

分子内や分子間の水素結合制御による固体蛍光クロミズム

Solid-state fluorochromism based on control of intra- or intermolecular hydrogen bonding

応用化学生物学科 坂井賢一 (Ken-ichi SAKAI)

Fluorophores showing excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) reaction are promising as solid-state emitting materials because they are much less likely to cause concentration quenching. We are studying now on two types of solid-state fluorochromic systems using ESIPT fluorophores: one is the type that is based on switching between the two possible ESIPT sites within the molecule by acid/base stimuli, and the other is the type in which proton dissociation/association from/to the ESIPT fluorophore changes its emission color and intensity. The prospects for these systems are being investigated from the viewpoint of control of intra- or intermolecular hydrogen bonding.

近年、固体蛍光色を圧力、摩砕、熱のような物理的な刺激、またはゲスト認識、酸・塩基のような化学的な刺激により可逆的に変化させる蛍光クロミズムが注目されている。外部からの刺激で観測される蛍光色変化は、刺激によって誘起された結晶内部の分子配列様式の変化を起源としたケースが多く、またそのような特性の獲得には凝集誘起発光(AIEE)を示す色素がしばしば用いられている。しかしながら AIEE を示す物質の開発では、どのような分子凝集状態ならば何色の蛍光色になるのかという構造と蛍光特性の相関を予測するのが困難であり、分子設計の指針が立てにくい。

我々は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を示す蛍光色素が、蛍光波長や蛍光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、蛍光プローブや固体蛍光材料として優れた特性をもつことに着目してきた。昨年度報告した固体蛍光クロミズムを示す ESIPT 色素 BTImP(Fig. 1)の溶液中での蛍光特性を詳細に調べていたところ、添加した酸化合物の種類や溶媒の種類に依存して、BTImP は多彩な蛍光色を発することを見出した(Fig. 2)。

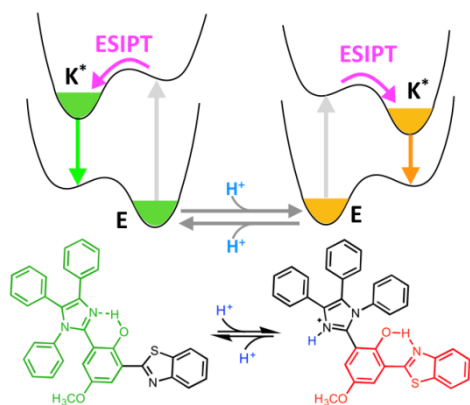


Fig. 1 Fluorescence color switching of BTImP, resulting from the switching of ESIPT sites induced by protonation of the Im nitrogen.

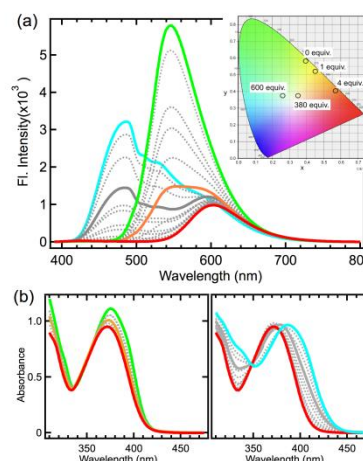


Fig. 2 (a) Fluorescence and (b) absorption spectral change of BTImP in DOX (3.6×10^{-5} M) upon addition of increasing concentration of HClO₄. In both figures, the green, orange, red, grey, and blue lines are the spectra at 0, 1, 4, 380 and 600 equiv. of HClO₄, respectively. An inset of Fig. 1a is CIE coordinates for the fluorescence spectra.

参考文献：

K. Sakai, S. Tsuchiya, T. Kikuchi and T. Akutagawa, *J. Mater. Chem. C* (2016) **4**, 2011-2016.