text{DPP}^{+}\cdot\text{ClO}_4^-$ の分子吸光係数と良い相関を示すことから一電子酸化体 3^{+} の生成が確認された。電解酸化で得られたスペクトルと単離した酸化体の違いは対アニオンとその濃度が大きくなるためと思われる。また、生じたラジカルカチオンのスピニ密度は一電子酸化体 3^{+} の 1 つのジヒドロフェナジン部に局在化していることが考えられる。しかし、さらなる電位 (+0.45 V) をかけると図には示されていないが、等吸収点を持たずに一電子酸化体 3^{+} 由来のピークが減少するため、二電子酸化体 $3^{2(+)}$ は不安定であると示唆された。

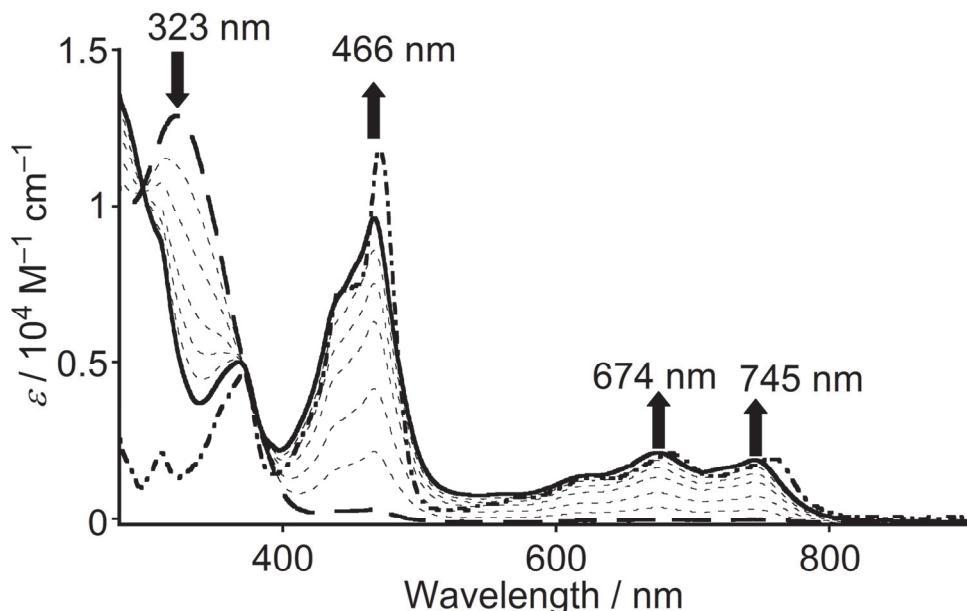


Figure 3-8. 中性体 3 の電解酸化中の吸収スペクトル (-0.04 V vs. Fc/Fc^+)。破線は電解酸化前、実線は電解酸化後、点線は電解酸化中の吸収スペクトル。一点鎖線は単離した $\text{DPP}^{+}\cdot\text{ClO}_4^-$ の吸収スペクトル。

3-2-3-4 中性体 4 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化

中性体 4 の一電子酸化体の生成と安定性を確認するため、ジクロロメタン溶液中の電解酸化条件における吸収スペクトル変化を測定した (Figure 3-9)。また、10-フェニルフェノキサジン (**Ph-PXZ**) の一電子酸化体 **Ph-PXZ⁺•PF₆⁻** の吸収スペクトルも示した。電解酸化前の中性体 4 は破線で示したように 302 nm に吸収が観測され、可視光領域には吸収が観測されなかった。この状態から一電子酸化される電位 (+0.54 V vs. Fc/Fc⁺) をかけたところ、等吸収点を持たずに対応する実線で示したように 416、535、722 nm に新たな吸収が観測された。この吸収は単離した **Ph-PXZ⁺•PF₆⁻** の吸収と比べ、416 nm の吸収の分子吸光係数が大きく、535 nm 付近の吸収は幅広い吸収であった。この違いは電解条件下と単離した化合物で対アニオンの種類と濃度が異なるためと思われる。CV から示唆されたように、一電子酸化体 **4⁺** は生成するが、溶液状態では少し不安定であり、一部分解するため、等吸収点が無く、吸収の形が大きく異なると考えられる。

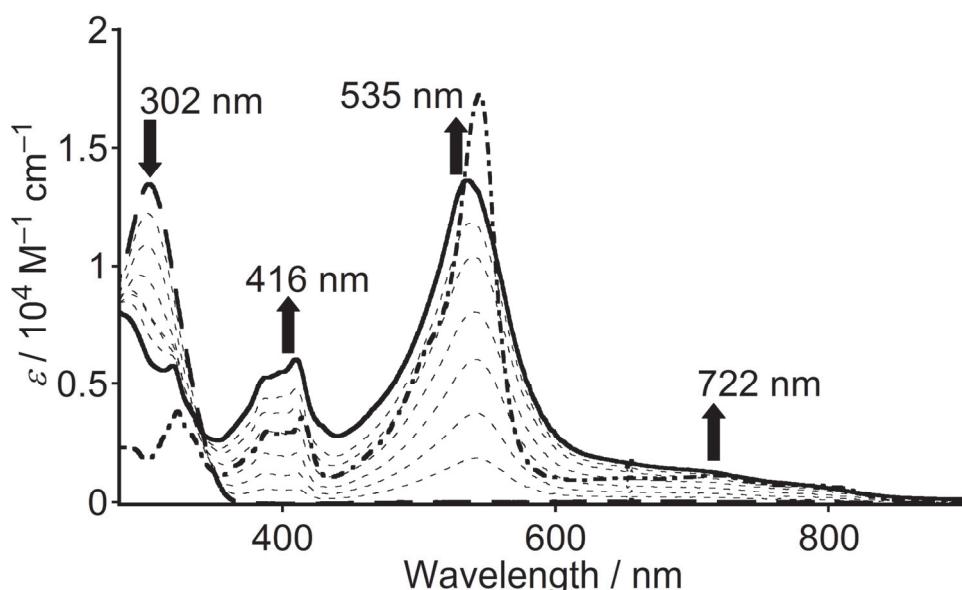


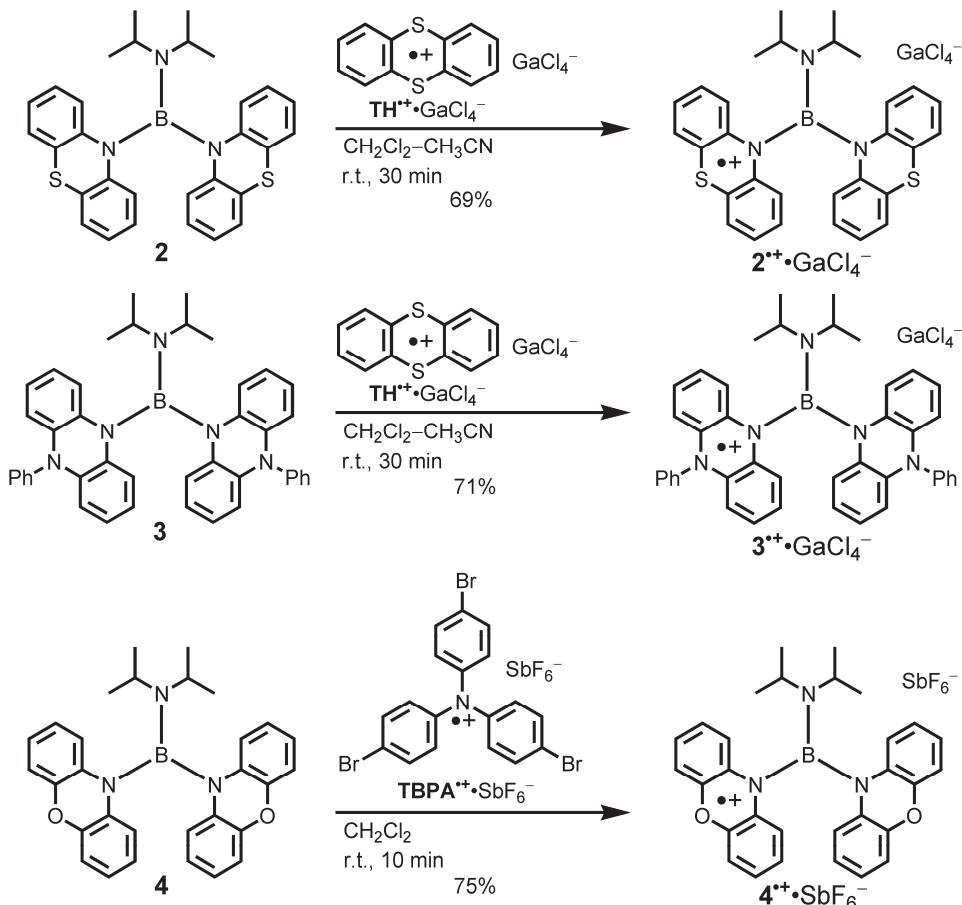
Figure 3-9. 中性体 4 の電解酸化中の吸収スペクトル (+0.54 V vs. Fc/Fc⁺)。破線は電解酸化前、実線は電解酸化後、点線は電解酸化中の吸収スペクトル。一点鎖線は単離した **Ph-PXZ⁺•PF₆⁻** の吸収スペクトル。

3-3 一電子酸化体 2^{+} 、 3^{+} 、 4^{+} の合成、構造と性質

3-3-1 一電子酸化体 $2^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ 、 $3^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ 、 $4^{+} \cdot \text{SbF}_6^-$ の合成

中性体 **2**、**3** はチアンスレンラジカルカチオン塩化ガリウム(III)塩 ($\text{TH}^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$) を用いて、中性体 **4** はトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムラジカルカチオンフッ化アンチモン(V)塩 ($\text{TBPA}^{+} \cdot \text{SbF}_6^-$) を用いて一電子酸化を行った (Scheme 3-2)。

Scheme 3-2. 一電子酸化体 $2^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ 、 $3^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ 、 $4^{+} \cdot \text{SbF}_6^-$ の合成。



一電子酸化体 $2^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ 及び $3^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ の合成法は同様のため、 $2^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ の合成の詳細を示す。中性体 **2** (38 mg, 0.074 mmol) のジクロロメタン溶液 (25 mL) に $\text{TH}^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ (31 mg, 0.074 mmol) のアセトニトリル懸濁液 (25 mL) を加えて、室温で 30 分攪拌した後、減圧濃縮した。残渣をジクロロメタン (2 mL) に溶解させ、上からゆっくりジエチルエーテル (20 mL) を加えて一日かけて溶液拡散を行うことで、目的物と思われる黒赤色固体を得た (37 mg, 69%)。得られた黒赤色固体をジクロロメタンに溶解させて、ディスミックフィルターを通した後、ベンゼンと溶液拡散を行うことにより、X 線結晶構造解析に適した黒橙色プレート結晶を得た。一電子酸化体 $3^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ はジクロロメタンに溶解させて、ディスミックフィルターを通した後、トルエンと溶液拡散を行うことにより、X 線結晶構造解析に適した黒色プレート結晶を得た。質量分析、元素分析、及び後述する ESR 測定、X 線結晶構造解析により得られた結晶が目的とする一電子酸化体 $2^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ 及び $3^{+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ であることを確認した。

中性体 **4** は $\text{TH}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ を酸化剤として用いた場合では生成する $\text{4}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ が不安定であり、単離には至らなかった。そこで対カチオンを安定化できる弱配位性アニオンである六フッ化アンチモン(V)⁴を対アニオンとして用いる合成法を行った。中性体 **4** (51 mg, 0.106 mmol) のジクロロメタン溶液 (15 mL) に $\text{TBPA}^+\cdot\text{SbF}_6^-$ (76 mg, 0.105 mmol) のジクロロメタン溶液 (15 mL) を加えて、室温で 10 分攪拌した後、減圧濃縮した。残渣をジクロロメタン (2 mL) に溶解させ、上からゆっくりジエチルエーテル (20 mL) を加えて一日かけて溶液拡散を行うことで、目的物と思われる紫色固体を得た (56 mg, 75%)。得られた紫色固体をジクロロメタンに溶解させて、ディスミックフィルターを通した後、ヘキサンと溶液拡散を行うことにより、X 線結晶構造解析に適した紫色プレート結晶を得た。

3-3-2 一電子酸化体の吸収スペクトル

3-3-2-1 一電子酸化体 $\text{2}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ 、 $\text{3}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ の吸収スペクトル

一電子酸化体 $\text{2}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ 、 $\text{3}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ の生成及び安定性を確認するために室温空気下で吸収スペクトルを観測した (Figure 3-10)。実線で示した一電子酸化体 $\text{2}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ の吸収は Figure 2-13 で示した $\text{1}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ 及び電解酸化により発生させた *t*-Bu-C₆H₄-PTZ の一電子酸化体の吸収スペクトルと形状と分子吸光係数がよく一致した。破線で示した一電子酸化体 $\text{3}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ の吸収は Figure 3-8 で示した中性体 **3** の電解酸化中の吸収スペクトルと同様の吸収を示し、 $\text{DPP}^+\cdot\text{ClO}_4^-$ の吸収とも良く一致したことから一電子酸化体の生成を確認した。これらの吸収は室温、空気飽和化であっても経時変化しなかったことから $\text{2}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ 及び $\text{3}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ は溶液状態において室温、空気下で安定であることが確認できた。

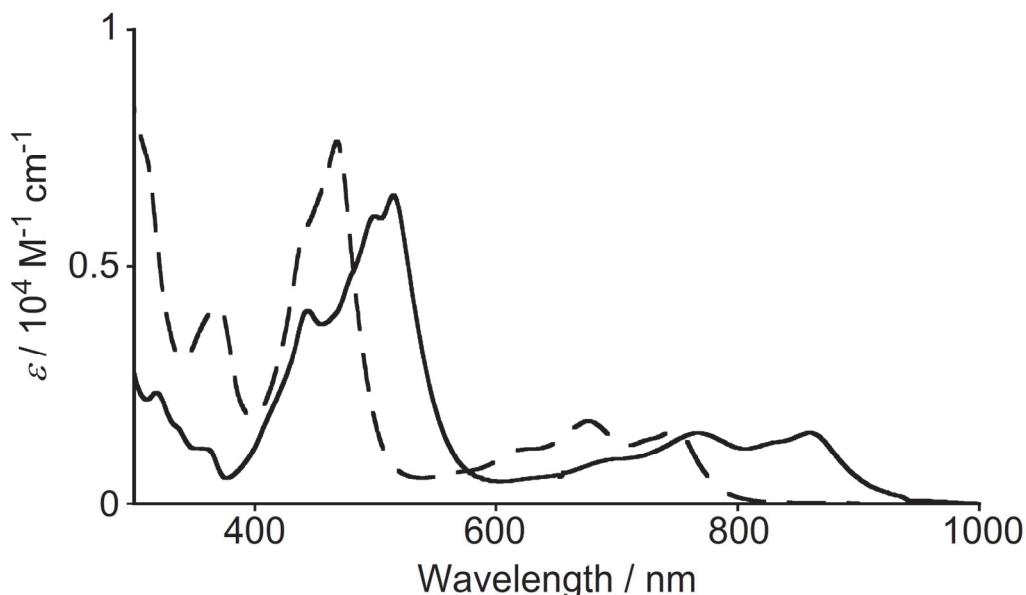


Figure 3-10. ジクロロメタン中での $\text{2}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ (実線) と $\text{3}^+\cdot\text{GaCl}_4^-$ (破線) の吸収スペクトル

3-3-2-2 一電子酸化体 $4^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$ の吸収スペクトル

一電子酸化体 $4^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$ の生成及び安定性を確認するために室温空気下で吸収スペクトルを観測した (Figure 3-11)。実線で示した一電子酸化体 $4^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$ の吸収は Figure 3-9 で示した中性体 4 の電解酸化中の吸収スペクトルとは 800 nm 以上の長波長部の吸収が異なっていたことから、一電子酸化体 $4^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$ の生成は吸収スペクトルからでは確認できなかった。実際に、一電子酸化体 $4^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$ の生成は後で述べる X 線結晶構造解析から行った。この吸収は室温、空気飽和化において、スペクトルの形状が変化したことから、 $4^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$ は結晶としては単離できたが、溶液状態において室温、空気下で不安定であり、分解することがわかった。

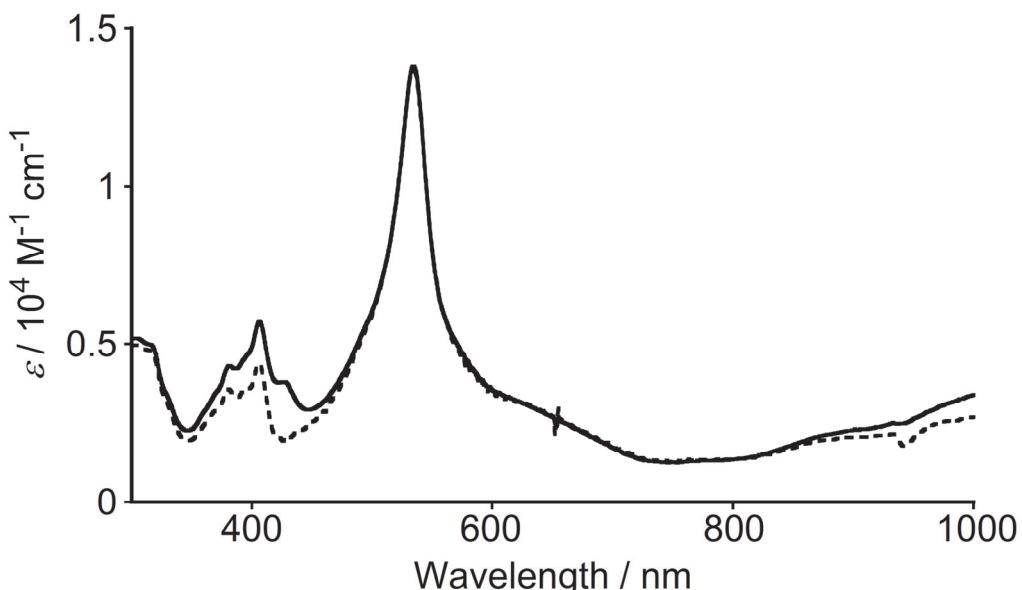


Figure 3-11. ジクロロメタン中での $4^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$ の吸収スペクトル (実線)。
点線は 30 分後のスペクトル。

3-3-3 一電子酸化体の ESR スペクトル

3-3-3-1 一電子酸化体 $2^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ の ESR スペクトル

