

スピン状態依存的な吸収スペクトルを示す Blatter ラジカル二量体の合成および物性

(京大院工) ○山田 孟・清水 大貴・松田 建児

Synthesis and characterization of Blatter radical dimers with spin-state-dependent absorption spectra (Graduate School of Engineering, Kyoto University) Takeru Yamada, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

Organic diradicals typically show small S_0/T_1 energy gap, resulting in thermal equilibrium of the two spin states under ambient conditions. However, such diradicals at each spin states show quite similar electronic properties due to spin–spin interaction as small as thermal energy. Recently, we developed diradical systems that exhibit spin-state dependent absorption spectra due to CT-like transition only allowed for the singlet state, which enables selective excitation of the singlet state. However, selective excitation for the triplet state is elusive. In this work, we designed and synthesized Blatter radical dimers that have triplet-specific absorption bands and investigated their spin-state-dependent physical properties.

Keywords : Open-shell Character; Diradical; Stable Radical; ESR; Electronic Spin

有機ジラジカルは一般に最低一重項 (S_0) 状態と最低三重項 (T_1) 状態のエネルギー差 (ラジカル間相互作用) が 1 kcal/mol 以下と小さいため、室温程度で熱励起三重項状態を生じる。しかし、熱エネルギー程度の弱い相互作用で結びついたジラジカルでは、熱平衡にある2つのスピン状態にほとんど物性の違いが見られないことが知られている。^[1] 最近我々は、電子移動型の遷移が低スピンでは許容、高スピンでは禁制となることを利用し、熱エネルギー程度の小さな相互作用を有しながらスピン状態特異的な低エネルギー吸収帯を示すジラジカルを見出した。本研究ではこれとは異なる設計によって三重項状態に選択的な低エネルギー吸収帯を有すると予測される Blatter ラジカル縮環二量体 **1** を設計、合成した。ジラジカル **1** は一重項状態に由来する非常に強い近赤外吸収を示したが、 $J/k_B \sim -1000 \text{ K}$ 程度の強い相互作用により現在までに熱励起三重項状態に由来する吸収帯は確認できていない。本発表ではその設計指針と合成および物性の詳細について報告する。

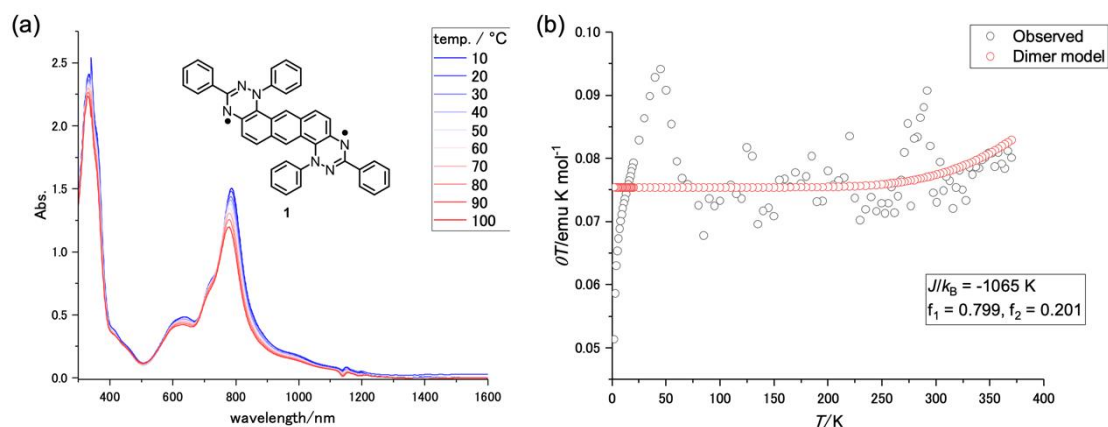


Figure 1. a) Variable-temperature absorption spectra of **1** in toluene. b) χT - T curve of **1**.

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