

## ピリジル基を有するベンゾチアゾール誘導体の 発光クロミズムとメカニズム

<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

○高橋慧瑚<sup>1</sup>, 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>

## Fluorescent Chromism and Mechanism of Benzothiazole Derivatives with Pyridyl Group

○Keigo Takahashi<sup>1</sup>, 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】

Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) has been used in the fluorescent mechanism to achieve a large Stokes shift. Among various ESIPT dyes, 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (**HBT**) is well known solid state fluorescent material with Stokes shift of  $\sim 10,000 \text{ cm}^{-1}$ . To design new acid sensing ESIPT materials, we prepared **4NHBT** bearing basic pyridyl group, which was responsible for the acidic molecules. Solid state fluorescent properties and crystal structures were examined to discuss the fluorescent mechanism. Although the **4NHBT** itself was non-fluorescent in the solid state, the protonated crystal of  $(\mathbf{4NHBT}^+) \cdot (\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  with pyridinium group exhibited the yellow-green fluorescence of maximum emission at 538 nm with large Stokes shift of  $9,700 \text{ cm}^{-1}$ . The single crystal X-ray structural analysis of  $(\mathbf{4NHBT}^+) \cdot (\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  revealed the formation of intermolecular hydrogen-bonding interaction between pyridinium and  $\text{Cl}^-$  anion in the absence of intramolecular  $-\text{OH} \cdots \text{N}$  hydrogen-bonding one. Therefore, solid state luminescent mechanism of  $\mathbf{4NHBT}^+$  cation is assumed to be the intermolecular proton-transfer between pyridinium cation and  $\text{Cl}^-$  anion in the excited state.

【序】有機発光材料の設計において、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) は、大きなストークスシフトを実現させる事から、注目を集めてきた。ベンゾチアゾール誘導体である 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール (**HBT**) は、ストークスシフトが  $10,000 \text{ cm}^{-1}$  にも及ぶ ESIPT 型の固体発光を示す<sup>[1]</sup>。本研究では、酸性分子への応答が可能な ESIPT 発光材料の設計を目的とし、**HBT** に塩基性のピリジル基を導入した **4NHBT** を新たに設計・合成し、その固体状態における結晶構造、発光特性およびその発光メカニズムに関する検討を試みた (Figure 1)。

【実験】**4NHBT** は、2-アミノベンゼンチオールと 3-ヒドロキシイソニコチン酸の縮合反応により合成した。固体状態における **4NHBT** の光学特性を検討するため、UV-vis および蛍光スペクトルを比較し、単結晶 X 線構造解析により分子およびパッキング構造を決定し、得られた光学特性について、その発光メカニズムの考察を行った。

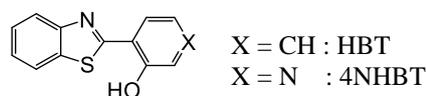


Fig. 1. HBT 誘導体.

**【結果・考察】**4NHBT の固体発光特性を検討したところ、非発光性であった。一方、ピリジル基の窒素原子がプロトン化された塩酸塩(4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)は、ストークスシフトが 9,700 cm<sup>-1</sup>にもおよぶ、λ<sub>em,max</sub>=538 nm の黄緑色発光を示した (Figure. 2)。単結晶 X 線構造解析により、非発光性の中性 4NHBT の分子構造は、HBT とは異なり、ベンゾチアゾールの窒素原子とヒドロキシ基は互いに反対側に位置しており、分子内水素結合 (-OH...N) を形成しない非 ESIPT 型のコンフォメーションであった (Figure 3)。また、平面性が高い 4NHBT の結晶構造は、head-to-head 型でπ積層していることから、H 会合体を形成していると考えられる<sup>[2]</sup>。以上のことから中性 4NHBT は、非発光性となったと考えられる。一方、4NHBT の塩酸塩である(4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)は、その分子構造は中性状態と同様な非 ESIPT 型となり、分子内水素結合は形成していなかった。しかしながら、ピリジニウムの N-H 部位とカウンターアニオンである Cl<sup>-</sup>が分子間水素結合を形成していた(Figure 4)。以上のことから、4NHBT 塩酸塩の固体発光は、励起状態におけるピリジニウムプロトンと Cl<sup>-</sup>アニオン間の分子間プロトン移動による大きな構造緩和に由来すると考えられる(Figure 5)。

