

励起状態プロトン移動型水溶性蛍光体の設計、合成および光物性

(京工繊大) ○西口 直輝・櫻井 庸明・清水 正毅

Design, synthesis, and photophysical properties of excited-state proton transfer-type water-soluble fluorophores (*Kyoto Institute of Technology*)

○Naoki Nishiguchi, Tsuneaki Sakurai, Masaki Shimizu

Organic fluorophores working with an excited-state proton transfer (ESPT) mechanism are capable of dual (N: normal and T: tautomeric) emissions corresponding to those before and after the ESPT process, where the intensity ratio of the two emission bands depends on solvents. In protic solvents such as MeOH, the ESPT process is inhibited and thus the fluorescence quantum yields (Φ_F) of the N/T dual emission are generally low. We focused on water as a protic solvent and designed a new ESPT-type water-soluble fluorophore possessing a branched glycerol moiety. We report that the fluorophore shows dominantly T emission with a relatively high value of Φ_F (0.14) in water.

Keywords : Excited-state proton transfer; Fluorescence; Branched glycerol; Triazole

励起状態プロトン移動 (ESPT) 型の有機蛍光体は、ESPT 前の N (normal) 発光と ESPT 後の T (tautomeric) 発光がそれぞれ異なる波長領域に現れる二重発光を示し得る。MeOH などのプロトン性溶媒中では ESPT 過程が阻害されやすいため、T 発光の強度が相対的に減少し、また二重発光全体の蛍光量子収率 (Φ_F) が小さくなる傾向がある。プロトン性溶媒として水に着目すると、ESPT 蛍光体の水中での発光挙動に関する研究は皆無に等しい¹⁾。本研究では、2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) に対してエチニレンリンカーを介してアンモニウム塩部位を導入した **1a** および **1b** と、トリアゾールリンカーを介して多価アルコール部位を導入した **2a** および **2b** を、水溶性 ESPT 蛍光団として設計、合成した (Fig. 1)。アンモニウム塩 **1** およびトリオール **2a** はいずれも水に不溶であったが、テトラオール **2b** は水溶性 (>0.02 mM) を示すことが明らかになった。**2b** は、水中で T 発光を主に示し (Fig. 2)、その Φ_F は 0.14 であった。すなわち、分岐グリセロール三量体部位を導入することで、水溶性を備え水中で T 発光を主成分として効率良く発光する ESPT 蛍光体の開発に成功した。

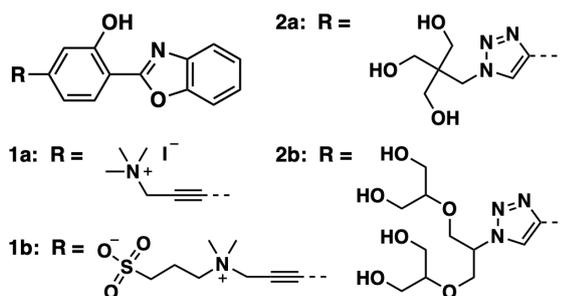


Fig. 1. Molecular structures of HBO derivatives.

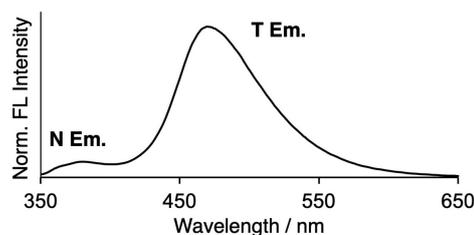


Fig. 2. Fluorescence spectra of **2b** in water ($c = 2.0 \times 10^{-5}$ M, $\lambda_{ex} = 320$ nm).

1) G. Ulrich, J. Massue, *et al. Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 4640.