

令和 6 年 5 月 4 日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05028

研究課題名（和文）長波長領域に長寿命発光を示す会合性リン光色素群の創出

研究課題名（英文）Persistent Organic Phosphorescence in Longer-wavelength Region

研究代表者

石井 努（ISHI-I, Tsutomu）

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・教授

研究者番号：60346856

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：メトキシ基と臭素原子を導入したベンゾチアジアゾール色素が、室温・大気下において赤色リン光を与えることを見出した。メトキシ基と臭素原子が項間交差の促進と励起三重項状態の安定化に寄与することで、赤色リン光が発現している。本赤色リン光は、メトキシ基をフッ素原子に置換した色素や母体色素部位をキノキサリンに置換した色素等の一連の色素群においても認められ、一般性を見出すことができた。更に、ベンゾチアジアゾール色素母体の硫黄原子をセレン原子に置換することで、長波長側の近赤外領域でのリン光発現に展開できる知見を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近、生体検出を指向した有機分子からのリン光発光の報告が増加しているが、発光色は短波長領域に限定されている。本研究では、従来の研究と異なり、長波長領域での発光に焦点をおいている。単純な色素基盤に対し様々な発光制御補助基を組合せることで、長波長かつ長寿命発光発現の一般性を確立できた。室温・大気下でのリン光の研究は現在も発展途上の段階であるため、リン光発現に加え長波長化を同時に達成することは、学術的にも重要である。

本研究によって、金属を有しない長波長で長寿命な有機リン光色素を社会に提供できる。将来的には、生体発光検出用の革新的な発光材料として、産業や医学への社会的貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Red phosphorescence is observed in a benzothiadiazole dye bearing methoxy groups and bromine atoms. The phosphorescence behavior is assisted by aggregation through pi/pi interactions among benzothiadiazole moieties, C-H/O interactions among methoxy groups. After the intersystem crossing accelerated by the heavy-atom effect of the bromine atom, the given excited triplet state can be stabilized by these multiple interactions, resulting in acceleration of the phosphorescence radiation. This red phosphorescence can be developed generally into other dyes bearing key electron-acceptor moieties, bromine atoms, and methoxy groups. A near-infrared phosphorescence was achieved by replacement from sulfur atom to selenium atom in benzothiadiazole ring.

研究分野：有機化学

キーワード：リン光 会合 赤色発光 ドナー・アクセプター 重原子効果 ベンゾチアジアゾール

1. 研究開始当初の背景

現在、蛍光色素が光記録・表示・ディスプレイ等の化学・材料分野や、生体蛍光検出等の生物分野で利用されている。生体蛍光検出では、生体小分子からのバックグラウンド発光を回避するために、長寿命を有する発光色素が求められている。

リン光発光は、励起三重項状態からの禁制発光のため、長寿命発光を与える特徴があり、長いものでは数秒単位の発光が持続する。リン光発光と同じ領域に生体内のバックグラウンド発光が存在しても、それらは短時間で消失し、長寿命のリン光発光は持続できるため高感度の生体発光検出が可能となる。一方、生体発光検出を更に高感度化するためには、生体環境下での再吸収や散乱を回避する必要がある。そのためには光学窓領域の赤色から近赤外領域の長波長発光に注目する必要がある。これまで Ir 等の貴金属を含む金属錯体において、室温・大気中でのリン光発現や生体発光検出を指向した水系への展開が行われているが、高コスト、希少性、生体適合性等の問題がある。最近金属を含まない有機分子からのリン光発光の報告が加速しつつあるが、発光色は短波長領域の青・緑・黄色に限定され、長波長領域の赤色～近赤外発光の報告は皆無に等しい(図1)。

