

## スルホン酸基を導入した2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール結晶における発光性クロミズムと連動した動的分子構造変化

<sup>1</sup>東北大院工, <sup>2</sup>東北大多元研, <sup>3</sup>千歳科技大

○中根由太<sup>1</sup>, 武田貴志<sup>1, 2</sup>, 星野哲久<sup>1, 2</sup>, 坂井賢一<sup>3</sup>, 芥川智行<sup>1, 2</sup>

### Dynamic Molecular Structural Transformation Coupled with Fluorescent Chromism of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole Derivative Bearing Sulfonic Acid

○Yuta Nakane<sup>1</sup>, Takashi Takeda<sup>1, 2</sup>, Norihisa Hoshino<sup>1, 2</sup>, Ken-ichi Sakai<sup>3</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

<sup>3</sup> Chitose Institute of Science and Technology, Japan

**【Abstract】** 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) showed the fluorescence property with remarkably large Stokes-shift due to the Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) through the intramolecular hydrogen-bonding. Herein, we synthesized new sulfonic acid substituted HBT derivative **1**, which crystal structure showed the zwitterionic molecular structure in the absence of intramolecular hydrogen-bonding. Due to the molecular structure of **1** in solid, there was no ESIPT fluorescence. Interestingly, the adsorption for vaporized basic organic compounds induced the solid state ESIPT fluorescence through the dynamic molecular structural change of **1** from the zwitterionic to intramolecular hydrogen-bonding ones.

**【序】** 温度、圧力、ガス吸着などの様々な外部刺激に応答して蛍光特性が変化する発光クロミック材料が、蛍光センサーやメモリー材料への応用の観点から活発に研究されている。<sup>[1]</sup> 興味深い発光クロミズムのメカニズムとして、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 発光が挙げられる。ESIPT 発光は、分子内水素結合を持つ分子の励起状態プロトン移動で生じる異性体からの発光であり、ストークスシフトが非常に大きな値をとる (Figure 1)。<sup>[2]</sup> ESIPT 発光の ON-OFF を外部刺激により制御できれば、波長変化の大きな蛍光応答が誘起できるが、そのような報告例はない。本研究では、ESIPT 発光分子として 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール (HBT) に着目した。HBT 分子に、塩基性分子とのプロトン移動による発光クロミズムを可能とするためにスルホン酸基を導入した新規分子 **1** を設計した。分子 **1** の分子構造、発光特性およびピリジンなどの塩基性分子の蒸気を吸着させた際の発光クロミズムに関する検討を行った。

**【実験】** 分子 **1** は、2-アミノベンゼンチオールと 5-スルホサリチル酸の縮合反応により収率 30 % で合成した。この分子 **1** の分子構造、光学的特性、塩基性分子に対する

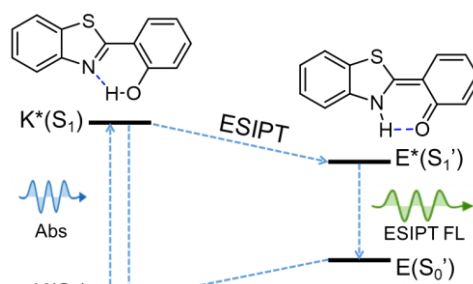
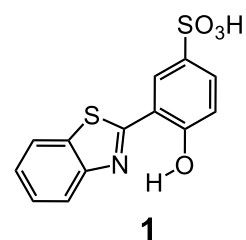


Figure 1. ESIPT process of HBT.



吸着挙動と発光クロミズムを、TG 測定、単結晶 X 線構造解析、粉末 XRD 測定、UV-vis および蛍光スペクトルから評価した。

【結果・考察】 Figure 2 に、298 K で決定した分子 **1** の分子構造および結晶構造を示す。差フーリエ合成の結果、ベンゾチアゾールの窒素原子と結合したプロトンの存在が確認され、分子内酸-塩基反応により、スルホネートとベンゾチアゾリウムから成る双性イオン構造が確認された (Figure 2A)。分子 **1** の C=N 結合距離は 1.331(6) Å は、HBT の C=N 結合距離 (1.281 Å) より約 0.05 Å 長くなっていた。これは、ベンゾチアゾリウムの正電荷が非局在化した共鳴構造をとり、結合長が伸長した結果である。ベンゾチアゾリウム環の N-H プロトンは分子内水素結合の形成を阻害し、結果、ESIPT 発光を示さなかった。分子 **1** は、スルホネート基とベンゾチアゾリウム環の N-H プロトン間で分子間水素結合によるダイマーを形成し、ダイマーの  $\pi$  平面は  $b$  軸方向に平均分子間距離 3.39 Å で均一にスタックしていた (Figure 2B)。

