

トリフェニルアミン-ピリジン-系カチオンプローブの π -スペーサーによる蛍光特性への影響

(関西大院理工¹・関西大学化学生命工学部²・大阪技術研³・岡山大院自然⁴) ○山本悠太¹・菅井美芳²・柏木行康³・光藤耕一⁴・矢野将文¹

Influence of π -Spacer on the Fluorescent Properties of Triphenylamine-Pyridine Cationic Probes (¹Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, ²Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, ³Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ⁴Graduate School of Natural Science and Engineering, Okayama University)

○Yuta Yamamoto,¹ Haruka Sugai,² Yukiyasu Kashiwagi,³ Koichi Mitsudo,⁴ Masafumi Yano¹

The development of probe molecules with high fluorescence quantum yields (ϕ_F) is crucial for enhancing detection sensitivity toward target species. Fluorophores containing electron-donating and electron-withdrawing units often show large Stokes shifts due to intramolecular charge transfer (ICT), but excited-state structural relaxation typically lowers ϕ_F . Here, two derivatives (**1** and **2**) were synthesised by introducing phenylene and thiophene π -spacers into a cationic probe based on triphenylamine (TPA) as the electron-donating and pyridine (Py) as the electron-withdrawing and recognition site. P-toluenesulfonic acid induced bathochromic shifts in both absorption and fluorescence for **1** and **2**. Compound **1** emitted at 485 nm with a Stokes shift of 7790 cm^{-1} and $\phi_F = 88\%$, whereas **2** emitted at 497 nm with a smaller Stokes shift of 5719 cm^{-1} but a remarkably high ϕ_F of 99%. These results indicate that the thiophene spacer suppresses excited-state structural relaxation, enabling highly efficient fluorescence.

Keywords : Fluorescence probe; Triphenylamine; Pyridine; π -Spacer; Emission Quantum Yield

高い蛍光量子収率 (ϕ_F) など良好な蛍光特性を示すプローブ分子の開発は、標的に対する検出感度の向上において重要である。また、一般的にプローブ分子に用いられている分子内に電子供与基および電子求引基を有する蛍光体は、分子内電荷移動 (ICT) により励起状態が構造緩和するのでストークスシフトが大きく、 ϕ_F が小さくなることが知られている¹⁾。本研究では、トリフェニルアミン (TPA) を電子供与基、ピリジン (Py) を電子求引基およびカチオン認識部位とした骨格のカチオンプローブにおいて、 π -スペーサーであるフェニレン、チオフェンを導入した誘導体 **1**, **2** を設計、合成し、溶液中での蛍光特性、カチオンセンシングについて比較した (Fig 1)。その結果、**1**, **2** はジクロロメタン (DCM) 中でパラトルエンスルホン酸の添加により酸応答し、吸光度、蛍光強度の減少に伴い吸収波長、蛍光波長が長波長シフトした。また、**1** は DCM 中で発光極大波長 485 nm でありストークスシフトは 7790 cm^{-1} 、 $\phi_F = 88\%$ であった。**2** は発光極大波長 497 nm、ストークスシフトは 5719 cm^{-1} であったが $\phi_F = 99\%$ と極めて高い値を示した。**2** のストークスシフトが **1** より小さな値であったことからチオフェンスペーサーの導入により励起状態における TPA-Py 間の構造緩和を抑制することで ϕ_F がより高い値を示したと考える。

1) Zhang Z. *et al.*, *Computational and Theoretical Chemistry*, **2016**, 1095, 44–53.

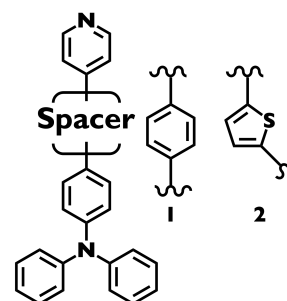


Figure 1. スペーサー種と **1**, **2** の構造