# 藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2024年 5月 20日

公益財団法人藤森科学技術振興財団 理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属	機関	京都工芸繊維大学	
	4	N/1 +1/1 +55	
職	名	准教授	
氏	名	櫻井 庸明	櫻

【提出書類】

(1)研究実施概要報告書(本紙)添付書類(A4版3枚以内):研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書 領収書を添付しない場合:支払一覧表と支払部門担当者確認署名

## 強い紫外吸収・可視域発光能を有する非着色有機蛍光体の開発と発光型太陽光集光器への応用

(2)本研究の期間

(西暦) 2023年4月~ 2024年3月

### (3) 本研究の目的

太陽電池向け発光型集光器(Luminescent Solar Concentrator: LSC)は、導波路として働く 非晶質ポリマー中に発光ドーパントがドープされた構造を有する。ドーパントが太陽光を吸収 し、発光して生成した光子を導波路内で全反射させ、その光子を終端の太陽電池モジュールで回 収し、電流を取り出す素子で構成される(図)。応募者は、LSC に適する発光ドーパントの性質 として、非着色性・紫外光吸収能・臨界ドープ濃度の高さ、が重要であると考え、<u>巨大な Stokes</u> シフトを有し、非着色だが可視域に蛍光を発する**励起状態分子内プロトン移動**(Excited-State

Intramolecular Proton Transfer: ESIPT)型蛍光体 に注目した。応募者らの検討によって、① ESIPT 化合物が、凝集しても濃度消光しないこと、② 応 募者と共同研究者らが開拓した量子化学計算を用い たアプローチを用いれば、高い蛍光量子収率を示す 合理的分子設計が可能なこと、③ その小さい共役 骨格に基づく、ポリマーへの高い混和性と分散性を 有すること、が見出されている。これらの性質が LSC に最適な発光体であると応募者らは独自に着想 し、『高効率可視域発光と高濃度分散性を兼ね備え

る ESIPT 型発光体の設計開発とその LSC 素子への 応用』を、本研究の目的として設定した。



図は Nat. Rev. Mater. 2017, 2, 17072. より引用・改変 図 蛍光体をドープした非晶質ポリマーを用いた発光型 太陽光集光器の窓材応用の概念図.

LSC を建物の窓として使うことで(図)、<u>太陽から降り注ぐ紫外線を窓でカットする</u>ことで 建物の内部にいる人間に恩恵があるばかりか、<u>その光エネルギーを発電に使う</u>という省エネル ギー社会に貢献する仕組みが注目されている。そのため、LSC 構造を取り入れた窓材の開発は、 SDGs・スマート社会に貢献する試みとして、その意義が欧州を中心に近年再度、高く評価され ている。このような背景から社会への貢献・必要性については疑う余地はない。一方で、応募者 らが得意とする、高効率発光する ESIPT 発光体の合理的分子設計の方法を用いれば、「研究の目 的」で示した①~③の性質を有する LSC に最適な発光体を生み出せると着想したため、その展開 を考えると応募者にとっても本研究の必要性は高い。 (4) 本研究の概要

励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)型蛍光 は、励起状態においてプロトンが移動することに よって構造緩和を起こし、そこから基底状態に戻る 際に発せられるエネルギーギャップの小さい発光で ある(Fig. 1)。ESIPT 発光団である 2-(2hydroxyphenyl)benzothiazole(HBT: 1)は、固体状 態で高効率発光する反面<sup>1.2)</sup>、有機溶媒や液晶といっ た媒質中では、励起状態における phenolbenzothiazole間の C-C 結合のねじれ構造変化を伴う 無輻射失活が優先し(Fig. 1)、蛍光量子収率( $\phi$ ) が著しく低下する問題を抱えている<sup>3,4)</sup>。分子分散・ 凝集の両状態で高い $\phi$ を示す ESIPT 蛍光体も近年報



Fig. 1. Schematic diagram of photophysical processes of 1 at  $S_0$  and  $S_1$  states.

