

4-シアノ-3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル基をアクセプターとする蛍光分子の創出

(阪公大院理) ○伊藤 俊哉・道上 健一・植田 光洋・大橋 理人

Development of DA-type Fluorescent Molecules Bearing a 4-Cyano-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl Acceptor Unit (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Shunya Ito, Kenichi Michigami, Mitsuhiro Ueda, Masato Ohashi

Aromatic CF₃ groups on donor-acceptor organic fluorescent molecules can offer distinct light-emitting properties arising from intermolecular interactions with fluorine lone pairs, in addition to the inductive electron-withdrawing effect. We report herein the fluorescence properties of carbazole derivatives, endowed with 4-cyano-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl *N*-substituent as a potent monoaromatic acceptor, as novel light emitters. These compounds showed moderate fluorescence with positive solvatochromism based on twisted intramolecular charge transfer. In contrast, the photoluminescent quantum yields in their solid state reached up to 94%. The interactions within the crystal structures suggested that off-plane fluorine lone pairs hinder intermolecular DA π -interactions that reduce emission efficiency.

Keywords : Fluorine, Nitrile, Carbazole, Fluorescence, Aggregation-Induced Emission

CF₃ 基は電子求引性誘起効果に加え、フッ素上の非共有電子対に起因する分子間相互作用を引き起こすため、ドナーアクセプター (DA) 型蛍光性芳香族化合物に CF₃ 基を導入することで発光の増強や新たな発光特性の発現が期待される。本研究では、4-シアノフェニル基の 3,5 位に CF₃ 基を備えた置換基 A¹ を窒素上に持つカルバゾール誘導体の光物性を検証した (Figure 1)。

分子 **1** では溶媒の極性増加とともに発光のレッドシフトと量子収率の低下が観察され、ねじれ型電荷移動の寄与が示唆された (Table 1, Figure 2)。これに対し、固体状態では強い蛍光を発し、その量子収率は 94% に達した。分子 **1** は結晶中、ドナー同士の π 相互作用、アクセプター同士の n_F - π 相互作用を介して積層しており、フッ素の非共有電子対が分子間 DA 相互作用を抑制し、固体発光効率の向上に寄与していることが示唆された。発表ではドナー置換基の異なる類縁体の光物性と TD-DFT 計算の結果についても述べる。

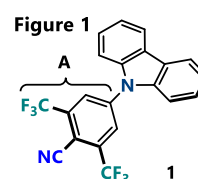
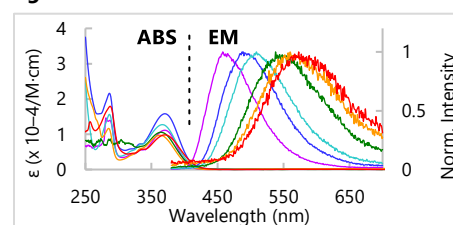


Table 1		1 (1.0×10 ⁻⁴ M)				
dielectric constant		λ_{ABS} (nm)	λ_{EM} (nm)	FWHM (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Φ (%)
toluene	2.38	370	458	83	5193	25
CHCl ₃	4.81	370	489	100	6577	21
THF	6.97	367	509	108	7602	23
acetone	20.7	364	538	124	8840	5
MeCN	37.5	363	560	140	9691	2
DMSO	47.0	370	573	141	9575	1

Figure 2



1. Michigami, K.; Kawakami, D.; Ueda, I.; Ito, S.; Ogaki, T.; Ikeda, H.; Ohashi, M. *J. Mater. Chem. C* **2024**, DOI: 10.1039/D4TC03533J.