

チエニルジケトン誘導体の光励起に伴う配座ダイナミクスと高速項間交差

(九大院理¹・分子研²・阪大院理³・阪大 ICS-OTRI⁴) ○木村 周慈¹・江原 巧¹・宮田 潔志¹・米田 勇祐²・倉持 光²・谷 洋介^{3,4}・恩田 健¹

Conformation Dynamics and Fast Intersystem Crossing of a Thienyl Diketone Derivative Upon Photoexcitation (¹Kyushu University, ²Institute for Molecular Science, ³Osaka University, ⁴ICS-OTRI, Osaka Univ.) ○Shuji Kimura¹, Takumi Ehara¹, Kiyoshi Miyata¹, Yusuke Yoneda², Hikaru Kuramochi², Yosuke Tani^{3,4}, Ken Onda¹

We investigated a thienyl diketone derivative which exhibits room-temperature phosphorescence (RTP). Although the derivative shows conformation flexibility because the π -conjugated five-membered rings including it easily rotate around each single bond, it shows RTP even in a solution. Detailed mechanisms of dynamics including conformational change after photoexcitation still remain elusive. Here, we investigated molecular conformation and intersystem crossing after photoexcitation about **TES-BrTn** (Fig. 1 inset) using ultrafast spectroscopy.

In the transient absorption spectra (Fig. 1), the spectral shape varies within 10 ps and the shape with a peak at 590 nm does not vary over 1 μ s, implying that intersystem crossing occurs less than 10 ps. We will discuss conformation dynamics in the excited states.

Keywords:- Room-temperature phosphorescence; Time-resolved spectroscopy, Emissive material, Photoluminescence spectroscopy

チエニルジケトン誘導体は室温リン光を示す有機発光性分子である^{1,2}。 π 共役を示す五員環の二面角が単結合部分で柔軟に回転し配座の自由度が高い構造を持つが、溶液中でも室温リン光を発するという物性を持ち、配座変化を含めた光励起に伴う詳細な発光メカニズムは明らかとなっていない。本研究では保護基を付けた **TES-BrTn** (Fig.1 挿入図) について時間分解分光を用いて測定を行い、光励起直後に観測される分子の配座変化と項間交差について議論を行った。

過渡吸収分光の結果 (Fig. 1)、励起直後の 640 nm 付近にピークを持つスペクトルが 10 ps 以内で変化し、以降 590 nm にピークを持つスペクトルが 1 μ s 以上続いた。この変化前のスペクトルは S_1 状態、変化後のスペクトルは T_1 状態と帰属できる。このことから 10 ps 以内での高速な項間交差が起きていることが明らかとなった。発表では構造変化の影響をふまえた励起直後のダイナミクスについて議論を行う。

References:

- 1) Y. Tani *et al.* *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 11926.
- 2) M. Komura *et al.* *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 14363.

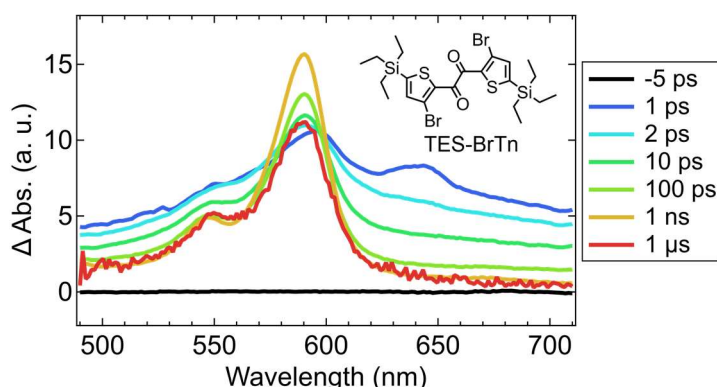


Figure 1. fs- & ns- TA spectra of **TES-BrTn** in 1 mM cyclohexane. Inset. molecular structure of **TES-BrTn**.