

## 令和4年度実績報告書

令和5年3月12日

公立千歳科学技術大学  
学長 宮永 喜一 様

公立千歳科学技術大学特別研究等助成要綱第7条に基づき、下記のとおり報告いたします。

報告者	所属	応用化学生物学科	職名	准教授
	氏名	坂井 賢一	ふりがな	さかい けんいち
研究課題名	有機薄膜円偏光レーザ実現のための ESIPT 型蛍光色素の開発			
本研究費による発表論文、著書など	<ul style="list-style-type: none"><li>・小林 圭, 青木桃佳, 坂井賢一, 芥川智行, オクタヒドロビナフトールの会合に伴う光学活性発現, 日本化学会北海道支部 2023 年冬季研究発表会, 2023 年 1 月.</li><li>・小林 圭, 青木桃佳, 坂井賢一, 芥川智行, 低分子系 <math>\pi</math> 共役キラル分子の会合に伴うキラリティ増強, 日本化学会第 103 回春季年会 2023 年 3 月.</li></ul>			

【背景と目的】

有機薄膜レーザは、活性媒体となる有機レーザ色素の設計自由度によりレーザ発振波長をある程度自在に設定出来るという利点から、励起レーザ光の波長変換素子として多くの関心を集めてきた。しかしながら一般に有機色素は薄膜のような固体状態では濃度消光を起こしてしまうため、有機薄膜レーザ用の色素には濃度消光を起こさず、また、より低い励起エネルギーで増幅自然放出光(ASE)を発生させるための特性が求められている。我々は、励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)型蛍光色素がそれら条件を満たし得る有望な色素であることを報告してきた[1]。一方で最近、円偏光の有効活用を志向したデバイス開発が注目されている[2]。そのため色素にも固体状態での優れた発光特性や発光の円二色性(CD)が要求される。そこで本研究では、ESIPT色素骨格を基にした、軸不斉(アトロプ異性)を有する新たな蛍光色素を設計・合成し、最終的にはアトロプ異性体の色素薄膜から左右異なる円偏光ASEの発生を目指すこととした。

【結果成果と現在の取組状況】

軸不斉により R体と S体が存在するオクタヒドロビナフトール(hbNaph)を出発物質として、ESIPTに有効な骨格であるヒドロキシベンゾチアゾール(HBT)を連結した新規色素(図1a)を合成した。得られた粉末はESIPT色素特有のStokesシフトの大きな黄色の強い蛍光を示した。一方、その色素溶液のCDスペクトルには吸収極大波長の領域に明確なコットン効果が確認された(図1b)。円偏光発光(CPL)を期待して近畿大の今井喜胤先生ご協力の下でCPL測定を行ったが、残念ながら色素溶液及び色素をドープしたポリマー薄膜のどちらからともCPLを観測することは出来なかった。現在その理由については、ESIPT色素の特徴であるエノール型からケトン型への構造変化がHBTのLUMOのエネルギーレベルを大きく変化させ、隣接するエノール型HBTのLUMOとの間で有効な分子内励起子カップリングを起こすことが出来ないためと推定しており、その検証と打開策を探っている。

また、2つのHBT骨格間の立体障害を除くことで軸回転が可能となりアキラルなESIPT色素も新規に合成した(図2a)。得られた粉末はESIPT由来の強い橙色蛍光を示した。当然ながら結晶中ではR体とS体が等量存在するラセミ体であることが確認されるが(図2b)、現在このようなESIPT色素の脱ラセミ化の可能性を探る研究を進めている。本申請研究での顕著な成果はその検討過程で得られ、色素合成の出発物質として用いたキラルなhbNaphが、その高濃度溶液中で分子のキラリティに由来するCDバンドよりも長波長側の領域に会合体由来のCDバンドを与えることを見出した。我々は昨年度ベンゼン環程度の小さなπ系であっても条件次第では安定な会合体の形成や会合体由来の特異な光学特性の導出が可能であることを報告しているが[3]、今回hbNaphで確認された現象も小さなπ系を集積化させるための新たな設計指針に繋がると捉えている。

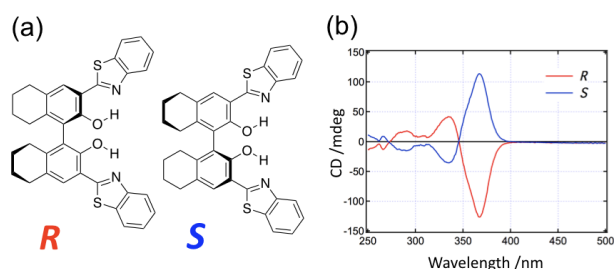


図1 (a)アトロプ異性をもつ HBT 連結型 ESIPT 色素と(b)その CD スペクトル

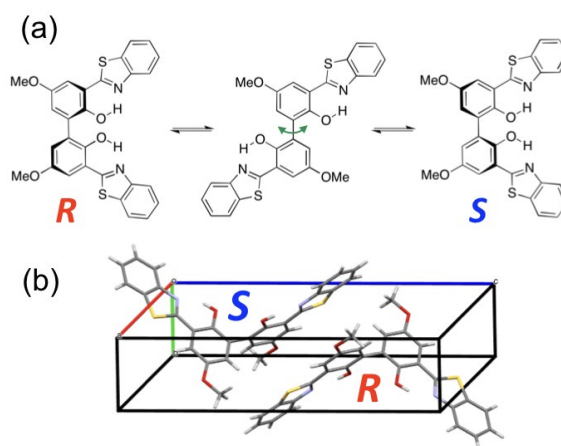


図2 (a) BP部分の回転障壁を除いたHBT連結型ESIPT色素と(b)その結晶構造。

【参考文献】

- [1] K. Sakai, T. Tsuzuki, Y. Itoh, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, "Using proton-transfer laser dye for organic laser diodes", *Appl. Phys. Lett.* (2005) **86**, 081103.
- [2] Da-W. Zhang, M. Li, C.-F. Chen, "Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes", *Chem. Soc. Rev.* (2020) **49**, 1331-1343.
- [3] M. Takahashi, K. Sakai, K. Sambe, T. Akutagawa, "Supramolecular complexation and collective optical properties induced by linking two methyl salicylates via a  $\sigma$ -bridge", *J. Phys. Chem. B* (2022) **126**, 16, 3116-3124.