

トリオキシトリアンギュレン中性ラジカルへのリセン架橋二量体の電子スピン物性

(愛工大工) ○村田 剛志・高塚 海翔・佐治 栄悟・堀 魁人・森田 靖

Electronic-spin structure and physical properties of a helicene-linked dimer of trioxotriangulene neutral radical (*Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology*)

○Tsuyoshi Murata, Kaito Takatsuka, Eigo Saji, Kaito Hori, Yasushi Morita

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 -bonds⁴⁾. In this study, we have designed and synthesized **TOT** dimers linked through [6]helicene, and the intramolecular spin-spin interaction of the diradical was elucidated by temperature-variable ESR and electronic spectra. **Keywords** : Trioxotriangulene; Neutral radical; Spin-spin Interaction; Helicene

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シトリアンギュレン(**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 結合⁴⁾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、らせん構造をもつ π 共役骨格である[6]ヘリセンを介して**TOT**を連結した二量体を設計・合成した(図2)。温度可変 ESR や電子スペクトルから中性ジラジカル種の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。

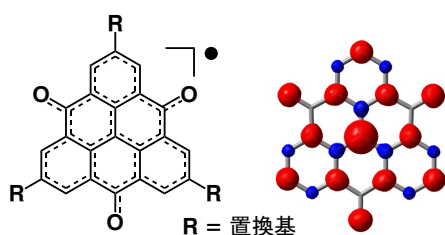


図1. トリオキシトリアンギュレン(**TOT**)の分子構造と電子スピン密度分布

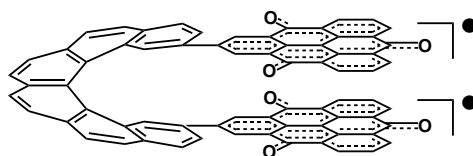


図2. [6]ヘリセン架橋**TOT**二量体の分子構造

- 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 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.
- 4) T. Murata, Y. Morita, et al. *ChemPlusChem* **2019**, 84, 680; T. Murata, Y. Morita, et al. *Chem. Lett.* **2024**, 53, upae030.