一電子酸化体 $2^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ の電子構造を明らかにするため、ジクロロメタン溶液中、室温における ESR スペクトルを測定した。得られた ESR スペクトルとそのシミュレーションを Figure 3-12 に示した。また、後に示す結晶構造から *Gaussian 09*⁵ を使用してスピン密度分布図と超微細結合定数の計算値を Figure 3-13 に示した。ホウ素核 $|a^{11\text{B}}| = 0.2842 \text{ mT}$ 、 $|a^{10\text{B}}| = 0.0952 \text{ mT}$ 、1 つの窒素核 $|a^{\text{N}1}| = 0.6150 \text{ mT}$ と 2 つの窒素核 $|a^{\text{N}2}| = 0.065 \text{ mT}$ 、そして 4 種類の 2 つの水素核 $|a^{\text{H}1}| = 0.0845 \text{ mT}$ 、 $|a^{\text{H}2}| = 0.0221 \text{ mT}$ 、 $|a^{\text{H}3}| = 0.2200 \text{ mT}$ 、 $|a^{\text{H}4}| = 0.0545 \text{ mT}$ 、線幅 0.25 mT を考慮することで実測のスペクトルを再現することができた。2 種類の窒素核に関する超微細結合分裂が観測されたことから、ラジカルカチオンのスピン密度は 1 つのフェノチアジン部に局在化していることが分かった。またその結果は理論計算によって求めたスピン密度分布図が 1 つのフェノチアジン部に局在化していることからも支持された。

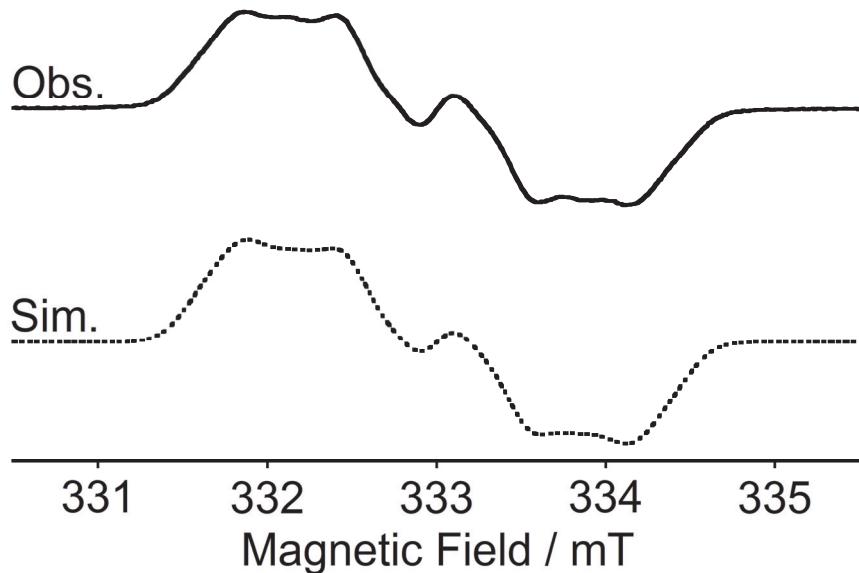


Figure 3-12. 一電子酸化体 $2^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ のジクロロメタン溶液中での ESR スペクトル ($g = 2.0054$, $\nu_0 = 9.346556$ MHz)。実線は実測、点線はシミュレーションしたスペクトル。

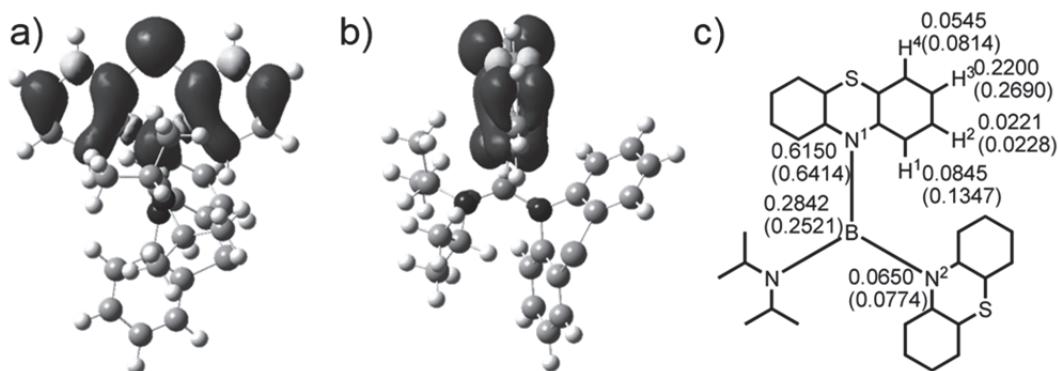


Figure 3-13. 一電子酸化体 2^{+} のスピン密度分布図 (a) 横から見た図 (b) 上から見た図。赤色が正のスピン密度、黄色が負のスピン密度。(c) 超微細結合定数 (mT) の実測値と理論値。理論値は括弧内に示している。Gaussian 09 で UB3LYP/6-31G** により計算を行った。

3-3-3-2 一電子酸化体 $3^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ の ESR スペクトル

一電子酸化体 $3^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ の電子構造を明らかにするため、ジクロロメタン溶液中、室温における ESR スペクトルを測定した。得られた ESR スペクトルとそのシミュレーションを Figure 3-14 に示した。また、後に示す結晶構造から Gaussian 09 を使用してスピン密度分布図と超微細結合定数の計算値を Figure 3-15 に示した。

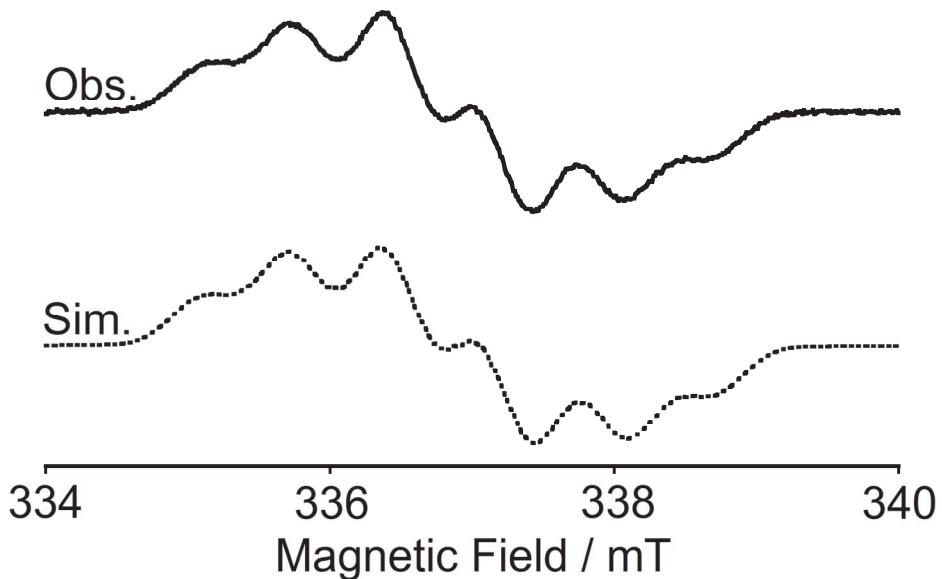


Figure 3-14. 一電子酸化体 $3^{\bullet+} \cdot \text{GaCl}_4^-$ のジクロロメタン溶液中の ESR スペクトル ($g = 2.0031$, $\nu_0 = 9.445195$ MHz)。実線は実測、点線はシミュレーションしたスペクトル。

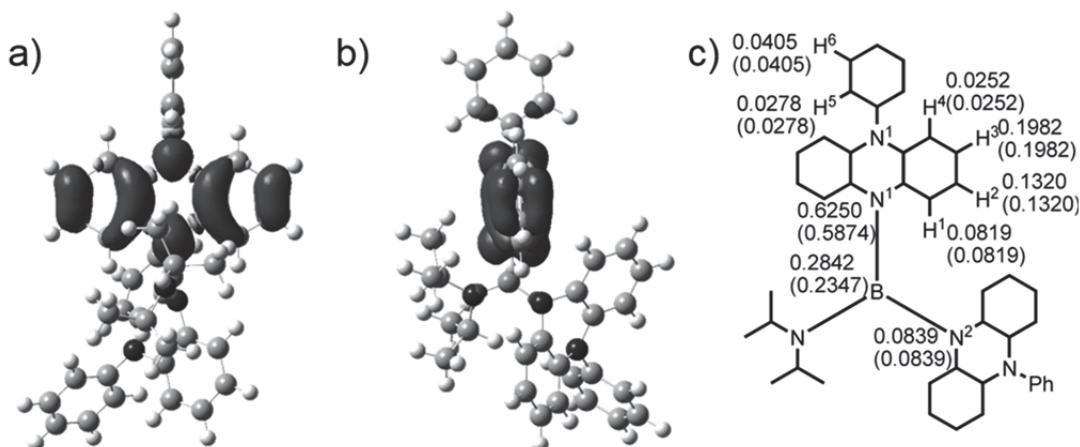


Figure 3-15. 一電子酸化体 $3^{\bullet+}$ のスピン密度分布図 (a) 横から見た図 (b) 上から見た図。赤色が正のスピン密度、黄色が負のスピン密度。(c) 超微細結合定数 (mT) の実測値と理論値。理論値は括弧内に示している。Gaussian 09 で UB3LYP/6-31G** により計算を行った。

ホウ素核 $|a^{11\text{B}}| = 0.2842$ mT、 $|a^{10\text{B}}| = 0.0952$ mT、2 種類の 2 つの窒素核 $|a^{\text{N}1}| = 0.6250$ mT と $|a^{\text{N}2}| = 0.0839$ mT、そして 6 種類の 2 つの水素核 $|a^{\text{H}1}| = 0.0819$ mT、 $|a^{\text{H}2}| = 0.1320$ mT、 $|a^{\text{H}3}| = 0.1982$ mT、 $|a^{\text{H}4}| = 0.0253$ mT、 $|a^{\text{H}5}| = 0.0278$ mT、 $|a^{\text{H}6}| = 0.0405$ mT、線幅 0.05 mT を考慮することで、実測のスペクトルを再現することができた。水素核の超微細結合定数は理論計算により求めた数値をそのまま用いた。2 種類の窒素核に関する超微細結合分裂が観測されたことから、ラジカルカチオンのスピン密度は 1 つのジヒドロフェナジン部に局在化していることが分かった。またその結果は理論計算によって求めたスピン密度分布図が 1 つのジヒドロフェナジン部に局在化していることからも支持された。

3-3-3-3 一電子酸化体 $4^{+} \cdot \text{SbF}_6^{-}$ の ESR スペクトル

一電子酸化体 $4^{+} \cdot \text{SbF}_6^{-}$ の電子構造を明らかにするため、ジクロロメタン溶液中、室温における ESR スペクトルを測定した (Figure 3-16)。前節の通り、一電子酸化体 $4^{+} \cdot \text{SbF}_6^{-}$ は溶液状態では不安定であり、実測の ESR スペクトルをシミュレーションとして再現できなかったため、電子構造は明らかにできなかった。

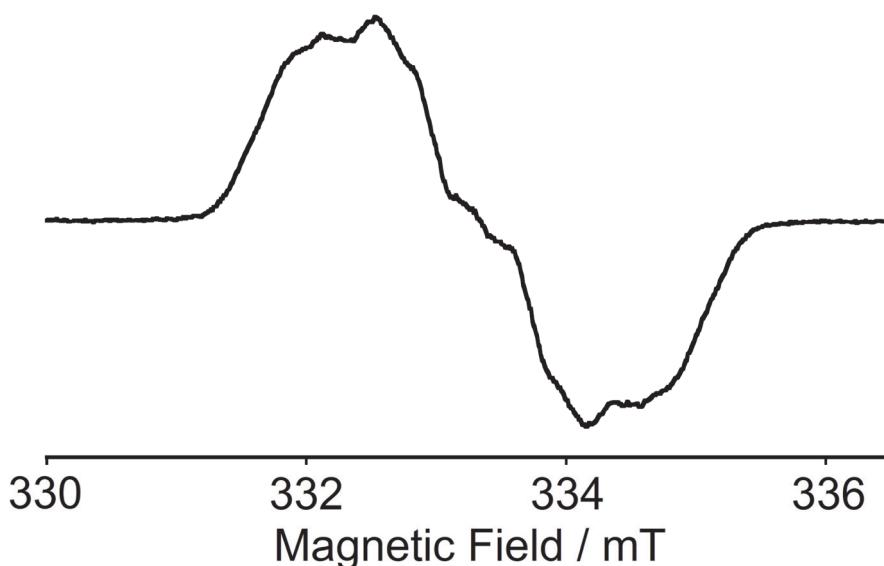


Figure 3-16. 一電子酸化体 $4^{+} \cdot \text{SbF}_6^{-}$ のジクロロメタン溶液中の ESR スペクトル。

3-3-4 一電子酸化体の結晶構造

Figure 3-17 には X 線結晶構造解析から得られた $2^{+} \cdot \text{GaCl}_4^{-}$ の結晶構造を、Figure 3-18 には $3^{+} \cdot \text{GaCl}_4^{-}$ の結晶構造を、Figure 3-19 には $4^{+} \cdot \text{SbF}_6^{-}$ の結晶構造をそれぞれ示した。また結晶学的パラメーターを Table 3-3 に示した。

一電子酸化体 2^{+} は、中性状態と比べ大きく異なった構造をとった。PTZ2: 130.9° は中性状態と同様にバタフライ構造であったが、PTZ1: 172.8° がほぼ平面構造に変化していることが分かる。これは、PTZ1 が酸化されラジカルカチオンとなり、PTZ1 部にスピンが局在化していることを示している。平面 B(ホウ素原子と N1、N2、N3 から形成される平面) に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している 2 つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面 Nn ($n=1, 2, 3$) が成す二面角は、平面 N1 は 86.0° と大きく、平面 N2 と平面 N3 ではそれぞれ $25.6^{\circ}, 26.1^{\circ}$ と小さかった。ラジカルカチオンとなり、正電荷を帯びた N1 の p 軌道と空のホウ素の p 軌道は直交し、N2 の p 軌道は中性体 2 と異なり、ホウ素の空の p 軌道に対して平行に近づくことが示唆された。B-N 結合長は B-N1: $1.547(4)$ Å、B-N2: $1.440(3)$ Å、B-N3: $1.393(4)$ Å であり、B-N1 の結合長が中性状態より顕著に長くなっている。B-N2、B-N3 結合は短くなっていた。空の p 軌道を持つホウ素とカチオン性の窒素の p 軌道が相互作用を避けるように構造変化したため、B-N1 結合長が伸びたと説明できる。また PTZ1 が正電荷を帯びて、ホウ素原子が中性状態より電子不足になったため、N2、N3 の p 軌道とホウ素の空の p 軌道は強く相互作用し、B-N2、B-N3 結合は中性体 2 よりも強くなる。

りも短くなった。一電子酸化体 $2^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の B-N⁺ 結合は一電子酸化体 $1^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ と同様の性質を示した。

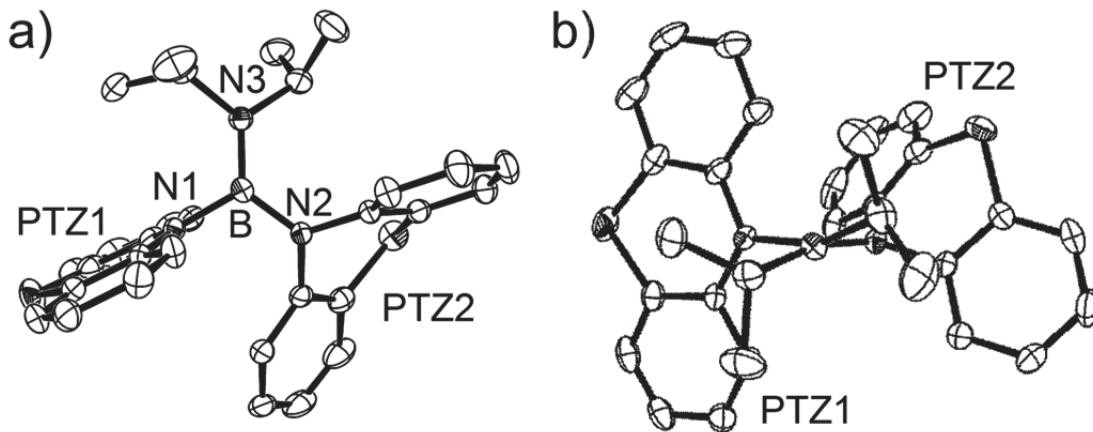


Figure 3-17. 一電子酸化体 $2^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子と対アニオンは省略した。

一電子酸化体 3^{+} は、中性状態では C_2 対称性を有していたが、一電子酸化体は大きく異なった構造をとった。DHP2: 139.2° は中性状態と同様にバタフライ構造であったが、DHP1: 174.1° がほぼ平面構造に変化していることが分かった。これは、DHP1 が酸化されラジカルカチオンとなり、DHP1 部にスピンが局在化していることを示している。平面 B (ホウ素原子と N1、N2、N3 から形成される平面) に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している 2 つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面 N_n ($n=1, 2, 3$) が成す二面角は、平面 N1 は 88.9° と大きく、平面 N2 と平面 N3 ではそれぞれ 23.3° 、 20.0° であり小さかった。ラジカルカチオンとなり、正電荷を帯びた N1 の p 軌道と空のホウ素の p 軌道は直交し、N2 の p 軌道は中性体 3 と異なり、ホウ素の空の p 軌道に対して平行に近づくことが示唆された。B-N 結合長は B-N1: $1.523(4)$ Å、B-N2: $1.446(3)$ Å、B-N3: $1.402(3)$ Å であり、B-N1 の結合長が中性状態より顕著に長くなっている。B-N2、B-N3 結合は短くなっていた。これまでと同様に空の p 軌道を持つホウ素とカチオン性の窒素の p 軌道が相互作用を避けるように構造変化したため、B-N1 結合長が伸びたと説明できる。また DHP1 が正電荷を帯びて、ホウ素原子が中性状態より電子不足になったため、N2、N3 の p 軌道とホウ素の空の p 軌道は強く相互作用し、B-N2 及び B-N3 結合は中性体 3 よりも短くなかった。

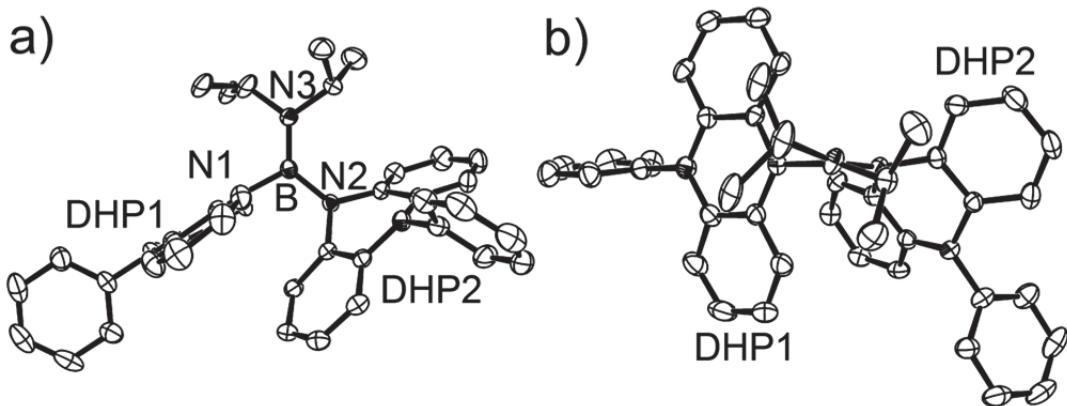


Figure 3-18. 一電子酸化体 $3^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子と対アニオンは省略した。