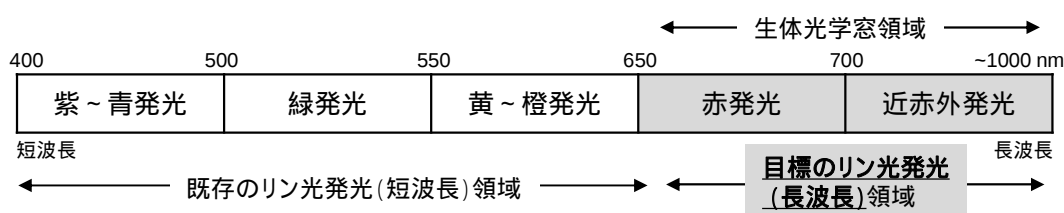


図1. リン光発光の生体検出への展開

長波長発光色素の創出では、小さなバンドギャップを達成する精密な分子設定を必要とし、更に長波長化に基づく低い発光効率と低い安定性の問題を克服する必要がある。このため蛍光発光系でも、赤色～近赤外発光の発現は難しい問題である。先に研究代表者のグループでは、ドナー・アクセプター型蛍光色素の研究を展開し、赤色～近赤外発光の効率的な発現に成功している¹。特に固体及び会合条件では、超分子自己会合により高効率化を達成できている²。そこで、当研究グループで確立した長波長蛍光発光の知見を、リン光発光に展開できれば、未開拓の赤色～近赤外領域でのリン光発現が可能と考えた。

2. 研究の目的

本研究では、長波長領域で長寿命発光を示す非金属含有有機リン光色素の創出を目的としている。ここでは、研究代表者が展開してきた長波長発光特性を有すドナー・アクセプター型蛍光色素に着目し、発光制御補助基の導入による蛍光からリン光への発光特性変換を研究する。発光制御補助基には、以下の3個の特性を期待している：

- 1) 臭素等の重原子導入に起因したスピン・軌道相互作用の発現 項間交差・促進
- 2) 酸素・窒素・硫黄等のヘテロ原子導入に起因した非共有電子特性とパイ電子特性との融合に基づく El-Sayed 則の許容化 項間交差・促進
- 3) 重原子やヘテロ原子の関与する分子間相互作用に基づく自己会合の発現 励起三重項・安定化

1) 2) より項間交差が促進し、励起三重項状態が効率的に与えられる。3) では励起三重項状態が速度論的に安定化し、長寿命化に繋がる。更にコンホメーションの固定化による熱失活の抑制、及び密な会合構造の形成による酸素消光の抑制が可能となり、リン光効率が向上する。これらの発光制御補助基によるリン光発現に、ドナー・アクセプター構造固有の長波長発光特性を加味することで、赤色～近赤外の長波長領域に長寿命リン光発光を発現できると考えた(図2)。

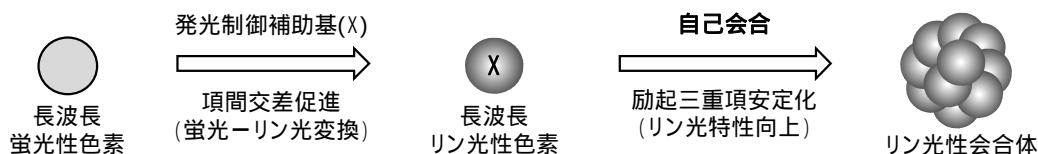


図2. 発光制御補助基の導入及び自己会合による長波長リン光の創出

3. 研究の方法

本研究では、独自に開発したベンゾチアジアゾール色素を足掛かりに、種々のリン光色素群に展開し、構造と発光特性の相関を解明することで、長波長領域での長寿命リン光発光創出の一般性を確立する。発光特性と会合特性は以下のように評価する。

○発光特性の評価： 発光スペクトルより長波長領域でのリン光発現、及びリン光寿命測定より

長寿命発光の発現を確認する。リン光量子収率及びリン光寿命の会合依存性を解析し、長波長・長寿命リン光を数値的に評価する。

○会合特性の評価： 単結晶 X 線解析より会合体の結晶構造を解析し、リン光発現に寄与する分子間相互作用を確認することで、リン光発現における会合体の構造的指針を見出す。

4. 研究成果

(1) 赤色リン光の発現：

臭素原子とメトキシ基を導入したベンゾチアジアゾール色素 BTD(OMe)-Br が、室温・大気下の固体状態において 448 nm の蛍光発光に加え、648 nm にリン光発光を示した（図 3 a）。リン光量子収率は 6.9%、リン光寿命は 585 μ s に達し、本赤色リン光は目視においても確認できた。本赤色リン光色素に対し臭素原子またはメトキシ基を有しない色素 BTD(OMe)/BTD-Br では、リン光強度の著しい低下及びリン光の短寿命化が認められた。更に臭素原子とメトキシ基の両者を有しない色素 BTD はリン光不活性であった（図 3 b）。以上の結果より、臭素原子及びメトキシ基が項間交差の促進と励起三重項状態の安定化に寄与する発光制御補助基として機能し、その結果ベンゾチアジアゾール色素の発光特性を蛍光性からリン光性に変換できることに成功した。

