

トリオキソトリアンギュレン中性ラジカルのシグマ結合型二量体の電子スピン構造と物性

(愛工大工¹・新潟大研究推進機構²) ○村田剛志¹・山口沙和¹・古川 貢²・森田 靖¹
 Electronic-Spin Structure and Physical Properties of a σ -Bonded Dimer of Trioxotriangulene Neutral Radical (¹ Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology, ² Centre for Instrumental Analysis, Niigata University) ○Tsuyoshi Murata,¹ Sawa Yamaguchi,¹ Ko Furukawa,² Yasushi Morita¹

Trioxotriangulene (TOT), a polycyclic organic neutral π -radical, possesses an electronic spin delocalizing around the C_3 symmetric 25π -system, and is highly stable under air even without steric protection.¹⁾ Focusing on multi-stage redox ability and the diversity in the chemical modification, we explored various unconventional physical properties and functions of TOT derivatives.²⁾ Furthermore, the TOT neutral radical exhibits a strong interaction between delocalized electronic-spins through π -stacking³⁾ and π -spacers³⁾. In this study, we have designed and synthesized a σ -bonded dimer in which two TOT units are directly linked via a C-C bond, and the intramolecular spin-spin interaction of the diradical was elucidated by temperature-variable ESR and electronic spectra.

Keywords : Trioxotriangulene; Neutral π -radical; Diradical; Spin-spin Interaction

縮合多環構造を持つ有機中性 π ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン(TOT)は、三回対称性の π 共役系全体に電子スピンの非局在化し、立体保護がなくても大気下溶液中で高い安定性を示す(図1)¹⁾。当研究グループでは、TOTの多段階酸化還元能や分子骨格周辺に様々な置換基を導入できる化学修飾の自由度の高さに着目して様々な特異な物性や機能を明らかにしてきた²⁾。さらに、TOT同士を π 積層³⁾あるいは π スパーサー³⁾を介して連結することで、非局在化した電子スピン同士を強く相互作用させることができる。本研究では、TOTを σ -結合を介して直接連結した二量体を設計・合成した(図2)。温度可変ESR測定や電子スペクトル測定から分子内のスピン間相互作用を明らかにしたので報告する。

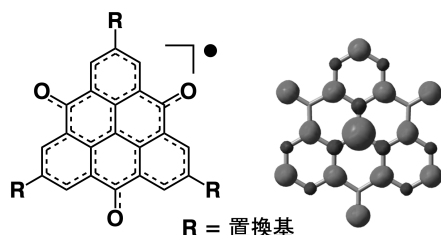


図1. トリオキソトリアンギュレン(TOT)の分子構造と電子スピン密度分布

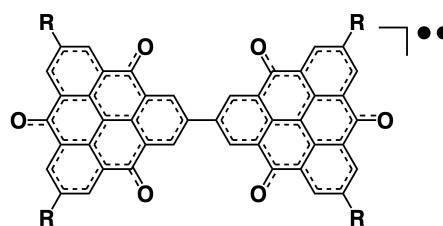


図2. TOTのシグマ結合型二量体の分子構造

- 1) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 922
- 2) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 947; T. Murata, K. Furukawa, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2019**, 2, 46; T. Murata, Y. Morita, et al. *Chem. Lett.* **2020**, 49, 95; T. Murata, S. Nakanishi, R. Tsuji, Y. Morita, et al. *ACS Appl. Energy Mater.* in press 他
- 3) Y. Ikabata, T. Murata, Y. Morita, H. Nakai, et al. *npj Quantum Mater.* **2017**, 2, 27; T. Murata, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2018**, 1, 47; T. Murata, Y. Morita, et al. *ChemPlusChem* **2019**, 84, 680