

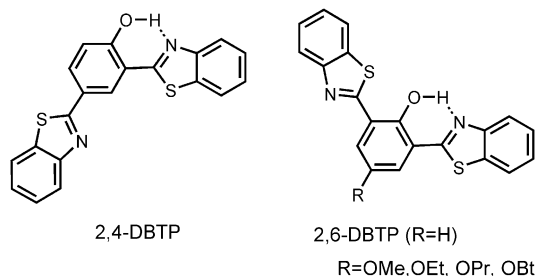
π 系を拡張した ESIPT 色素の蛍光発光制御

(千歳科技大[†], 東北大多元研[‡])

○坂井 賢一[†], 石川 貴明[†], 池田 千織[†], 菊池 毅光[‡], 芥川 智行[‡]

Fluorescence emission control of ESIPT dyes with an extended π -system
(Chitose Inst. of Sci.& Tech.[†], IMRAS, Tohoku Univ.[‡]) ○Ken-ichi Sakai[†], Takaaki Ishikawa[†],
Chiori Ikeda[†], Takemitsu Kikuchi[‡], Tomoyuki Akutagawa[‡]

【序】励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)は、光励起によるエノール型(E^*)からケト型(K^*)へのプロトン互変異性である。ESIPT 経由して蛍光を発する色素(ESIPT 色素)は、その蛍光波長や強度が溶媒やイオンなどの外的要因に影響受けやすく、またプロトン移動に伴う大きなストークスシフトのため、自己吸収を回避できる、濃度消光を起こしにくいなど、蛍光プローブや有機 EL などの固体発光材料として優れた特性をもつ。我々は 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole を基本骨格としてその π 系を拡張した様々な ESIPT 色素を合成し、蛍光特性を評価している。今回、dibenzothiazolyphenol(DBTP)系色素から白色蛍光や赤色蛍光を観測した結果について報告する。



【結果と考察】

◆ 2,4-DBTP の蛍光溶バトクロミズムと白色蛍光薄膜の作製

2,4-DBTP の粉末は強い黄色の蛍光を示す(蛍光極大波長 $\lambda_{em}=570$ nm、蛍光量子収率 $\Phi_f=0.68$)。同様の蛍光はクロロホルム溶液でも観測される($\lambda_{em}=554$ nm, 励起極大波長 $\lambda_{ex}=378$ nm, Stokes シフト $\Delta S=8404$ cm^{-1})。大きな ΔS は ESIPT が起こっていることを示唆しており、よって 570 nm や 554 nm の蛍光バンドは K^* からの遷移に由来すると言える。2,4-DBTP のクロロホルム溶液は 380 nm 以上の可視光領域に吸収を持たず無色

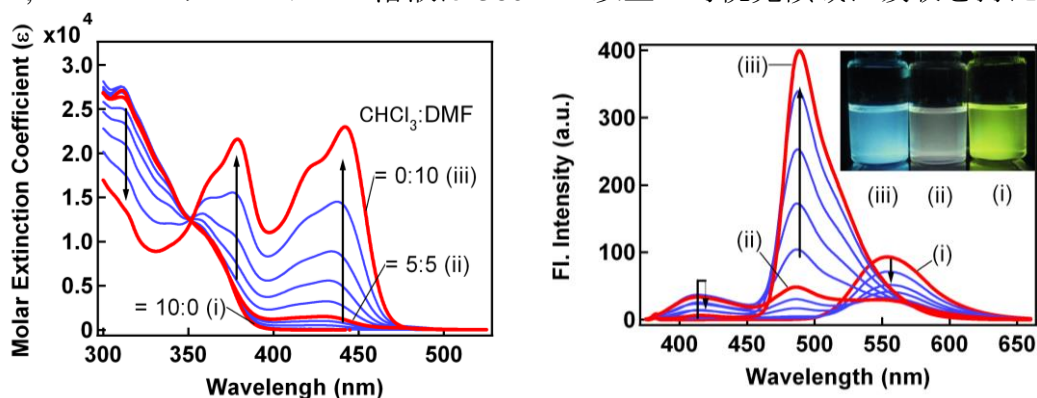


Fig. 1 Absorption (left) and fluorescence (right) spectral changes by changing the $CHCl_3$:DMF (v/v) ratio from 10:0 (i) to 0:10 (iii). The inset is a photograph of 2,4-DBTP solutions prepared in $CHCl_3$ (i), DMF (iii), and $CHCl_3$:DMF=1:1 (ii) under irradiation by a 365 nm ultraviolet lamp.

