

分子内水素結合を切替え可能なESIPT色素BTImPの 固体蛍光クロミズムと多色蛍光発光

¹千歳科技大院, ²東北大多元研

○土屋早紀¹, 坂井賢一¹, 中根由太², 菊地毅光², 芥川智行²

An ESIPT fluorophore with a switchable intramolecular hydrogen bond: solid-state fluorochromism and full color emission

○Saki Tsuchiya¹, Ken-ichi Sakai¹,

Yuta Nakane², Takemitsu Kikuchi², Tomoyuki Akutagawa²

¹Chitose Institute of Science and Technology

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

【Abstract】 A novel excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore of BTImP, in which benzothiazole (BT) and imidazole (Im) rings are respectively linked to the 2,6 positions of a phenol, was designed and synthesized. The switching of two intramolecular hydrogen bonds from the phenol proton to either the BT or Im nitrogen was reversibly induced by external acid/base stimuli due to protonation/ deprotonation of the Im site. The fluorescence color of BTImP was thus changed with high contrast between green and orange, which could be achieved even in a BTImP-doped Nafion film.

近年、圧力や摩擦、熱、ゲスト認識など、外部からの刺激に応答して蛍光特性が可逆的に変化する固体蛍光クロミズムが注目されている。我々は、励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)型蛍光色素の優れた蛍光特性に着目して研究を進めている中、最近、酸/塩基に反応して分子内水素結合部位が切替わることを想定した新規ESIPT型色素BTImP(Fig. 1a)を合成した^[1]。BTImPはTHF溶液中で、イミダゾール(Im)側に形成された水素結合でのESIPTによる緑色蛍光を示すが、酸の添加により、Im環がプロトン化されることで水素結合がベンゾチアゾール(BT)側に切替わり、橙色蛍光を示す。実際、水素結合の切替えは単結晶X線構造解析からも確認出来る(Fig. 1b)。このような蛍光クロミズムを固体状態で実現するため、BTImPをNafionにドーピングした薄膜で検討した。

BTImPのDMSO溶液にNafion膜を30分間浸漬させることで、黄色に着色した。それを1NのHCl水溶液に浸すと橙色蛍光を示した。その後、1NのNaOH水溶液に浸すと蛍光色は橙から緑へと劇的に変化した。このような水溶液に浸す作業を交互に数回繰り返しても、緑と橙の蛍光色スイッチングを確認することが出来た。BTImPはNafion膜の細孔内に存在し、そこへH⁺やOH⁻が浸透することで、Im環へのプロトン脱着が起こり、可逆的に蛍光色が変化すると考えられる。しかしながら、橙色蛍光を示すNafion

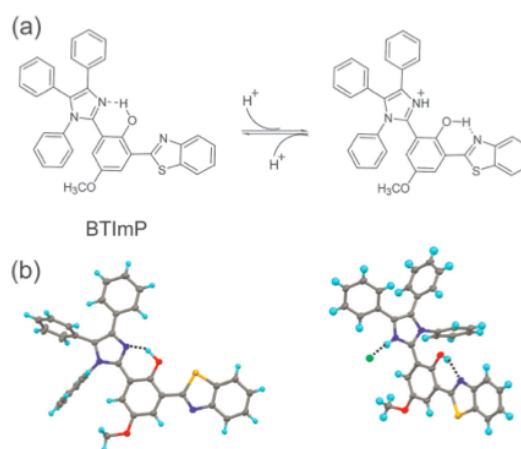


Fig. 1 (a) Structural formula of BTImP and its protonated form. (b) Crystal structures of BTImP (left) and its HCl salt (right).

