

## フェノチアジン置換トリオキシトリフェニルアミンおよびその酸化体の合成と電子構造

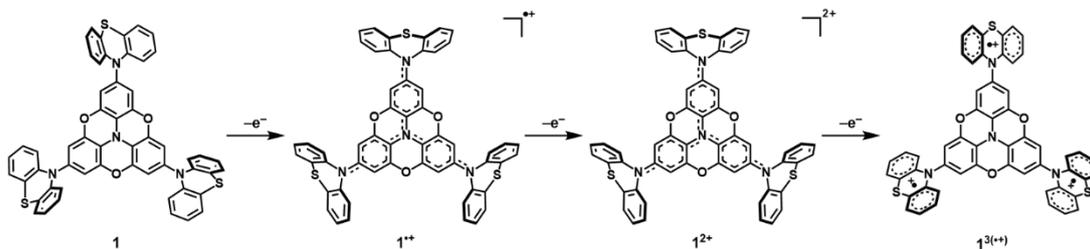
(阪大院基礎工<sup>1</sup>・阪公大院理<sup>2</sup>) ○遠山丈瑠<sup>1</sup>・SHU Ruifeng<sup>1</sup>・直田健<sup>1</sup>・塩見大輔<sup>2</sup>・鈴木修一<sup>1</sup>  
 Synthesis and Electronic Structures of Phenothiazine-substituted Trioxytriphenylamine and Its Oxidized Species (<sup>1</sup>Osaka University, <sup>2</sup>Osaka Metropolitan University) ○Takeru Toyama,<sup>1</sup> Ruifeng SHU,<sup>1</sup> Takeshi Naota,<sup>1</sup> Daisuke Shiomi,<sup>2</sup> Shuichi Suzuki<sup>1</sup>

We have designed and synthesized phenothiazine-substituted trioxytriphenylamine **1** and successfully prepared its one-, two-, and three-electron oxidized species. Experimental and theoretical analyses revealed that their conformations varied significantly depending on the oxidation state, resulting in marked modulations of their electronic spin structure.

**Keywords** : Trioxytriphenylamine, Phenothiazine, Radical Cation, Redox Behavior

多電子酸化が可能な電子ドナー性  $\pi$  電子系連結体は各酸化状態における電子スピン構造や物性、機能に興味深い特性を示すことから注目されている。中でも含窒素および含硫黄  $\pi$  電子系から構成される連結体は酸化状態に応じて結合長やコンフォメーションが変化することから、その動的挙動による機能にも興味をもたれる<sup>1</sup>。本研究では、新規電子ドナー性  $\pi$  電子系連結体としてトリオキシトリフェニルアミン (TOT) にフェノチアジン (PTZ) を三つ導入した分子 **1** を設計した (Figure 1)。その多電子酸化状態の電子スピン構造を調査した結果、各酸化状態において特異な分子構造や電子スピン構造を有することが確認された。

一般に中性状態の *N*-アリアル置換 PTZ においてアリアル基と PTZ 基がほぼ直交していることが知られている。中性の化合物 **1** においても PTZ と TOT 平面はほぼ直交していると予測され、理論計算もそれを支持した。化合物 **1** は化学的酸化により三電子酸化体まで安定な化学種として単離可能であった (Figure 1)。一電子酸化体と二電子酸化体では結晶構造解析にも成功し、それらの結果、正電荷が TOT 骨格および PTZ の窒素部にまで非局在化する構造をもつことが明らかとなった。これらは、PTZ 部の窒素の非共有電子対の共鳴寄与により正電荷密度の高い TOT 部を安定化していることを示唆している。さらに、三電子酸化体では三つの PTZ 部に正電荷が局在した電子構造が支配的であることが各種解析の結果で示唆された。このことは分子内における静電反発を最小限に抑えるために構造変化が生じた結果と考えられる。当日は以上の詳細を発表する。



**Figure 1.** Chemical structure of **1** and its oxidized species, **1**<sup>•+</sup>, **1**<sup>2+</sup> and **1**<sup>3(•+)</sup>.

1) Karimata, A.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 56144.