一電子酸化体 $4^{+}\cdot\text{SbF}_6^-$ は結晶中において独立 2 分子 (分子 I、分子 II とする) として存在しており、1 分子のジクロロメタンを含んでいた。それぞれのフェノキサン部に注目すると、POZ1: 176.1° (分子 I)、POZ1: 177.7° (分子 II) が平面構造であり、POZ2: 136.7° (分子 I)、POZ2: 138.0° (分子 II) が中性状態と同様のバタフライ構造であった。これは一電子酸化体 $4^{+}\cdot\text{SbF}_6^-$ においても POZ1 が酸化されてラジカルカチオンとなり、POZ1 部にスピンが局在化していることを示している。平面 B (ホウ素原子と N1、N2、N3 から形成される平面) に対してそれぞれの窒素原子とそれに結合している 2 つの炭素原子、ホウ素原子から形成される平面 N_n ($n=1, 2, 3$) が成す二面角は、分子 I では 平面 N1 が 86.8°、平面 N2 が 30.3°、平面 N3 が 13.8° であり、分子 II では 平面 N1 が 85.8°、平面 N2 が 32.5°、平面 N3 が 17.0° であった。分子 I、II のどちらにおいても、平面 N1 と平面 B との二面角が大きく、それに比べて平面 N2 及び平面 N3 と 平面 B が成す二面角は小さかった。これまでと同様に、ラジカルカチオンとなり、正電荷を帯びた N1 の p 軌道と空のホウ素の p 軌道は直交し、N2 の p 軌道はホウ素の空の p 軌道に対して平行に近づくことが示唆された。B-N 結合長は 分子 I では B-N1: 1.566(11) Å、B-N2: 1.458(11) Å、B-N3: 1.375(12) Å であり、分子 II では B-N1: 1.565(9) Å、B-N2: 1.447(9) Å、B-N3: 1.386(9) Å であった。B-N1 の結合長が中性状態より顕著に長くなっている、B-N2、B-N3 結合は短くなっていた。これまでと同様に空の p 軌道を持つホウ素とカチオン性の窒素の p 軌道が相互作用を避けるように構造変化したため、B-N1 結合長が伸びたと説明できる。また POZ1 が正電荷を帯びて、ホウ素原子が中性状態より電子不足になったため、N2、N3 の p 軌道とホウ素の空の p 軌道は強く相互作用し、B-N2 及び B-N3 結合は中性体 4 よりも短くなった。

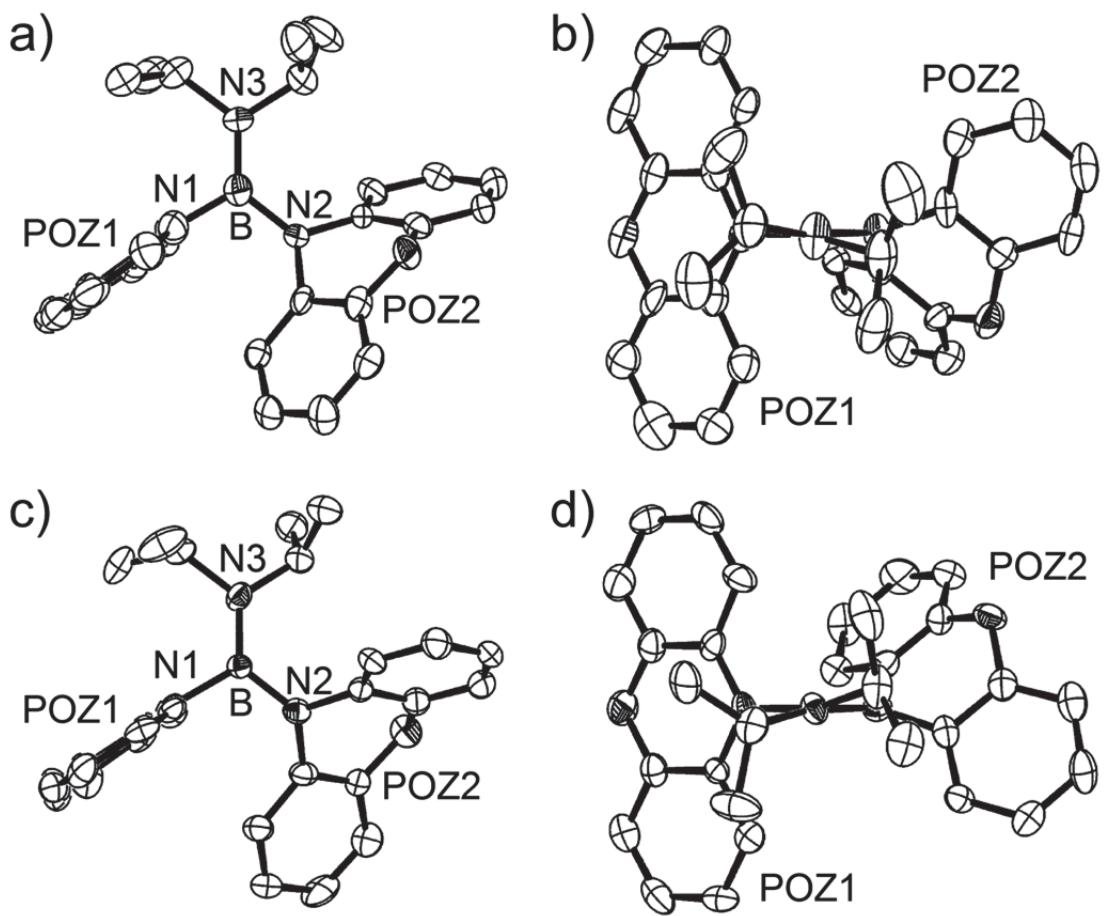


Figure 3-19. 一電子酸化体 $4^{+}\cdot\text{SbF}_6^-$ の ORTEP 図: (a) Top view (分子 I)、(b) Side view (分子 I)、(c) Top view (分子 II)、(d) Side view (分子 II)。水素原子、結晶溶媒、対アニオンは省略した。

Table 3-3. 一電子酸化体の結晶学的パラメーター

Compound	2⁺•GaCl₄⁻	3⁺•GaCl₄⁻	4⁺•SbF₆⁻
Formula	C ₃₀ H ₃₀ BN ₃ S ₂ •GaCl ₄ ⁻	C ₄₂ H ₄₀ BN ₅ •GaCl ₄ ⁻	2(C ₃₀ H ₃₀ BN ₃ O ₂)• 2(SbF ₆)•CH ₂ Cl ₂
Formula weight	719.02	837.15	1507.21
Crystal color, morphology	dark orange, platelet	black, platelet,	purple platelet,
Crystal size / mm ³	0.33 × 0.30 × 0.02	0.40 × 0.20 × 0.10	0.20 × 0.20 × 0.02
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ /c (#14)	P2 ₁ /c (#14)	Pna2 ₁ (#33)
<i>a</i> / Å	8.4971(7)	11.659(3)	13.4596(8)
<i>b</i> / Å	26.655(2)	17.083(5)	16.4021(9)
<i>c</i> / Å	14.6058(13)	20.758(6)	27.9483(15)
β / degree	97.395(4)	104.370(3)	-
<i>V</i> / Å ³	3280.5(5)	4005(2)	6170.0(6)
<i>Z</i> value	4	4	4
<i>T</i> / K	150(2)	150(2)	150
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.456	1.388	1.622
<i>F</i> (000)	1468	1724	3024
<i>μ</i> / cm ⁻¹	13.17(MoKα)	9.91(MoKα)	10.50(MoKα)
No. of reflections measured	24724	31715	61105
No. of unique reflection	7195	9096	13727
No. of observed reflections	6592 (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	7360 (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))	11483 (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>))
No. of variables	536	649	849
Reflection/Parameter Ratio	12.30	11.34	13.53
<i>R</i> I [<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)]	0.0606	0.0608	0.0731
<i>R</i> _w	0.1051	0.1415	0.1699
Goodness-of-fit	1.121	1.091	1.343

3-3-5 各種化合物とその一電子酸化体の B-N 結合の結合指標

得られた結晶構造から *Gaussian 09* を使用して それぞれの B-N 結合の Wiberg の結合指標⁶を求め、Table 3-4 に示した。

Table 3-4. 各種化合物の Wiberg 結合指標^{a)}

Compound	B-N1	B-N2	B-N3
2	0.7790	0.7796	1.1026
2⁺	0.6446	0.9488	1.1158
3	0.8105	0.8105	1.0367
3⁺	0.6579	0.9573	1.1015
4	0.7471	0.8462	1.0824
4⁺ (I)	0.6389	0.9339	1.1698
4⁺ (II)	0.6397	0.9272	1.1401

(a) *Gaussian 09* で (U)B3LYP/6-31G** で計算を行った。

理論計算の結果、窒素が酸化され、ラジカルカチオンとなった場合、その B-N 結合の結合指標は中性状態と比べて小さくなることが分かった。残り 2 つの結合指数は大きくなつておらず、特に B-N2 結合の結合指数が顕著に大きくなっていることが分かった。化合物 **2–4**において、N1 を含む環が一電子酸化されると B-N1 結合は N1 のカチオン性の p 軌道とホウ素の空の軌道の相互作用を避けるため伸長する。結果として N1 がカチオン性となつたため、ホウ素は N2 からの配位をより強く受け必要があり B-N2 結合指標は大きくなる。また、一電子酸化体 **4⁺** は実測の B-N⁺ 結合長が最も長く、その結合指標が最も小さいため、B-N⁺ 結合が不安定となり分解すると考えられる。

前章の化合物 **1** と **2** を比べると B-N⁺ 結合はそれぞれ 1.529(6) Å と 1.547(4) Å でありその Wiberg 結合指標は 0.6673 と 0.6446 であった。脂肪族アミン窒素である化合物 **2** の N3 とホウ素との結合が他のどの B-N 結合より大きな Wiberg 結合指標を持つことから、大きな二重結合性を有していると考えられる。フェノチアジンラジカルカチオン状態でのホウ素原子の電子不足状態をこの B-N 二重結合の寄与により補うことができたため、**2** は **1** に比べ、B-N⁺ 結合がさらに相互作用を避けるように伸長したと考えられる。

3-3-6 一電子酸化体の構造変化

結晶構造において、一電子酸化体は中性状態と比べ、大きく構造が変化していた。その構造変化の概略図を Figure3-20 に示した。

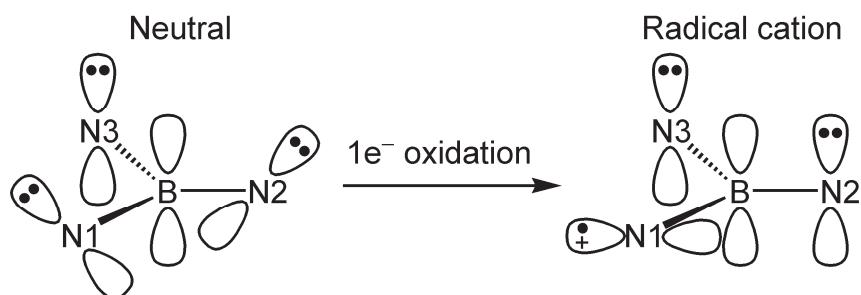


Figure 3-20. 一電子酸化による構造変化の概略図

中性体では酸化可能な N1、N2 の p 軌道がホウ素の空の p 軌道に対して捻じれた位置にあり、ジイソプロピルアミンの N3 とホウ素との結合を軸にした擬似的な C_2 対称性を有していた。N1 または N2 のどちらか酸化された一電子酸化状態では、酸化された窒素 (Figure 3-20 では N1) の p 軌道がホウ素の空の p 軌道と直交し、酸化されなかつたもう一方の窒素 (N2) の p 軌道は相互作用するようにホウ素の空の p 軌道に対して平行に近づくことが明らかとなつた。この大きな構造変化がサイクリックボルタモグラムにおいて 2 つの酸化波が大きく分裂することに寄与していると考えられる。単離できた全ての一電子酸化体で B-N⁺ 結合は相互作用を避けるような捻じれた構造をとり、酸化されなかつた B-N 結合は強く相互作用するように π 系が変化することを実験的に明らかにした。

3-4 二電子酸化体の ESR スペクトルの測定

前節の結果から、二電子酸化体は不安定 (Figure 3-8 参照) であると考えられるため、実際に単離は行わず、反応系中での二電子酸化体の ESR 測定を検討した。中性体は最も低い第二酸化電位を有した **3** を用いた。アルゴングローブボックス内で **3** をブチロニトリルに溶解させて、2 当量の $\text{TBPA}^+\cdot\text{SbF}_6^-$ を加えた。その溶液をすぐに ESR 管に移し、100 K まで冷却して ESR 測定を行った (Figure 3-21)。

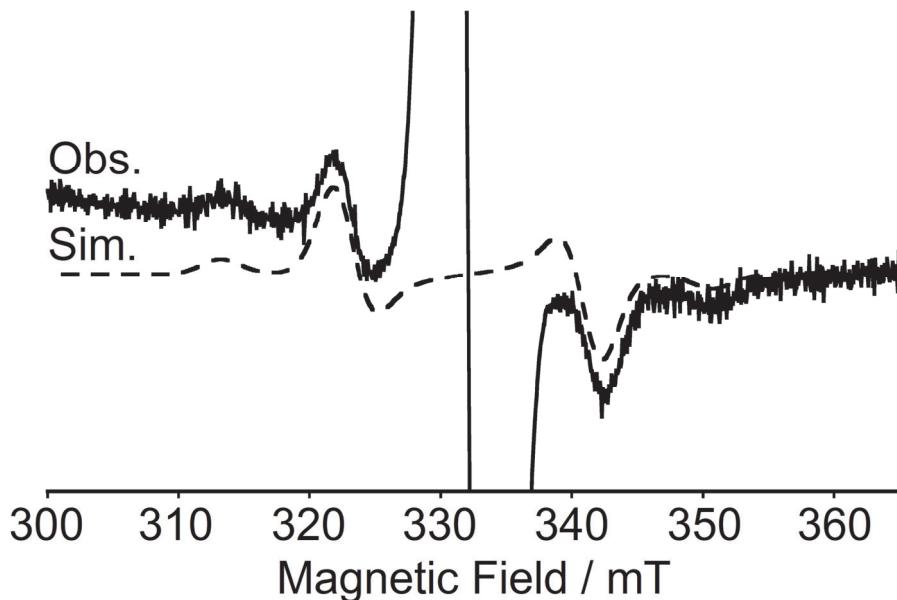


Figure 3-21. 反応系中における 100 K、凍結ブチロニトリル中の二電子酸化体 **3**⁽²⁺⁾ の ESR スペクトル (実線)。シミュレーション (破線) は次の定数を用いて行った: $|D/\hbar c| = 0.0176 \text{ cm}^{-1}$, $|E/\hbar c| \approx 0 \text{ cm}^{-1}$, $g_{xx} = 2.0038$, $g_{yy} = 2.0038$, $g_{zz} = 2.0051$ 。

実測の ESR は中心にモノラジカル由来の信号が強く観測されたが、三重項種に帰属できる許容遷移が観測できた。しかし、半磁場領域に禁制遷移は観測できなかった。許容遷移はシミュレーションとして再現が可能であり、その零磁場分裂定数は $|D/\hbar c| = 0.0176 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|E/\hbar c| \approx 0 \text{ cm}^{-1}$ であった。得られた D 値から点双極子近似を行うとそのスピン間距離は 5.3 Å であり、Gaussian 09 を使用して理論計算より求めたモデル構造のスピン間距離 (ジヒドロフェナジン環の中心と中心の距離) 5.3 Å とよく一致した。また、その構造を用いた DFT 計算より求めた交換相互作用定数は $J/k_B(\text{calc.}) \approx +20 \text{ K}$ であり、基底三重項種と示唆された。

3-5 まとめ

本章ではビス(*N*-フェノチアジニル)ボラニルアミン関連化合物として中性体 **2**、**3**、**4** 及びその一電子酸化体 **2⁺**、**3⁺**、**4⁺**について検討を行った。以下に検討を行った結果をまとめた。

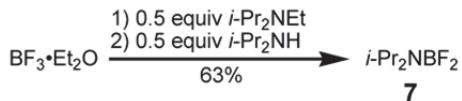
- 1) 対応する芳香族アミンのリチオ体を発生させた後、ホウ素化合物と反応させることでそれぞれの中性体を合成した。中性体は室温、空気下で安定に存在し、容易に取り扱うことができた。次いで中性体 **2**、**3** を $\text{TH}^{+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ で酸化することで目的とする一電子酸化体を合成した。これらの化合物は全て室温、空気下で安定に存在した。中性体 **4** は $\text{TBPA}^{+}\cdot\text{SbF}_6^-$ を酸化剤として用いることで一電子酸化体の合成に成功した。
- 2) 得られた一電子酸化体の結晶構造は中性状態とは大きく異なる構造をしていた。
- 3) 一電子酸化体の結晶構造から $\text{B}-\text{N}^{+}$ 結合はカチオン性を帯びた窒素の p 軌道とホウ素の空の p 軌道が相互作用をさけるような捻じれた構造となり、中性状態と比較してその結合長が伸長することを明らかにした。またその結合指数も小さくなつた。さらに酸化されなかつた窒素の p 軌道とホウ素の空の p 軌道が強く相互作用するため平行に近づき、その結合が短くなつた。
- 4) 化合物 **1** と **2** を比べるとジイソプロピルアミンとホウ素との結合が大きな二重結合性を有していたため、一電子酸化状態でのホウ素の電子不足を補うことがせき、化合物 **2** の $\text{B}-\text{N}^{+}$ 結合は **1** に比べ、より長くなつた。
- 5) 化合物 **3** は低い第一、第二酸化電位を示したが、電解条件下でのビス(ラジカルカチオン)種の生成は分解を伴つて観測された。そこで反応系中の二電子酸化体の凍結 ESR 測定を行うことで、三重項種に帰属できる許容遷移を観測できた。

3-6 Experimental section

General: ^1H and ^{13}C NMR spectra at room temperature were recorded on a JEOL JNM-LA400 spectrometer. Chemical shifts (δ values) for ^1H NMR were recorded in ppm using an internal standard of tetramethylsilane (0.00 ppm) and coupling constants (J) in Hz. Chemical shifts for ^{13}C NMR were expressed in ppm relative to acetone- d_6 (29.8 ppm). Melting points were measured using a Yanaco-MP-J3 apparatus, and were not corrected. FAB-MS spectra were recorded on JMS-AX700 with NBA as a matrix. ESI-MS spectra were recorded on Bruker micrOTOF II. Infrared spectra were recorded using KBr pellets on a SHIMADZU FTIR-8700 spectrophotometer. Absorption spectra were measured on SHIMADZU UV-2500. CV measurements were carried out on ALS Electrochmical Analyzer Model 610A, and recorded with a glassy carbon as a working electrode (WE), a platinum wire as a counter electrode (CE), and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode (RE) in dichloromethane containing 0.1 M Bu_4NClO_4 . The final redox values were corrected using the ferrocene/ferrocenium couple ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0 \text{ V}$ (0.49 V vs. SCE)). The absorption spectra during electrochemical oxidation were measured using an Ocean Optics HR4000 spectrometer, a 1-mm-width cell equipped with a fine mesh platinum as a WE, a platinum wire as a CE, and a SCE as a RE at suitable external potentials that can generate the radical cation species in dichloromethane in the presence of 0.1 M Bu_4NClO_4 . The ESR spectra were recorded on Bruker ELEXSYS E500. The X-ray data were collected by a Rigaku CCD diffractometer with graphite monochromated Mo-K α radiation. The magnetic susceptibility measurements were performed using a Quantum Design SQUID magnetometer, MPMS-XL. Elemental analysis was performed at the Graduate School of Science, Osaka City University.

