

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：30118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410098

研究課題名(和文)ESIPT色素を用いた外場応答型蛍光クロミック材料の開発

研究課題名(英文)Development of external-field-responsive fluorochromic materials using ESIPT fluorophores

研究代表者

坂井 賢一 (Sakai, Ken-ichi)

千歳科学技術大学・理工学部・准教授

研究者番号：50342788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：外部からの酸・塩基の刺激によって分子内に存在する水素結合の位置が切り替わり、それを反映して緑色と橙色の蛍光が可逆的に発現する励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)型色素BTImPの合成に成功した。この蛍光クロミズムは、BTImPをNafion膜にドーブした場合でも観測され、膜上に酸性および塩基性の水をインクとして用いることで文字を書いたり消したり出来ることを示した。また、橙色の蛍光は陰イオンの存在に影響を受けやすいことが判り、その特性を利用することで、乾湿処理による橙/青の蛍光クロミズムや励起波長に依存した蛍光色変化(青～白～橙)も観測した。

研究成果の概要(英文)：A novel excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore of BTImP, in which the switching of two intramolecular hydrogen bonds was reversibly induced by external acid/base stimuli, was designed and synthesized. Its fluorescence color was changed with high contrast between green and orange, which could be achieved even in a BTImP-doped Nafion film. Writing a letter on the film using acidic or basic water as ink was demonstrated. Furthermore, the property that the protonated state of BTImP is sensitive to the surrounding anions provides other possibilities not only for blue/orange fluorochromism in Nafion film by dry-wet treatments, but also for white light generation in solution by tuning of the excitation wavelength.

研究分野：物性化学、材料化学

キーワード：蛍光 クロミズム 水素結合 励起状態分子内プロトン移動

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体蛍光クロミズム：光、熱、圧力、電場、磁場などの物理的な刺激や、pH 変化やゲスト分子認識などの化学的な刺激にตอบสนองして蛍光色を劇的に変化させる蛍光クロミック色素の開発が注目されている。その中でも近年、固体状態の色素に磨砕のような力学的刺激を加えることで蛍光色に変化するピエゾ蛍光クロミズムに関する報告例が増えている。その発現の起源は、刺激によって誘起された固体モルフォロジー(分子会合状態)の変化にあり、色素分子間の相互作用様式の違いを反映して蛍光特性変化を発現している。一般に、固体状態にある蛍光色素は濃度消光のため高い蛍光性を示さないが、テトラフェニルエテンに代表される会合することで蛍光性が大幅に向上する AIEE (Aggregation-Induced Emission Enhancement) 物質群が注目され、それらを対象とした固体蛍光クロミック材料の開発が進められている。

(2) 励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)系：ESIPT は、光励起によるエノール型(E*)からケト型(K*)へのプロトン互変異性である。ESIPT を経由して蛍光を発する色素(ESIPT 色素)は、基底状態と励起状態の光サイクルに明快な 4 準位(E-E*-K*-K-E)を構築しているため、古くからレーザ色素としても関心を集めてきた。我々はこのような ESIPT 色素が固体状態でも濃度消光を起こすことなく高いレーザ活性を示すことを見出し、ESIPT 骨格をベースとした蛍光色素の開発を進めてきた。これまで、青、緑、黄、橙、赤とほぼ全ての可視光領域をカバー可能な新規 ESIPT 色素を合成し、いずれも固体状態であるにもかかわらず高い蛍光量子収率を示している。特に、固体状態では難しいとされている赤色蛍光に対しても 0.32 (蛍光極大波長 632 nm) という高い値を達成している。

一方、ESIPT 色素の特徴として、その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いことも知られている。そこで、我々は ESIPT 色素の蛍光波長を外部刺激により変調する試みも行なってきた。例えば、金属錯体の面内配位に ESIPT 部位を組み込み、軸配位子の相違により蛍光色を青から黄緑に制御することに成功した。また、ESIPT 部位近傍に導入した水酸基でのプロトン脱着を想定した分子設計から、溶媒の極性の違いにより蛍光色が青から白を経由して黄へと連続的かつ劇的に変調可能な ESIPT 色素も開発した。いずれの研究成果も、蛍光色の変化が ESIPT 部位の水素結合強度により支配されることを明らかにしている。

このように、ESIPT 色素は、固体状態でも高い蛍光量子収率を保ちつつ、外部刺激による水素結合制御で、蛍光クロミズムを誘起出来る可能性を秘めた有望な分子系であることが分かる。

