

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

坂井賢一 (Ken-ichi Sakai)

Tel & Fax: 0123-27-6054 E-mail: k-sakai@photon.chitose.ac.jp

URL: <https://www.chitose.ac.jp/~k-sakai/index.html>

abstract : 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 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 will be discussed from the viewpoint of control of intra- and intermolecular hydrogen bondings.

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を受けやすく、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。本年度も前年度に引き続き、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物質開発を進めてきた。その中で、分子内の水素結合位置が酸・塩基添加で切り替わるよう設計した新規 ESIPT 色素の BTImP(において、緑/橙や青/橙の高いコントラストで蛍光色が変わる固体蛍光クロミズムを確認した。(Fig. 1)。

K. Sakai, S. Tsuchiya, T. Kikuchi and T.

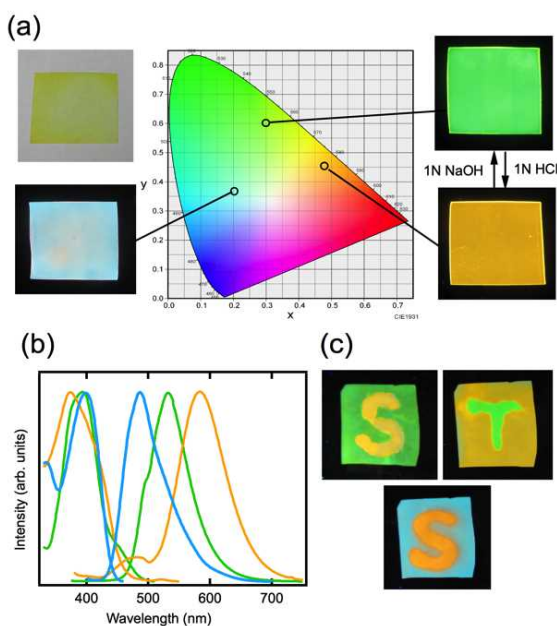
Akutagawa, *J. Mater. Chem. C* (2016) **4**, 2011-2016.

Fig. 1 (a) CIE coordinated for the fluorescent colors observed in BTImP-doped Nafion films and each photographs under a 365 nm UV lamp: green fluorescence after 1N NaOH treatment (upper right), orange fluorescence after 1N HCl treatment (lower right), and blue fluorescence after drying of the orange fluorescent film (lower left). The upper left photograph is taken under room light. (b) Fluorescence and excitation spectra for each of the Nafion films. The fluorescence spectra were obtained by excitation at 365 nm and the excitation spectra were monitored at the fluorescence maximum wavelength. (c) An attempt to write a letter by using acidic or basic water as ink (upper) and by wetting (lower).