告されている<sup>2)</sup>が、そのための合理的な分子設計戦略は確立されていない。我々は以前、フェニレン基<sup>5)</sup>やエチニル基<sup>4)</sup>といった共役置換基を導入した HBT 誘導体 **2**および**3**が、**1**と比較して有機溶媒中で高い  $\phi$  を示し、室温液晶 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl(5CB)中で高効率発光ドーパントとして有用であることを報告した。本研究では、共役置換基や電子求引基をもつ新たな誘導体を合成し(**Fig. 2**)、量子化学計算により励起状態でプロトン移動後の当該 C-C 結合の結合次数を評価し、無輻射失活速度定数( $k_{nr}$ )との関係について調べた。

		1		2		3		4		5		6		7		8
	R	Hϟ	C₅H	11-	≻₹	C₄H <sub>9</sub> — <del>—</del>	<u>. 5</u> . 5	F₃Cϟ		N	<del>}.</del>		<del>}.</del>	N≡C <del>१</del>		O F₃C
H'Y	$\Phi$ in $CH_2Cl_2$	0.01	<	0.05	<	0.10	<	0.17	<	0.21	<	0.44	<	0.55	<	0.58
	<i>k</i> <sub>f</sub> / 10 <sup>8</sup> s <sup>−1</sup>	1.4		1.1		1.2		1.0		1.1		0.9		1.1		0.8
	$k_{\rm nr}$ / 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup>	102	>	23	>	11	>	4.9	>	4.1	>	1.2	>	0.94	>	0.55
 R		0.17		0.33		0.37		0.44		0.41		0.49		0.56		0.54
	$\Phi$ in solid	0.61		0.46		0.53		0.47		0.53		0.45		0.52		0.64

**Fig. 2.** Summary of  $\Phi$  evaluated for HBT derivatives **1–8** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 5.0 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, in PMMA film at 1wt%, and in the solid state ( $\lambda_{ex} = 365$  nm). The estimated  $k_r$  and  $k_{nr}$  are shown for the case of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions.

この検討により、「高効率可視域発光と高濃度分散性を兼ね備える ESIPT 型発光体の設計開発」 の目的の前半である「高効率可視域発光」に適する分子設計指針を確立した。後半である「高濃 度分散性」については、これらの誘導体の中から有機溶媒への溶解性が特に高い数種の誘導体を 選定し、非晶質高分子への臨界ドープ濃度について調べた。

【参考文献】

J. Mysliwiec, J. Massue, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, *25*, 15085.
D. Jacquemin, J. Massue, *et al. Molecules* 2022, *27*, 2443.
E. G. Hohenstein, *et al. J. Phys. Chem. A* 2017, *121*, 4595.
S. Suzuki, T. Sakurai, *et al. Langmuir* 2019, *35*, 14031.
T. Sakurai, S. Seki, *et al. Adv. Opt. Mater.* 2019, *7*, 1801349.

(5) 本研究の内容及び成果

電子求引性基としてトリフルオロメチル基、共役と電子求引性の両性質を有する置換基として ピリジル基、ペンタノイル基、シアノ基(<u>T. Sakurai</u>, M. Kobayashi, H. Yoshida, M. Shimizu, *Crystals* **2021**, *11*, 1105.)、トリフルオロアシル基を有する HBT 誘導体 **4**–**8**(**Fig. 2**)を合成し た。これらの CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 希薄溶液、PMMA フィルム分散状態、固体状態のそれぞれについて、蛍光 スペクトルおよび蛍光寿命( $\tau$ )測定を行い、得られた $\phi$ 、 $\tau$  の値より蛍光速度定数( $k_i$ )と  $k_{nr}$ を 算出した(**Fig. 2**)。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 希薄溶液中での **4**–**8** は  $\phi$  = 0.17–0.58 を記録し、**1** はもとより、 我々がこれまでに報告した**2**や**3**の $\phi$ を大きく上回る値であった。興味深いことに、 $k_{f}$ の値は誘 導体間で大差はなくおよそ 1 × 10<sup>-8</sup> s<sup>-1</sup>程度であったが、 $k_{nr}$ の値は最大 10<sup>2</sup>オーダーで変化した

