

ハロゲン化チエニルジケトン誘導体の発光特性におけるヨウ素置換基の特異な効果

(阪大院理¹・阪大 ICS-OTRI²) ○式地 大樹¹・小村 真央¹・谷 洋介^{1,2}

Unique effects of iodine substitution on the luminescence properties of halogenated thienyl diketone derivatives (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Daiki Shikichi,¹ Mao Komura,¹ Yosuke Tani^{1,2}

Heavy atoms such as bromine and iodine are known to increase spin-orbit coupling, thereby increasing intersystem crossing and phosphorescence rates. We previously reported the room temperature phosphorescence of the brominated thienyl diketone derivative **BrTn** in the solid state.¹ In this work, we synthesized iodinated derivative **ITn** with the aim of further improving the k_p ; however, it exhibits both fluorescence and phosphorescence, and the fluorescence appeared at a longer wavelength than the phosphorescence.

Keywords : Phosphorescence; Fluorescence; Heavy Atom Effect; Spin-Orbit Coupling; Intersystem Crossing

臭素やヨウ素のような重原子はスピン軌道相互作用を増強し、項間交差やりん光の速度定数を増加させることが知られている。我々は以前、プロモ化チエニルジケトン誘導体 **BrTn** (Fig. 1a) の固体状態での室温りん光機能を報告したが¹、最近これが溶液中で大きなりん光速度定数 k_p を有することを見出した²。

今回、 k_p の更なる向上を目指してヨウ素を導入した **ITn** を合成したところ、**BrTn** とは異なる幅広い発光スペクトルが得られ、その極大は空气中に比べ Ar 下で短波長シフトした (Fig. 1b)。りん光は酸素によって消光されるため、Ar 下で強度が上がった成分はりん光と考えられる。実際、590 nm における発光寿命を測定したところ、空気中では 3.9 ns の短寿命成分がほとんどだったのに対し、Ar 下では 43 μ s の長寿命成分が主になった。すなわち、りん光が蛍光より短波長側に現れたことがわかった。また、ヨウ素に期待された大きな重原子効果に反して、**ITn** では **BrTn** になかった蛍光成分があらわれており、 k_p の値も小さくなっていった。発表では量子化学計算や詳細な分光測定の結果もあわせて報告する。

- 1) Tani, Y.; Terasaki, M.; Komura, M.; Ogawa, T. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 11926–11931.
- 2) Unpublished results.

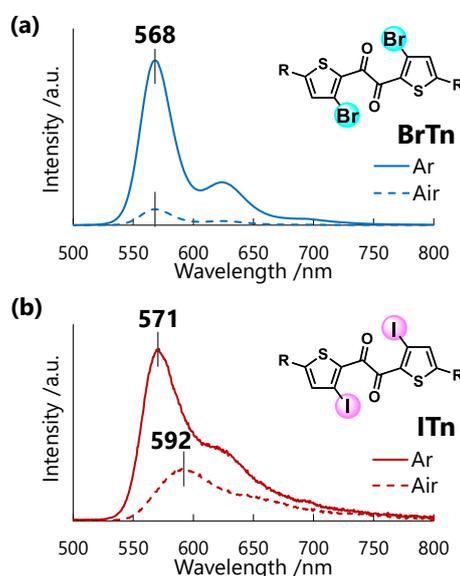


Fig. 1 Steady-state photoluminescence spectra of (a) **BrTn** and (b) **ITn** in cyclohexane under Ar and air. R = triisopropylsilyl.