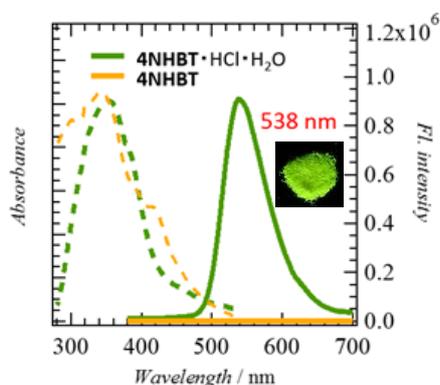


Fig. 2. 4NHBT の吸収-発光スペクトル

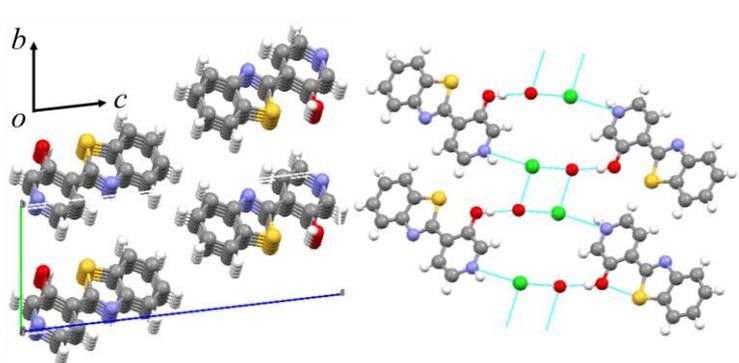


Fig. 3. 4NHBT の結晶構造

Fig. 4. (4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)の結晶構造

次に、(4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)結晶中の H<sub>2</sub>O 分子の影響を検討するため、120°C におけるアニリングで脱水させたサンプルの発光挙動を評価した。加熱により脱水したサンプルは、発光極大が 538 nm から 568 nm へと約 30 nm レッドシフトした (Figure 6)。さらに、脱水サンプルに H<sub>2</sub>O 蒸気を気相拡散させ再吸着させると、初期状態である 538 nm の黄緑色発光状態に戻った。従って、脱水試料においても、ストークスシフトの大きな発光は維持され、水分子の吸脱着過程により分子間相互作用が変化し、発光特性が変調する事が示された。この水分子の吸脱着に対応する蛍光クロミズムは、可逆に繰り返し実施する事が可能である。

### 【参考文献】

- [1] V. S. Padalkar and S. Seki, Chem. Soc. Rev., **2016**, *45*, 169-202.  
 [2] M. Kasha, et al., Pure Appl. Chem., **1965**, *11*, 371-392.

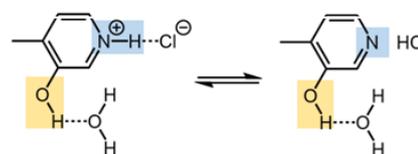


Fig. 5. (4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)の発光メカニズム

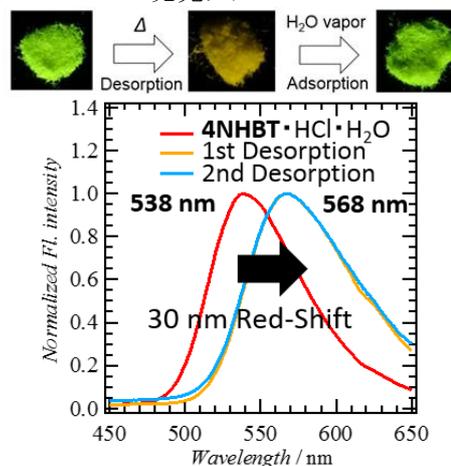


Fig. 6. (4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)結晶の H<sub>2</sub>O の吸脱着と発光変化