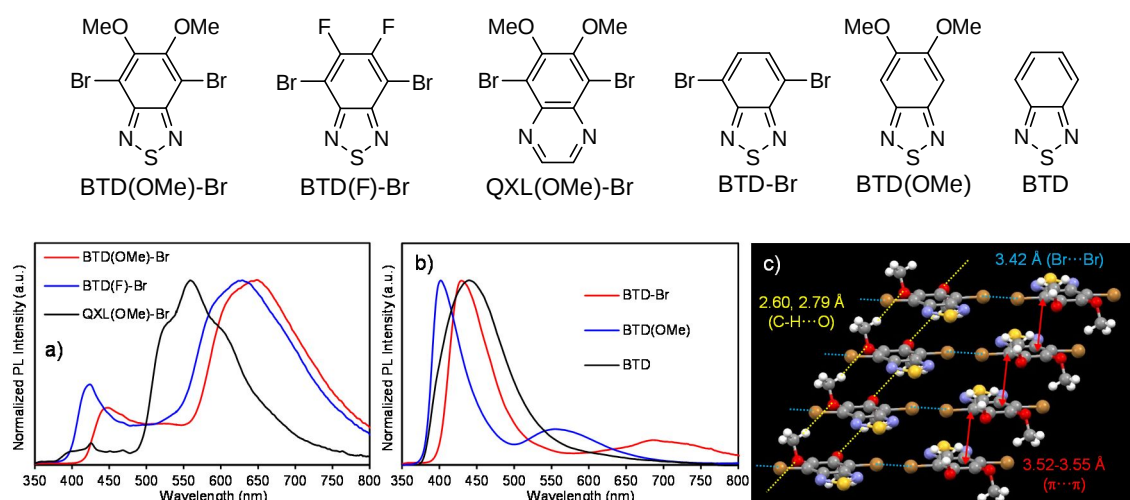


図 3 . (a) BTD(OMe)-Br, BTD(F)-Br, 及び QXL(OMe)-Br の発光スペクトル, (b) BTD-Br, BTD(OMe), 及び BTD の発光スペクトル, (c) BTD(OMe)-Br の結晶構造

本赤色リン光色素の単結晶 X 線解析より、ベンゾチアジアゾール部位のスタッキングに基づく一次元会合構造が示された（図 4 c）。本会合構造は、メトキシ基間及び臭素原子間の相互作用により安定化されていた。まず臭素原子の重原子効果により項間交差が促進し、その後臭素原子及びメトキシ基の相互作用により分子運動が抑制され励起三重項状態が安定化することで、リン光発現に繋がっている。

ベンゾチアジアゾールをキノキサリン環に置換した QXL(OMe)-Br においてもリン光発光が確認された（図 3 a）。リン光は 559 nm の短波長側に認められ、リン光量子収率 1.6% とリン光寿命 110 μ s の特性はベンゾチアジアゾール系より低下した。次に、メトキシ基に対しフッ素原子官能基を補助基の新規候補として選択した。合成した BTD(F)-Br 色素においてもリン光発光が発現できたが、リン光特性は低下した（図 3 a）。以上の結果より、リン光発光での最も顕著な組合せは、ベンゾチアジアゾール環への臭素原子とメトキシ基の導入であり、本知見は長波長リン光における有益な設計指針を提供している。

(2) 赤色リン光の一般性：

母体色素 BTD(OMe)-Br に対し 1 個の臭素原子をベンゼン環に置換した色素 Br-BTD(OMe)-Ph, Br-BTD(OMe)-pBr, Br-BTD(OMe)-mBr は、いずれも赤色領域にリン光を与えた（図 4 a）。リン光量子収率は低下する傾向にあるが、リン光寿命 650-970 μ s は母体色素 BTD(OMe)-Br と同程度の値を維持した。これらの結果より、BTD 環上の 2 個の臭素原子を 1 個に減らしてもリン光特性を維持できる一般性を見出すことができた。

