

弱く相互作用したジラジカル分子への CT 遷移の導入によるスピン多重度選択的な光励起

(京大院工) ○濱本 穂高・清水 大貴・松田 建児

Spin-state selective photoexcitation of weakly-coupled diradicals by introducing CT transitions
(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hodaka HAMAMOTO, Daiki SHIMIZU, Kenji MATSUDA

Recently, excited triplet state (T_1) energy engineering has succeeded to induce interesting photochemical phenomena such as TADF and TTA. From the viewpoint of T_1 energy, molecular systems with T_1 energy close to that of the ground (S_0) state have been unexplored in photochemistry. In such systems, it is possible to access the coexisting two multiplicities in thermal equilibrium. In this work, we designed nitroxide-BDPA diradical **1** with small ΔE_{ST} and large excitation energy separation between singlet and triplet states by introducing CT transition. In this presentation, we will present synthesis and properties of **1** in detail.

Keywords : Organic Photochemistry; Diradical; Excited State Dynamics; Intersystem Crossing; ESR

熱活性化遅延蛍光や三重項-三重項消滅など、励起三重項状態 (T_1) のエネルギー制御により誘起される光化学現象に注目が集まっている。中でも T_1 のエネルギーが基底一重項状態 (S_0) に近接する系は光化学に未開拓である。このような分子系では、 S_0 と T_1 という二つの多重度が室温下において共存することに起因して、一般的な S_0 からの光励起の他に T_1 からの励起が見られるなど新しい現象が期待される。

本研究では S_0 と T_1 がエネルギー的に近接した分子の励起状態ダイナミクスを研究するため、ニトロキシド-BDPA ジラジカル **1** を設計した。**1** は小さな ΔE_{ST} を持つジラジカル分子であり、またドナー・アクセプター性の導入による CT 遷移の誘起により、一般のジラジカルには困難な多重度ごとの選択励起を可能とし、励起状態の観察を容易とする設計を行った。本発表では **1** の合成およびその物性について報告する。

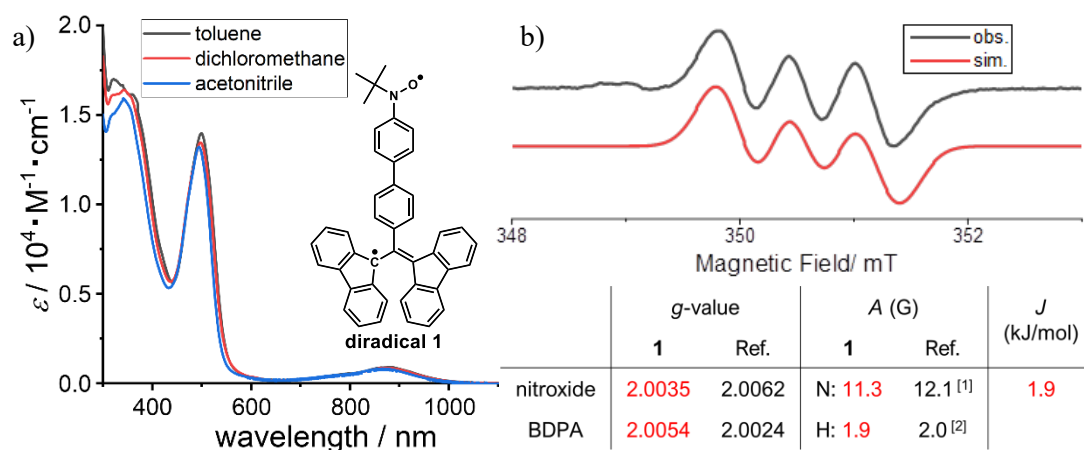


Figure 1. a) Absorption spectrum of **1**. b) X-Band ESR spectrum of **1** in toluene and fitted parameters.

[1] K. Ishizu, H. Nagai, K. Mukai, M. Kohno, T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1973**, 2, 1261.

[2] N. S. Dalal, D. E. Kennedy, C.A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 61, 1689.