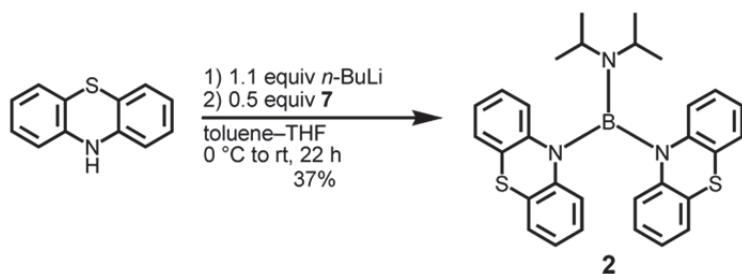
Analytical thin layer chromatography were using MERCK Silica gel 60 F254. Kanto Kagaku Silica gel 60 spherical was used for column chromatography. The chemicals were of commercial grade and used without further purification. Toluene, benzene, hexane, tetrahydrofuran (THF), and diethyl ether (Et_2O) were dried and distilled over sodium. Dichloromethane (CH_2Cl_2), acetonitrile (CH_3CN), *N*-ethyldiisopropylamine (*i*-Pr₂NEt), and diisopropylamine (*i*-Pr₂NH) were dried and distilled over calcium hydride. Thianthrene radical cation tetrachlorogallate salt ($\text{TH}^{\bullet+}\text{-GaCl}_4^-$)⁷, 5,10-diphenyl-5,10-dihydrophenazin radical cation perchlorate ($\text{DPP}^{\bullet+}\text{-ClO}_4^-$)³ were prepared according to the literature. 10-(4'-*tert*-Butylphenyl)-10*H*-phenothiazine (**t-Bu-C₆H₄-PTZ**) was prepared from 10*H*-phenothiazine and 1-bromo-4-*tert*-butylbenzene by the cross coupling reaction using Pd₂(dba)₃-*t*-BuOK in toluene.

N-(Difluoroboranyl)-N-(propan-2-yl)propan-2-amine (7)²



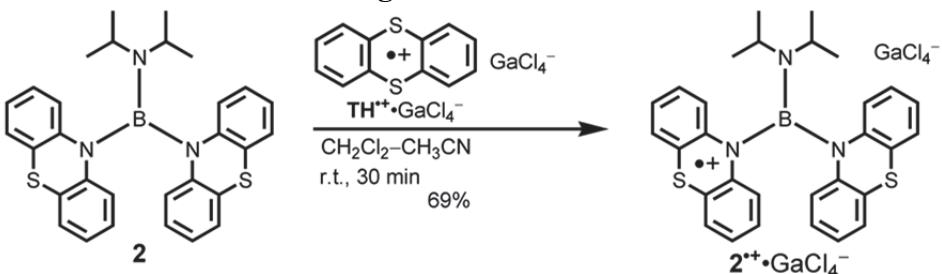
Compound **7** was prepared according to the literature². *i*-Pr₂NEt (43.8 mL, 251 mmol) was added to BF₃•Et₂O (61 mL, 482 mmol) at 0 °C under a N₂ atmosphere. Then *i*-Pr₂NH (34.1 mL, 240 mmol) was added to the solution. The mixture was distilled (760 mmHg, 95–200 °C) to give crude **7**. The collected crude **7** was distilled (760 mmHg, 105 °C) to give purified **7** as a colorless oil (22.5 g, 63%). **7**: C₈H₁₄BF₂N; colorless oil; MW 148.99; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.39 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.14 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H)

N-(Di-10*H*-phenothiazin-10-ylboranyl)-N-(propan-2-yl)propan-2-amine (2)



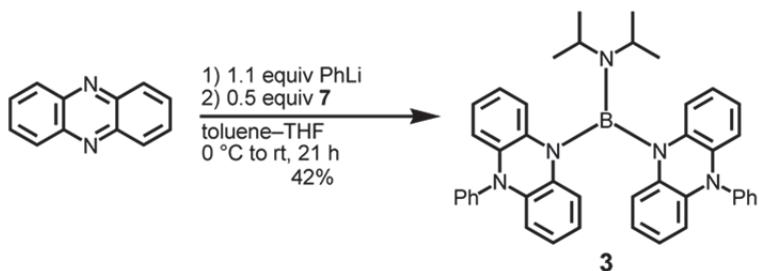
10*H*-Phenothiazine (1.40 g, 7.02 mmol) was dissolved in a mixture of toluene (60 mL) and THF (30 mL) under a N₂ atmosphere. After cooling to 0 °C, a hexane solution of *n*-butyllithium (1.65 M, 4.7 mL, 7.76 mmol) was added to the solution. Then, a toluene solution (5 mL) of **7** (524 mg, 3.52 mmol) was immediately added to the mixture. The mixture was stirred 22 h at room temperature, poured into water, and extracted with benzene. The organic layer was washed with water and a saturated aqueous NaCl solution, successively. The organic layer was dried over Na₂SO₄, filtered, and then concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography using hexane–CH₂Cl₂ (4:1 v/v) as an eluent, to afford **2** as a colorless solid (662 mg, 37%). Single crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by recrystallization from CH₂Cl₂–ethanol. **2**: C₃₀H₃₀BN₃S₂; colorless solid; MW 507.52; mp 231–232 °C; ¹H NMR (400 MHz, Acetone-*d*₆) δ (ppm) 7.22 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.10 (br, 4H), 7.05 (td, *J* = 7.5 and 1.3 Hz, 4H), 6.98 (td, *J* = 7.5 and 1.3 Hz, 4H), 3.66 (sept, *J* = 6.2 Hz, 2H), 0.95 (d, *J* = 6.2 Hz, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, Acetone-*d*₆) δ (ppm) 145.4, 128.3, 128.2, 127.6, 124.7, 122.2, 48.2, 22.6; IR (KBr) 3058, 2977, 2958, 2929, 2868, 1589, 1573, 1477, 1460, 1365, 1317, 1299, 1228, 1188, 1172, 1157, 1118, 1074, 1039, 1002, 968, 929, 910, 893, 864, 850, 804, 746, 727, 707, 682, 659, 628, 588 cm⁻¹; MS (FAB⁺) *m/z* 507 [M⁺]; Anal. Calcd. for C₃₀H₃₀BN₃S₂: C, 71.00; H, 5.96; N, 8.28. Found: C, 70.75; H, 6.04, N, 8.20.

Synthesis of radical cation tetrachlorogallate salt $\mathbf{2}^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$.



In a glove box filled with Ar, **2** (38 mg, 0.0740 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (25 mL). To this stirred solution was added a CH_3CN solution (25 mL) of $\text{TH}^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ (31 mg, 0.0735 mmol). After 30 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) and then Et_2O (20 mL) was slowly added to the CH_2Cl_2 solution. The generated precipitate was collected by filtration, to give $\mathbf{2}^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$ as a dark red solid (37 mg, 69%). The crystalline solid was obtained by recrystallization from CH_2Cl_2 -benzene. $\mathbf{2}^{+}\bullet\text{GaCl}_4^-$: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{S}_2\bullet\text{GaCl}_4$; darkred solid; MW 719.06; mp 189 °C (decomp.); MS (FAB $^+$) m/z 507 [$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{S}_2^+$], (FAB $^-$) m/z 211 [GaCl_4^-]; IR (KBr) 3068, 3038, 2968, 2931, 2873, 1531, 1481, 1454, 1386, 1371, 1352, 1294, 1276, 1249, 1220, 1186, 1163, 1136, 1112, 1097, 1070, 1058, 1031, 989, 908, 893, 850, 804, 754, 740, 717, 680, 659, 634, 609, 594 cm^{-1} ; Anal. Cald. for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{S}_2\bullet\text{GaCl}_4$: C, 50.11; H, 4.21; N, 5.84. Found: C, 49.96; H, 4.25; N, 5.86; $g = 2.0054$.

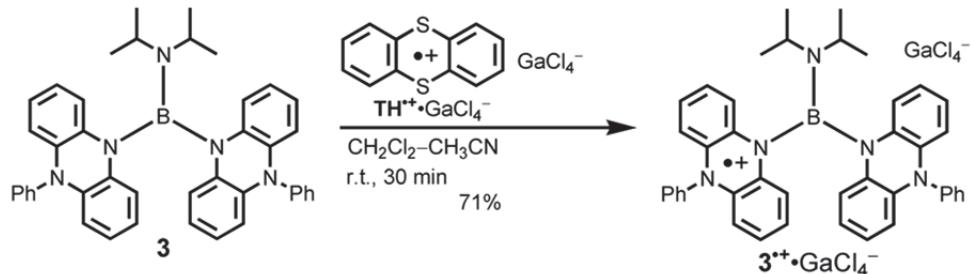
N-[Bis(10-phenylphenazin-5(10H)-yl)boranyl]-N-(propan-2-yl)propan-2-amine (3)



Phenazine (435 mg, 2.41 mmol) was dissolved in a mixture of toluene (15 mL) and THF (5 mL) under a N_2 atmosphere. After cooling to 0 °C, a di-*n*-butyl ether solution of phenyllithium (1.9 M, 1.4 mL, 2.64 mmol) was added to the solution. Then, a toluene solution (5 mL) of **7** (180 mg, 1.21 mmol) was immediately added to the mixture. The mixture was stirred for 21 h at room temperature, poured into water, and extracted with benzene. The organic layer was washed with water and a saturated aqueous NaCl solution, successively. The organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered, and then concentrated under reduced pressure. Hexane was added to the residue and the precipitate was collected by filtration, to give **3** as a green solid (316 mg, 42%). Single crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by recrystallization from CH_2Cl_2 -hexane. **3**: $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BN}_5$; reddish purple prism; MW 625.61; mp 214 °C (decomp.); ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm) 7.72 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.56 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H), 6.97 (d-like, $J = 7.0$ Hz, 4H), 6.69–6.62 (m, 8H), 6.07 (dd, $J = 7.0$ and 1.9 Hz, 4H), 3.85 (sept, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.05 (d, $J = 6.8$

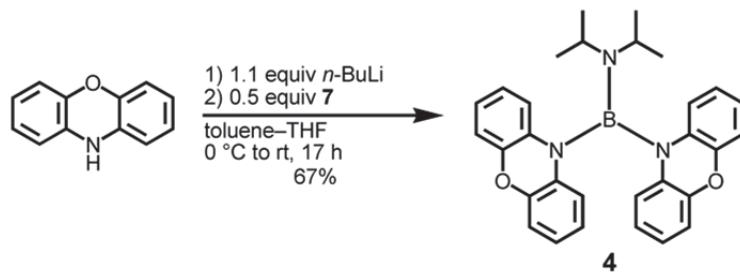
Hz, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ (ppm) 142.1, 141.3, 136.7, 131.8, 131.4, 129.0, 123.5, 122.6, 119.9, 114.7, 48.3, 23.0; IR (KBr) 3061, 2963, 2926, 1593, 1479, 1458, 1437, 1331, 1277, 1244, 1194, 1157, 1105, 1070, 1055, 740, 700, 669, 646, 631, 617 cm^{-1} ; MS (FAB $^+$) m/z 625 [M^+]; Anal. Calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BN}_5$: C, 80.63; H, 6.44; N, 11.19, Found: C, 80.53; H, 6.60, N, 10.81.

Synthesis of radical cation tetrachlorogallate salt $3^{\bullet+}\cdot\text{GaCl}_4^-$.



In a glove box filled with argon, **3** (61 mg, 0.0978 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL). To this stirred solution was added a CH_3CN solution (20 mL) of $\text{TH}^{\bullet+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ (41 mg, 0.0962 mmol). After 30 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) and then Et_2O (20 mL) was slowly added to the CH_2Cl_2 solution. The generated precipitate was collected by filtration, to give $3^{\bullet+}\cdot\text{GaCl}_4^-$ as a dark red solid (59 mg, 71%). The crystalline solid was obtained by recrystallization from CH_2Cl_2 -toluene. $3^{\bullet+}\cdot\text{GaCl}_4^-$: $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BN}_5\cdot\text{GaCl}_4$; green solid; MW 837.15; mp 211 °C (decomp.); MS (FAB $^+$) m/z 625 [$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BN}_5^+$], (FAB $^-$) m/z 211 [GaCl_4^-]; IR (KBr) 3063, 2978, 2930, 2878, 1591, 1549, 1507, 1489, 1472, 1447, 1387, 1373, 1352, 1340, 1317, 1269, 1188, 1161, 1138, 1119, 1092, 1072, 745, 700, 669, 646, 631, 611 cm^{-1} ; Anal. Calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BN}_5\cdot\text{GaCl}_4$: C, 60.26; H, 4.82; N, 8.37. Found: C, 59.88; H, 4.91; N, 8.05; $g = 2.0031$.

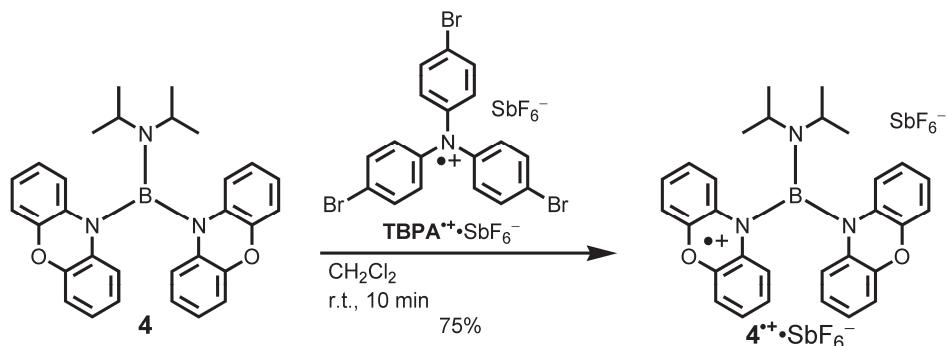
N-(Di-10*H*-phenoxazin-10-ylboranyl)-*N*-(propan-2-yl)propan-2-amine (**4**)



10*H*-Phenoxazine (534 mg, 2.88 mmol) was dissolved in a mixture of toluene (20 mL) and THF (10 mL) under a N_2 atmosphere. After cooling to 0 °C, a hexane solution of *n*-butyllithium (1.6 M, 1.9 mL, 3.02 mmol) was added to the solution. Then, a toluene solution (5 mL) of **7** (215 mg, 1.44 mmol) was immediately added to the mixture. The mixture was stirred for 17 h at room temperature, poured into water, and extracted with benzene. The organic layer was washed with water and a saturated aqueous NaCl solution, successively. The organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered, and then concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography using

hexane–CH₂Cl₂ (4:1 v/v) as an eluent, to afford **4** as a colorless solid (457 mg, 67%). Single crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by recrystallization from CH₂Cl₂–ethanol. **4**: C₃₀H₃₀BN₃O₂; colorless solid; MW 475.39; mp 206–207 °C; ¹H NMR (400 MHz, Acetone-*d*₆) δ (ppm) 7.03 (dd, *J* = 7.7 and 1.6 Hz, 4H), 6.96–6.84 (m, 12H), 3.67 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.01 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, Acetone-*d*₆) δ (ppm) 149.5, 135.4, 125.0, 124.2, 119.9, 117.2, 48.5, 23.2; IR (KBr) 3034, 2968, 2930, 2872, 1618, 1591, 1479, 1443, 1387, 1369, 1313, 1254, 1205, 1186, 1150, 1130, 1103, 1042, 1005, 914, 853, 837, 762, 737 cm⁻¹; MS (FAB⁺) *m/z* 475 [M⁺]; Anal. Calcd. for C₃₀H₃₀BN₃O₂: C, 75.79; H, 6.36; N, 8.84. Found: C, 75.78; H, 6.52, N, 8.82.

Synthesis of radical cation hexafluoroantimonate salt **4**^{•+}•SbF₆⁻.



In a glove box filled with argon, **4** (51 mg, 0.106 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (15 mL). To this stirred solution was added a CH₂Cl₂ solution (15 mL) of TBPA^{•+}•SbF₆⁻ (76 mg, 0.105 mmol). After 10 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (2 mL) and then Et₂O (20 mL) was slowly added to the CH₂Cl₂ solution. The generated precipitate was collected by filtration, to give **4**^{•+}•SbF₆⁻ as a dark red solid (56 mg, 75%). The crystalline solid was obtained by recrystallization from CH₂Cl₂–hexane. **4**^{•+}•SbF₆⁻: C₃₀H₃₀BN₃O₂•SbF₆; purple solid; MW 711.140; mp 232 °C (decomp.); MS (ESI⁺) *m/z* 475 [C₃₀H₃₀BN₃O₂⁺], (ESI⁻) *m/z* 235 [SbF₆⁻]; IR (KBr) 3275, 2967, 2836, 2722, 1637, 1591, 1569, 1515, 1492, 1476, 1407, 1288, 1269, 1197, 1139, 1082, 952, 835, 759, 663 cm⁻¹; Anal. Calcd. for C₃₀H₃₀BN₃O₂•SbF₆•(CH₂Cl₂)_{0.2}: C, 49.82; H, 4.21; N, 5.77. Found: C, 49.75; H, 4.26; N, 5.76.

3-7 参考文献

- (1) Wentholt, P. G.; Hu, J.; Squires, R. R.; Lineberger, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 475–476.
- (2) Meller, A.; Seibold, U.; Maringgele, W.; Noltemeyer, M. *Chem. Ber.* **1990**, 967–970
- (3) Suzuki, S.; Takeda, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Okada K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2816–2818.
- (4) Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- (5) Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (6) (a) Wiberg, K. B. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096. (b) Kar, T.; Ángyán, J. G.; Sannigrahi A. B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9953–9963.
- (7) Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10153–10157.

