

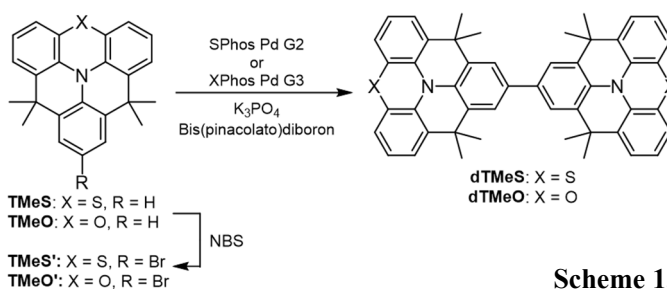
硫黄または酸素を架橋部位に有するトリフェニルアミンの二量体の合成と化学酸化

(滋賀県大工¹・九大先導研²) ○杉下弘樹¹, 松本泰昌², 北村千寿¹, 加藤真一郎¹
 Synthesis and Chemical Oxidation of Dimers of Triphenylamine Derivatives with a Sulfur or Oxygen as a Bridging Unit
 (¹The Univ. of Shiga Pref., ²Kyushu Univ.) ○¹Hiroki Sugishita, ²Taisuke Matsumoto, ¹Chitoshi Kitamura, and ¹Shin-ichiro Kato

Dimers of triphenylamine derivatives possessing sulfur/oxygen and carbon atoms as a bridging unit were synthesized, and their crystal structures together with photophysical and electrochemical properties were characterized. We have regarded their dicationic species as nitrogen analogues of Chichibabin's hydrocarbon, which are open-shell singlet diradicaloids, and investigated their chemical oxidation. Titration experiments using Magic Blue as an oxidant revealed the formation of the dicationic species, and isolation of the corresponding dication salts is currently underway.

Keywords: Bridged triphenylamine, Dimer, Dication, Diradicaloid

トリアリールアミン二量体の二電子酸化体は Chichibabin 炭化水素の窒素類縁体と見なされ、ジラジカル性の観点から関心を集めている。しかし、その合成は散発的であり、構造-物性相関の解明には物質開拓が必要である。当研究室では最近、トリフェニルアミンをメチレンと



Scheme 1.

硫黄、または酸素で架橋した **TMeS**、**TMeO** を合成し、これらが安定なラジカルカチオンを与えることを報告している^[1,2]。本研究では、これらの二量体である **dTMeS**、**dTMeO** を合成し、中性種の物性を明らかにするとともに、二電子酸化してジカチオンに導くことを検討した。これにより、架橋元素の違いがジラジカル性に及ぼす効果を明らかにすることを目的としている。

TMeS および **TMeO** に NBS を作用させると、位置選択的にモノブロモ化が進行し、対応するブロモ体 **TMeS'**、**TMeO'** が得られた。SPhos Pd G2 または XPhos Pd G3 を触媒として用い、ブロモ体とビスピナコラートジボロンを反応させることにより、**dTMeS** と **dTMeO** を合成することに成功した (Scheme 1)。CV において、**dTMeS** と **dTMeO** は二段階の可逆な酸化波を与えた (**dTMeS**: 0.14, 0.21 V; **dTMeO**: 0.09, 0.20 V vs. Fc/Fc⁺)。酸化剤としてマジックブルー (MB) を用い吸収スペクトルにより **dTMeS** を滴定すると、0-1 当量と 1-2 当量の範囲で等吸収点を伴いながら二段階のスペクトル変化が生じた (Figure 1)。これは、酸化により生じたラジカルカチオン種とジカチオン種が滴定実験条件下で安定であることを示している。現在 **dTMeS** と **dTMeO** のジカチオン塩の合成・単離を試みている。

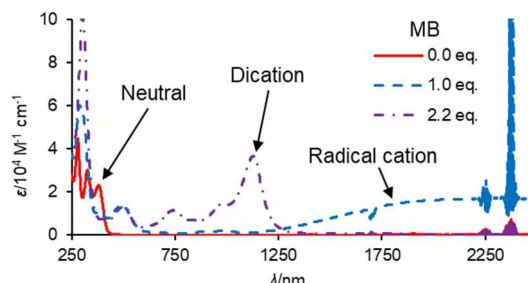


Figure 1. Absorption spectral changes of **dTMeS** in CH₂Cl₂ upon titration with Magic Blue (MB).

[1] *Org. Lett.* **2020**, 22, 734. [2] *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 12559.