

Tröger 塩基で連結したアントラセン二量体を用いた 光アップコンバージョン

(阪公大院工) ○宮地 龍一・松井 康哲・大垣 拓也・池田 浩

Photon Upconversion Using Anthracene Dyad Linked by Tröger's Base (*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*) ○Ryoichi Miyachi, Yasunori Matsui, Takuya Ogaki, Hiroshi Ikeda

Photon upconversion (PUC) is a molecular technology that converts a low-energy light to a higher-energy light by triplet energy transfer and triplet-triplet annihilation (TTA) using an energy donor and acceptor. One idea to improve the efficiency of PUC is to link energy acceptors, which provides an increment the efficiency of TTA due to the long lifetime of the triplet state¹ and the concomitant occurrence of intra- and intermolecular TTA². In this work, we synthesized an anthracene (An) dyad possessing Tröger's base^{3,4} (TB), An-TB-An, and evaluated its photophysical properties and PUC behavior.

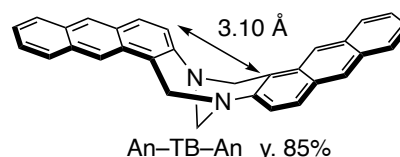
According to density functional theory (DFT) calculations, the dihedral angle between the two An parts in An-TB-An is 99.8° and the distance between the shortest benzene rings is 3.10 Å. From this geometry, an efficient TTA is expected. In fact, when a CH₂Cl₂ solution containing an energy donor, platinum octaethylporphyrin (Por), and An-TB-An was irradiated with 532-nm light to excite only Por, photoluminescence of An-TB-An was observed at *ca.* 450 nm.

Keywords: Triplet Lifetime; Energy Transfer; Triplet-Triplet Annihilation; Dexter Mechanism

光アップコンバージョン (PUC) とは、三重項エネルギー移動と三重項-三重項消滅 (TTA) を利用して低エネルギー光子を高エネルギー光子に変換する分子技術である。PUC の高効率化のための一案はエネルギーアクセプターを連結することで、三重項状態の長寿命化¹と分子内/分子間 TTA の併発²が起こり、TTA の効率化が期待できる。そこで本研究では、アクセプターである2つのアントラセン (An) を Tröger 塩基^{3,4} (TB) で連結した An-TB-An (Fig. 1) に着目し、その PUC 特性を調査した。

密度汎関数理論 (DFT) 計算によれば、An-TB-An の2つの An 部の2面角は 99.8°, 最短のベンゼン環炭素間の距離は 3.10 Å と非常に近く、効率のよい TTA が期待された。実際、エネルギードナーである白金オクタエチルポルフィリン (Por) と An-TB-An を含む CH₂Cl₂ 溶液に 532 nm 光を照射して Por だけを励起すると、450 nm 付近に An-TB-An の PUC 発光 (参考: Fig. 2, An-TB-An のフォトルミネッセンス) が観測された。

1. Kanoh, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 4831–4837.
2. Tykwinski, R. M.; Guldi, D. M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18260–18275.
3. Tröger, J. *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 225–245.
4. Diaio, Z.-J.; Sun, L.-B. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301739.



Scheme 1. Synthesis of An-TB-An.

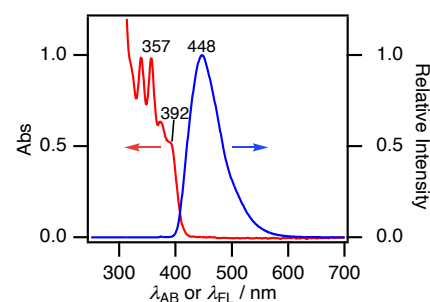


Fig. 1. UV-Vis absorption (red) and PL (blue) spectra of An-TB-An in CH₂Cl₂ (1.0 × 10⁻⁴ M, λ_{EX} = 373 nm).