

室温において一重項状態と三重項状態が共存する分子系の励起状態ダイナミクス

(京大院工) ○濱本 穂高・清水 大貴・松田 建児

Excited State Dynamics of Molecular System with Coexisting Singlet and Triplet States at Room Temperature (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Hodaka Hamamoto, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

Recently, triplet (T_1) energy engineering has succeeded to induce interesting photochemical phenomena such as TADF and TTA. In the viewpoint of T_1 energy, molecular systems with T_1 energy close to the ground (S_0) state energy have been unexplored in photochemistry. When the energy gap between S_0 and T_1 states (ΔE_{ST}) is less than ca. 2.5 kJ/mol, molecules with the two multiplicities coexist in thermal equilibrium. Expecting unique photochemical phenomena originating from such a mixed situation, we designed, synthesized, and characterized a verdazyl-bis(diphenylene)phenylallyl dyad. The diradical showed small ΔE_{ST} and spin-depending absorption spectra.

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

近年、熱活性化遅延蛍光 (TADF)¹ や三重項-三重項消滅 (TTA)² 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現象に注目が集まっている。しかし、 T_1 のエネルギーが基底一重項状態 (S_0) に近接している系の光化学は未開拓であり、 S_0 だけでなく新たに T_1 からの励起など新たな現象の発現が期待される。本研究ではジラジカルに着目し、熱的に S_0 と T_1 が共存する分子系の設計および励起挙動観察を目的とした。

一般に S_0 と T_1 のエネルギー差が小さい (=ラジカル間の相互作用が小さい) ジラジカルでは S_0 と T_1 で同様の励起挙動を示し、多重度による違いを観察する事が困難だと预期されるが、CT 遷移の導入により異なる励起挙動の達成が可能であると考え、verdazyl と BDPA をフェニレン架橋したジラジカル **1** を設計・合成し、各種分光測定を行った。これらの測定から ΔE_{ST} が小さく、またジラジカルに特有の吸収帯を持つ事を示した。

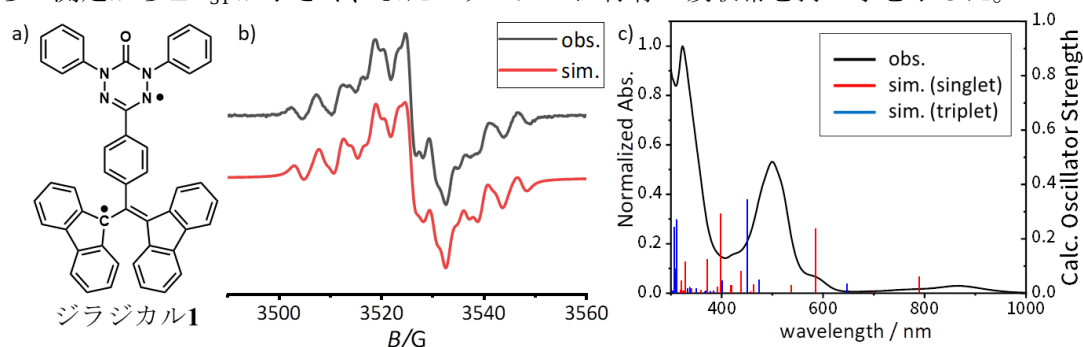


Figure 1. a) Diradical **1**, b) observed and simulated ESR spectrum (CH_2Cl_2 , rt, 9.88 GHz) of **1**, and c) absorption spectrum of **1** in toluene with calculated oscillator strength.

[1] H. Uoyama, C. Adachi *et al.*, *Nature*, **2012**, 492, 234.

[2] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2560.