

## BTImP 色素が示す外部刺激に応答した全色蛍光発光

### Color Changes of a Full-Color Emissive ESIPT Fluorophore in Response to Recognition of Certain Acids and Their Conjugate Base Anions

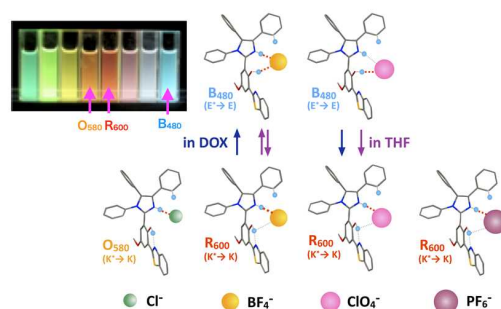
坂井賢一 (Ken-ichi Sakai)

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

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

abstract : BTImP is an excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore, containing an acid-stimuli-responsive intramolecular hydrogen bond (H-bond) that can switch from the central phenolic proton to the imidazole (Im) or the benzothiazole (BT) ring nitrogens. We demonstrate that BTImP shows full-color (red, green, blue, and white) emissions upon the addition of different concentrations of HClO<sub>4</sub> or, with time, after the addition of HBF<sub>4</sub>. It also shows thermally dependent color changes between pink and blue via white in a narrow temperature range 25–60 °C. <sup>1</sup>H- and <sup>15</sup>N-NMR measurements suggest that, after the green fluorescent BTImP is protonated at its Im nitrogen, a conjugate base anion coordinates to the imidazolium (HIm<sup>+</sup>) proton, forming two types of complexes with different coordination states. One state shows a significantly Stokes-shifted red emission resulting from the ESIPT at the BT side, while the other shows a typical, Stokes-shifted blue emission, probably caused by the interactions of the anion with the phenolic proton, which break the BT-side H-bond. To form such a blue emitter, the use of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> or ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> is effective, while Cl<sup>-</sup> and PF<sub>6</sub><sup>-</sup> are not; this behavior depends on whether the anion can fit into the bidentate binding site consisting of HIm<sup>+</sup> and phenolic hydroxyl groups.

昨年度見出した BTImP が酸添加に応じて示す全色の蛍光発光は、BTImP が酸とその共役塩基アニオンを同時に認識することで実現することを明らかにした(Fig. 1)。元々BTImP はイミダゾール(Im)環側に形成された分子内水素結合での ESIPT により緑色の蛍光を示すが、酸の添加で Im 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側に切り替わり、橙色(O<sub>580</sub>)の ESIPT 蛍光を示すようになる[1]。更なる酸添加量の増加で蛍光色が赤～白～青へと変化するかどうかは、酸の共役塩基アニオンの種類に依存し、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>や ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>が有効である一方、Cl<sup>-</sup>や PF<sub>6</sub><sup>-</sup>では青色への蛍光色変化は起こらない。赤から青への蛍光スペクトル変化に等蛍光点を確認されることや <sup>1</sup>H-NMR 測定結果からは、プロトン化した BTImP カチオンが BF<sub>4</sub><sup>-</sup>や ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>と錯体を形成し、赤色蛍光を与える状態(R<sub>600</sub>)と青色蛍光を与える状態(B<sub>480</sub>)の2つの状態を取り得ることがわかった。Im 窒素を <sup>15</sup>N で置換した重窒素化 BTImP を用いた <sup>15</sup>N-NMR 測定結果から、B<sub>480</sub> ではアニオンが Im プロトンとフェノールの水酸基を介して配位することが示唆された。つまり BTImP の全色蛍光発光には、アニオンサイズが BTImP の配位部位にフィットする必要がある、酸による Im 側から BT 側への水素結合の位置的な切り替えとアニオンの配位による水素結合の ON-OFF 切り替えによって達成されることが明らかになった[2]。



**Fig.1** Proposed binding modes of protonated BTImP with an anion. In the cases of BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, they attract the proton from the phenolic OH group forming a BT-side H-bond.

- 1) K. Sakai, S. Tsuchiya, T. Kikuchi, T. Akutagawa, *J. Mater. Chem. C* (2016) **4**, 2011–2016.
- 2) S. Tsuchiya, K. Sakai, K. Kawano, Y. Nakane, T. Kikuchi, T. Akutagawa, *Chem. Eur. J.* (2018) **24**, 5868–5875.