

称号及び氏名	博士（工学） 上坂 敏之
学位授与の日付	2022年9月23日
論文名	励起状態分子内プロトン移動を示すベンゾトリアゾール骨格を基盤とした青色蛍光色素の開発
論文審査委員	主査 八木 繁幸 副査 原田 敦史 副査 松本 章一 副査 前田 壮志

論文要旨

紫外光を吸収して青色光を放出する波長変換材料は、太陽電池の光電変換効率の向上や光合成の制御による農作物の高品質化に寄与すると期待されている。紫外光で励起されて青色蛍光を発する有機系蛍光色素は波長変換材料に適用可能であるが、励起状態での反応性が高いために無機系材料に比べて光安定性が低く、太陽光下における連続的な使用には大きな制約があった。そのため、現状では、太陽電池用途や農園芸用途のような、長期間太陽光下で使用される波長変換材料として有機青色蛍光色素は適用されていない。しかしながら、波長変換材料には、資源問題、製造コストおよび安全性の観点から、レアメタルフリーの有機系青色蛍光色素の使用が望ましく、その開発は喫緊の課題である。

2-(2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体（以下、HBTA）は、優れた光安定性を示す。HBTAは基底状態において、プロトン供与性のヒドロキシ基とプロトン受容性のベンゾトリアゾール環の窒素原子の間で分子内水素結合が形成された中性構造となっている。HBTAが紫外光を吸収して励起すると、ヒドロキシ基のプロトンが窒素原子上に移動する励起状態分子内プロトン移動（excited-state intramolecular proton transfer、以下、ESIPT）が起こり、励起状態で双性イオン構造となる。その後、超高速で無放射失活し、逆プロトン移動を経て元の中性構造の基底状態が再生する。高効率な無放射失活のために、光反応や蛍光発光による失活が抑制されるため、HBTAは太陽光下での連続使用に耐える光安定性を有し、自動車用プラスチック部材の紫外線による劣化防止やメガネレンズ等への紫外線カット機能付与に広く用いられている。

一方、ESIPTのプロトン供与に関わるヒドロキシ基をもたない2-フェニル-2*H*-ベンゾトリアゾール

誘導体（以下、BTA）は ESIPT に起因した無放射失活過程がないために、強い青色蛍光発光を示す。このように、ESIPT に関わるプロトン供与基は HBTA や BTA の光安定性や発光特性に強く影響する。

以上の背景から、本研究では、高い光安定性を持つ HBTA やヒドロキシ基以外のプロトン供与基を有する BTA の ESIPT を制御し、これらの発光特性と光安定性のバランスを調整することで、波長変換材料に応用可能な青色蛍光発光分子群を開発した。HBTA や BTA に導入された置換基が励起状態の失活過程に及ぼす影響を、電子吸収特性、蛍光発光特性および光安定性の観点から精査した。また、光安定性を付与する成分として HBTA に着目し、HBTA と蛍光発色団を結合させたダイアド分子を合成した。HBTA 成分および蛍光発色団の種類や両成分間の結合様式が電子吸収特性と蛍光発光特性に与える影響を明らかにするとともに、波長変換フィルムへの適用可能性を光安定性の観点から検討した。さらに、青色蛍光性 BTA を含有するポリマーフィルムを作製して、それらをトマトの栽培場所に設置し、トマトの成長とリコピン含量の評価を通して、光合成に関わる青色光増加の影響を明らかにするとともに、青色蛍光性 BTA の波長変換材料としての有用性を検証した。

第 1 章では、本論文の緒言として、本研究の背景と目的、本論文の概要について述べた。

第 2 章では、BTA のフェニル基の 2 位にアミノ基、アセトアミド基、および *N*-メチルアミノ基を導入した BTA 誘導体の合成とこれらの光吸収特性および発光特性についてまとめた。得られた誘導体は分子内に N-H \cdots N 水素結合を持つことが、紫外可視吸収分光法とプロトン核磁気共鳴分光法による評価から明らかとなった。これらの BTA 誘導体は、CHCl₃ 中において分子内水素結合が形成しているにもかかわらず、ESIPT に起因した無放射失活が支配的ではなく、弱い青色蛍光発光を示すことが明らかとなった。また、アミノ基および *N*-メチルアミノ基を導入した BTA は二重発光を示した。さらに、アセトアミド基を導入した BTA は、極性溶媒中で分子内水素結合が阻害され、それに伴った吸収スペクトルの変化や、ESIPT の阻害による蛍光発光の増強が見られた。加えて、これらの BTA はポリ(メタクリル酸メチル) (以下、PMMA) フィルム中で、溶液中より強い青色蛍光発光を示した。このように、ESIPT に起因して蛍光を示さない HBTA とは異なり、N-H \cdots N 分子内水素結合を有する BTA は、青色蛍光発光を示すことや導入する置換基が発光特性に影響することが明らかとなった。

第 3 章では、ベンゾトリアゾール環の 5 位にアミノ基が導入された HBTA の合成と蛍光発光特性および光安定性についてまとめた。通常、5 位に置換基を持たない HBTA は ESIPT に続く無放射失活により蛍光発光を示さない。しかしながら、5 位にアミノ基が導入された HBTA は、CHCl₃ 中や CH₃OH 中において青色蛍光発光を示した。5 位のアミノ基の電子供与性によりベンゾトリアゾール環のプロトン受容能が低下し、その結果、ESIPT が抑制されることで、蛍光発光が促進されたと考えられる。さらに、これらのアミノ基を付与した HBTA を含有する PMMA フィルムの光安定性は、一般的な HBTA を含有する PMMA フィルムと比較して非常に低く、ESIPT の抑制により励起状態で分解反応が起こることが示唆された。

