

室温燐光特性をもつチオフェンボロネート架橋型ポリビニルアルコールの機能化

(都立大院都市環境) ○山本 雄葵・金久保 仁志・久保 由治

Functionalization of boronate-cross-linked polyvinyl alcohol with room-temperature phosphorescence. (*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Yuki Yamamoto, Masashi Kanakubo, Yuji Kubo

Our ongoing program to develop boronic acid-based supramolecules with phosphorescence properties makes it possible to propose afterglow-based functional systems. In this study, given that polyvinyl alcohol (PVA) has a good oxygen barrier property with a strong hydrogen bonding network, a thiophene boronate ester-cross-linked PVA (**1-PVA**) was fabricated for the first time, which emitted an efficient cyan afterglow ($\lambda_{em} = 475$ nm, $\lambda_{ex} = 254$ nm), the quantum yield being determined to be 6.3%. Furthermore, the emission color was successfully tuned via *triplet-to-singlet* Förster-type resonance energy transfer by doping sulforhodamine B that shows the complementary color emission. The resulted films showed multi-color afterglow, including white light.

Keywords : Room-temperature phosphorescence; boronic acid; thiophene; polyvinyl alcohol; Förster-type resonance energy transfer

我々は燐光特性を付与したボロン酸超分子を用いて、特有の残光現象に基づく機能分子系の創製をおこなっている。先行研究ではボロネート自己集合粒子が水分散状態で緑色燐光を示し、界面修飾色素と連携させることで残光センサーとしての展開が可能であることがわかった¹⁾。本研究では、ボロン酸のもつ動的共有結合性を勘案して、ポリビニルアルコール (PVA) に着目した。PVA は水素結合ネットワークに基づく酸素バリア特性が知られており、燐光発現に有利なマトリックスである²⁾。興味深いことに、*n* 軌道を有するチオフェン-2,5-ジボロン酸を架橋させた **1-PVA** はシアン色燐光 ($\lambda_{em} = 475$ nm, $\lambda_{ex} = 254$ nm) を示し、その最適化における燐光量子収率は 6.3%、燐光寿命は 256 ms となった。TD-DFT/DFT 計算を用いた解析により、この燐光特性は El-Sayed 則に基づくスピン-軌道相互作用によって説明された。さらに相補色発光性のスルホローダミン B をドーピングしたところ、三重項-一重項 Förster 型共鳴エネルギー移動 (FRET) に基づく残光色の調整に成功し、白色を含む多色残光を見出した。発表では、白色残光膜を用いた機能化検討についても報告する。

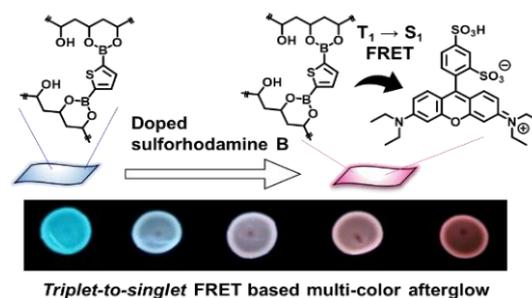


Fig. 1. Multi-color afterglow through a *triplet-to-singlet* FRET from **1-PVA** to **SRhoB** doped after ceasing UV (254 nm) irradiation.

- 1) M. Hoshi, R. Nishiyabu, Y. Hayashi, S. Yagi, and Y. Kubo, *Chem. Asian. J.*, **2020**, *15*, 757.
- 2) N. Gan, H. Shi, Z. An, and W. Huang, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1802657.