

カルバゾール骨格を有する発光性ジラジカルにおける単分子マグネトルミネッセンス

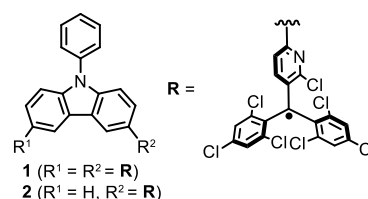
(分子研¹・東北大²・JST さきがけ³)

○水野 麻人¹・松岡 亮太¹・木村 尚次郎²・草本 哲郎^{1,3}

Single-molecule magnetoluminescence from a carbazole-based luminescent diradical (¹*Institute for Molecular Science*, ²*Tohoku University*, ³*JST-PRESTO*)

○Asato Mizuno,¹ Ryota Matsuoka,¹ Shojiro Kimura,² Tetsuro Kusamoto^{1,3}

Luminescent radicals have been intensively studied in recent years as a new class of materials exhibiting novel photofunctions unique to open-shell systems.¹ One of the intriguing photofunctions is magnetoluminescence (ML), which emerges when luminescent radicals are doped in host matrices at concentrations around 10 wt%^{2a} or embedded in coordination polymers.^{2b} Our recent study has been unveiling the detailed mechanism of the ML through single-molecule-ML behavior from a diradical emitter dispersed in poly(methyl methacrylate) (PMMA).^{2c} In the present research, we prepared a novel carbazole-based diradical emitter **1**, and investigated its luminescence properties in solution and in PMMA. We found that PMMA-dispersed samples of **1** exhibited ML at 4.2 K and a unique temperature-dependent luminescence, i.e., a decrease in the emission intensities upon cooling below ca. 50 K. In this presentation, the magnetic-field and thermal effects on the luminescence properties of the diradical **1** will be discussed, in comparison with those of a monoradical **2**.



Keywords : Radical; Luminescence; Magnetic-field effect

発光性ラジカルは開殻電子系ならではの光機能を示す新しい物質群として近年精力的に研究されており¹、ホストマトリクス中に 10 wt%程度ドープされた状態^{2a}や配位高分子中に埋め込まれた状態^{2b}において発光の磁場効果(マグネトルミネッセンス、以下 ML)を発現する。近年、当グループでは、ポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA)中に分散した発光性ジラジカルの単分子 ML 挙動から、その詳細な発現機構を明らかにしてきた^{2c}。本研究では、カルバゾール骨格を有する新規発光性ジラジカル **1** を合成し、その溶液中及び PMMA 中での発光特性を調べた。我々は **1** の PMMA 分散試料が発光の磁場効果(at 4.2 K)並びに特異な発光の温度依存性(約 50 K 以下に降温すると発光強度が減少)を示すことを見出している。当日は、ジラジカル **1** の発光の磁場・温度効果についてモノラジカル **2** の発光特性と比較しながら、詳細に議論する。

1) Z. Cui, A. Abdurahman, X. Ai, Feng Li, *CCS Chem.* **2020**, 2, 1129; R. Matsuoka, A. Mizuno, T. Mibu, T. Kusamoto, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 467, 214616.

2) a) S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, T. Yoshio, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12711. b) S. Kimura, R. Matsuoka, S. Kimura, H. Nishihara, T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5610. c) R. Matsuoka, S. Kimura, T. Miura, T. Ikoma, T. Kusamoto, (DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-1wscq).