(Fig. 2)。したがって、共役あるいは電子求引性を有する置換基の存在が  $k_{nr}$ の低減に有効であることが明らかとなった。この傾向は PMMA フィルム分散状態においても同様であり、また、固体状態においては 1 と同様に良好な量子収率 ( $\phi = 0.45-0.64$ ) で蛍光発光した。以上の結果から、本研究で設計した HBT 誘導体が溶液・フィルム分散状態・固体状態のすべてで高効率蛍光を示す材料となることを実証した。

続いて1-8を室温液晶5CBヘドープし、その光物性を調べた。 5CB中での $\phi$  は溶液、フィルム中同様に、共役、電子求引性基導入によって増大し、0.08-0.57 と高い値を示した。5CB/7(99/1 wt/wt)ホスト-ゲスト液晶を配向セルに導入したところ、配向した7に由来する二色比3程度の偏光吸収/発光が観測され、5CBの配向に従って7も配向していることがわかった(共同研究者である吉田浩之講師の研究グループにて実施)。この偏光発光強度はセルへの電場印加によって制御可能であった。また、3は5CBに対して高い混和性(~14wt%)と高い $\phi$ (=0.32)を示した。

5CB/**3**(86/14 wt/wt)からなる混合室温液晶はパルス紫外光 励起下、5 mJ cm<sup>-2</sup>の閾値で、狭線化した発光である自然放射増幅

光(ASE)を示した(**Fig. 3**)(共同 研究者である筒井祐介助教が実施)。 すなわち、本研究で開発した HBT 誘導 体は、液晶中での発光ドーパントとし て有望であることを明らかにした。

LSC への応用を指向するにあたっ て、非晶質高分子に対し高濃度でドー プでき、かつ分子分散し結晶化しない ことで非晶性を保持することが重要で ある。Fig.2の誘導体のうち、3が液晶 だけでなく非晶質高分子であるポリメ チルメタクリレート(PMMA)に対し ても高濃度で分散できることが明らか となった。3をPMMAに対し1,10,20, 30,40,50 wt%でドープした CHCl<sub>3</sub>溶液 を調製し、スピンコートフィルムを作



Fig. 3. Fluorescence spectra of 5CB/3 (86/14 wt/wt) upon pulse excitation at 355 nm at 0.6–78 mJ  $cm^{-2}$ .



a)  $\lambda_{\rm ex}$  = 365 nm, b)  $\lambda_{\rm ex}$  = 340 nm

**Fig. 4.** (a) Molecular structures of HBT derivative **3** and HBO derivative **9**. (b) Photograph of spin-coated PMMA films doped with **3** or **9** under 365 nm illumination. (c) Summary of  $\Phi$  values depending on various concentrations of dopants.

製した。作製した混合フィルムは目視レベルでは無色透明で非晶質であった。その $\phi$ はいずれのドープ濃度においても 0.34~0.37 程度で安定していた(Fig. 4)(0.1 wt%でも同様)。しかし、40 wt%ドープ濃度のフィルムは、数日後、目視レベルで白濁しており、3 が結晶析出していることが示唆された。また、30wt%のフィルムについても、目視レベルでは透明であるものの、偏光顕微鏡観察によって結晶ドメインが一部確認され、長期安定な非晶膜とはならないことがわかった。共役骨格間の分子間相互作用を低減するため、立体障害として振る舞い、かつ結晶性を上昇させない対称性の低い置換基である tert-pentyl 基を導入した類縁体である 9 を合成した(Fig. 4)。9 はヘテロ環に硫黄ではなく酸素を含んだ構造であり、発光波長が短波長シフトし、 $\phi$  は HBT よりも高い傾向がある。1,10,50 wt%でそれぞれ PMMA にドープしたところ、いずれも長期安定な非晶質フィルムを与えたものの、 $\phi$ が 50wt%で有意に低下し、骨格間相互作用が生じていることが示唆された。しかし、数十 wt%でドープできる発光体は非常に稀であり、本研究で設計開発した ESIPT 蛍光体が、LSC への応用を指向した低分子発光体として適することが明らかになった。