ベンゼン環上の p-位に臭素原子を有する Br-BTD(OMe)-pBr は、精製条件の違いにより 2 種の結晶多形を与えた。多形 Br-BTD(OMe)-pBr(A) のリン光量子収率は 6.2% であり、母体色素 BTD(OMe)-Br と同程度の良好な値であった。一方、別の多形 Br-BTD(OMe)-pBr(B) の値 2.9% は他の色素と同程度であり、ベンゾチアジアゾール環上の 1 個の臭素原子の寄与による妥当な値と判断できる。多形 Br-BTD(OMe)-pBr(A) では分子間で臭素原子とベンゾチアジアゾール環の窒素原子が接近した構造が認められた（図 4 b）。本ハロゲン相互作用を介して分子内に加え分子間でも重原子効果が加味され、交項間交差を加速することでリン光特性の向上に繋がったと判断

できる。ハロゲン重原子が関与する分子間相互作用の発現により、リン光強度を調整できる機能化に成功した。

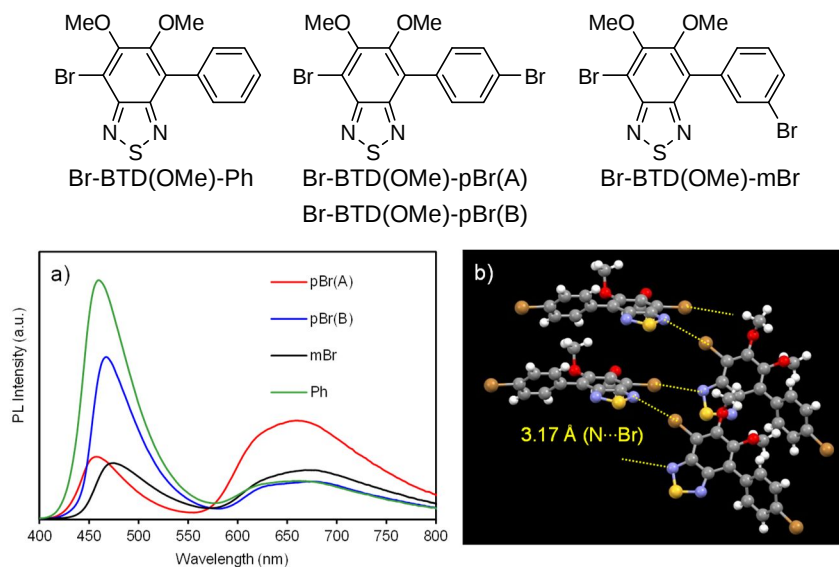


図4 . (a) Br-BTD(OMe)-Ph, Br-BTD(OMe)-pBr(A), Br-BTD(OMe)-pBr(B), 及び Br-BTD(OMe)-mBr の発光スペクトル, (b) Br-BTD(OMe)-pBr(A) の結晶構造

(3) 近赤外リン光の発現：

赤色リン光性色素 BTD(OMe)-Br の硫黄原子をセレン原子に置換し、近赤外領域でのリン光発光について検討した。合成したベンゾセレンジアゾール色素 BSeD(OMe)-Br は 720 nm 付近にリン光発光を示し、近赤外領域でのリン光発光の発現に成功した（図5）。一方、リン光寿命は約 70 μ s であり、BTD(OMe)-Br より短寿命となった。セレン重原子効果による項間交差の促進が、短寿命に反映した結果である。更に、BSeD(OMe)-Br のリン光量子収率は 1.6% であり BTD(OMe)-Br と比較して大きく低下した。長波長発光系で生じる、ハンドキャップ則に基づく消光が促進した結果である。