第 4 章

ベンゾチアジノフェノチアジン酸化体と
その誘導体の合成、構造と性質

4-1 序

ペンタセンは興味深い電気化学的性質や光物性を示すことから広く研究されている¹。同時にペンタセンのような多環芳香族炭化水素は溶解度が悪く、光などに不安定な骨格であることもまた良く知られている。近年、これらの欠点の克服を期待して、典型元素をアセン骨格に組み込みこんだヘテロアセンが合成され、高い移動度をもつ有機電解効果トランジスタ (OFET) 素子が Takimiya ら^{2a}や Okamoto ら^{2b}により開発されている (Figure 4-1)。一方、アザアセンは酸化体と還元体の研究がなされており、Miao らは酸化体が高い OFET 特性を示すことを明らかにしている^{2c, 2d}。還元体 (ジヒドロ体) は高い電子供与性を示すことが知られており、Miao、Bunz らによりアザアセンの性質がまとめられている^{2e}。

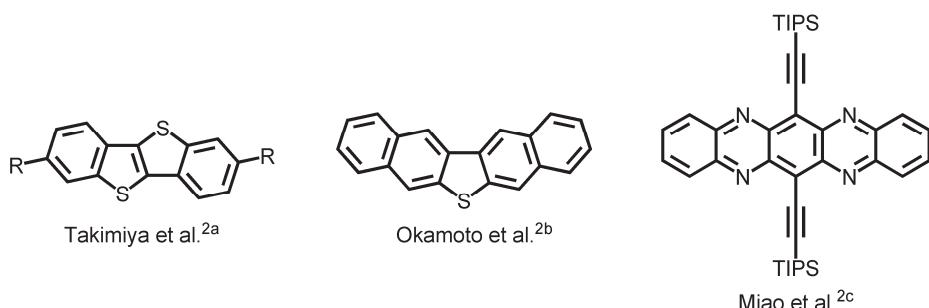


Figure 4-1. ヘテロアセン誘導体。

ベンゾチアジノフェノチアジンはフェノチアジンにベンゾチアジンが縮環したペントセンの窒素及び硫黄原子類縁体であり、Müllen ら^{3a}、Sieberg ら^{3b}、そして当研究室の Okada ら^{3c}によってそれぞれ異なった合成法により合成されている (Figure 4-2)。ベンゾチアジノフェノチアジンは酸化可能な窒素原子を二つ有していることから、一電子酸化体及び二電子酸化体の生成が期待でき、実際に一電子酸化体は ESR 測定によりその生成が報告されているが^{3a}、単離されておらず、その分子構造は明らかになっていない。二電子酸化体については観測されておらず、その構造や性質、基底状態に興味が持たれる。二電子酸化体の基底状態として大きくわけて二つの状態を考えられる。一つはラジカルの性質が消失した閉殻種であり、もう一つはラジカルを有する開殻種である。さらに開殻種の場合、二つの電子スピンの向きが揃った三重項種と二つの電子スピンの向きが反平行となった一重項種が考えられる。特に三重項種は、メタフェニレン型のジラジカル種と見なすことができ、例えば、田中らが報告したジラジカル種^{4a}や Rajca が報告したジメチルメチレンで架橋したメタフェニレン型ジラジカル種^{4b}は基底三重項ジラジカル種として報告されている (Figure 4-3)。

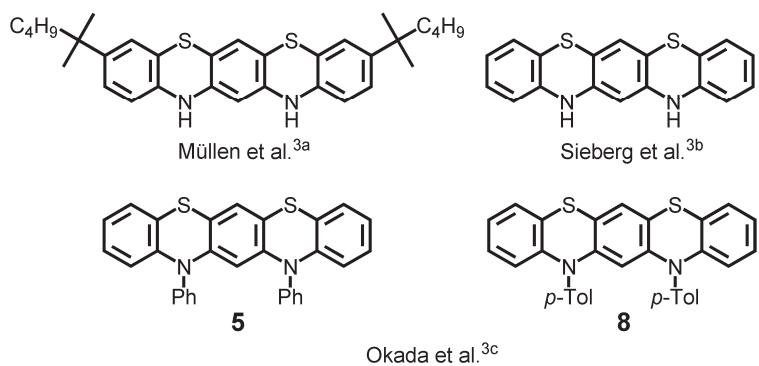


Figure 4-2. ベンゾチアジノフェノチアジン誘導体。

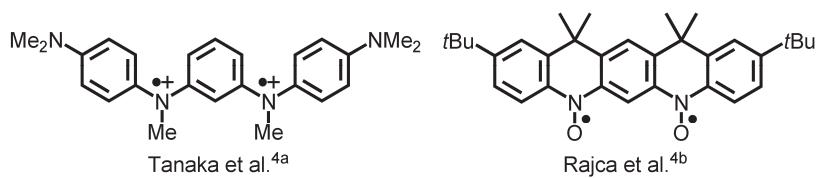


Figure 4-3. メタフェニレン型ジラジカル種。

本章ではまず、ベンゾチアジノフェノチアジン **5** の電子供与性を評価した後、実際に一電子酸化体、二電子酸化体の合成、単離を行った。そして得られた酸化体の X 線結晶構造解析から分子構造を明らかにし、各種スペクトル測定から二電子酸化体の基底状態に架橋された硫黄原子が与える影響を検討した。また、詳細は後で述べるが、ベンゾチアジノフェノチアジンは高い電子供与性を有しており、一電子酸化体は室温、空気下であっても高い安定性を示したためラジカル置換電子ドナー分子の電子ドナー部としての検討も行った。

4-2 中性体の電気化学的性質

4-2-1 中性体のサイクリックボルタモグラム (CV)

中性体 **5** の電子供与性及び酸化体の安定性を評価するため、CV を測定した (Figure 4-4、Table4-1)。中性体 **5** は文献に従って合成した^{3c}。中性体 **5** はジクロロメタン溶液中、フェロセン基準で -0.06 V 及び $+0.42\text{ V}$ に可逆な酸化波を有したことから、CV の時間スケールにおいて一電子酸化体 $\mathbf{5}^{\cdot+}$ 及び二電子酸化体 $\mathbf{5}^{2(\cdot+)}$ は安定であると示唆された。また、*t*-Bu-C₆H₄-PTZ (Table2-2 参照) の第一酸化電位と比べると、負側に 0.31 V 移動しており、ベンゾチアジノフェノチアジン骨格の高い電子供与能が示された。

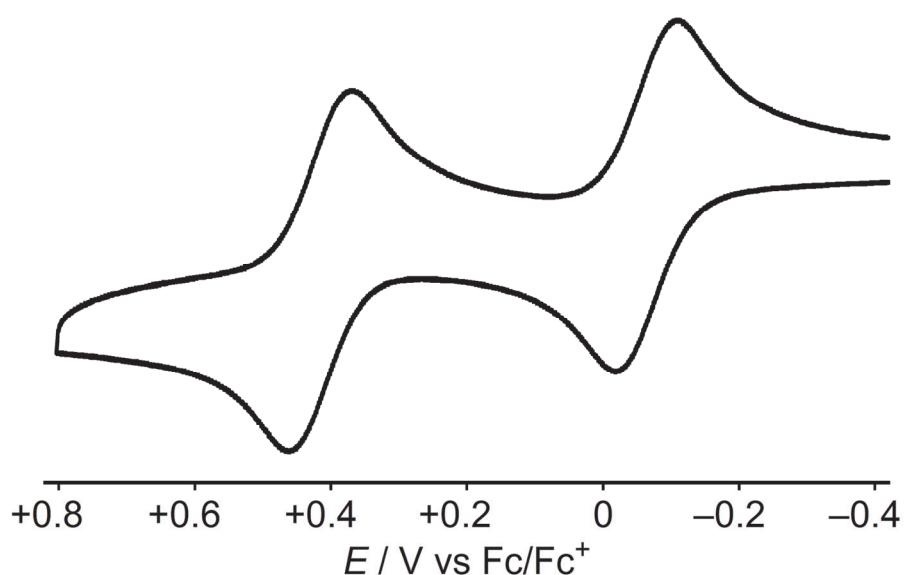


Figure 4-4. 中性体 **5** のジクロロメタン中の CV。

Table 4-1. 中性体 **5** の酸化電位 (vs. Fc/Fc⁺)。

Compound	$E_{\text{ox}}^1 / \text{V}$	$E_{\text{ox}}^2 / \text{V}$
5	-0.06	$+0.42$

4-2-2 中性体 5 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化

中性体 5 の酸化体の生成と安定性を確認するため、ジクロロメタン溶液中の電解酸化条件下における吸収スペクトル変化を測定した (Figure 4-5)。電解酸化前の中性体 5 は破線で示したように 274 nm に鋭い吸収 ($\varepsilon = 66038 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と 370 nm 附近になだらかな吸収 ($\varepsilon = 5105$) を有しており、450 nm 以上の可視光領域には吸収は観測されなかった。この状態から一電子酸化される電位 (+0.14 V vs. Fc/Fc⁺) をかけたところ、いくつかの等吸収点を伴いながら吸収が変化して実線で示したように 1000 nm 以上の長波長側にも吸収をもつスペクトルとなった。この状態から二電子酸化される電位 (+0.62 V vs. Fc/Fc⁺) をかけたところ、いくつかの等吸収点を伴いながら吸収が変化して 328 nm、755 nm、830 nm に新たな吸収をもつ一点鎖線で示したスペクトルが観測された。以上より、一電子酸化体及び二電子酸化体は電解酸化の条件下で安定であることが示唆された。

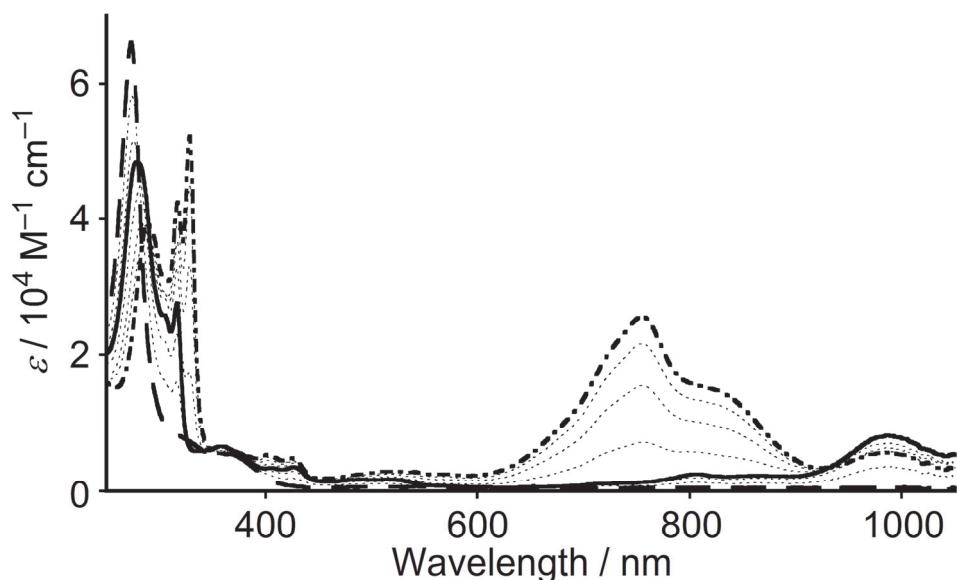


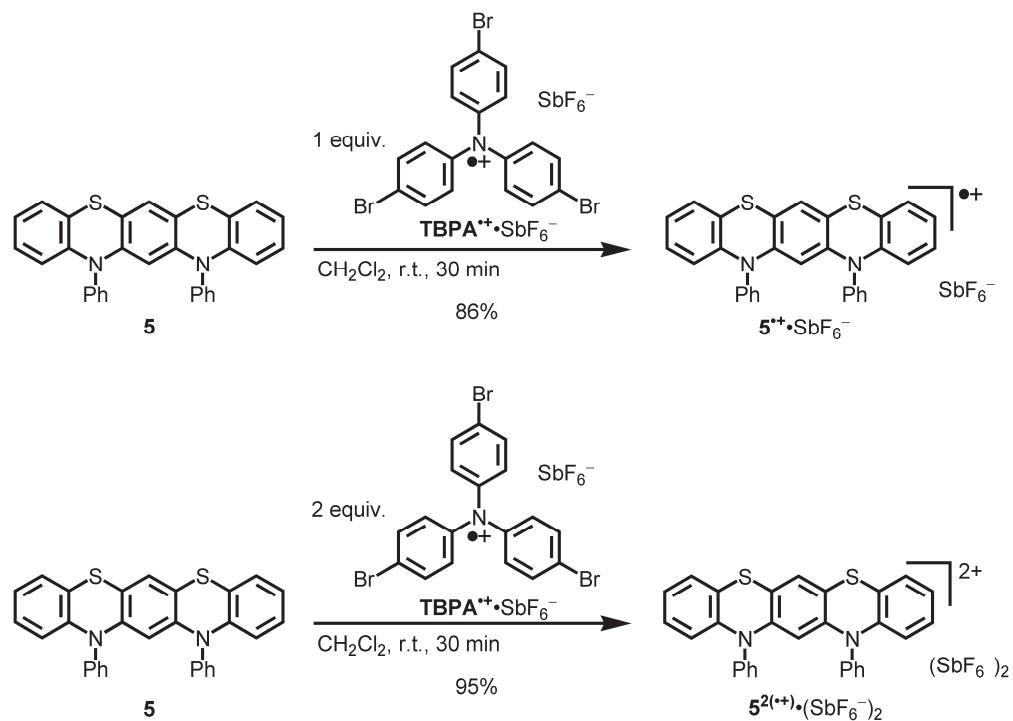
Figure 4-5. 中性体 5 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化。破線は電解酸化前、実線は一電子酸化 (+0.14 V vs. Fc/Fc⁺) により発生させた 5^+ 、一点鎖線は二電子酸化 (+0.62 V vs. Fc/Fc⁺) により発生させた $5^{2(+)}$ の吸収スペクトル。点線はそれぞれ酸化中の吸収スペクトル。

4.3 ベンゾチアジノフェノチアジン酸化体の合成と性質

4.3-1 一電子酸化体 $5^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ 及び二電子酸化体 $5^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ の合成

中性体 **5** に 1 当量および 2 当量のトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムラジカルカチオンフッ化アンチモン(V)塩 ($\text{TBPA}^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$) を酸化剤として作用させることで一電子酸化体 $5^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ 及び二電子酸化体 $5^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ の合成に成功した (Scheme 4-1)。一電子酸化体 $5^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ の合成は以下の通りに行った。中性体 **5** (49 mg, 0.10 mmol) のジクロロメタン溶液 (20 mL) に 1 当量の $\text{TBPA}^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ (74 mg, 0.10 mmol) のジクロロメタン溶液 (20 mL) を加えて、室温で 30 分攪拌した後、減圧濃縮した。残渣をジクロロメタン (4 mL) に溶解させ、上からゆっくりジエチルエーテル (40 mL) を加えて 1 日かけて溶液拡散を行うことで、目的物と思われる赤茶色固体を得た (63 mg, 86%)。得られた赤茶色固体をジクロロメタンに溶解させて、ディスマックフィルターを通した後、ヘキサンと溶液拡散を行うことにより、X 線結晶構造解析に適した橙色プレート結晶を得た。二電子酸化体 $5^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ は 中性体 (49 mg, 0.10 mmol) に対して 2 当量の $\text{TBPA}^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ (149 mg, 0.21 mmol) を用いて一電子酸化体と同様の操作を行うことにより青色固体として得た (93 mg, 95%)。得られた青色固体をジクロロメタンに溶解させて、ディスマックフィルターを通した後、ベンゼンと溶液拡散を行うことにより、X 線結晶構造解析に適した青色プレート結晶を得た。質量分析、元素分析、及び後述する UV 測定、ESR 測定、NMR 測定、X 線結晶構造解析により得られた結晶が目的とする一電子酸化体 $5^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ 及び二電子酸化体 $5^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ であることを確認した。

Scheme 4-1. 酸化体の合成。



4-3-2 一電子酸化体 $\text{5}^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ 及び二電子酸化体 $\text{5}^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ の吸収スペクトル

一電子酸化体 $\text{5}^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ 及び二電子酸化体 $\text{5}^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ の生成及び安定性を確認するために室温空気下で吸収スペクトルを観測した (Figure 4-6)。実線で示した一電子酸化体 $\text{5}^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ は 1156 nm に吸収 ($\varepsilon = 34078 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を持つており、近赤外領域まで吸収が観測された。破線で示した二電子酸化体 $\text{5}^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ は 757 nm に吸収 ($\varepsilon = 40713 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を持っていた。長波長側の吸収については、測定に用いたジクロロメタン中のわずかな水分により、二電子酸化体が一部還元され一電子酸化体となつたため観測されたと考えられる。これらの吸収は電解酸化により発生させた一電子酸化体及び二電子酸化体の吸収と良い一致を示したことからそれぞれの酸化体の生成を確認した。また、溶液状態において一電子酸化体は吸収の経時変化が観測されず、室温、空気下で安定であり、二電子酸化体は溶媒中の水分によって少し還元されたが、無水条件下では室温、空気下で安定であった。

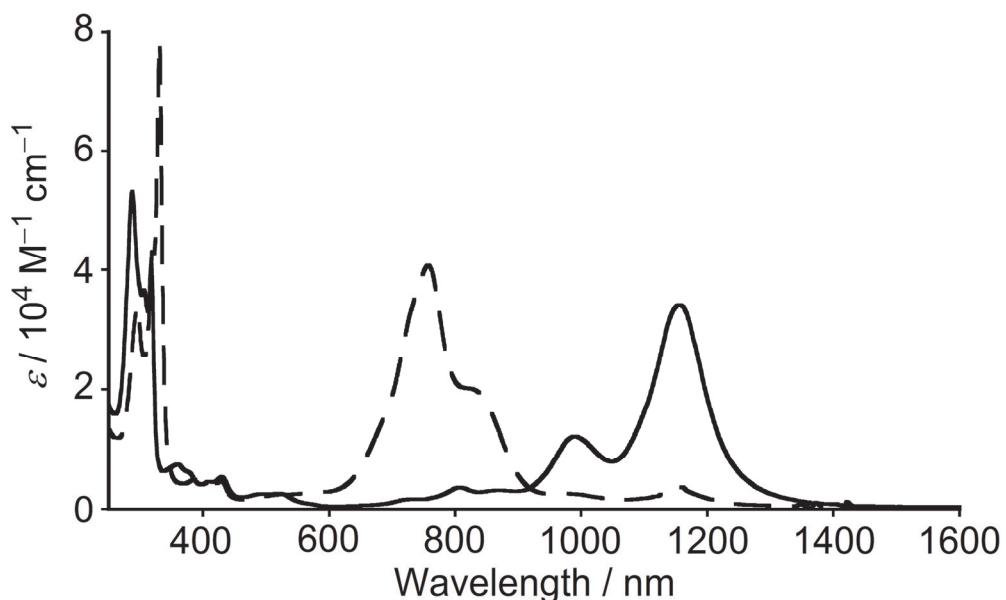


Figure 4-6. ジクロロメタン中での一電子酸化体 $\text{5}^{\bullet+}\cdot\text{SbF}_6^-$ (実線) 及び二電子酸化体 $\text{5}^{2(\bullet+)}\cdot(\text{SbF}_6^-)_2$ (破線) の吸収スペクトル。

4-3-3 一電子酸化体 $\text{5}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$ の ESR スペクトル

一電子酸化体 $\text{5}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$ の電子構造を明らかにするため、ジクロロメタン溶液中、室温における ESR スペクトルを測定した。得られた ESR スペクトルとそのシミュレーションを Figure 4-7a に示した。また、後に示す結晶構造から Gaussian 09⁵ を使用して計算したスピン密度分布図もあわせて示した (Figure 4-7b)。等価な 2 つの窒素核 $|a^{\text{N1}}| = 0.340 \text{ mT}$ を考慮することで実際のスペクトルを再現することができた。等価な 2 つの窒素核に関する超微細結合分裂が観測されたことから、ラジカルカチオンのスピン密度はベンゾチアジノフェノチアジン部に非局在化していることが分かった。その結果は理論計算によって求めたスピン密度分布図がベンゾチアジノフェノチアジン全体で非局在化していることからも支持された。また、ペンタセン様骨格の C2 位に正のスピン密度があることがわかった。

