

結晶ホスト中における赤色りん光分子の炭素-硫黄結合の回転分布

(電通大院情報理工¹⁾) ○上田 朔也¹・藤田 和樹¹・Sk Bahadur¹・平田 修造¹
 Deciphering Carbon-Sulfur Rotational Distribution in a Crystalline Host for Enhanced Eed
 Persistent Organic Phosphorescence (¹*Department of Engineering Science, The University of
 Electro-Communications*) ○Sakuya Ueda,¹ Kazuki Fujita,¹ Bahadur Sk,¹ Shuzo Hirata¹

Persistent room-temperature phosphorescence (*p*RTP) is promising technology for bioimaging without detecting autofluorescence. However, the quantum yield of *p*RTP (Φ_p) is still poor for red and/or near infrared wavelength that pass through living organisms well. Here we report polycyclic aromatic hydrocarbon substituted by phenylthio groups exhibit red *p*RTP with a Φ_p of 28.8% in a benzophenone crystalline host. The carbon (C) - sulfur (S) bond, one of the elements of the dye, is expected to rotate easily at room temperature because it is a weak bond. However, cooperative analysis of optical measurement and quantum chemical calculations considering the phosphorescence rate constant (k_p) and the non-radiative rate constant from the lowest triplet excited state (k_{nr}) revealed that the distribution of the C-S rotation could be confined in a crystalline host.

Keywords : *Phosphorescence, Quantum Chemical Calculation, Structural Distribution, Sulfur, Triplet State*

長寿命室温りん光(*p*RTP)を用いると自家蛍光に依存せずに発光イメージングが可能である¹⁾。しかし、生体透過性がある赤色領域の *p*RTP の発光量子収率(Φ_p)は依然低い。本研究では、フェニルチオ(SPh)基で置換された多環芳香族炭化水素(PAH)が、benzophenone (BP) 結晶ホスト中で $\Phi_p = 28.8\%$ の赤色 *p*RTP を示すことを報告する。色素に含まれる C—S 結合は結合力が弱いため、一般的には室温で容易に回転する(図1)。しかし、りん光速度定数(k_p)と非輻射速度定数(k_{nr})の量子化学計算値と実験値の比較を行うと(図2)、結晶ホストによって C—S 結合の回転が制限され(図1)、取りうる構造分布が狭くなることが明らかになった²⁾。

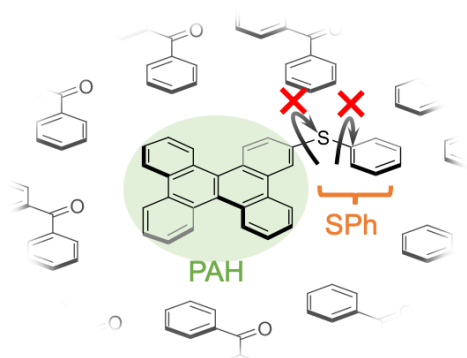


図1 BP 中での色素の C-S 回転分布の制限

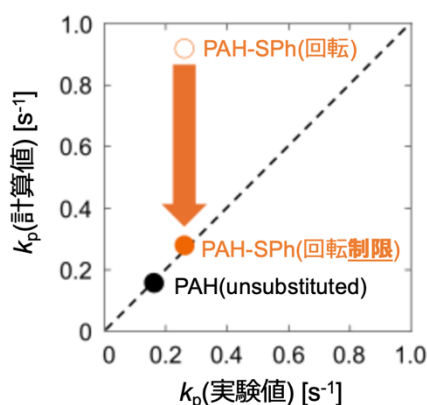


図2 k_p の計算値と実験値の比較

1) F. Xiao, *et al.*, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 186.

2) S. Ueda, K. Fujita, B. Sk, S. Hirata, *J. Mater. Chem. C* doi.org/10.1039/D4TC04829F.