

## ナフタレンスルホン酸とハロゲン化ベンジルアミンによる多様な分子配列制御とその発光現象

(阪大院工) ○小笠原愛海・中村彰太郎・藤内謙光

Arrangement control of naphthalenesulfonic acids and halogenated benzylamines and their luminescence phenomena (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Aimi Ogasawara, Shotaro Nakamura, Norimitsu Tohnai

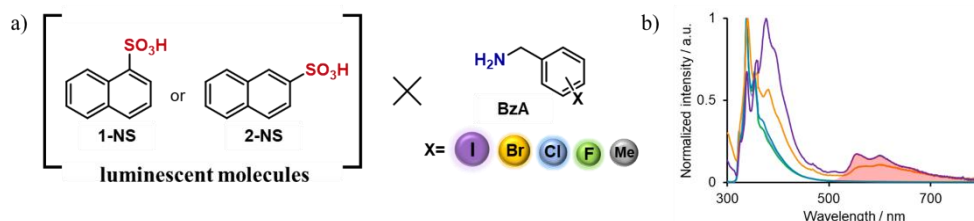
Phosphorescence is an emission process that is characterized by a large Stokes shift and a long lifetime, and is expected to be applied to bioimaging and electroluminescence. However, it is generally difficult to achieve phosphorescence emission at room temperature due to intersystem crossing and non-radiative decay.

In our previous studies, we have investigated various functions of organic salts composed of sulfonic acids and amines. For instance, the molecular assemblies modulate luminescence properties which is color, intensity, lifetime, and elementary processes<sup>1)</sup>. In this study, we report the molecular arrangement with naphthalenesulfonic acid (NS) and benzylamine having various halogen substituents (XBzA) (**Figure 1a**). Furthermore, the luminescence measurement results suggest that the arrangement of naphthalene and the heavy-atom effects of halogen substituents were found to cause diverse changes in room-temperature phosphorescence properties (**Figure 1b**).

**Keywords** : Room-temperature phosphorescence; Heavy atom effect; Arrangement control

りん光は、ストークスシフトが大きく寿命が長い発光であり、バイオイメージング技術や有機発光ダイオードへの応用が期待されている。一方で、この発光過程では励起三重項状態への項間交差が必要であり、無輻射失活が起こりやすく、一般に室温下でのりん光の発現は困難である。

当研究室ではこれまで、スルホン酸とアミンの間に生じる電荷補助型水素結合を用いた緻密な分子集合体の設計を行ってきた。また、分子配列によって発光の色や強度、寿命、さらに素過程などが大きく変化することを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、ナフタレンスルホン酸(NS)とベンジルアミン(BzA)との有機塩結晶を構築した。ベンジルアミンには4種類のハロゲン原子とメチル基をそれぞれ導入することで、スピン-軌道相互作用を促す重原子効果の大きさを比較した(**Figure 1a**)。さらに、置換基の位置を変えることでナフタレンの分子配列が多様に変化し、重原子効果を変調することで室温りん光の発光寿命や量子収率に影響を与えることが分った(**Figure 1b**)。



**Figure 1.** a) NS and BzA combinations studied. b) The steady-state spectrum of 2-NS/3-XBzA.

1) Kinoshita, Y., Tohnai, N. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202302965.