

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- and Intermolecular Hydrogen Bondings

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. Here we report a novel solid-state fluorochromic system using an ESIPT fluorophore, in which the fluorochromism is based on switching between the two possible ESIPT sites within the molecule by use of acid/base stimuli.

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を示す蛍光色素は、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。本研究では、ESIPT 色素を利用した固体状態での蛍光クロミズムの発現を目指して分子内プロトン移動の制御を目指した。具体的には、フェノールの 2 位と 6 位の炭素にそれぞれイミダゾール環およびベンゾチアゾール環を連結し、分子内に切り換え可能な水素結合を組み込んだ色素を合成し、外部刺激による蛍光特性の変化を調べた。

合成した色素 (TPI-OMeHBT) は黄緑色の強い蛍光を示す黄色結晶として得られた。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、フェノールのプロトンはイミダゾール環の窒素原子と水素結合を形成していることが確認出来た。この結晶性粉末は、545 nm に極大をもつ蛍光スペクトルを与え、またそれをクロロホルムに溶解した溶液でもほぼ同じスペクトルを与えた (Fig. 1a の青色実線と青色点線)。一方、吸収スペクトルの吸収極大は 380 nm 付近にあり、それらの値から算出されるストークスシフトは $8,000 \text{ cm}^{-1}$ におよぶことから、黄緑色の蛍光は ESIPT 反応を経由して発光したものと言える。蛍光スペクトルの溶媒依存性を調べたところ、酢酸に溶解した場合、蛍光色は橙色に劇的に変化した (Fig. 2 の赤色実線)。ストークスシフトも $9,500 \text{ cm}^{-1}$ と大きく、この橙色蛍光も ESIPT 経由の発光であることが示唆される。実際、酸性条件下で作製した単結晶の構造解析を行ったところ、期待した通り水素結合はベンゾチアゾール環側に形成されており、ESIPT 部位の切り換えによる蛍光色のスイッチングを達成した。この現象を固体状態で実現するため、薄膜化の検討を行った。薄膜化には、フッ素系ポリマーでプロトン伝導体としても知られるナフィオンを使用し、市販のナフィオン分散液に色素を溶解させ、キャスト法でガラス基板上に製膜した。得られた薄膜は、1N の NaOH 水溶液に浸すと、緑色の蛍光を発したが、今度はそれを 1N の HCl 水溶液に浸すと蛍光は即座に橙色へと変化した。このような操作を数回繰り返しても緑色と橙色の蛍光色スイッチングを確認することが出来た。色素はナフィオン膜の細孔内に取り込まれていると考えられ、そこへ H^+ や OH^- が浸透することで、色素の 2 つの状態の安定性に影響を与えているものと推測される。緑色蛍光の薄膜に HCl 水溶液をインクとして、また逆に橙色蛍光の薄膜に NaOH 水溶液をインクとして使用することで文字などを書き込むことも出来た (Fig. 1b)。

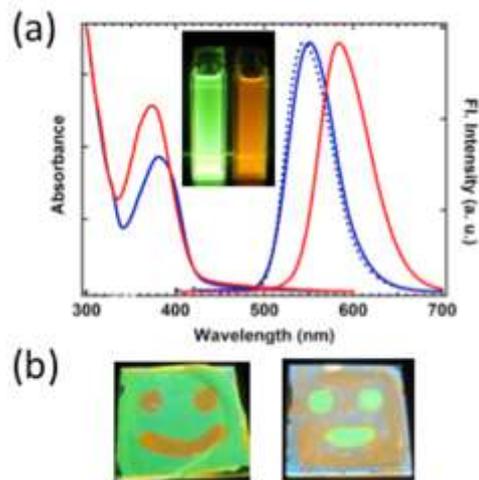


Fig. 1 (a) Absorption and fluorescence spectra of TPI-OMeHBT in chloroform (blue lines) and in acetic acid (red lines). A dotted line is the fluorescence spectrum in powder. The fluorescence spectra were obtained by excitation at 390 nm. (b) Photographs of TPI-OMeHBT doped Nafion films under irradiation with a 365 nm lamp.