

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550181

研究課題名（和文）エネルギー変換用固体発光性色素の創出と機能評価

研究課題名（英文）Synthesis and evaluation of solid-emissive fluorescent dyes useful for energy conversion

研究代表者

吉田 勝平（YOSHIDA KATSUHIRA）

高知大学・教育研究部総合科学系・教授

研究者番号：30036595

研究成果の概要（和文）：エネルギー変換用蛍光色素の開発を目的として新規複素多環系固体発光性色素を分子設計・合成し、これら色素の溶液状態および固体状態における光物性を測定し、固体発光性とX線結晶構造の相関性を追究した。さらに、色素を高分子樹脂中に含有させた蛍光フィルムを試作し、それら光物性や耐光性を評価した。蛍光フィルムは優れた波長変換機能と良好な耐光性を示し、太陽光や人工光の波長分布を簡単に調整できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：To develop new fluorescent dyes useful for energy conversion, novel polyheterocyclic solid-emissive fluorescent dyes have been designed and synthesized. Their photophysical properties in solution and in the solid state were measured, and the relation between the solid-fluorescence and X-ray crystal structure was investigated. Moreover, the photostability of the dye-doped films have been prepared and investigated. The dye-doped polymer films showed excellent wavelength conversion ability and exhibited good photostability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：固体発光性色素、蛍光色素、光物性、単結晶X線構造、近赤外蛍光色素、波長変換機能、蛍光フィルム、耐光性

## 1. 研究開始当初の背景

光と物質の相互作用を機能として利用する光デバイスには、光-光、光-電気、光-磁気等の多種多様なエネルギー変換が含まれる。性能向上のキーポイントは高次光機能材料の開発であり、色素系材料にも大きな期待

が寄せられている。最近の有機光機能材料の開発研究は、これまでのような有機 $\pi$ 系分子単独の電子状態を考慮した分子設計から分子集合状態の分子間相互作用を考慮に入れた高次システム設計へと発展しており、分子の配列・配向の制御に伴う物性・機能を利用

することに強い関心が向けられている。また、実用的応用に際しては、薄膜状態や高分子マトリックス中での発光効率の向上や耐久性の大幅な改善が重要な研課題となっている。そこで、本研究では、新規なエネルギー変換用固体発光性色素の創出と光物性評価、薄膜状態や高分子樹脂フィルムの発光効率・波長変換機能および耐熱・耐光性の大幅な向上を目指した基礎研究を実施した。

## 2. 研究の目的

優れた光変換機能を有する波長変換資材の開発を目的とした。すなわち、独自に開発した新規蛍光母体を基本構造とし、エネルギー変換を担う優れた特性を持つ蛍光色素材料の創出を目的として、以下に示す6種類のタイプの固体発光性色素を分子設計・合成した。これら色素の基本的な光物性、熱分析、固体発光性とX線結晶構造との相関性の追究、さらに、色素を高分子樹脂中に組み込み作製した蛍光フィルムの光吸収・発光特性、波長変換機能および耐光性を評価した。

## 3. 研究の方法

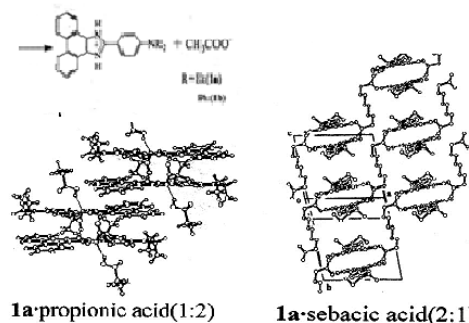
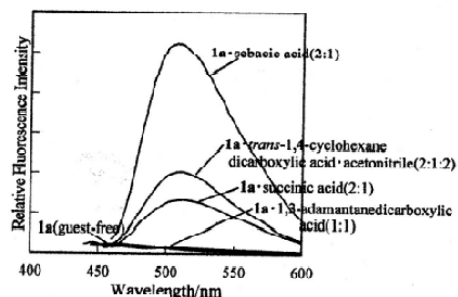
開発した蛍光母体に電子的効果の異なる種々の置換基やヘテロ原子の導入、および錯体形成効果を利用して三次元立体構造を調整し、吸収・発光波長や固体発光性に及ぼす影響を調べた。基本的な光物性に加えて、発光効率および耐熱性に優れた代表的な青、緑、黄、赤、および近赤外蛍光色素を選出した。これらの色素をキャスト法や熔融混練法で高分子樹脂中に組み込み蛍光フィルムを試作し、波長変換機能評価および耐光試験を実施した。