透明であるが、極性溶媒の DMF 添加により黄色に着色し、吸収スペクトルには 442 nm と 379 nm に新たなバンドが出現する (Fig. 1 左)。それに伴い蛍光スペクトルには、 K^* から黄色蛍光バンドの減少と、青色領域の 410 nm と 485 nm に新たなバンドの出現が確認される (Fig. 1 右)。クロロホルムと DMF の割合がほぼ等しい時、これら 3 つのバンドの強度も等しくなるため、蛍光は白に見える。更に DMF を増やすと 485 nm バンドが優勢になり、蛍光は青へと変わる。このような蛍光のソルバトクロミズムは、2,4-DBTP の K^* , E^* , 及び A^* (フェノール部位のプロトンが脱離したアニオン型) の存在比が溶媒の極性に影響を受けることに起因する。薄膜でも白色蛍光を得るため、A の代わりとなる青色蛍光体にペリレンを用いて、PMMA 薄膜を作製した (Fig. 2)。2,4-DBTP の大きな Stokes シフトによりペリレンとの間でのエネルギー移動は起こらず、高い蛍光量子収率 ($\Phi_f=0.67$) を実現した。

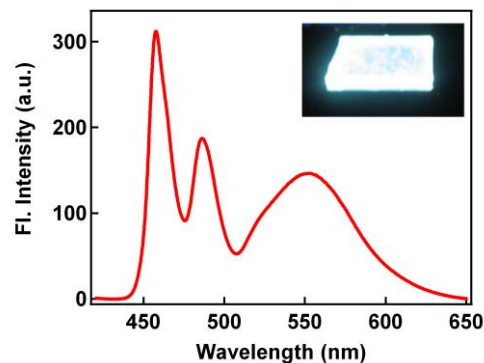


Fig. 2 Fluorescence spectrum of the 2,4-DBTP and perylene co-doped PMMA film, measured by using 365 nm excitation. Inset: photograph under 365 nm ultraviolet irradiation.

◆ 2,6-DBTP のアルコキシ化と固体での高効率赤色蛍光発光

2,6-DBTP では 2,4-DBTP のような白色蛍光は観測されないが、4 位にアルコキシ基を導入すると優れた赤色蛍光特性を示すことが判った。アルコキシ基の長さの違う 4 種類の色素を合成し蛍光特性を調べたところ (Fig. 3, Table 1)、クロロホルム溶液ではどの場合も全く同じ蛍光スペクトル ($\lambda_{em}=619$ nm, $\Delta S=9486$ cm^{-1}) を与えるのに対し、粉末状態では OMe, OEt 体がより長波長側へ、OPr, OBt 体では逆に短波長側へシフトした。パッキング形態の違いが影響していると示唆されるが、実際、単結晶 X 線構造解析結果から、粉末での蛍光の違いは励起子相互作用の違いで説明することが出来る。4 つの中でも、OEt 体は赤色 ($\lambda_{em}=633$ nm) で且つ Φ_f が 0.32 と高い値を示した。一般に優れた固体赤色蛍光材料には、狭い HOMO-LUMO ギャップを得るための大きな π 系と濃度消光を抑制するための嵩高い置換基が必要である。現時点で最も高い Φ_f ($\Phi_f=0.61$, $\lambda_{em}=622$ nm) を示す dithenylbenzothiadiazole 骨格の色素 (Ju Huang, et.al., *Adv. Funct.*

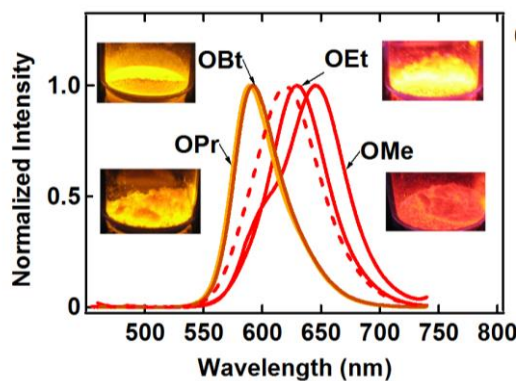


Fig. 3 Fluorescence spectra of alkoxy-modified 2,6-DBTP dyes. A dashed line is the spectrum in $CHCl_3$ solution. They were measured by using 400 nm excitation.

Mater., 2009, **19**, 2978) もそうである。対して、ESIPT 色素の 2,6-DBTP は、分子サイズが小さく、嵩高い置換基がないにもかかわらず高い Φ_f 値を示した。

Table 1. Fluorescence data of alkoxy-modified 2,6-DBTP dyes.

	Fl.	Ex.	Stokes	CIE Coord.		Φ_{Fl}
	λ_{max}	λ_{max}	ΔS	x	y	
OMe	647	452	6668	0.65	0.35	0.17
OEt	633	440	6930	0.64	0.34	0.32
OPr	589	438	5854	0.57	0.41	0.38
OBt	592	423	6749	0.59	0.41	0.44