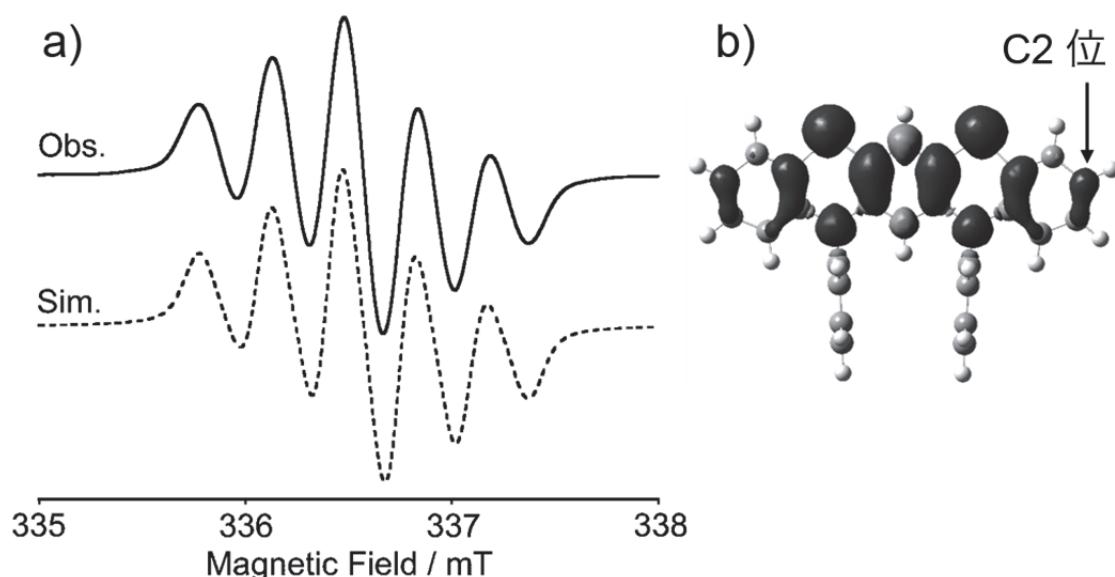


Figure 4-7. (a) 一電子酸化体 $\text{5}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$ のジクロロメタン溶液中の ESR スペクトル ($g = 2.0055$ ($\nu_0 = 9.447305 \text{ GHz}$)。黒色実線は実測、破線はシミュレーションしたスペクトル。(b) 一電子酸化体 5^+ のスピン密度分布図。

4-3-4 二電子酸化体 $\text{5}^{2(\cdot+)}\bullet(\text{SbF}_6^-)_2$ の NMR スペクトル

二電子酸化体 $\text{5}^{2(\cdot+)}\bullet(\text{SbF}_6^-)_2$ は ESR 測定では一電子酸化体 $\text{5}^{\cdot+}\bullet\text{SbF}_6^-$ と同様の五重線の弱い信号が観測された。この信号は溶媒中のわずかな水分により二電子酸化体が還元されたため、観測されたと考えられる。二電子酸化体 $\text{5}^{2(\cdot+)}\bullet(\text{SbF}_6^-)_2$ の電子構造を明らかにするため、実際に単離した二電子酸化体 $\text{5}^{2(\cdot+)}\bullet(\text{SbF}_6^-)_2$ の重ジクロロメタン中、 -90°C における NMR 測定を行った (Figure 4-8a)。幅広い信号が 8.4、7.9、7.6、7.2、6.9、5.5 ppm 付近に観測された。この幅広い信号は重溶媒中の水分よって二電子酸化体が還元され、一電子酸化体が存在するため、一電子酸化体と二電子酸化体が化学交換 ($\text{5}^{2(\cdot+)} + \text{5}^{\cdot+} \rightleftharpoons \text{5}^{\cdot+} + \text{5}^{2(\cdot+)}$) し観測されると考えられる。実際に、重ジクロロメタン-重トリフルオロ酢酸中、中性体 **5** に過剰の 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (**DDQ**) を酸化剤として作用させた反応系中での二電子酸化体の NMR 測定では、鋭い信号が観測できた (Figure 4-8b)。これらの信号は中性体 **5** の信号に比べ (Figure 4-8c)、低磁場シフトしていた。また、二電子酸化体は NMR 測定に活性であったことから、閉殻構造を有すると考えられる。

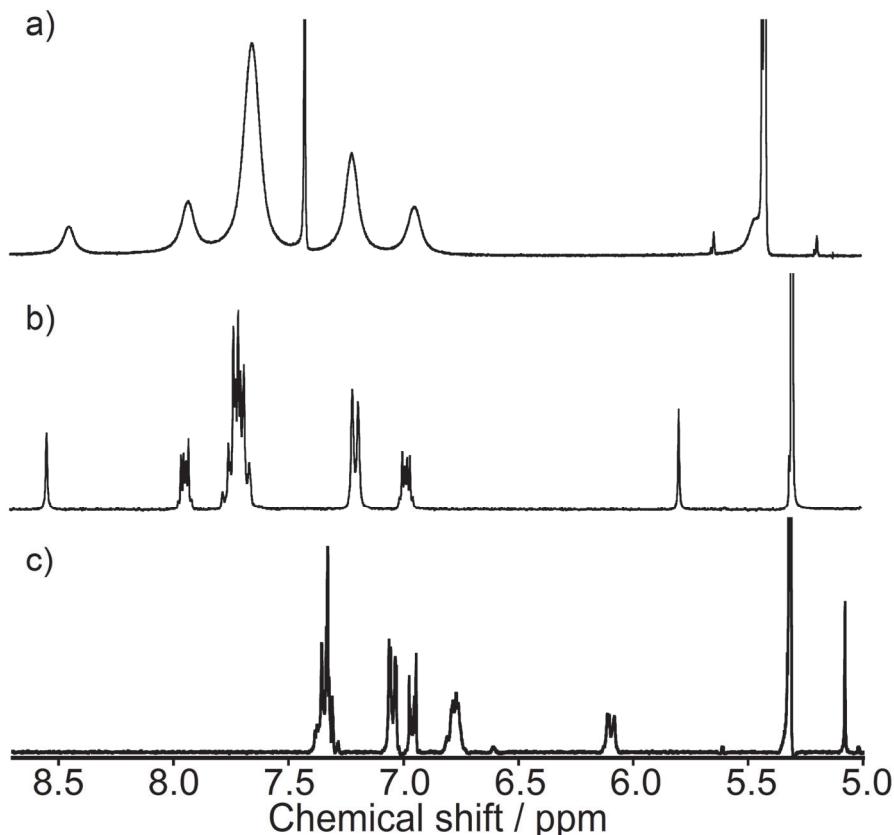


Figure 4-8. (a) 二電子酸化体 $\text{5}^{2(\cdot+)}\bullet(\text{SbF}_6^-)_2$ の重ジクロロメタン中、 -90°C における NMR スペクトル。(b) 重ジクロロメタン-重トリフルオロ酢酸中 (1:1 v/v)、中性体 **5** に過剰の **DDQ** を作用させた系中での二電子酸化体 $\text{5}^{2(\cdot+)}$ の NMR スペクトル。(c) 中性体 **5** の重ジクロロメタン中 における NMR スペクトル。

系中での二電子酸化体について、 ^1H - ^1H COSY、 ^1H - ^1H NOESY、HSQC、HMBC の二次元 NMR を測定して信号の帰属を行った (Figure 4-9)。

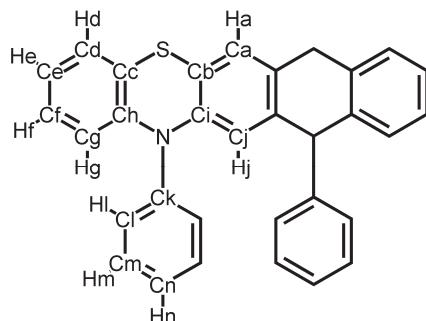


Figure 4-9. 重ジクロロメタン-重トリフルオロ酢酸中 (1:1 v/v)、中性体 **5** に過剰の **DDQ** を作用させた系中での二電子酸化体 **5²⁽⁺⁾** の化学シフトの帰属。 ^1H NMR spectrum; Ha: 8.53(1H, s), Hd: 7.94 (2H, dd-like, J = 6.6 and 3.0 Hz), He: 7.72 (2H, t-like, J = 6.6 Hz), Hf: 7.71 (2H, t-like, J = 5.4 Hz), Hg: 6.98 (2H, dd-like, J = 6.0 and 3.0 Hz), Hj: 5.80 (1H, s), Hl: 7.20 (4H, d, J = 7.7 Hz), Hm: 7.69 (4H, t, J = 7.7 Hz), Hn: 7.75 (2H, t, J = 7.6 Hz) and in ^{13}C NMR spectrum; Ca: 124.30, Cb: 127.00, Cc: 137.87, Cd: 129.65, Ce: 132.49, Cf: 137.81, Cg: 123.89, Ch: 147.36, Ci: 144.87, Cj: 105.01, Ck: 137.19, Cl: 127.12, Cm: 133.91, Cn: 133.72。

4-4 ベンゾチアジノフェノチアジン中性体と酸化体の構造

中性体 **5** は結晶性が悪かったため、中性の参照化合物として **8** を別途合成し^{3c}、単結晶を作成して X 線結晶構造解析を行った。一電子酸化体 **5⁺•SbF₆⁻** 及び二電子酸化体 **5²⁽⁺⁾•(SbF₆⁻)₂** については X 線結晶構造解析に成功した (Figure 4-10)。

化合物 **8** は結晶構造中においてベンゾチアジノフェノチアジン部が椅子型様の折れ曲がった構造を有していた。これはそれぞれのフェノチアジン部がヘテロ環で折れ曲がったバタフライ構造を有しているためであり、その二面角はそれぞれ A/B: 143°、B/C: 150° であった。対照的に一電子酸化体 **5⁺** 及び二電子酸化体 **5²⁽⁺⁾** ではベンゾチアジノフェノチアジン部は平面構造を有しており、その二面角は一電子酸化体では A/B: 177°、B/C: 178° であり、二電子酸化体では A/B: 174°、B/C: 175° であった。この平面性は一電子酸化体及び二電子酸化体において電荷及びスピンがベンゾチアジノフェノチアジン部に非局在化していることを示しており、特に一電子酸化体においては前節の ESR 測定の結果と矛盾しない。

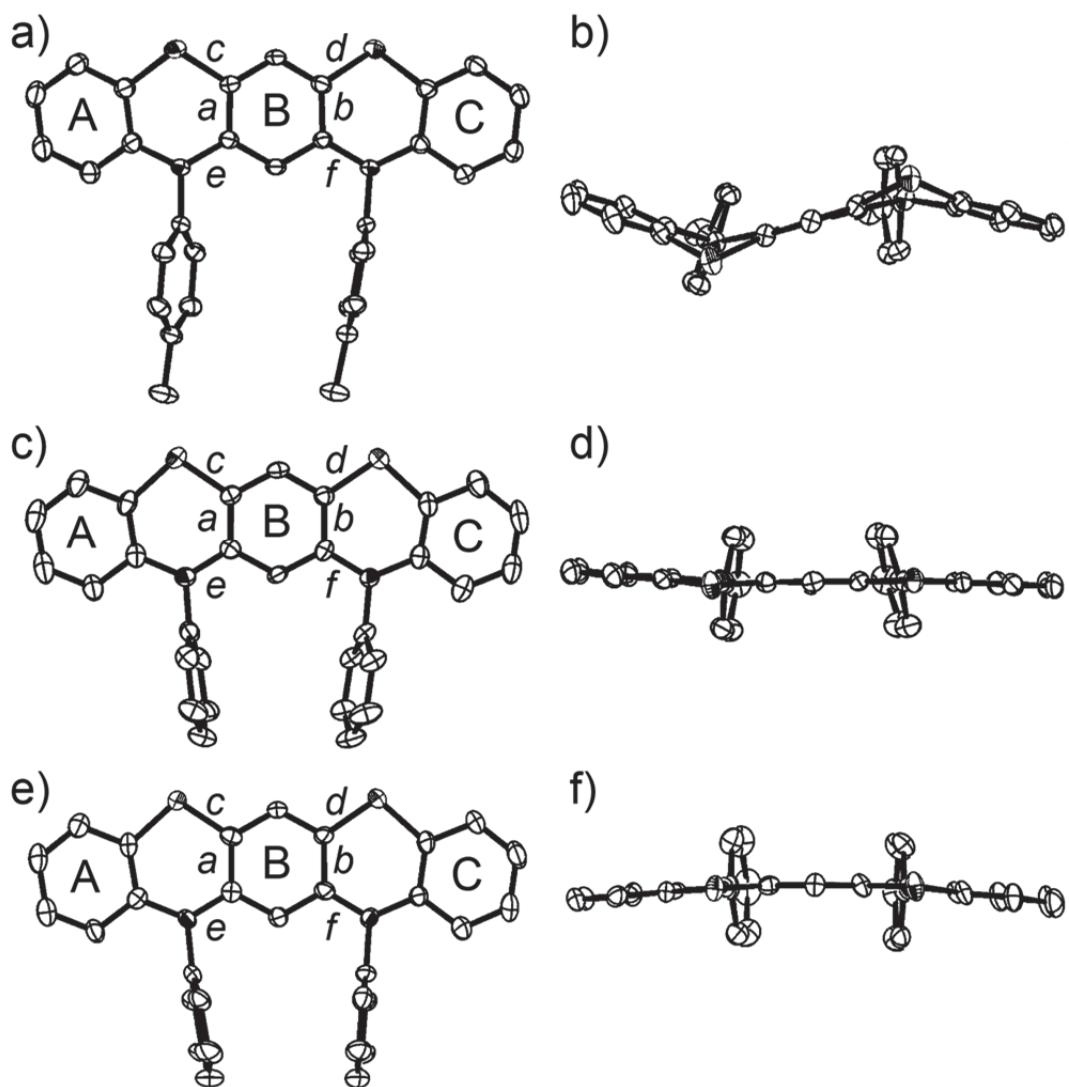


Figure 4-10. 中性体 **8**、一電子酸化体 **5⁺•SbF₆⁻**、二電子酸化体 **5²⁽⁺⁾•(SbF₆⁻)₂** の ORTEP 図: (a) **8** の Top view、(b) **8** の Side view。 (c) **5⁺** の Top view、(d) **5⁺** の Side view。 (e) **5²⁽⁺⁾** の Top view、(f) **5²⁽⁺⁾** の Side view。水素原子と対アニオンは省略した。

Table 4-2. 8、 $5^{+} \bullet \text{SbF}_6^-$ 、 $5^{2(+)} \bullet (\text{SbF}_6^-)_2$ の結晶学的パラメーター。

Compound	8	$5^{+} \bullet \text{SbF}_6^-$	$5^{2(+)} \bullet (\text{SbF}_6^-)_2$
Formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2 \bullet \text{SbF}_6 \bullet \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2 \bullet (\text{SbF}_6)_2 \bullet (\text{C}_6\text{H}_6) \bullet (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Formula weight	500.68	793.29	1107.17
Crystal color, morphology	yellow, block	orange, platelet	blue, platelet
Crystal size / mm ³	$0.40 \times 0.20 \times 0.20$	$0.20 \times 0.05 \times 0.01$	$0.20 \times 0.10 \times 0.01$
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$ (#14)	$C2/c$ (#15)	$P2_1/n$ (#14)
<i>a</i> / Å	10.105(4)	30.440(12)	11.478(13)
<i>b</i> / Å	16.176(6)	10.070(4)	29.86(3)
<i>c</i> / Å	15.172(6)	21.286(8)	11.655(13)
β / degree	90.388(5)	111.253(4)	106.798(16)
<i>V</i> / Å ³	2479.9(17)	6081(4)	3824(8)
Z value	4	8	4
<i>T</i> / K	150	150	150
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.341	1.733	1.855
<i>F</i> (000)	1048	3144	2076
μ / cm ⁻¹	2.4 (MoKα)	12.8 (MoKα)	17.4 (MoKα)
No. of reflections measured	24682	30349	32804
No. of unique reflection	5604	6872	8523
No. of observed reflections	4997 ($I > 2.00\sigma(I)$)	6037 ($I > 2.00\sigma(I)$)	5985 ($I > 2.00\sigma(I)$)
No. of variables	349	419	515
Reflection/Parameter Ratio	14.31	14.41	11.62
<i>R</i> I [$I > 2.00\sigma(I)$]	0.0412	0.0695	0.0583
<i>R</i> _w	0.0639	0.1899	0.0797
Goodness-of-fit	1.472	1.974	1.238

次いで Figure 4-10 に示した *a*–*f* の結合長について Table 4-3 にまとめた。二電子酸化体 $\mathbf{5}^{2(+)} \cdot (\text{SbF}_6^-)_2$ の中央のベンゼン環の C–C *a*、C–C *b* 結合は約 1.44 Å であり、中性体 $\mathbf{8}$ より長くなっていた(約 1.40 Å)。一方で中央のベンゼン環と結合している C–S 結合(約 1.69 Å) 及び C–N 結合(約 1.37 Å) は中性体の $\mathbf{8}$ の同じ C–S 結合(約 1.76 Å) 及び C–N 結合(約 1.42 Å) より短くなっていた。一電子酸化体においては C–C: 約 1.43 Å、C–S: 約 1.72 Å、C–N: 約 1.38 Å であり、ほぼ中間の結合長であった。この結合長の変化は中性体の HOMO の結合性及び反結合性軌道を反映したものとなっていた(Figure 4-11)。また、二電子酸化体の結合交代は、 $\mathbf{5}^{2(+)}$ が Scheme 4-2 に示したような *p*-キノイド構造型の共鳴構造を有することを示しており、閉殻構造を有すると考えられる。

Table 4-3. $\mathbf{8}$ 、 $\mathbf{5}^{+} \cdot \text{SbF}_6^-$ 、 $\mathbf{5}^{2(+)} \cdot (\text{SbF}_6^-)_2$ の一部の結合長 (Å)。

	$\mathbf{8}$	$\mathbf{5}^{+} \cdot \text{SbF}_6^-$	$\mathbf{5}^{2(+)} \cdot (\text{SbF}_6^-)_2$
C–C <i>a</i>	1.3980(19)	1.437(6)	1.446(9)
C–C <i>b</i>	1.397(2)	1.419(6)	1.440(9)
C–S <i>c</i>	1.7606(15)	1.724(5)	1.698(6)
C–S <i>d</i>	1.7544(16)	1.722(5)	1.691(7)
C–N <i>e</i>	1.4194(18)	1.381(6)	1.370(7)
C–N <i>f</i>	1.4128(18)	1.383(7)	1.361(9)

