

ESIPT 部位を塞いだ色素が示す会合体形成と多色蛍光発光

(千歳科技大¹・東北大多元研²) ○廣瀬 夕真¹・坂井 賢一¹・芥川智行²

Aggregate formation and multicolor fluorescence emission shown by dye blocking ESIPT sites (¹Chitose Inst. Sci. Tech., ²IMRAM, Tohoku Univ.) ○Yuma Hirose,¹ Ken-ichi Sakai,¹ Tomoyuki Akutagawa²

2,4-Bis(1,3-benzothiazol-2-yl)phenol (2,4-DBTP) is an excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) type of fluorophore that exhibits solvent-dependent white fluorescence despite being a single molecular species. Although alkoxyated 2,4-DBTP with its hydroxy group blocked is unable to assume the occurrence of ESIPT, we found that it shows unique fluorescence properties: largely Stokes-shifted strong fluorescence in solid, and multicolor fluorescence in solution depending on the solvent type and fluorophore concentration.

Keywords : Fluorescence; ESIPT; Aggregate

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 型色素である 2,4-bis(1,3-benzothiazol-2-yl)-phenol (2,4-DBTP) は、溶媒の影響により単一の分子種でありながら白色蛍光を示す。本研究では、分子内水素結合を構成するヒドロキシ基をアルコキシ化してしまうと ESIPT を想定することは出来なくなるにも関わらず、結晶状態においては ESIPT で誘起される構造変化に相当した大きなストークスシフトをもつ蛍光が、一方で溶液状態においては溶媒の種類や色素濃度によって多彩な蛍光色を示すことを見出した。

粉末試料は 570 nm 付近に極大をもつ橙色蛍光を示し、Stokes シフトの大きさは ESIPT を起こす 2,4-DBTP のそれに匹敵する (図 1 左)。この蛍光は粉末をアセトンに溶解すると観測されず、代わりに 400 nm 付近に極大をもつ青紫蛍光が現れた (図 1 右)。濃度上昇に伴ってこの蛍光の強度は著しく低下する一方、今度は 500 nm 付近に極大をもつ青緑色蛍光が現れた。その際、無色の溶液も黄色に着色し、会合体に由来すると思われる Stokes シフトの小さい鏡像関係の吸収・蛍光スペクトルが確認された。現在、このような現象のメカニズムの解明を進めている。

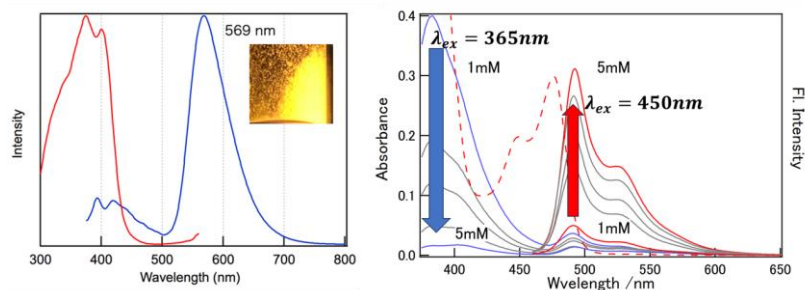
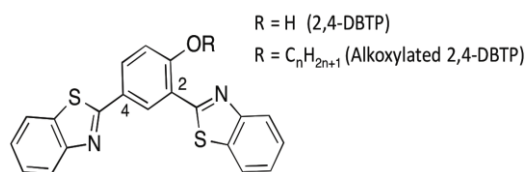


図 1 アルコキシ化 2,4-DBTP の(左)粉末の蛍光・励起スペクトルと(右)アセトン溶液中での蛍光スペクトルの色素濃度依存性。赤の点線は 5mM での吸収スペクトル。