## 4. 研究成果

(1) 新規固体発光性複素多環系色素の分子設計・合成・結晶構造-光物性相関性の解明

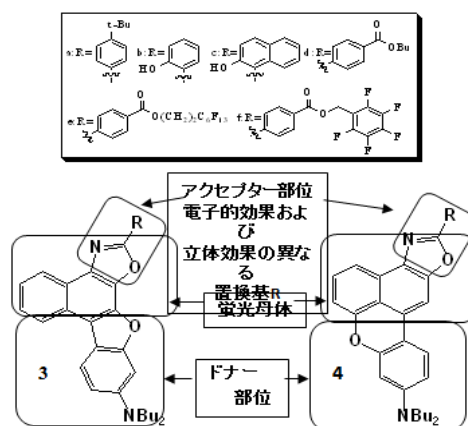
### ① イミダゾール系蛍光色素

固体発光性に及ぼす分子錯塩形成効果をフェナントロイミダゾール系蛍光色素(1)と種々のカルボン酸を使用して追究した。下図に示されるように、イミダゾール単独では固体発光性は乏しいが、分子錯塩の形成によって固体発光性が変化し、コハク酸<酢酸<プロピオン酸<セバシン酸の順に劇的に増大した。この現象について、単結晶X線構造解析を行い結晶構造との相関性を追求し、結晶中での色素-色素間、色素-ゲスト間の分子間相互作用が固体発光性に及ぼす影響を明らかにした。さらに固体気体接触に伴う蛍光センシング機能についても評価した。(詳細は論文⑤、⑥を参照のこと)



### ② オキサゾール系蛍光色素

ナフトオキサゾール環を中心部に据えて、ドナー部位(電子供与部位)としてジブチルアミノ基が置換されたベンゾフラン環またはベンゾピラン環を縮合させ、アクセプター部位(電子吸引部位)としてオキサゾール環部に電子的効果や立体効果の異なる種々の置換基Rを導入したD-π-A型の複素多環オキサゾール系色素(3)および(4)を分子設計・合成した。



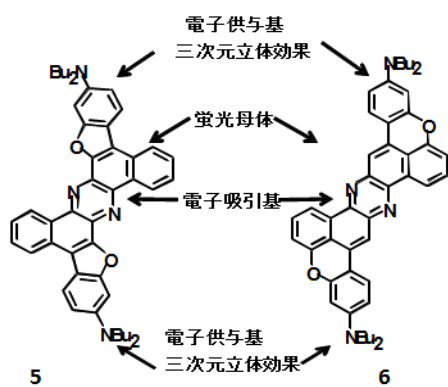
得られた色素は、1,4-ジオキササン中で、非常に強い吸収帯を示し、発光色は置換基の電子効果で青色~黄色( $\lambda_{max}$ =436~459 nm)で蛍光量子収率( $\phi$ )は0.74~0.92と高い値を示した。