Figure 3 に、分子 **1** の固体蛍光スペクトルを示す。固体の HBT は、510 nm にストークスシフトが約 10000  $\text{cm}^{-1}$  の ESIPT 発光を示すが、分子 **1** は 450 nm にストークスシフトが約 2200  $\text{cm}^{-1}$  の弱い蛍光を示した (Figure 3, blue line)。これは、分子 **1** の非分子内水素結合構造により ESIPT 発光が消失したためである。

さらに、分子 **1** は固体状態で塩基性化合物の蒸気に対する吸-脱着能を示した。固体の **1** に、室温でピリジン蒸気を気相拡散させたところ、TG 測定からピリジン 1 分子に相当する 20.5 % の重量減少が確認され、分子 **1** がピリジン蒸気を吸着できることが明らかとなった。さらに、このピリジン吸着は、分子 **1** の発光特性を劇的に変化した。ピリジン吸着後の分子 **1** は、ESIPT 由来のストークスシフトの大きな発光を 515 nm に示し、蛍光波長を 65 nm も長波長シフトさせた (Figure 3, blue line)。また、ピリジン吸着後の発光色も、弱い青色から強い緑色へと劇的に変化した。単結晶 X 線構造解析より、ピリジンを吸着した分子 **1** が、ESIPT 発光が可能な分子内水素結合型の分子構造に変化していることが示され、ピリジン吸着に伴うダイナミックな分子構造変化が結晶中で生じ、結果、発光クロミズムが起こる事が明らかとなった。

【参考文献】 [1] Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liua and J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 3878-3896 (2012). [2] V. S. Padalkar and S. Seki, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 169-202 (2016).

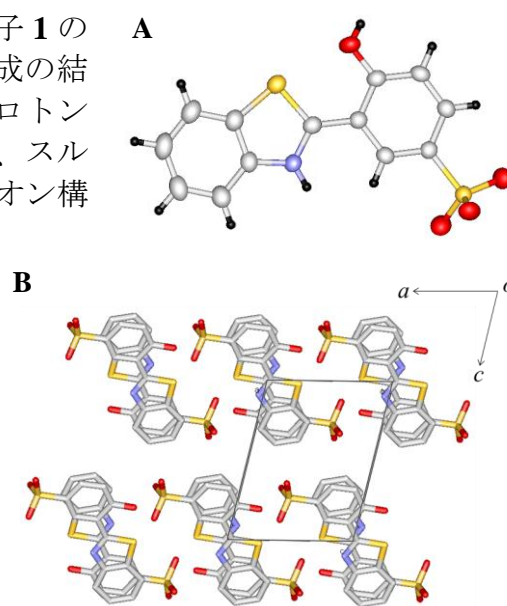


Figure 2. A) Molecular structure of **1**. B) Packing structure of **1**.

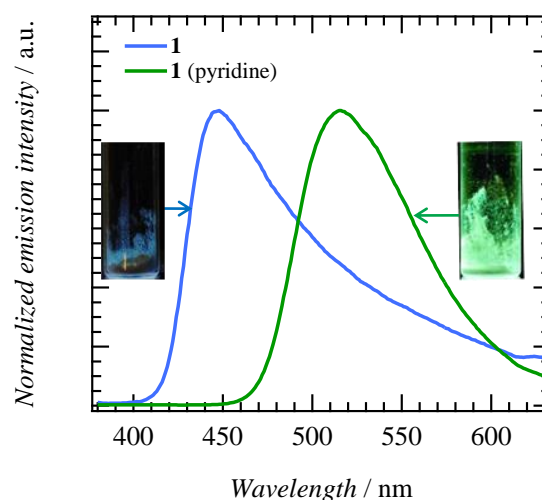


Figure 3. Change of the emission spectra and emission color of **1** by pyridine adsorption.