

発光性ジラジカルが形成するエキシマー的励起種の電子状態解明

(分子研¹・新潟大²・九州大³・JST さきがけ⁴) ○松岡亮太¹・米田勇祐¹・倉持光¹・三浦智明²・生駒忠昭²・西郷将生³・江原巧³・宮田潔志³・恩田健³・草本哲郎^{1,4}

Elucidating electronic structure of excimer-like species formed from a luminescent diradical (¹IMS, ²Niigata Univ., ³Kyushu Univ., ⁴JST-PRESTO) ○Ryota Matsuoka,¹ Yusuke Yoneda,¹ Hikaru Kuramochi,¹ Tomoaki Miura,² Tadaaki Ikoma,² Masaki Saigo,³ Takumi Ehara,³ Kiyoshi Miyata,³ Ken Onda,³ Tetsuro Kusamoto^{1,4}

Luminescent organic radicals often show a red-shifted, broad and structureless emission band when doped at moderate to high concentrations in host matrices.¹⁾ This emission has been attributed to “excimers” formed from a radical dimer or multimer in the solid matrices based on absorption and excitation spectroscopic measurements. However, their concrete electronic structures have not been clarified. We have recently prepared a spatially confined luminescent radical dimer (diradical **1**) and observed its intramolecular excimer-like photoluminescence in poly(methyl methacrylate).²⁾ In this study, we investigated the formation process and electronic structure of the excimer-like state of **1** by various spectroscopic techniques, including transient absorption spectroscopy.

Keywords : Radical; Luminescence; Excimer; Transient Absorption Spectroscopy

発光性有機ラジカルをホスト物質中に中～高濃度でドーピングすると、ブロードで振動構造のない発光帯が長波長域に現れる¹⁾。これは吸収および励起スペクトルの特徴からラジカル二量体あるいは多量体が形成する「エキシマー」からの発光と帰属されてきた。しかしながら、その具体的な電子状態は実験的に明らかにされてこなかった。近年我々は安定発光ラジカルユニットを剛直なリンカーで近接固定化したジラジカル分子 **1** (Figure 1) を合成し、これがポリ(メタクリル酸メチル)中、単分子状態で分子内エキシマー的種に由来した発光を示すことを明らかにした²⁾。本研究ではこのジラジカル **1** を対象とし、過渡吸収分光をはじめとする各種分光測定によって、これまでラジカル「エキシマー」と呼ばれてきた励起種の形成過程および電子状態を調べた。

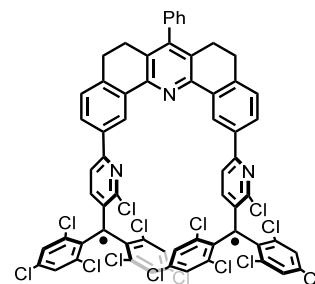


Figure 1. Chemical structure of luminescent diradical **1**.

- 1) (a) D. Blasi, D. M. Nikolaidou, F. Terenziani, I. Ratera, J. Veciana, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 9313–9319; (b) S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12711–12715; (c) S. Kimura, S. Kimura, H. Nishihara, T. Kusamoto, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 11195–11198; (d) R. Matsuoka, S. Kimura, T. Kusamoto, *ChemPhotoChem* **2021**, 5, 669–673.
- 2) R. Matsuoka, S. Kimura, T. Miura, T. Ikoma, T. Kusamoto, *ChemRxiv* **2021**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-1wscq.