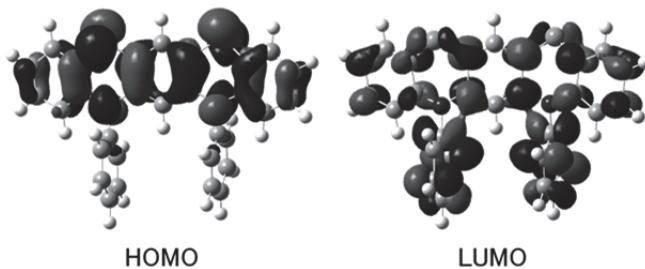
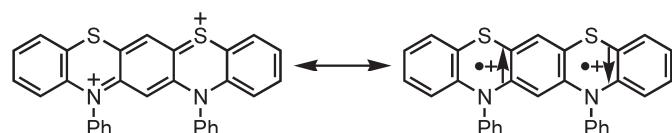


Figure 4-11. 中性体 $\mathbf{5}$ の HOMO と LUMO。

Scheme 4-2. 二電子酸化 $\mathbf{5}^{2(+)}$ の共鳴構造。



得られた結晶構造をもとにし、中性体 **5** (B3LYP/6-31G**)、一電子酸化体 **5⁺** (UB3LYP/6-31G**)、二電子酸化 **5²⁽⁺⁺⁾** (B3LYP/6-31G**) の最適化構造を計算した。特に二電子酸化体は閉殻一重項種 (CS)、開殻三重項種 (OT)、開殻一重項種 (OS) と見なして計算した。閉殻一重項種は B3LYP/6-31G**、開殻三重項種は UB3LYP/6-31G** を用いて最適化構造を計算し、開殻一重項種は閉殻一重項種の結果を用いた broken symmetry 法により最適化構造を計算した。得られたモデル構造の *a-f* の結合長について Table4-4 にまとめた。また、得られた二電子酸化体の生成熱 (HF) を Table4-5 にまとめた。モデル構造は C_2 対称性の構造を有しているため、二電子酸化体の結晶構造の結合長の平均と比較すると C-S 結合及び C-N 結合が最も短い閉殻一重項種の計算結果と良い相関を示した。一方で生成熱を見ると、開殻一重項種が最も安定となった。これは Scheme 4-2 で示したような共鳴構造としてビラジカル種が存在すると考えられ、そのビラジカル性は 15% であった。また、その構造を用いた DFT 計算より求めた交換相互作用定数は J/k_B (calc.) ≈ -2600 K であった。

Table 4-4. モデル構造の **5**、**5⁺**、**5²⁽⁺⁺⁾** の一部の結合長 (Å)。

	5	5⁺	5²⁽⁺⁺⁾ (CS)	5²⁽⁺⁺⁾ (OT)	5²⁽⁺⁺⁾ (OS)
C-C <i>a</i>	1.405	1.428	1.449	1.420	1.444
C-C <i>b</i>	1.405	1.428	1.449	1.420	1.444
C-S <i>c</i>	1.779	1.745	1.717	1.749	1.722
C-S <i>d</i>	1.779	1.745	1.717	1.749	1.722
C-N <i>e</i>	1.420	1.390	1.375	1.403	1.380
C-N <i>f</i>	1.420	1.390	1.375	1.403	1.380

Table 4-5. 二電子酸化体 **5²⁽⁺⁺⁾** の生成熱。

	CS	OT	OS
HF / eV	-56072.6343	-56072.3142	-56072.6439
ΔHF^a / eV	-0.3201	0.00	-0.3297

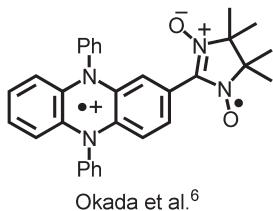
a) $\Delta HF = HF - HF(OT)$

以上の結果から、二電子酸化体の基底状態はキノイド構造型の閉殻一重項種と開殻一重項種が存在し、そのビラジカル性は 15% であることを明らかにした。

4-5 ラジカル置換電子ドナー分子

4-5-1 ラジカル置換電子ドナー分子の分子設計

ラジカル置換電子ドナー分子は酸化により生じるラジカル置換ラジカルカチオンが基底三重項種となる興味深い化合物である (Figure 4-12)。当研究室の Okada らはジヒドロフェナジンを基盤としたラジカル置換電子ドナーを合成しており、実際に単離したラジカルカチオン塩の磁化率の温度依存性を測定するにより、交換相互作用定数 (J/k_B) が $+700\text{ K}$ 以上であることを明らかにしている⁶。



Okada et al.⁶

Figure 4-12. ラジカル置換電子ドナー分子。

前述の通り、ベンゾチアジノフェノチアジン骨格は高い電子供与能を有しており、一電子酸化により生じるラジカルカチオン種が高い安定性を有していたため、ラジカル置換電子ドナー分子の電子ドナー部として注目した。ラジカル置換ラジカルカチオンが基底三重項種となるためには次の二点に留意した分子設計が不可欠である。1 つは導入するラジカル部より電子ドナー部の酸化電位が十分に低い必要がある。今回導入を検討したニトロニルニトロキシドラジカル ($E_{\text{ox}} = +0.37\text{ V vs. Fc/Fc}^+$)⁷ より、化合物 **5** の酸化電位が低いため、その条件は満たされている。もう 1 つは中性ラジカルを導入する位置である。ニトロニルニトロキシドラジカルの場合、置換部位である C2 位は負のスピン密度を有しているため⁶、ラジカルカチオン部の正のスピン密度を有する位置に導入する必要があり、ペンタセン様骨格の 2 位 (ベンゾチアジノフェノチアジンのスピン密度分布図は Figure 4-7b に示している) に導入することで三重項のラジカル置換ラジカルカチオンが達成できる。以上から本節ではラジカル置換電子ドナー **6** を設計、合成し、その酸化挙動を検討した (Figure 4-13)。

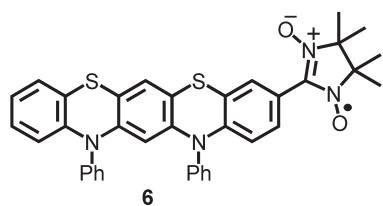
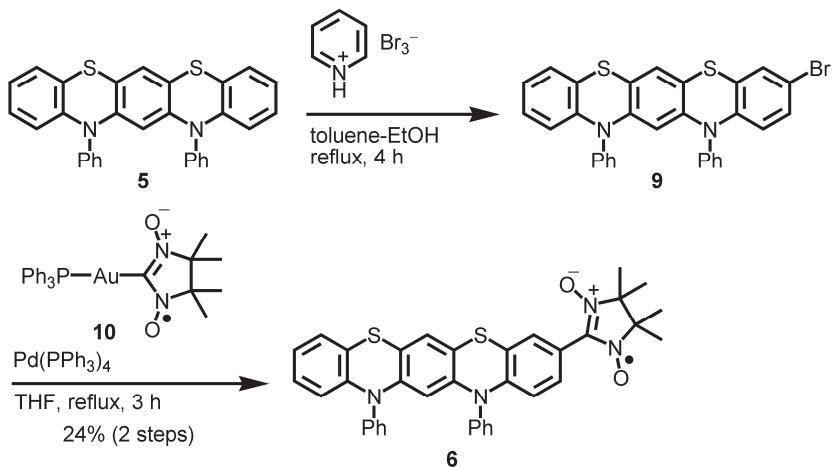


Figure 4-13. ラジカル置換電子ドナー **6**。

4-5-2 ラジカル置換電子ドナー 6 の合成

ラジカル置換電子ドナー **6** はベンゾチアジノフェノチアジン **5** をプロモ化してプロモ体 **9**を得た後、ニトロニルニトロキシド金錯体 **10**とのカップリング反応⁸により合成した (Scheme 4-3)。先ず、ベンゾチアジノフェノチアジン **5** (110 mg, 0.23 mmol) をトルエン (5 mL) とエタノール (3 mL) の混合溶媒に溶解させ、4 時間還流させながら過臭化臭化ピリジニウム (113 mg, 0.35 mmol) を 2 回に分けて加えた。反応混合物を減圧濃縮し残渣をエタノールで洗浄することでプロモ体 **9**を原料 **5** とジプロモ体との混合物として得た (72 mg)。プロモ体 **9** は溶解度が悪く分離困難であったため、精製せずに次の反応に用いた。プロモ体 **9** (72 mg) を触媒であるテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (89 mg, 0.077 mmol) 存在下、金錯体 **10** (119 mg, 0.19 mmol) とカップリング反応させることで目的物と思われる緑色固体を得た (35 mg, 24% (2段階収率))。得られた緑色固体をベンゼンに溶解させて、ディスクミックフィルターを通した後、ヘキサンと溶液拡散を行うことにより、X 線結晶構造解析に適した緑色プレート結晶を得た。質量分析、元素分析、及び後述する ESR 測定、X 線結晶構造解析より得られた結晶は目的とするラジカル置換電子ドナー **6**であることを確認した。

Scheme 4-3. ラジカル置換電子ドナー **6** の合成。



4-5-3 ラジカル置換電子ドナー **6** の ESR スペクトル

ラジカル置換電子ドナー **6** の生成を確認するため、ジクロロメタン溶液中、室温における ESR スペクトルを測定した。得られた ESR スペクトルとそのシミュレーションを Figure 4-14 に示した。等価な 2 つの窒素核 $|a^{\text{N}1}| = 0.750 \text{ mT}$ を考慮することで実際のスペクトルを再現することができた。ニトロニルニトロキシドの等価な 2 つの窒素核に由来する超微細結合定数⁷が観測されたことから、**6** の生成を確認した。

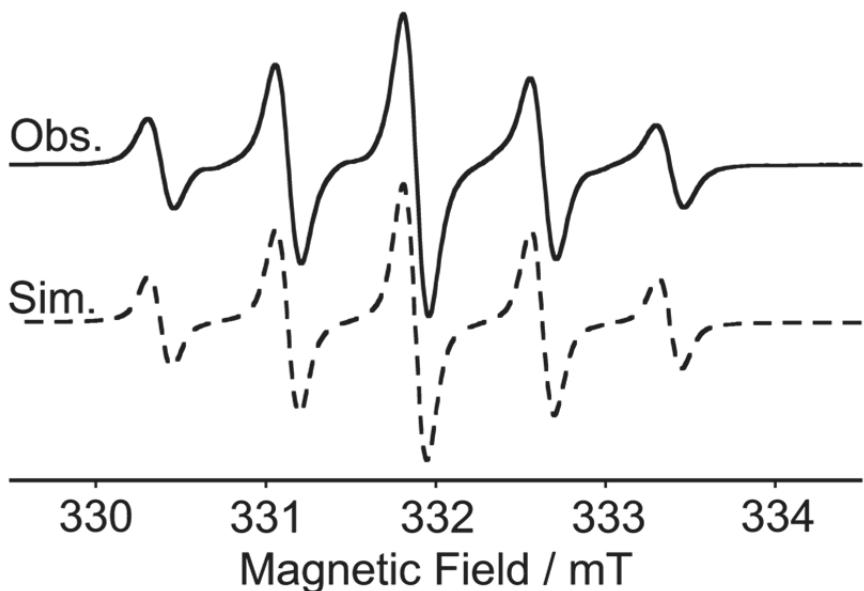


Figure 4-14. ラジカル置換電子ドナー **6** のジクロロメタン溶液中での ESR スペクトル ($g = 2.0066$ ($\nu_0 = 9.321079$ GHz))。実線は実測、破線はシミュレーションしたスペクトル。

4-5-4 ラジカル置換電子ドナー **6** の構造

ラジカル置換電子ドナー **6** の生成の確認のため X 線結晶構造解析を行った (Figure 4-15)。また結晶学的パラメーターを Table 4-6 に示した。ペンタセン様骨格の C2 位にニトロニルニトロキシドが置換していることから確かに目的としたラジカル置換電子ドナー **6** の生成を確認できた。ベンゾチアジノフェノチアジン部はヘテロ環でやや折れ曲がった構造をしており、その二面角はそれぞれ A/B: 177°、B/C: 163° であり、ニトロニルニトロキシドが置換している C 環と中央の B 環との二面角のほうが小さかった。また、ニトロニルキシド (D 平面: O—N—C—N—O 平面) と C 環が成す二面角は 31° であった。

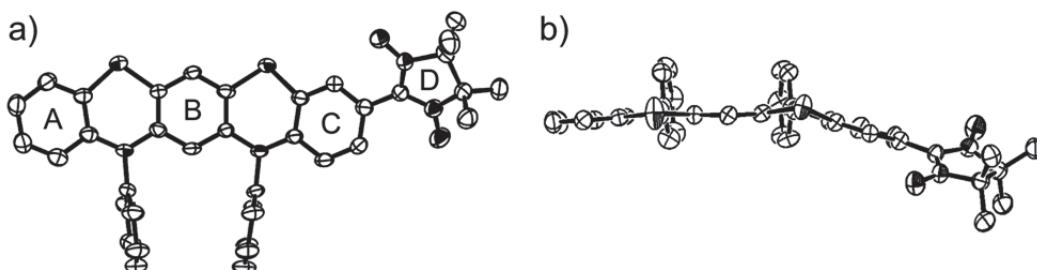


Figure 4-15. ラジカル置換電子ドナー **6** の ORTEP 図: (a) Top view、(b) Side view。水素原子は省略した。

Table 4-6. ラジカル置換電子ドナー **6** の結晶学的パラメーター。

Compound	6
Formula	C ₃₇ H ₃₁ N ₄ O ₂ S ₂ •C ₆ H ₆
Formula weight	705.91
Crystal color, morphology	Platelet, green
Crystal size / mm ³	0.20 × 0.20 × 0.01
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c (#14)
<i>a</i> / Å	10.377(6)
<i>b</i> / Å	34.21(2)
<i>c</i> / Å	10.306(7)
β / degree	96.467(8)
<i>V</i> / Å ³	3635(4)
<i>Z</i> value	4
<i>T</i> / K	195
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.290
<i>F</i> (000)	1.90 (MoKα)
μ / cm ⁻¹	1484
No. of reflections measured	30392
No. of unique reflection	7285
No. of observed reflections	4591 ($I > 2.00 \sigma(I)$)
No. of variables	497
Reflection/Parameter Ratio	9.24
<i>R</i> I [$I > 2.00 \sigma(I)$]	0.0838
<i>R</i> _w	0.1119
Goodness-of-fit	1.715

4-5-5 ラジカル置換電子ドナー **6** の電気化学的性質

4-5-5-1 ラジカル置換電子ドナー **6** のサイクリックボルタモグラム(CV)

ラジカル置換電子ドナー **6** のベンゾチアジノフェノチアジン部の酸化電位及び酸化体の安定性を評価するため、CV を測定した (Figure 4-16、Table 4-7)。ラジカル置換電子ドナー **6** はジクロロメタン溶液中、フェロセン基準で -0.01 V 、 $+0.39\text{ V}$ 及び $+0.54\text{ V}$ に可逆な酸化波を有したことから、CV の時間内においてそれぞれの酸化体は安定であると示唆された。ベンゾチアジノフェノチアジン **5** の第一電位が -0.06 V であるため、 -0.01 V の第一酸化電位は **6** のベンゾチアジノフェノチアジン部由来の第一酸化電位と考えられる。また、 $+0.39\text{ V}$ の第二酸化電位はニトロニルニトロキシド由来の酸化電位であり、 $+0.54\text{ V}$ の第三酸化電位はベンゾチアジノフェノチアジン部由来の第二酸化電位と考えられる (Table 4-1 参照)。

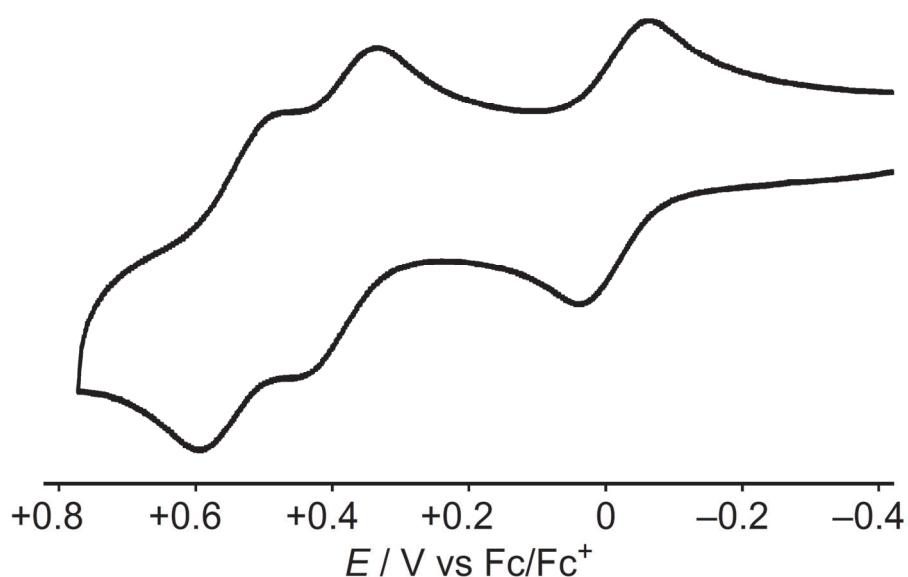


Figure 4-16. ラジカル置換電子ドナー **6** のジクロロメタン中での CV。

Table 4-7. ラジカル置換電子ドナー **6** の酸化電位 (vs. Fc/Fc^+)。

Compound	$E_{\text{ox}}^1 / \text{V}$	$E_{\text{ox}}^2 / \text{V}$	$E_{\text{ox}}^3 / \text{V}$
6	-0.01	$+0.39$	$+0.54$

4-5-5-2 ラジカル置換電子ドナー 6 の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化

ラジカル置換電子ドナー **6** の第一酸化電位がベンゾチアジノフェノチアジン骨格由来であることを確認するため、ジクロロメタン溶液中の電解酸化条件における吸収スペクトル変化を測定した (Figure 4-17)。破線で示した電解酸化前の中性体 **6** の吸収はニトロニルニトロキシド由来の弱い吸収が 650 nm 付近に観測され、ベンゾチアジノフェノチアジンと考えられる吸収は **5** と比べ少し長波長シフトしていた。この状態から一電子酸化される電位 (+0.19 V vs. Fc/Fc⁺) をかけたところ、いくつかの等吸収点を伴いながら吸収が変化して実線で示したように 815 nm、1010 nm の長波長側にも吸収をもつスペクトルとなった。この吸収は前節の一電子酸化体 **5⁺** (Figure 4-6) と長波長部の吸収が良く一致していることからラジカル置換電子ドナー **6** の第一酸化電位はベンゾチアジノフェノチアジン由来の酸化電位であり、その酸化体であるラジカル置換ラジカルカチオン **6⁺** は電解酸化中の時間内において安定であることが示唆された。