この色素の固体状態における光物性は、すべての色素で溶液状態に比べて長波長シフトし、発光量子収率は置換基の影響を受けて大きく変

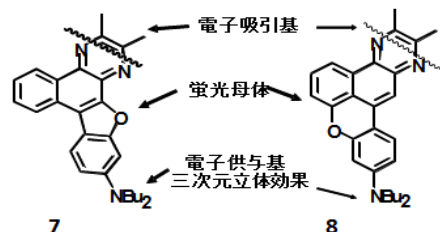
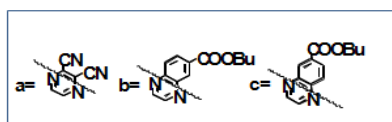
化し、 $\phi = 0.11 \sim 0.67$  と比較的良好な固体発光性を示した。また、ポリスチレン(PS)中に溶融混練させて作製した蛍光フィルムの吸収および蛍光波長は、置換基の電子吸引性の増大に伴い長波長シフトし、蛍光量子収率( $\phi$ )は0.71~0.94と非常に高い値を示した。(詳細は論文③を参照のこと)

### ③ フェナジン系

波長変換用赤色蛍光色素の開発を目的として、対称型(5), (6)と非対称型(7), (8)の複素多環フェナジン系蛍光色素を分子設計・合成した。対称型は、分子中央部のピラジン環をアクセプターとした縮合多環構造であり分子両末端にドナーであるジブチルアミノ基を導入しD- $\pi$ -A- $\pi$ -D型色素とした。非対称型は、フェナジン環の片側に様々なアクセプター基を導入してD- $\pi$ -A型色素とした。



対称型フェナジン系蛍光色素



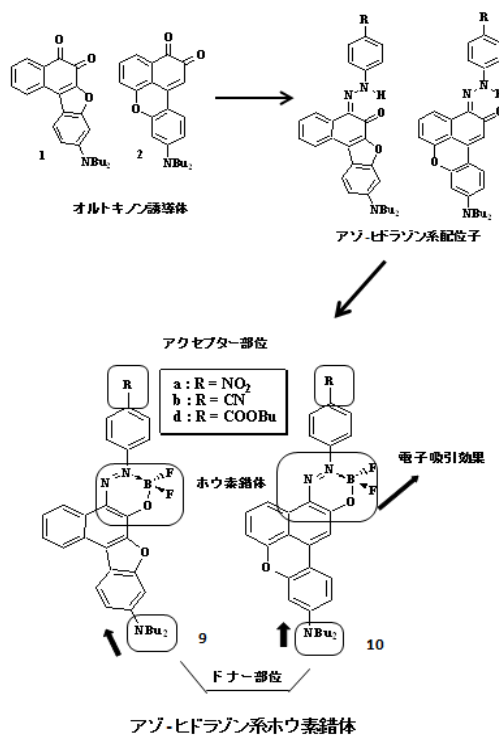
非対称型フェナジン系蛍光色素

代表的な対称型(5), (6)は、1,4-ジオキササン中で吸収極大波長  $\lambda_{\max} = 520\text{--}570$  nm にモル吸光係数  $\epsilon_{\max} = 36,000\text{--}42,000$  の強い吸収帯を示した。蛍光極大波長は  $F_{\max} = 590\text{--}600$

nm すなわち橙~赤色発光し、蛍光量子収率  $\Phi = 0.86$  と高い値を示した。また、代表的な非対称型(7), (8)は  $\lambda_{\max} = 519\text{--}532$  nm に  $\epsilon_{\max} = 13,000\text{--}37,000$  の吸収帯を示し、蛍光波長は  $F_{\max} = 595\text{--}645$  nm すなわち赤色蛍光で、蛍光量子収率  $\Phi = 0.34\text{--}0.89$  の値を示した。これらの色素は、植物の光合成に必要な青色光を吸収することなく近紫外光や黄色光を吸収して、植物が必要とする赤色光の強度を増大させる優れた波長変換機能を有することを確認した。(詳細は論文①、②を参照のこと)

### ④ アゾ-ヒドラゾン系

植物の光形態形成に関わるフィトクロムは、赤色光と近赤外光の相対強度比に影響を受けて、植物の質的生長をコントロールしている。そこで、可視光を近赤外光に変換する近赤外蛍光色素を分子設計・合成した。