#### (6)本研究の考察

HBT 誘導体の溶液中での無輻射失活の原因となる C-C 結合 次数を量子化学計算によって評価し(共同研究者である鈴木聡 助教が実施)、 $k_{nr}$ の対数とプロットした(**Fig. 5**)。log( $k_{nr}$ ) が減少するにつれて結合次数は増加し $k_{nr}$ と相関が見られた。す なわち、電子求引/共役置換基が C-C 結合次数を増大させ、回 転に伴う無輻射失活を低減するという機構を明らかにするとと もに、分子設計の指標として励起状態の結合次数計算による $k_{nr}$ の予測が、高効率 ESIPT 発光体開発に有効であることを見出し た。この考察により、**Fig. 2** で確認されたような置換基効果を 説明することができ、また、今後の設計の際に有用な知見を得 ることができた。



**Fig. 5.** Logarithm plot of  $k_{nr}$  vs Wiberg bond index for HBT derivatives **1–8**.

化合物**3**のような、溶解性増大に寄与するアルキル部位と無輻射失活抑制に寄与するアルキン 部位を有する分子設計が、非晶質ポリマー中および室温液晶中のいずれにおいても従来の色素分 子を凌駕する高濃度でドープ可能な蛍光体として有効であると解釈できる。液晶媒体へのドープ 結果を考えると、電圧のオンオフにより光の透過/散乱を制御可能なスマートウインドウ等への 応用が期待される。PMMAへのドープについては、非晶構造であるため、ドープされた低分子発 光体の分子凝集によって形成される結晶子に由来する X 線回折ピークなどは観測されない。した がって実験的に捉えることは難しいが、局所的に数分子以上の発光体の π 共役骨格が凝集したク ラスター構造のようなものが形成されていると推察される。これにより、分子内エネルギー移動 と励起子-振動カップリングによる無輻射失活が促進される、あるいは遷移双極子モーメントの 打ち消し合いが発生することによる発光速度定数が減少する、といったことが生じ、**Φ**<sub>F</sub>の減少に 至っていることが推察される。tert-pentyl 基は高濃度ドープ条件下においても混合フィルムの非 晶構造を安定化するには効果的であるが、局所的な励起子相互作用を抑制するには不十分である と考えられる。**Φ**<sub>F</sub>の減少をドープ濃度の上昇で補うこともできるため、それは入射紫外光の強度 と混合ポリマーの厚さとの兼ね合いで判断する必要がある。今後LSC応用をおこなう上で、新規 誘導体を開発するかどうか見極めたい。

	T究有( <u></u> 所偶機関名	5、1又明	u、氏:	名丿	
大阪大学大	、学院工学研究科	講師	吉田	浩之	氏
京都大学大	、学院工学研究科	助教	筒井	祐介	氏
九州大学大	、学院理学府	助教	鈴木	聡	氏

(小时) イク)

(8) 本研究の成果の公表先

## 【学会発表実績】

[1] 櫻井 庸明

"液晶への高濃度ドープが可能な高効率有機蛍光体の合理的設計開発" 分子集合化学セミナー(日本大学文理学部化学科) (招待講演)

日本大学文理学部, 東京, 2023年4月24日

[2] 櫻井 庸明

"分子分散・凝集の両状態で高効率発光する有機蛍光体の合理的設計開発" 京都工繊大-信大高分子交流研究会(招待講演)

信州大学繊維学部,上田,2023年6月1日

[3] 櫻井 庸明

"分子分散・凝集の両状態で高効率発光する有機蛍光体の合理設計と材料展開" 日本化学会東海支部 先端化学セミナー(招待講演) 岐阜大学柳戸キャンパス,岐阜,2023 年 12 月 9 日

[4] Masaya Kobayashi, Satoshi Suzuki, Tsuneaki Sakurai,\* Masaki Shimizu "Rational design of organic fluorophores highly emissive both in molecularly dispersed and aggregated states: Use of excited-state intramolecular proton transfer-type molecules" IKCOC-15 ポスター発表 リーガロイヤルホテル京都, 京都, 2023 年 11 月 22 日

【論文発表実績】

現在、投稿への準備中

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。