2. 研究の目的

本研究では、ESIPT 色素の水素結合状態を外部からの刺激によって制御することで、多彩な蛍光色変化を固体状態で実現する新規蛍光クロミック物質の創製を目的とした(図 1)。AIEE 化合物とは異なり、ESIPT 色素ではクロミズムの発現を分子集合状態に委ねず、単一分子の電子状態変化に起源を想定出来るため、分子への電荷注入によるクロミズムの発現(固体蛍光のエレクトロクロミズム)なども期待出来る。これまでの報告例とは異なる新しいタイプの固体蛍光クロミズムの発現機構の提案を目指した。

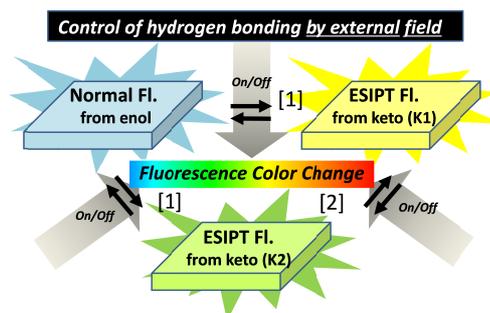


図 1 本研究で実現を目指した固体蛍光クロミック材料の模式図

3. 研究の方法

以下 2 つのタイプの ESIPT 色素を主な対象として、研究を進めた。

(1) 分子内プロトン移動の制御系：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、分子内に切換え可能な水素結合を組み込んだ色素 BTImP(図 2a)を合成し、酸・塩基の添加により ESIPT 部位が切換えることで蛍光特性の変化を期待した。

(2) 分子間プロトン移動の制御系：ESIPT 色素であるサリチル酸誘導体(図 5a)を対象に、プロトンの脱着により、蛍光色や蛍光強度が劇的に変化する系を探索した。

4. 研究成果

(1) 分子内プロトン移動の制御系：BTImP は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(図 2b 左)。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 THF に溶解した溶液でもほぼ同じスペクトルを与えた。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 cm^{-1} におよぶことから、緑色の蛍光は ESIPT 反応を経由して発光したケト発光と言える。ところが、この THF 溶液に塩酸を滴下すると、蛍光色は緑色から橙色に劇的に変化した。ストークスシフトも 9,500 cm^{-1} と大きいことが

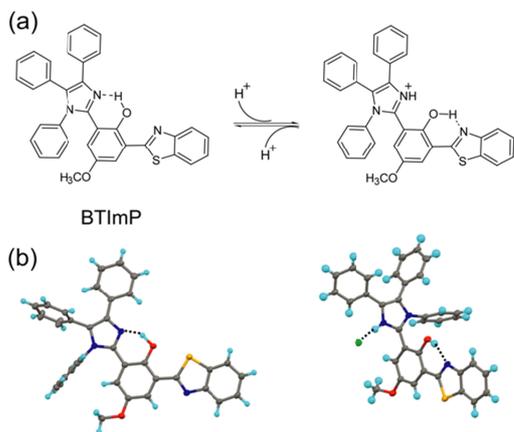


図2 分子内に切替え可能な水素結合を有するESIPT色素BTImPの(a)化学構造式と(b)X線単結晶構造解析で決定した分子構造。

ら、橙色蛍光もESIPT経路の発光であることが示唆された。実際、THF-HCl溶液から得られた単結晶の構造解析結果からは、予想した通り水素結合がベンゾチアゾール環側に形成されていること、またイミダゾール環の窒素がプロトン化されていることが判る(図2b右)。よって酸添加で観測された蛍光色変化は、ESIPT部位の切替えに起因すると言える。

この蛍光クロミズムを固体状態でも実現するため、BTImPを親水性ポリマーのNafionにドーピングして薄膜を作製した(図3)。BTImPはNafion側鎖のスルホン酸でプロトン化されNafion内部の細孔に取り込まれるため、薄膜は最初橙色の蛍光を示したが、その後塩基性水溶液に浸すと、蛍光色は瞬時に緑色に変化した。このような変化は酸・塩基処理を繰り返しても起こり、文字を書き込んだり消去