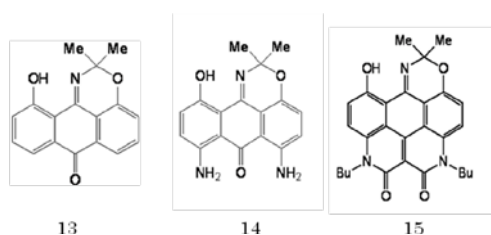


色素合成中間体(1)および(2)を出発原料とし、p-置換フェニルヒドラジンと反応させてアゾ-ヒドラゾン配位子を合成しホウ素錯体化することにより、新規なアゾ-ヒドラゾン系ホウ素錯体(9)および(10)を得た。ホウ素錯体化によって発光効率の向上、および吸収と蛍光波長の大幅な赤色シフト化が引き起こされ、色素 9、10 は  $\lambda_{\max} = 650\text{--}675$  nm ( $\epsilon_{\max} = 80,000\text{--}130,000$ ) の非常に強い吸収帯を示し、対応する蛍光スペクトルは近赤外領域  $F_{\max} = 680\text{--}750$  nm で蛍光を発した。これ

により、赤色光を吸収して近赤外光を増幅させることができる新規な近赤外発光性色素を開発することができた。(詳細は学会発表⑨、⑩、⑫を参照のこと)

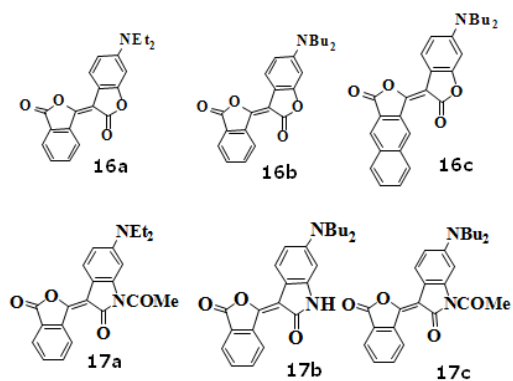
#### ⑤ アントラキノイド系

新規な複素多環アントラキノイド系蛍光色素(13)を分子設計・合成した。さらに発光性の増大を目的として置換基導入(14)や環拡張効果(15)を検討した。顕著な置換基効果が確認され吸収極大波長が190 nm、蛍光極大波長が23 nm長波長シフトした。また、環拡張した色素は蛍光量子収率が約27倍大きく向上し、明確な構造改善効果が確認できた。(詳細は学会発表④、⑦、⑪を参照のこと)



#### ⑥ ジラクトン-ラクタム系

赤色蛍光色素の開発を目的として、ジラクトン系(16)およびラクトン-ラクタム系蛍光色素(17)を分子設計・合成した。溶液状態、固体状態および高分子樹脂フィルム中における光物性を測定し、光物性に及ぼす蛍光母体や置換基効果について調べた。



色素(16a-16c)は $\lambda_{\text{max}} = 498\text{--}507\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 28,500\text{--}35,300$ );  $F_{\text{max}} = 575\text{--}584\text{ nm}$  ( $\Phi = 0.48\text{--}0.75$ )の強い蛍光帯を示した。一方、色素(17a-17c)は $\lambda_{\text{max}} = 508\text{--}544\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 21,000\text{--}27,200$ );  $F_{\text{max}} = 597\text{--}615\text{ nm}$  ( $\Phi = 0.24\text{--}0.66$ )の蛍光帯を示した。固体状態では、どの色素も励起・蛍光波長は大きく深色移動し蛍光量子収率は減少するものの、蛍光帯は近赤外領域に達することがわかった。色素を

含有させたポリスチレンフィルムは、色素(16a-16c):  $\lambda_{\text{ex}} = 512\text{--}528\text{ nm}$ 、 $F_{\text{max}} = 568\text{--}603\text{ nm}$  ( $\Phi = 0.79\text{--}0.81$ )を示し、色素(17a-17c):  $\lambda_{\text{ex}} = 513\text{--}552\text{ nm}$ 、 $F_{\text{max}} = 577\text{--}606\text{ nm}$  ( $\Phi = 0.35\text{--}0.62$ )を示した。蛍光フィルムのキセノン促進耐候試験では、色素(16)の方が耐久性に優れていることがわかった。(詳細は学会発表①、⑥を参照のこと)