第 4 章では、HBTA と青色蛍光性 1,8-ナフタルイミド誘導体（以下、NI）を直接結合させたダイアド分子（以下、HBTA-NI）の合成と、これらの発光特性および光安定性についてまとめた。HBTA-NI は CH₃OH 中において、NI 成分に由来する青色蛍光発光を示したが、単体の NI より蛍光量子収率は低下し、HBTA 成分による無放射失活が促進された。また、HBTA-NI では低温下でりん光強度が増強し、項間交差が促進された。量子化学計算では ESIPT が熱力学的に許容な過程であることが示された

ことから、NI 成分による蛍光失活と、HBTA 成分の ESIPT に関連した無放射失活の 2 つの失活過程が存在することが示唆された。HBTA-NI を含有する PMMA フィルムは紫外光を吸収して青色蛍光発光を示した。単体の NI のみを含有するフィルムや HBTA と NI の等モル混合物を含有するフィルムでは、紫外線の連続照射により色素の分解が顕著に見られたのに対し、HBTA-NI 含有フィルムは劣化が少なく、高い光安定性を示した。これらより、HBTA を蛍光色素へ直接結合させることで、蛍光発光団の発光特性を維持しながら光安定性を付与できることが明らかとなった。

第 5 章では、HBTA 成分とヒドロキシ基以外の置換基をフェニル基上を持つ青色蛍光性 BTA 成分をエステル結合により連結したダイアド分子（以下、HBTA-BTA）を合成し、それらの発光特性および光安定性についてまとめた。BTA 成分のフェニル基の 3 位と 5 位に置換基をもたない HBTA-BTA は、非常に低い蛍光量子収率を示し、HBTA 成分による無放射失活の促進が示唆された。一方、フェニル基の 3 位と 5 位の両方にメトキシ基を有する BTA 成分からなる HBTA-BTA は、単体の BTA と同程度の蛍光量子収率を示し、HBTA 成分を付与した影響は認められなかった。このように、HBTA-BTA の蛍光量子収率は、BTA 成分の置換基に影響されることが明らかとなった。HBTA-BTA の低温下におけるりん光の強度は単体の BTA より低いことから、HBTA 成分により項間交差が抑制されることが示唆された。量子化学計算から、ESIPT が熱力学的に許容な過程であることが予想され、BTA 成分による蛍光失活に加えて、ESIPT を経た HBTA 成分による無放射失活の存在が示唆された。HBTA-BTA を含有する PMMA フィルムは紫外光を吸収して青色蛍光を発したが、それらの光安定性は低いことが明らかとなった。HBTA-BTA では、2 つの成分がエステル結合で連結されており、両成分の結合様式が光安定性の影響することが示唆された。

第 6 章では、プロトン供与基をもたない BTA を含有する波長変換フィルムをトマトの栽培場所に設置し、トマト果実の成長とリコピン含量への影響を評価した結果についてまとめた。用いた BTA は強い青色蛍光発光を示し、ポリカーボネート（以下、PC）フィルム中において、338 nm の極大吸収波長、410 nm の極大発光波長、および 74% の蛍光量子収率を示すことから、紫外光を青色光に変換する優れた波長変換性と発光効率をもつことがわかった。この BTA は PC フィルム中において、4 週間太陽光に暴露しても 92% が残存し、短期間の農作物の栽培に使用できることが明らかとなった。このフィルムをトマトの栽培場所に設置したところ、波長変換により光合成に必要な青色光が増加して、さまざまな品種のトマトのリコピン含量の増加と成長促進が認められた。このように、BTA 含有 PC フィルムは波長変換材料として有効であることが示された。

第 7 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、太陽光下で適用可能な波長変換資材の創出を目的として、励起状態分子内プロトン移動（以下、ESIPT）を示す 2-フェニル-2*H*-ベンゾトリアゾール骨格からなる新規青色蛍光色素の開発と、それらの波長変換材料としての機能評価に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) ESIPT のプロトン供与基としてアミノ基等をもつ 2-フェニル-2*H*-ベンゾトリアゾール（以下、BTA）

誘導体の合成に成功した。それら誘導体では、アミノ基等の N-H 部位における ESIPT に由来して無放射失活が抑制され、蛍光発光が促進されることを明らかにした。また、それらを添加したポリマーフィルムが紫外光を吸収して青色蛍光を発する波長変換機能をもつことを明らかにした。

- (2) ESIPT のプロトン受容性骨格であるベンゾトリアゾール環にアミノ基等の電子供与基を導入した BTA 誘導体の合成に成功した。電子供与基はベンゾトリアゾール環のプロトン受容性を低下させて ESIPT を抑制し、青色蛍光発光を促進するが、光安定性を低下させることを明らかにした。
- (3) ESIPT に由来する無放射失活により高い光安定性をもつ 2-(2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール誘導体（以下、HBTA）と青色蛍光性ナフタルイミド誘導体を共有結合で連結したダイアド分子の合成に成功した。それらは青色蛍光を示すとともに高い光安定性を示し、HBTA 成分が光安定性の向上に寄与することを明らかにした。
- (4) HBTA 成分と青色蛍光性 BTA 成分をエステル結合で連結したダイアド分子を合成した。得られたダイアド分子は青色蛍光を示したが、それらの光安定性は低下したことから、2つの成分の結合様式が光安定性に影響することを明らかにした。
- (5) 青色蛍光性 BTA 誘導体を添加した波長変換フィルムはトマトの栽培環境において高い光安定性を示し、さまざまな品種のトマトのリコピン含量の増加と成長促進に寄与することを明らかにした。

以上の諸結果は、ESIPT により高い光安定性をもつメタルフリー有機蛍光色素の創製と太陽光下での実用に耐える波長変換材料の実現につながる重要な知見を与えるものであり、有機材料化学分野の学術的かつ産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。