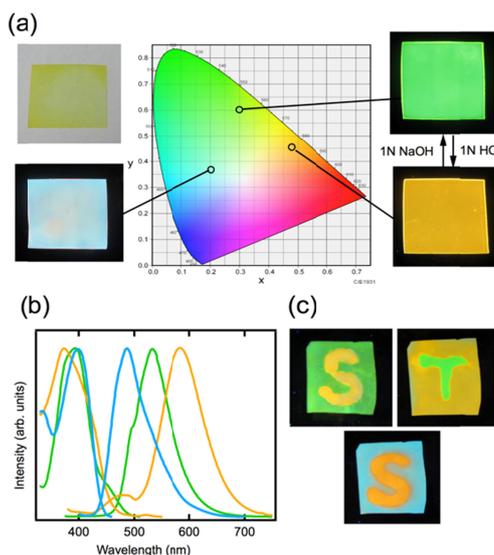


図3 (a) BTImPをドーピングしたNafion膜(左上の写真)が紫外線照射下で示す蛍光色のCIE座標と実際の写真。右上: 塩基処理後、右下: 酸処理後、左下: 酸処理-乾燥後。(b) それぞれの状態の蛍光スペクトルと励起スペクトル。(c) 酸性及び塩基性の水を使った文字の書き込み(上段)。青色蛍光薄膜を湿らせることで文字を描くことが出来る(下段)。

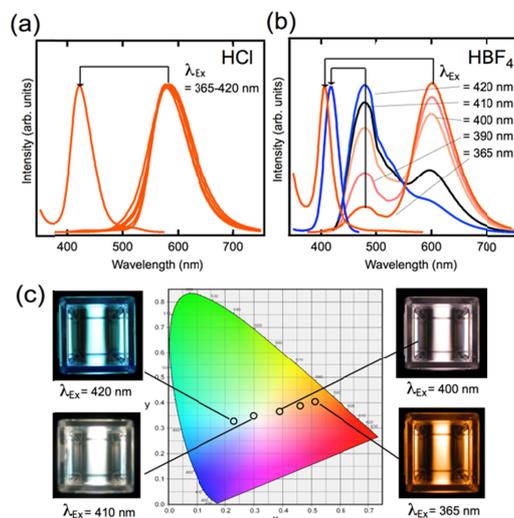


図4 BTImPのTHF溶液に(a)HClおよび(b)HBF₄を加えた際の蛍光スペクトル励起波長依存性。(c)THF-HBF₄溶液が示す蛍光色のCIE座標と実際の写真。

したりすることも出来た。一方で、橙蛍光のNafion膜は、乾燥が進むと蛍光がエノール発光による青色に変化した。これは、乾燥によりBTImPがスルホン酸基と直接に接触することでESIPTが抑制された結果と解釈でき、青色のエノール発光は、酸性THF溶液にスルホン酸基のような比較的サイズの大きなBF₄⁻やClO₄⁻が存在した時に観測された(図4)。エノール発光とケト発光の励起スペクトルが一致しないことは、BTImPとカチオンとの相互作用形態が2種類あることを示唆し、励起波長に依存した蛍光色変化を観測した。

このように、BTImPをNafion膜にドーピングすることで固体蛍光クロミズムを実現することに成功し、成果は論文として発表した(*J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 2011-2016)。また、溶液中でのBTImPとカチオンとの相互作用を詳細に調べている中で、添加するカチオンの濃度や溶媒の種類に依存して、BTImPは単一の色素でありながら、赤、青、緑、白のほぼ全色蛍光を発することを見出し、現在、そのメカニズムを調べている。

(2) 分子間プロトン移動の制御系: サリチル酸の3位の炭素にホルミル基を導入した4種類の誘導体(図5a)を合成し、カルボキシル基の脱プロトン化が蛍光特性にどのような影響を与えるのか調べた。脱プロトン化前の無置換体(FSa)では、青緑色の比較的強い蛍光が観測されたのに対し、それ以外の置換体(MeFSa, ClFSa, OMeFSa)の蛍光性は弱かった(図5bの左側)。一方、脱プロトン化したNa塩では、蛍光特性は劇的に変化し、FSaでは、蛍光色が青緑色から黄色に変化したのに対し、他の置換体では蛍光強度が著しく増大した(図5bの右側)。カルボキシル基からカルボキシレートに変わること、水酸基との間の分子内水素結合が強まり、結果として