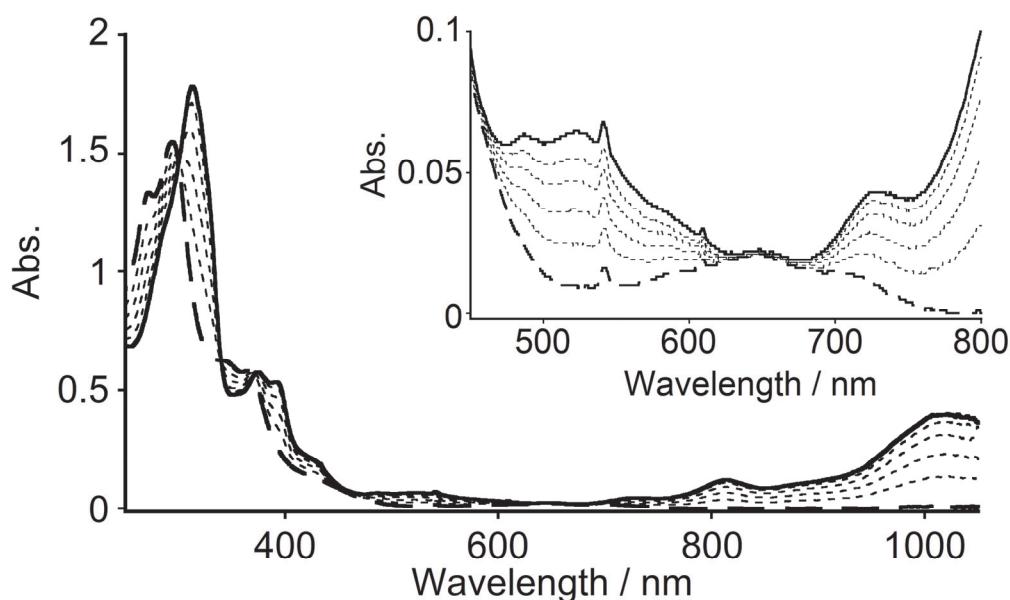


Figure 4-17. ラジカル置換電子ドナー **6** の電解酸化条件下での吸収スペクトル変化。破線は電解酸化前、実線は一電子酸化 (+0.19 V vs. Fc/Fc⁺) により発生させた **6⁺** の吸収スペクトル。破線は酸化中の吸収スペクトル。挿入図は 450 nm から 800 nm の拡大図。

4-5-6 ラジカル置換ラジカルカチオン $\mathbf{6}^+$ の ESR スペクトルの測定

ラジカル置換ラジカルカチオン $\mathbf{6}^+$ の ESR 測定を検討した。アルゴングローブボックス内で **6** をジクロロメタンに溶解させて、1 当量の $\text{TBPA}^+\cdot\text{SbF}_6^-$ を加えて、室温で 10 分攪拌した後、減圧濃縮した。残渣をジクロロメタンに溶解させ、すばやくジエチルエーテルを加えて生じた沈殿を濾取した。得られた固体の 100 K、凍結ブチロニトリル中の ESR 測定を行った (Figure 4-18)。

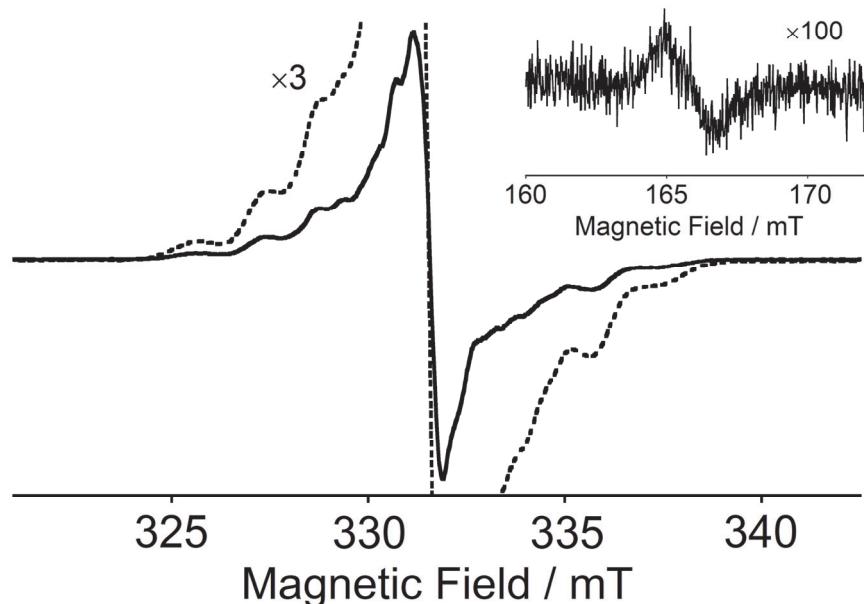


Figure 4-18. 得られた固体の 100 K、凍結ブチロニトリル中の ESR スペクトル (黒色実線)。黒色破線は 3 倍の強度で測定した ESR スペクトル。挿入図は半磁場領域を 100 倍の強度で測定した ESR スペクトル。

中心にモノラジカル由来の信号が強く観測されたが、三重項種由来の許容遷移と考えられる信号が観測できた。半磁場領域においては三重項種由来の禁制遷移も観測することができた。許容遷移はシミュレーション困難であり、再現には至っていないが、325 mT と 337 mT 付近の信号を z 方向の分裂と見なし、D 値を求めるとき、 $|D/hc| = 0.0056 \text{ cm}^{-1}$ であった。得られた D 値から点双極子近似を行うとそのスピン間距離は 7.8 Å であり、Gaussian 09 を使用して理論計算より求めたモデル構造のスピン間距離 (ベンゾチアジノフェノチアジンの中心のベンゼン環の中心と二つのニトロキシドの中点の中点との距離) 8.3 Å と良い相関を示した。また、その構造を用いた DFT 計算より求めた交換相互作用定数は $J/k_B (\text{calc.}) \approx +494 \text{ K}$ であり、ラジカル置換ラジカルカチオン **6**⁺ は基底三重項種であることが示唆された。

4-6 まとめ

本章ではベンゾチアジノフェノチアジン酸化体とその誘導体について検討を行った。以下に行った結果をまとめた。

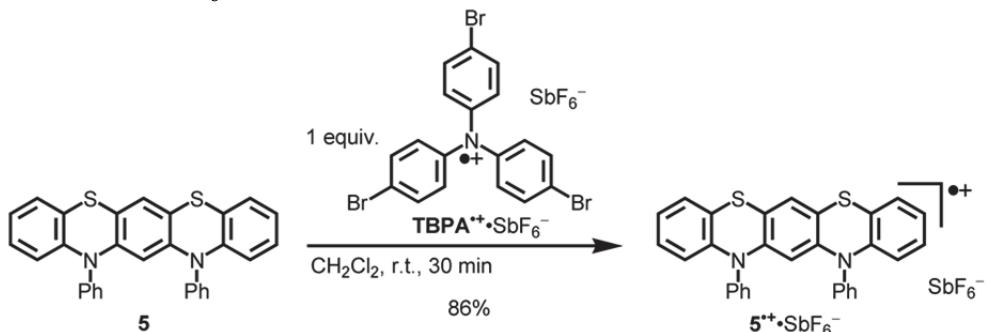
- 1) ベンゾチアジノフェノチアジン中性体 **5** は可逆な第一酸化波及び第二酸化波を有しており、高い電子供与能を示した。中性体 **5** を実際に酸化することで一電子酸化体 $\mathbf{5}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$ 及び二電子酸化体 $\mathbf{5}^{2(+)} \cdot (\text{SbF}_6^-)_2$ 合成に成功した。一電子酸化体は室温、空気下で安定であり、二電子酸化体は無水条件下、室温、空気下で安定であった。
- 2) 二電子酸化体 $\mathbf{5}^{2(+)} \cdot (\text{SbF}_6^-)_2$ は NMR に活性であり、閉殻構造を有すると示された。
- 3) 一電子酸化体 $\mathbf{5}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$ 及び二電子酸化体 $\mathbf{5}^{2(+)} \cdot (\text{SbF}_6^-)_2$ は結晶構造中において、ともにベンゾチアジノフェノチアジン部が平面構造を有していた。二電子酸化体においては、中央のベンゼン環と結合している C–S 結合及び C–N 結合とその炭素同士を結ぶ C–C 結合において、結合交代が観測されたことからキノイド構造型の閉殻構造を有することが示された。
- 4) 理論計算からは開殻一重項種が最安定構造となり、そのビラジカル性は 15% であった。
- 5) ベンゾチアジノフェノチアジンを基盤としたラジカル置換電子ドナー **6** の合成に成功し、その一電子酸化体 $\mathbf{6}^+$ は、凍結 ESR 測定により三重項種に由来する信号が観測できた。

4-7 Experimental section

General ^1H and ^{13}C NMR spectra at room temperature were recorded on Bruker AVANCE 600. ^1H NMR spectra at -90°C were recorded on an Agilent VNS 600 spectrometer. Chemical shifts (δ values) for ^1H and ^{13}C NMR were recorded in ppm using an internal standard of tetramethylsilane (0.00 ppm). ESR spectra were recorded on a Bruker ELEXSYS E500 spectrometer. Melting points were measured using a Yanaco-MP-J3 apparatus, were not corrected. ESI-MS spectra were recorded on Bruker micrOTOF II. Infrared spectra were recorded using KBr pellets on a JASCO FT/IR-4600 spectrophotometer. Absorption spectra were measured on a SHIMADZU UV-2500 spectrophotometer, a Hitachi U-3500 spectrophotometer, and a JACSO V-670 spectrophotometer. CV measurements were carried out ALS on Electrochemical Analyzer Model 610A, and recorded with glassy carbon as a working electrode (WE), Pt wire as counter electrode (CE), and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode (RE) in dichloromethane containing 0.1 M tetra-*n*-butylammonium perchlorate. The final results were calibrated with the ferrocene/ferrocenium couple. The absorption spectra during electrochemical oxidation were measured using an Ocean Optics HR4000 spectrometer, a 1-mm-width cell equipped with a fine mesh platinum as a WE, a platinum wire as a CE, and SCE as a RE at suitable external potentials generating the radical cation and dication species in dichloromethane in the presence of 0.1 M tetra-*n*-butylammonium perchlorate. The X-ray data were collected by a Rigaku CCD detector with graphite monochromated Mo-K α radiation.

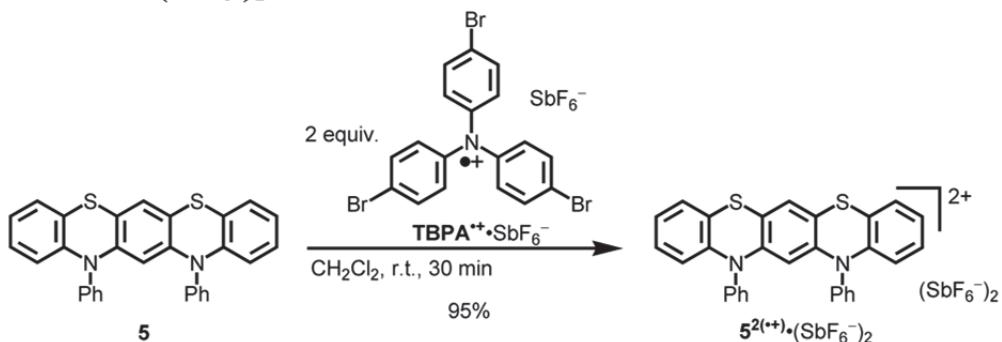
All commercially available compounds were reagent grade and used without further purification. Solvents were super dehydrated grade and used without further purification. Compound **5** and **8** were prepared according to our previously reported procedure.^{3c}

Preparation of $\mathbf{5}^{+}\bullet\text{SbF}_6^-$



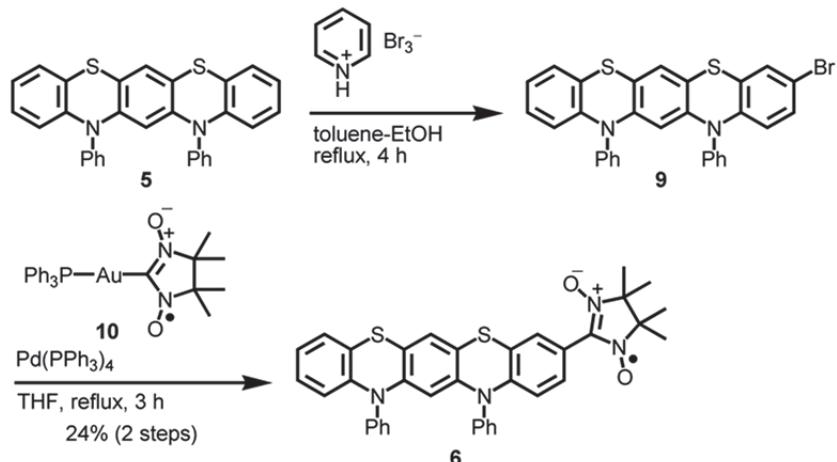
In a glove box filled with argon, **5** (49 mg, 0.10 mmol) was dissolved in dichloromethane (20 mL). To this stirred solution was added a dichloromethane solution (20 mL) of **TBPA⁺•SbF₆⁻** (74 mg, 0.10 mmol). After 30 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in dichloromethane (4 mL) and then diethyl ether (40 mL) was slowly added to the dichloromethane solution. The generated precipitate was collected by filtration, to give **5⁺•SbF₆⁻** as a reddish brown solid (63 mg, 86%). The crystalline solid was obtained by recrystallization from dichloromethane–hexane. **5⁺•SbF₆⁻**: C₃₀H₂₀N₂S₂•SbF₆; reddish brown solid; MW 708.37; mp 242 °C (decomp.); IR (KBr) 3061, 1567, 1492, 1481, 1457, 1441, 1398, 1352, 1304, 1271, 1243, 1163, 1133, 1065, 1024, 1003, 937, 828, 753, 699 658, 570 cm⁻¹; MS (ESI⁺) *m/z* 472 [**5⁺**]; MS (ESI⁻) *m/z* 235 [SbF₆⁻]; Anal. Calcd. for C₃₀H₂₀N₂S₂•SbF₆•(C₆H₁₄)_{0.1}; C, 51.26; H, 3.01; N, 3.91. Found: C, 51.14; H, 3.29, N, 3.74; *g* = 2.0055.

Preparation of $\mathbf{5}^{2+}\bullet(\text{SbF}_6^-)_2$



In a glove box filled with argon, **5** (49 mg, 0.10 mmol) was dissolved in dichloromethane (20 mL). To this stirred solution was added a dichloromethane solution (20 mL) of **TBPA⁺•SbF₆⁻** (149 mg, 0.21 mmol). After 30 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in dichloromethane (5 mL) and then diethyl ether (50 mL) was slowly added to the dichloromethane solution. The generated precipitate was collected by filtration, to give **5²⁽⁺⁾•(SbF₆⁻)₂** as a blue solid (93 mg, 95%). The crystalline solid was obtained by recrystallization from dichloromethane–benzene. **5²⁽⁺⁾•(SbF₆⁻)₂**: C₃₀H₂₀N₂S₂•(SbF₆⁻)₂; blue solid; MW 944.13; mp 257 °C (decomp.); IR (KBr) 3096, 3064, 1556, 1485, 1455, 1411, 1352, 1311, 1276, 1243, 1164, 1137, 1074, 1041, 1002, 938, 840, 761, 698, 658, 570 cm⁻¹; MS (ESI⁺) *m/z* 236 [**5²⁺**]; MS (ESI⁻) *m/z* 235 [SbF₆⁻]; Anal. Calcd. for C₃₀H₂₀N₂S₂•(SbF₆⁻)₂•(C₆H₆)_{0.5}; C, 40.31; H, 2.36; N, 2.85. Found: C, 40.39; H, 2.49, N, 2.93.

Preparation of 6



Benzothiazinophenothiazine **5** (110 mg, 0.232 mmol) was dissolved in a mixture of toluene (5 mL) and ethanol (3 mL) under a N_2 atmosphere. The mixture was warmed and then pyridinium bromide perbromide (74 mg, 0.233 mmol) was added to the mixture. After stirring for 3 h, to this stirred solution was added pyridinium bromide perbromide (38.6 mg, 0.121 mmol) again. After 1 h, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in ethanol. The insoluble materials were collected by filtration, to give crude **9** (71.6 mg). This material was used in the next step without further purification.

Crude **9** (72 mg), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (89 mg, 0.0768 mmol), and **10** (119 mg, 0.193 mmol) were dissolved in THF (5 mL) under a N_2 atmosphere. The mixture was refluxed for 3 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by alumina (deactivated by addition of 10 weight percent of water) column chromatography using hexane-dichloromethane (2:1) as an eluent, to give **6** as a green solid (35 mg, 24% in 2 steps). Single crystals suitable for X-ray crystal analysis were obtained by recrystallization from benzene-hexane. **6**: $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$; green solid; MW 627.80; mp 214 °C (decomp.); IR (KBr) 3064, 2983, 2938, 1588, 1569, 1491, 1459, 1414, 1381, 1352, 1299, 1284, 1232, 1159, 1134, 1052, 864, 813, 753, 699 cm^{-1} ; MS (ESI $^+$) m/z 627 [**6** $^+$]; Anal. Calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2 \bullet (\text{C}_6\text{H}_6)_{0.9}$; C, 72.95; H, 5.26; N, 8.03. Found: C, 72.65; H, 5.31, N, 7.76.

4-8 参考文献

- (1) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- (2) (a) Takimiya, K.; Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347–4370.
(b) Okamoto, T.; Mitsui, C.; Yamagishi, M.; Nakahara, K.; Soeda, J.; Hirose, Y.; Miwa, K.; Sato, H.; Yamano, A.; Matsushita, T.; Uemura, T.; Takeya, J. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6392–6397. (c) Liang, Z.; Tang, Q.; Xu, J.; Miao, Q. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535–1539. (d) Liang, Z.; Tang, Q.; Mao, R.; Liu, D.; Xu, J.; Miao, Q. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5514–5519. (e) Bunz, H. F. E. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676–1686.
- (3) (a) Kistenmacher, A.; Baumgarten, M.; Enkelmann, V.; Pawlik, J.; Müllen, K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2743–2747. (b) Silberg, I. A.; Cristea, C. *Heterocyclic Communications*, **1996**, *2*, 117–124. (c) Okamoto, T.; Kozaki, M.; Doe, M.; Uchida, M.; Wang, G.; Okada, K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5504–5511.
- (4) (a) Ito, A.; Taniguchi, A.; Yamabe, T.; Tanaka, K. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 741–743. (b) Rajca, A.; Shiraishi, K.; Rajca, S. *Chem Commun.* **2009**, 4372–4374.
- (5) *Gaussian 09*, Revision **A.02**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (6) Hiraoka, S.; Okamoto, T.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 58–59.
- (7) Zhang, X.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17866–17868.
- (8) Tanimoto, R.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 678–680.

謝辞

本研究は大阪市立大学 大学院理学研究科 物質分子系専攻 物性有機化学研究室で行いました。本研究を進めるにあたって 6 年の間、大変お世話になりました岡田恵次教授、小嶋正敏教授、鈴木修一博士に厚く御礼申し上げます。先生方の多くの有益な御助言、御指導に心より御礼申し上げます。

物性有機化学研究室で共に研究生活を過ごした先輩、同期、後輩の皆様にも厚く御礼申し上げます。皆様と過ごした 6 年間は良い思い出です。

磁化率測定ならびに解析において御尽力を賜りました、分子物理化学研究室の塙見大輔博士に深く感謝します。

ESR 測定において御協力を賜りました、分子物理化学研究室の工位武治教授、佐藤和信教授に深く感謝します。

X 線結晶構造解析、元素分析、NMR 測定に関して御協力賜りました分析室の皆様に感謝します。