

スピン依存的な光励起挙動を示す Blatter ラジカル多量体の合成と物性

(京大院工) ○清水 大貴、青木 健朗、松田 建児

Synthesis and properties of Blatter radical oligomers showing spin-dependent photoexcitation behavior (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) [Daiki Shimizu](#), Takero Aoki, Kenji Matsuda

We synthesized a triptycene-based Blatter radical dimer **1** (Fig. 1a). Magnetic measurement on **1** shows small singlet–triplet energy gap (ΔE_{ST}) of -3.0 kJ/mol, which leads to singlet/triplet population ratio of 1/1 at room temperature (Fig. 1b). Absorption spectra of **1** at room temperature exhibited characteristic NIR band which is absent for the corresponding monomer. TD-DFT calculation revealed that the NIR band was solely ascribed to **1** in the singlet state. Variable temperature study showed reinforcement of the NIR band as cooling to increasing singlet population (Fig. 1c). In this presentation, the origin of this spin-state dependent optical features and spin-selective excitation/excited-state dynamics will be discussed.

Keywords: Stable Radical, Electron Spin, Photochemistry, Excited-state Dynamics, Diradical

ジラジカル化合物は特異的に小さな一重項-三重項エネルギー差 (ΔE_{ST}) を示し、室温程度の熱で基底状態とは異なる励起スピン状態を生じることが知られている。しかし、熱エネルギー ($k_B T = 2.5$ kJ/mol at 298 K) 程度の相互作用では磁性以外に2つのスピン状態の物性に大きな違いを与えることはないと考えられてきた。実際に、小さな ΔE_{ST} を有する化合物では代表的な電子物性である吸収・発光スペクトルがほとんどスピン状態に依存しないことが報告されている。^{1,2}

本研究では空間的に相互作用した Blatter ラジカル二量体 **1** を設計・合成した (Fig. 1a)。ジラジカル **1** は $J/k_B = -180$ K 程度の弱い相互作用を有しながら、スピン状態に大きく依存した吸収スペクトルを示すことを見出した (Fig. 1b,c)。これにより熱平衡状態で共存する2つのスピン状態の一方を選択的に光励起することが可能となる。本発表ではスピン状態と光学特性の相関を詳細に議論するほか、対応する三量体の合成と物性についても報告する。

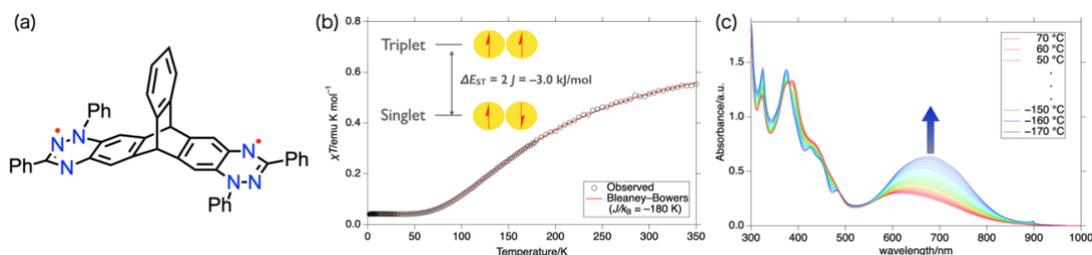


Fig. 1. (a) Structure of **1**. (b) χT - T curve of **1**. (c) VT-Absorption spectra on **1** in 2-MeTHF.

1) A. Konishi, T. Kubo *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430.

2) J. Liu, S. Li, J. Huang, J. Zhang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13719.