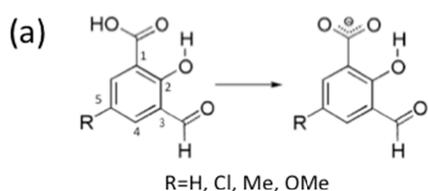


図 5 (a) 3-ホルミルサリチル酸(FSa)の化学構造式。(b) FSa 誘導体、およびそれらのナトリウム塩の紫外線照射下での蛍光の様子。

ESIPT 効率の向上をもたらしたと考えられる。これらサリチル酸誘導体をプロトドナーとして用い、酸性度の拮抗したプロトンアクセプター分子と組み合わせて共結晶の作製を進めた。現状、電場による分子間水素結合の制御、及びそれにリンクした蛍光特性の変調には至っていないが、その可能性を確信できる成果であると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

K. Sakai, S. Tsuchiya, T. Kikuchi and T. Akutagawa, An ESIPT fluorophore with a switchable intramolecular hydrogen bond for applications in solid-state fluorochromism and white light generation. *J. Mater. Chem. C*, 査読有, **4**, 2011-2016 (2016).
DOI: 10.1039/C5TC04290A

Y. Yoshii, K. Sakai, N. Hoshino, T. Takeda, S. Noro, T. Nakamura and T. Akutagawa, Crystal-to-crystal structural transformation of hydrogen-bonding molecular crystals of (imidazolium)(3-hydroxy-2-quinoxaline-carboxylate) through H₂O adsorption-desorption. *CrystEngComm*. 査読有, **17**, 5962-5969 (2015).
DOI: 10.1039/C4CE02519A

Y. Nakane, T. Takeda, N. Hoshino, K. Sakai and T. Akutagawa, Cation- anion dual sensing of a fluorescent quinoxalinone derivative using lactam-lactim tautomerism. *J. Phys. Chem. A*. 査読有, **119**, 6223-6231 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02850

V. S. Padalkar, D. Sakamaki, N. Tohnai, T. Akutagawa, K. Sakai and S. Seki, Highly emissive excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) inspired 2-(2'-hydroxy)-benzothiazole-fluorene motifs: spectroscopic and photophysical properties investigation.

RSC adv. 査読有, **5**, 80283-80296 (2015).
DOI: 10.1039/C5RA17980G

〔学会発表〕(計 9 件)

土屋早紀、坂井賢一、中根由太、芥川智行、Elucidation of the mechanism of full color emission observed in the ESIPT fluorophore of BTImP、日本化学会第 97 回春季年会、2017.3.16、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

S. Tsuchiya, K. Sakai, Y. Nakane, T. Akutagawa, A full-color emissive ESIPT fluorophore BTImP that changes color as a response to different anions, 17th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology, 2016.11.15, 千歳科学技術大学(北海道千歳市)

土屋早紀、安原慶翼、坂井賢一、芥川智行、ESIPT 型色素のアニオン認識による白を含めた全色蛍光発光、2016 年光化学討論会、2016.9.8、東京大学駒場第一キャンパス(東京都目黒区)

土屋早紀、坂井賢一、菊地毅光、芥川智行分子内水素結合を切換え可能な ESIPT 色素の置換基効果と蛍光制御、日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会、2015.7.18、北海道教育大函館校(北海道函館市)

新居杏太、徳光聖茄、坂井賢一、菊地毅光、芥川智行、サリチル酸誘導体のプロトン脱着に伴う構造安定性の評価、日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会、2015.7.18、北海道教育大函館校(北海道函館市)

館本雄平、坂井賢一、菊地毅光、芥川智行、ESIPT 色素を用いた固体近赤外蛍光材料の開発、日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会、2015.7.18、北海道教育大函館校(北海道函館市)

坂井賢一、土屋早紀、徳光聖茄、菊地毅光、芥川智行、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、日本化学会第 95 回春季年会、2015.3.26、日本大学理工学部(千葉県船橋市)

徳光聖茄、坂井賢一、芥川智行、プロトン脱着をスイッチとした固体蛍光クロミック材料の開発、化学系学協会北海道支部 2015 年冬期研究発表会、2015.1.28、北海道大学(北海道札幌市)

土屋早紀、坂井賢一、菊地毅光、芥川智行、ESIPT 部位の切換えを利用した固体蛍光クロミズム、2014 年光化学討論会、

2014.10.11、北海道大学(北海道札幌市)

〔その他〕

ホームページ等

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

6．研究組織

(1)研究代表者

坂井 賢一 (SAKAI, Ken-ichi)
千歳科学技術大学・理工学部・准教授
研究者番号：5 0 3 4 2 7 8 8

(2)連携研究者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：6 0 2 7 1 6 3 1