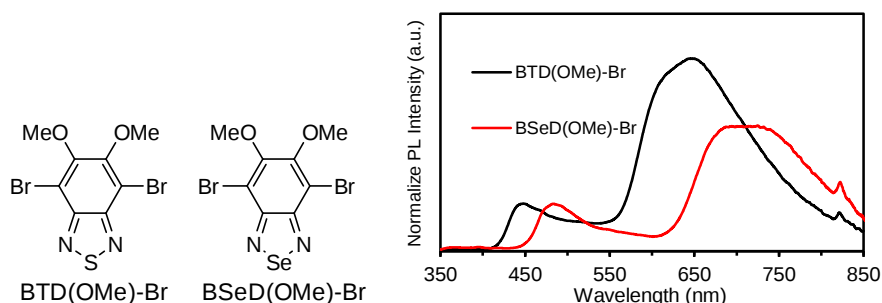


図5 . BTD(OMe)-Br 及び BSeD(OMe)-Br の発光スペクトル

本近赤外リン光性 BSeD(OMe)-Br はパイスタッキング相互作用により一次元方向に会合し、本一次元会合構造はメトキシ基間の相互作用で安定化されていた。これらの多点相互作用により分子運動が抑制され、励起三重項状態が安定化することでリン光が発現している。本会合構造は BTD(OMe)-Br と同じパッキング様式を示し、セレン原子の置換においてもリン光発光性の結晶構造を維持することが判明した。以上の結果より、リン光色素母体に重原子セレンを導入することで、長波長側の近赤外領域にリン光発光を発現できる知見を見出すことができた。

1. T. Ishi-i, K. Ikeda, Y. Kichise, M. Ogawa, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 1553–1556; 石井努, 有機合成化学協会誌, **2016**, 74, 781–791.
2. T. Ishi-i, H. Tanaka, R. Youfu, N. Aizawa, T. Yasuda, S.-i. Kato, T. Matsumoto, *New J. Chem.* **2019**, 43, 4998–5010; T. Ishi-i, H. Tanaka, H. Koga, Y. Tanaka, T. Matsumoto, *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 12437–12444.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsutomu Ishi-i, Rihoko Kichise, In Seob Park, Takuma Yasuda, Taisuke Matsumoto	4. 巻 11
2. 論文標題 Room temperature phosphorescence in longer-wavelength red light region found in benzothiadiazole-based dyes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3003-3009
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3TC00162H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 石井 努	4. 巻 57
2. 論文標題 ベンゾチアジアゾール色素からの長波長領域での赤色室温リン光	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 有機結晶部会 News Letter	6. 最初と最後の頁 1-2
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉瀬 里穂子・松本 泰昌・石井 努
2. 発表標題 赤色領域に室温リン光を示すベンゾチアジアゾール色素
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梅木智弥・松本泰昌・石井努
2. 発表標題 ベンゾセレノジアゾールを基盤とする近赤外リン光の発現
3. 学会等名 日本化学会第 103 春季年会
4. 発表年 2023年

1．発表者名 石井 努・田中 穂乃香・古賀 日実子・松本 泰昌
2．発表標題 溶媒蒸気に応答する近赤外発光性有機ポーラス結晶
3．学会等名 2021年光化学討論会
4．発表年 2021年

1．発表者名 柴田侑吾・松本泰昌・石井努
2．発表標題 ベンゾチアジアゾールを基盤とする赤色室温リン光
3．学会等名 第 60 回化学関連支部合同九州大会
4．発表年 2023年

1．発表者名 石井努
2．発表標題 金属フリー有機化合物からの室温リン光発光：多色発光変化から白色発光、赤色発光、近赤外発光への展開
3．学会等名 熊本大学（材料・応用化学科）特別講演会（招待講演）
4．発表年 2023年

1．発表者名 柴田侑吾・松本泰昌・石井努
2．発表標題 赤色領域に室温リン光を与えるベンゾチアジアゾール色素
3．学会等名 第 33 回基礎有機化学討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 柴田 侑吾・松本 泰昌・石井 努
2．発表標題 ベンゾチアジアゾール色素からの赤色リン光の発現と調整
3．学会等名 第31回有機結晶シンポジウム
4．発表年 2023年

1．発表者名 仲矢美涼・松本泰昌・石井努
2．発表標題 構造類似性ホスト・ゲスト系における近赤外リン光の発光増強
3．学会等名 日本化学会第 104 春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 平田衣麗・石井努
2．発表標題 ベンゾチアジアゾール発光色素における蛍光・リン光制御
3．学会等名 日本化学会第 104 春季年会
4．発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

久留米工業高等専門学校生物応用化学科石井研究室ホームページ http://www.cc.kurume-nct.ac.jp/~ishi-i/world/index.html 石井努リサーチマップ https://researchmap.jp/ishi-i 久留米工業高等専門学校生物応用化学科石井研究室ホームページ http://www.cc.kurume-nct.ac.jp/~ishi-i/world/index.html

6．研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------