#### (2) 蛍光フィルムの作製、光物性、波長変換機能・耐久性評価と応用

開発した色素の中から発光効率、溶解性、耐熱・耐光性に優れた青色光、緑色光、または赤色光を放射する蛍光色素を選出し、ポリスチレン樹脂中に0.05wt%含有させて厚み100  $\mu\text{m}$ の蛍光フィルムを作製し、波長変換資材としての機能性を評価した。青色蛍光フィルムは、近紫外線(<400nm)領域の光を吸収して青色光(477nm付近)領域の光を増幅する。それに対して、緑色蛍光フィルムは、近紫外～青色光領域の光を吸収して緑黄色光(490~540 nm)領域の光を増幅する。また、赤色蛍光フィルムは紫外線(400nm以下)領域と緑黄色領域(530nm付近)の光を吸収して赤色光領域(600~660 nm)の光を増幅する機能を有していることが明らかとなった。これらの蛍光フィルムは、植物栽培における光環境調整資材として応用できることがわかった。(詳細は学会発表⑤、⑬を参照のこと)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6件)

- H. E. Ooyama, T. Ide, T. Tanigami, H. Yamasaki, A. Harada, Y. Nagahama, and K. Yoshida, "Photophysical properties and photostability of novel unsymmetric poly-cyclicphenazine-type D- $\pi$ -A fluorescent dyes and the dye-doped films", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 230, 2012, 38-46. 査読有
- H. E. Ooyama, T. Ide, H. Yamasaki, Y. Nagahama, A. Ono, and K. Yoshida, "Photophysical properties and photostability of novel symmetric polycyclicphenazine-type fluorescent dyes and the dye-doped films", *Dyes and Pigments*, 94, 2012, 103-112. 査読有
- H. E. Ooyama, Y. Ooyama, T. Hino, T. Sakamoto, T. Yamaguchi, and K. Yoshida, "Synthesis and photophysical properties of structural isomers of novel 2,10-disubstituted benzofuro[2,3-e]naphthoxazole-type

fluorescent dyes.”, *Dyes and Pigments*, 91, 2011, 481-488. 査読有

- ④ Y. Ooyama, S. Nabeshima, T. Mamura, H. E. Ooyama, and K. Yoshida, “Heterocyclic quinol-type fluorophores, Effect of forming a continuous intermolecular hydrogen bonding chain between fluorophores on the solid-state fluorescence properties”, *Tetrahedron*, 66, 2010, 7954-7960. 査読有
- ⑤ Y. Ooyama, H. Kumaoka, K. Uwada, and K. Yoshida, “Photophysical properties of phenanthro[9, 10-d]imidazole-type fluorescent hosts upon inclusion of organic solvent molecules”, *Tetrahedron*, 65, 2009, 8336-8343. 査読有
- ⑥ Y. Ooyama, K. Uwada, H. Kumaoka, and K. Yoshida, “Drastic solid-state fluorescence enhancement behavior of phenanthro[9,10-d]imidazole-type fluorescent hosts upon inclusion of carboxylic acids”, *Eur. J. Org. Chem.*, 34, 2009, 5979-5990. 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- ① 田中純平、洲口達哉、吉田勝平、「ラク トン-ラクタム系蛍光色素の合成と溶液、 固体、高分子フィルム中における光物性」、 日本化学会第92春季年会、2012年 3月27日、 慶応義塾大学。
- ② 宮田祥平、地海拓未、吉田勝平、「複素 多環系蛍光色素の合成と溶液、固体、高 分子フィルム中における光物性」、日本化学 会第92春季年会、2012年3月27日、慶 応義塾大学。
- ③ 上村和稔、宮里一吉、吉田勝平、「縮合 多環フェナジン系蛍光色素の高分子フ ィルム中における光物性と耐光性評価」、 日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、 慶応義塾大学。
- ④ 上村和稔、板倉章博、吉田勝平、「縮合 多環キノイド系蛍光色素の高分子フ ィルム中における光物性と耐光性評価」、 日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、 慶応義塾大学。
- ⑤ 手林慎一、吉田勝平、「ピーマンにおけ るフラボノイド生合成に対する光の影響」、 日本農芸化学会中国四国支部第32回講 演会、2012年1月21日、鳥取大学。
- ⑥ 田中純平、吉田勝平、「ジラクトン系 蛍光色素の合成と光物性評価」、日本化学 会西日本大会、2011年11月13日、徳島 大学。
- ⑦ 上村和稔、吉田勝平、「縮合多環キノ イド系蛍光色素の合成と光物性」、日本化学 会西日本大会、2011年11月13日、徳島大

