

熱および機械刺激応答型ターンオンりん光を示すチエニルジケトン結晶

(阪大院理) ○谷 洋介・小川琢治

Thermo- and Mechanoresponsive Turn-On Phosphorescence of Thienyl Diketone Crystal
(Graduate School of Science, Osaka University) ○Yosuke Tani, Takuji Ogawa

Phosphorescence is a spin-forbidden emission from triplet excitons. Room-temperature phosphorescence (RTP) of metal-free organic molecules has gained significant interest and has been achieved mainly in the rigid crystalline state.¹⁾ Recently, we found thienyl diketone derivatives exhibiting RTP in amorphous states, and reported their mechanoresponsive behavior.²⁾ Herein, we report RTP that is brighter under looser environment. The crystal of a thienyl diketone was non-emissive, and application of mechanical stimuli turned the solid emissive. Moreover, melting the solid and cooling to room temperature afforded supercooled liquid, which exhibited higher phosphorescence quantum yield at room temperature under air.
Keywords : Room-Temperature Phosphorescence; Supercooled Liquid; Organic Crystals; Stimuli-Responsiveness; Thermoresponsive Materials

りん光は三重項励起子の発光であり、スピン反転を伴う禁制遷移である。イリジウムなどの貴金属を含まない有機分子の室温りん光は特に困難な課題だが、近年、結晶など剛直な環境に分子をおくことで実現可能であることが示されてきた¹⁾。一方我々は、チエニルジケトンがアモルファス固体でも効率よく室温りん光を示す優れたりん光色素骨格であることを見出し、その機械刺激応答性について報告してきた²⁾。

本研究では、環境が柔軟になるほど強く発光する有機りん光分子の開発に成功した(図1)。トリエチルシリル基を有するチエニルジケトン誘導体を合成したところ、その結晶は非発光性であった。この結晶は、機械刺激を加えアモルファス化するとりん光性を獲得する Turn-on 応答を示した。りん光強度は機械刺激を加えるほど増大し、室温大気下でのりん光量子収率は最大 4.5%となった。さらに、融点である 64 °C 以上に加熱し融解させ室温まで放冷すると過冷却液体が得られ、量子収率は 5.2%まで向上した。すなわち、同分子は熱刺激に応答した Turn-on りん光も示すことがわかった。発表では過冷却液体の量子収率向上の要因を含め詳細に議論する。

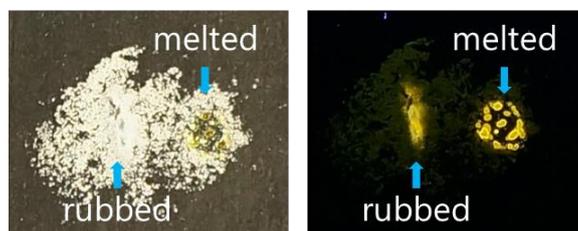


図1 室温大気下での刺激応答型 Turn-on りん光 (左: 可視光下、右: UV 照射下)。

1) S. Hirata *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700116. 2) a) Y. Tani, M. Terasaki, M. Komura, T. Ogawa, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 11926.; b) Y. Tani, M. Komura, T. Ogawa, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6810.