

## 機械刺激に強い高効率りん光を示すチエニルジケトン誘導体

(阪大院理) ○谷 洋介・大島 祐也・小川 琢治

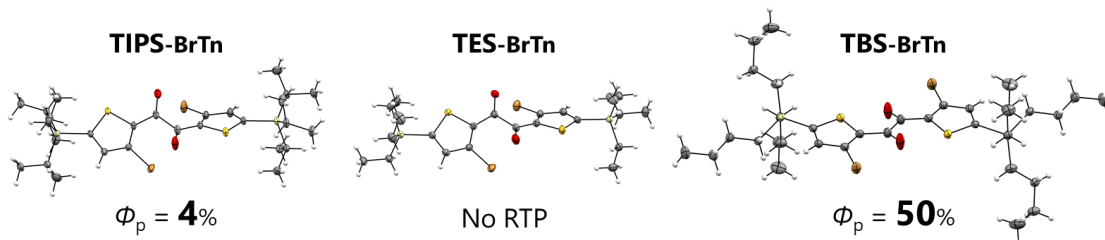
Highly Efficient and Robust Phosphorescence of Thienyl Diketone Derivative (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Yosuke Tani, Yuya Oshima, Takuji Ogawa

Room-temperature phosphorescence (RTP) of metal-free organic molecules is challenging owing to their intrinsically small phosphorescence rate constant ( $k_p$ ). Although some organic crystals are reported to exhibit efficient RTP, the RTP properties, such as efficiency and color, depend on the crystallinity and are prone to deteriorate significantly upon applying mechanical stimulation. Recently, we found that thienyl diketone derivatives exhibit highly efficient RTP owing to large  $k_p$ ; however, their crystals exhibit moderate RTP with efficiency of up to 4% because they crystallize in a less emissive conformation.<sup>1)</sup> Herein, we report a highly efficient RTP that is robust to mechanical stimulation. The newly developed diketone derivative has a highly emissive conformation in the crystal.

**Keywords :** Room-Temperature Phosphorescence; Organic Crystal; Amorphous; Crystal Engineering; Metal-Free

りん光は、スピン反転を伴う禁制発光である。イリジウムなどの金属を含まない有機分子は本質的にりん光速度定数  $k_p$  が小さく、高効率な室温りん光(RTP)を実現するのは容易でない。近年、結晶化により無輻射失活を抑制し、有機分子の RTP を得る例が盛んに報告されている。しかし  $k_p$  が小さいため発光特性は結晶の質に依存し、その多くは、結晶性が損なわれると発光効率の著しい低下や発光色の変化が起きる。一方、我々は最近、チエニルジケトン骨格が平面配座において極めて大きな  $k_p$  を示すことを見出した。ただしこの配座は準安定配座であるため、ほとんどの誘導体は最安定なねじれ配座で結晶化し、結晶状態における RTP の量子収率は高々4%であった<sup>1)</sup>。

本研究ではチエニルジケトンの置換基を種々検討し、トリ (*n*-ブチル) シリル基を有する誘導体 **TBS-BrTn** が結晶中で平面配座をとることを見出した(図1)。その量子収率は室温大気下で最大 50%と極めて高く、機械刺激を加えてアモルファス化したあとでも30%以上と高効率であった。また、発光スペクトルにも顕著な変化はなかった。発表では、種々の状態における配座と発光特性の関連を含め詳細に議論する。



**Fig. 1** Crystal structures and phosphorescence quantum yields of thienyl diketone derivatives.

1) 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.