学。

- ⑧ 吉田勝平、「固体発光性蛍光色素の波長 変換特性と植物栽培への応用」、近畿化学 協会機能性色素部会研修セミナー(招待講 演)、2011年10月11日、大阪府立大学。
- ⑨ 大山晴香、坂本雄大、池 麻希、吉田勝 平、「近赤外発光を示す新規な複素多環ア ズーヒドラゾン系ホウ素錯体の合成と光 物性評価」、日本化学会第91春季年会、2011 年3月11日、神奈川大学。
- ⑩ 坂本雄大、池 麻希、吉田勝平、「新規 な複素多環アズーヒドラゾン系ホウ素錯 体の合成と光物性評価」、日本化学会第91 春季年会、2011年3月11日、神奈川大学。
- ⑪ 上村和稔、板倉章博、吉田勝平、「複素 多環アントラキノイド系蛍光色素の合成 と機能評価」、日本化学会第91春季年会、 2011年3月11日、神奈川大学。
- ⑫ H. E. Ooyama, and K. Yoshida, “Synthesis and photophysical properties of novel fluorescent azo-hydrazone-type boron complexes”, *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)*, 2010年12月17日、ハワイ(米国)。
- ⑬ 大山晴香、浜田和俊、島崎一彦、吉田勝 平、「蛍光色素含有波長変換フィルムの植 物組織培養への応用」、日本化学会第90春 季年会、2010年3月28日、近畿大学。
- ⑭ K. Yoshida, H. E. Ooyama, “Synthesi s and Photophysical Properties of P olycyclic Phenazine-type Fluorescent Dyes (2)”, *The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry*, 2009年11月11日, Rih ga Royal Hotel Kyoto.
- ⑮ T. Sakamoto, H. E. Ooyama, K. Yoshi da, “Synthesis and Photophysical Prop erties of New Oxazole-type Fluorescent Dyes”, *The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry*, 2009年11月11日, Rihg a Royal Hotel Kyoto.
- ⑯ H. E. Ooyama, and K. Yoshida, “Syn thesis and Photophysical Properties of Poly-cyclic Phenazine-type Fluorescent Dyes (1)”, *The Eleventh Internati onal Kyoto Conference on New Aspect s of Organic Chemistry*, 2009年11月1 0日, Rihga Royal Hotel Kyoto.
- ⑰ 板倉章博、上野友徳、吉田勝平、「アン トラキノイド系ホウ素錯体の結晶構造と 固体発光性」日本化学会西日本大会、2009 年11月7日、愛媛大学
- ⑱ 谷上拓也、日野利彦、吉田勝平、「複素 多環フェナジン系蛍光色素の合成と光物 性」日本化学会西日本大会、2009年11月

7日、愛媛大学.

- ⑬ 中川安由、大山晴香、坂本武大、吉田勝平、「新規アゾーヒドラゾン系蛍光色素の光物性に及ぼすホウ素錯体化と置換基効果」日本化学会西日本大会、2009年11月7日、愛媛大学.

[図書] (計 0件)

[産業財産権] (計 0件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 勝平 (YOSHIDA KATSUHIRA)

高知大学・教育研究部総合科学系・教授

研究者番号：30036595

### (2) 研究分担者:

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし