

分子固体ホストの相状態の違いを利用した分子間熱活性三重項消光制御因子の考察

(電通大情報理工学域¹・電通大院情報理工²) ○草間 智也¹・平田 修造²

Large Contribution Made by Rigidity to the Suppression of Endothermic Intermolecular Triplet Quenching (¹*School of Informatics and Engineering, Univ. Electro-Commun.*, ²*Department of Engineering Science, Univ. Electro-Commun.*) ○Tomoya Kusama,¹ Shuzo Hirata²

We investigate a large persistent room-temperature phosphorescence intensity change in a molecular guest that depended on the reversible amorphous–crystal phase change in the molecular host. Persistent room-temperature phosphorescence yield of the guest doped into host in crystalline state is much larger than that in amorphous state because of suppressed endothermic intermolecular triplet quenching from the guest to the host. Cooperative analysis of phosphorescence spectra and theoretical calculations indicates that the large different endothermic intermolecular triplet quenching between amorphous and crystalline states is caused by a different magnitude of the molecular diffusion for the host molecules.

Keywords : Room-Temperature Phosphorescence; Triplet Deactivation; Diffusion Constant; Phase Change; Energy Transfer

分子固体からの励起光照射停止後に 100 ms 以上発光が残る長寿命室温りん光(*pRTP*)は、自家蛍光に依存せず安価な光検出器を用いて検出が可能であるため生体イメージングなどに応用されている。高輝度かつ高効率な *pRTP* を示す材料の作製には、室温時の酸素以外の分子間の三重項消光の支配因子を明らかにすることが重要であるが、依然として不明瞭である。本研究では、固体ホスト分子である(*S*)-H₈-BINAP 中(図 1)に(*S*)-BINAP を 5 wt% の濃度でドーブした材料を用いて、分子間の三重項消光を支配している物理因子を考察した。脱酸素環境においても、ホストが非晶状態の場合と比較して、結晶状態では大幅に分子間の三重項消光が抑制され(図 2)、結果的に結晶状態では非晶状態に対して 20 倍の室温りん光収率が確認された。りん光スペクトル特性や計算化学による考察から、非晶と結晶における固体中のホスト分子の拡散の違いが分子間三重項失活の大きな違いの要因であることが確認された¹⁾。

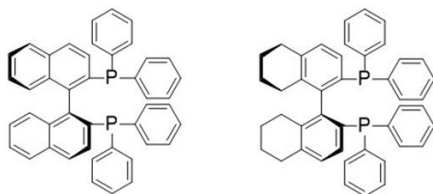


図 1. (*S*)-BINAP(左)と(*S*)-H₈-BINAP(右)の構造式

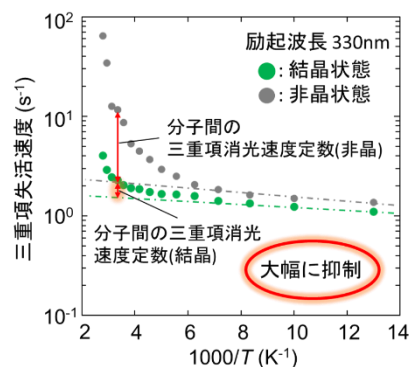


図 2. 三重項失活速度の温度依存性

- 1) Thermo-reversible persistent phosphorescence modulation reveals the large contribution made by rigidity to the suppression of endothermic intermolecular triplet quenching. T. Kusama, S. Hirata, *Front. Chem.* **2021**, 7, 788577