膜は乾燥すると蛍光色が青へと変化した(Fig. 2)。これは、プロトン化したBTImPがNafion側鎖スルホン酸基と相互作用することでESIPTプロセスに影響を与えていることを示唆する。

アニオン種がBTImPの蛍光特性に与える影響を系統的に調べるため、以下の酸化合物(HX, X=BF₄⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻)をBTImP溶液に添加して蛍光スペクトルを測定した。緑色蛍光を示すBTImPの1,4-dioxane溶液に、濃度の異なるHClO₄水溶液を添加すると、Fig. 3のような蛍光スペクトル変化が起こり、緑(極大波長λ_{max}=547 nm)、赤(λ_{max}=600 nm)、白、そして青(λ_{max}=480 nm)と、単一分子からフルカラー蛍光が観測された。これらの蛍光の起源はストークスシフトの大きさから、緑がIm側でのESIPT発光、赤がBT側でのESIPT発光、青がBT側でのESIPTがClO₄⁻イオンによって妨害された結果のエノール発光と帰属できる。

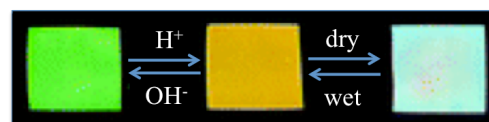
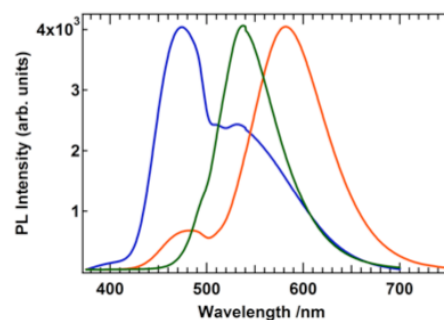


Fig. 2 Fluorescence spectra of BTImP-doped Nafion films. The blue line is the spectrum for a dipped film after drying. The green and orange lines are the spectra after immersing it in basic and in acid solutions. The fluorescence spectra were obtained by excitation at 365 nm. And the fluorescent colors observed in BTImP-doped Nafion films and each photographs under a 365 nm UV lamp.

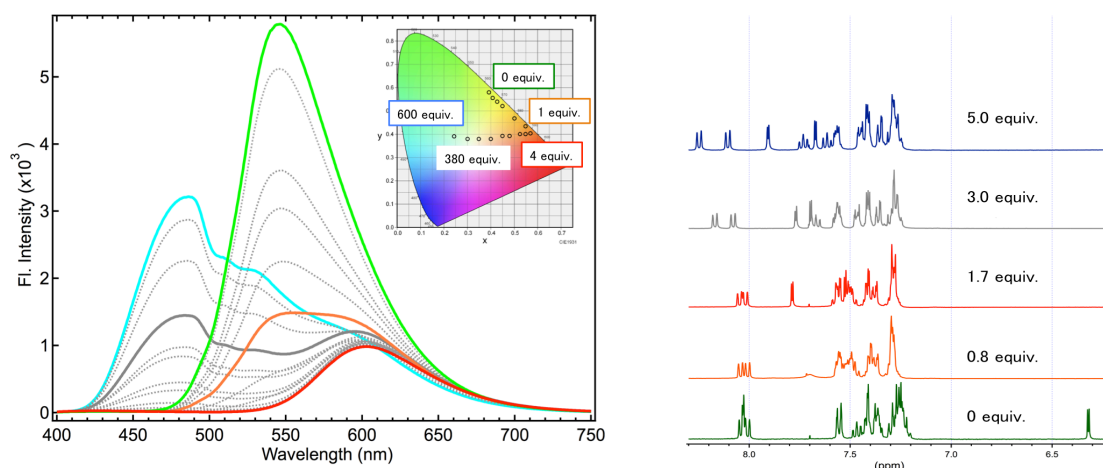


Fig. 3 Fluorescence (left) and ¹H-NMR (right) spectral change of BTImP in 1,4-dioxane solution depending on the concentration of added HClO₄. The excitation wavelength is 365 nm.

BTImPの1,4-dioxane溶液のHClO₄存在下での分子構造変化を調べるために¹H-NMR測定を試みた。赤から青への蛍光色変化に対応して480 nmバンドが増強すると、NMRスペクトルにおいて8 ppm付近に現れるBT環のプロトンに由来するピークが分裂することがわかる。これは青色蛍光を与える成分の生成を示しており、BTImPはClO₄⁻イオンと錯体を形成していることを示唆する。

【参考文献】

[1] K. Sakai, S. Tsuchiya, T. Kukuchi, and T. Akutagawa, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 2011–2016.