

## 金属原子を含まない有機分子の高速りん光と刺激応答機能

(阪大院理<sup>1</sup>・阪大 ICS-OTRI<sup>2</sup>) ○谷 洋介<sup>1,2</sup>

Fast Phosphorescence and Stimulus-responsive Functions of Metal-free Organic Molecules  
(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka Univ., <sup>2</sup>ICS-OTRI, Osaka Univ.) ○Yosuke Tani<sup>1,2</sup>

Phosphorescence is a fundamental and unique function that can be applied to organic light-emitting diodes, bioimaging, and sensors. However, unlike fluorescence, it involves spin-forbidden transitions, and therefore achieving efficient phosphorescence commonly requires precious metals such as iridium or platinum to be incorporated. Room-temperature phosphorescence (RTP) of metal-free organic molecules gains significant attention owing to their low cost and sustainability but is “slow”; organic RTP has rather small radiative rate constant compared to that of metal complexes. As a result, it is challenging to achieve organic RTP under flexible environment such as in solution and amorphous state. Herein, we report a novel class of metal-free organic molecules that exhibits fast RTP, which realizes efficient RTP under various molecular environments and stimulus-responsive functions.

*Keywords* : Room-temperature Phosphorescence; Organic Crystals; Amorphous; Functional Molecular Liquids; Metal Free

りん光は、有機 EL やセンシングに応用される基礎的かつ特異な光機能である。イリジウムや白金といった貴金属原子を含む錯体は、その巨大な重原子効果のために高効率なりん光を示しうる (図 1)。しかし、金属原子を含まない有機分子のりん光効率は一般的に低い。その要因として、軽元素から構成される有機分子では、スピン禁制過程であるりん光が“遅い”(速度定数が極めて小さい)ことが挙げられる。

近年、コストや持続可能性の観点から、有機分子のりん光が盛んに研究されている。しかしその多くは、りん光と競合する無放射失活を抑制する戦略に基づいており、結晶などの剛直な分子環境が不可欠である。有機分子のりん光を高速化することができれば、分子環境を選ばずに機能する優れたりん光材料となることが期待されるが、高速りん光を実現する分子設計はほとんど未解明である。

本講演では、金属原子を含まない有機分子の高速な分子性りん光と、それによって実現した非結晶状態のりん光機能および様々な刺激応答機能について発表する。

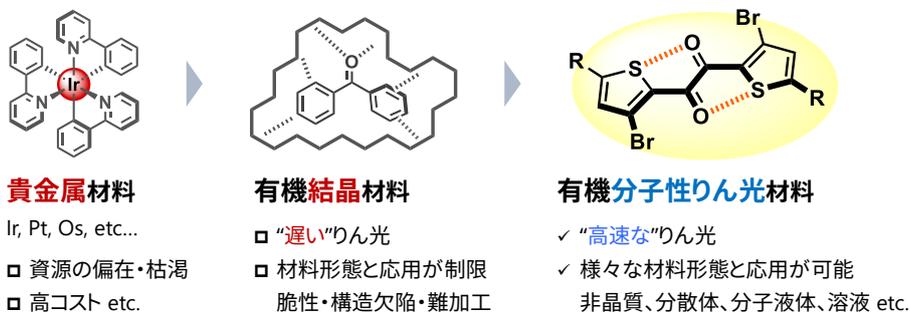


図 1 りん光材料の発展と本研究の位置づけ

我々が独自に開発したチエニルジケトン誘導体は、分子中央部の連続した3つの単結合に由来し、複数の配座異性体を有する。その発光特性は配座と連動して大きく変化し、特に平面配座において高速りん光を示す。この分子機能を基盤とし、溶液中で世界最高のりん光量子収率を達成したほか、アモルファス固体や液体状態でのりん光や、機械刺激や光などの外部刺激に応答するりん光機能を実現してきた (図 2)<sup>1-5)</sup>。

### 1. チエニルジケトンの高速りん光

チエニルジケトン誘導体は、室温溶液中で最大 38% のりん光量子収率を示した<sup>6)</sup>。そのりん光速度定数は  $5,300 \text{ s}^{-1}$  であり、これは白金ポルフィリン錯体に迫る値である。時間分解分光や単結晶 X 線構造解析などの結果から、チエニルジケトンの高速りん光は平面配座から生じていることがわかった。

### 2. 基底状態における配座変化に基づく機械刺激応答性りん光

有機結晶りん光材料は一般に、機械刺激を加えたりん光が消える。これに対しチエニルジケトンは、りん光メカノクロミズムを示した<sup>1)</sup>。機械刺激を加えると一部の分子の配座がねじれ配座から平面配座へ変化するため、メカノクロミズムが発現することが分かった。さらに、チエニルジケトン骨格を非対称化することで、機械刺激を加えた部位のみりん光機能が発現する、Turn-on 応答を得ることに成功した<sup>2)</sup>。

### 3. 励起状態における配座変化に基づく結晶の光誘起融解と発光の多段応答

チエニルジケトンのチオフェン環を1つだけフラン環に置き換えたところ、室温で極めて安定な過冷却液体を形成し、りん光を示した<sup>3)</sup>。一方、熱力学的安定相である結晶に紫外光を連続照射すると、発光特性を段階的に変化させつつ融解することを見出した<sup>4)</sup>。この発光特性の変化から、光励起状態において段階的な配座変化が進行し、結晶の融解を引き起こしたことが強く示唆された。

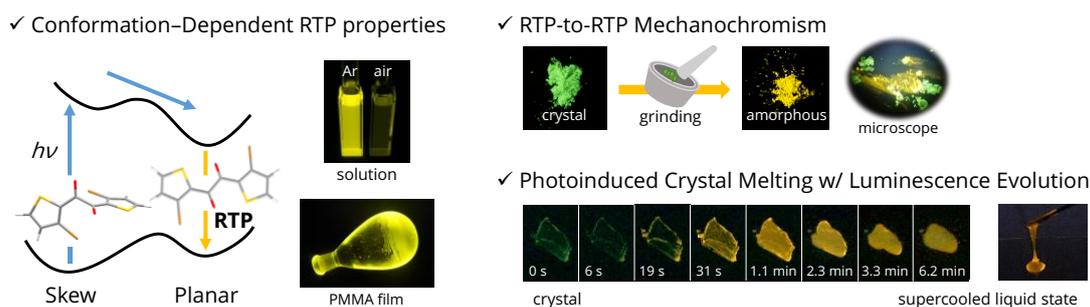


図 2 チエニルジケトンおよび類縁体の高速りん光と刺激応答機能

1) Tani, Y.; Terasaki, M.; Komura, M.; Ogawa, T. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 11926–11931; 2) Tani, Y.; Komura, M.; Ogawa, T. *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 6810–6813; 3) Komura, M.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 14363–14368; 4) Takewaki, Y.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Front. Chem.*, **2022**, *9*, 812593; 5) Komura, M.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Ogawa, T.; Tani, Y. *ChemRxiv*, **2022**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-xv8bk; 6) *To be submitted*.