

π 電子系拡張型構造を有する

アミノベンゾピラノキサントレン系色素(ABPX)の合成と蛍光特性

(理研^a, 日立ハイテク^b, 岡大院医歯薬^c) ○神野伸一郎^a・堀込純^b・榎本秀一^{a,c}

A red emissive aminobenzopyrano-xanthene dye (ABPX):

elucidation of fluorescence emission mechanism in solution and aggregate states

(^aRIKEN, ^bHitachi-Hitech, ^cGraduate School of Medicine, Dentistry, Pharmaceutical Sciences, Okayama university) Shinichiro Kamino,^a Jun Hirogome,^b and Shuichi Enomoto^{a,c}

We have designed and synthesized for the first time a new class of rhodamine dyes with an extended π-conjugated system, named 3',3''-bis(oxospiroisobenzofuran)-3,7-bis(diethylamino)benzopyrano-xanthene (ABPX01) dye. In this study, the investigations were carried out to reveal the relationships among the chemical species of ABPX01, the color, and the fluorescence emission in various solutions. ABPX01 had various forms: the spirolactone form (ABPX01⁰), which is colorless; and the monocationic form (ABPX01H⁺) and the dicationic form (ABPX01H₂²⁺), which are colored. ABPX01H₂²⁺ was identified to be a red fluorescent species. The stepwise ring opening/closing process of spirolactones is linked to the photoswitchable system of color or fluorescence emission for ABPX01. Detailed spectroscopic and electron microscopic investigations led to the assumption that the ABPX01H₂²⁺ formed ion associates with Cl⁻ as counter anions in HCl aqueous solution, and the nano- and submicrometer-sized colloidal aggregates of ABPX01 hydrochloride exhibit fluorescence emission.

【緒言】近年、有機蛍光色素材料は種々の産業分野で汎用される一方、水中や固体状態では、色素分子が会合し、蛍光強度が著しく低下する性質が応用の上で問題となっている。これらの課題を踏まえ、演者らは、凝集状態で良好な蛍光を発するアミノベンゾピラノキサントレン系色素(ABPX)の開発に成功している^[1]。本研究では、ABPXの発光化学種の同定を行なうとともに、凝集状態で蛍光を有するメカニズムについて考察した。

【結果と考察】発光化学種の同定に際し、紫外域に吸収帯を有するスピロラクトン種(ABPX01⁰)を各種溶媒中へ溶解させた後、これにトリフルオロ酢酸(TFA)を添加した際の吸収スペクトルを測定した。プロトン濃度の増加に伴い、328 nmの等吸収点を境にモノカチオン種(ABPX01H⁺)、441 nmの等吸収点

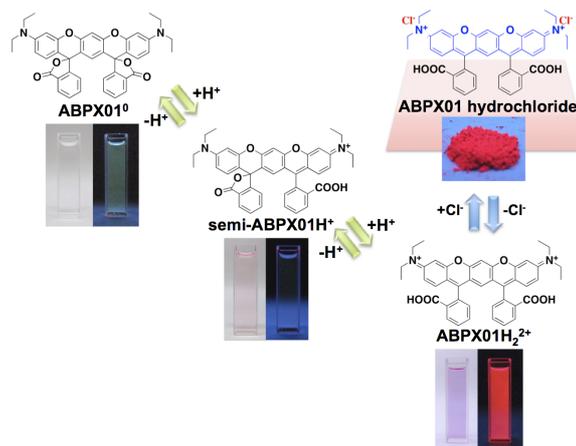


Fig. 1 Proposed protolytic reactions of ABPX01.

を境にジカチオン種 (ABPX01H_2^{2+}) の吸収帯が観察され、これらの吸収スペクトルは密度汎関数法による計算値と一致していた。またそれぞれの化学種の蛍光スペクトルを測定したところ、 ABPX01H_2^{2+} が発光種であることが判明し、さらに発光及び発色のオン/オフにスピロラクトン環の開閉が関与していることが明らかとなった。(Fig. 1)

続いて、 ABPX01^0 を THF 中へ溶解させた後、1M の塩酸水溶液を加えたところ、 ABPX01H_2^{2+} のピークに帰属される発光凝集体の生成を確認した。その形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、500 nm 以上の粒径を有するナノ粒子が観察された。またエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)で組成分析を行なったところ、C, N, O, Cl のピークがみられ、 ABPX01H_2^{2+} は水中で共存する塩化物イオン(Cl^-)とイオン対を形成することで、発光を有することが推定された。これらの結果を踏まえ、有機溶媒中で ABPX01 塩酸塩を合成し、その発光を測定したところ、同様の波長を有する固体発光が確認され、得られた発光粉末を粉末 X 線回折法により結晶性を有することを確認した。(Fig. 2)

また ABPX01 塩酸塩を水溶液中へ溶解させ、濃度を変化させた際の発光並びに吸収スペクトルを測定したところ、 ABPX01H_2^{2+} は従来のローダミン系蛍光色素と比べて高濃度域でも消光しにくいことが分かった。色素濃度を上昇させた場合でも吸収波長は同一であり、色素間会合体に由来するピークは確認できなかったことから、 ABPX01H_2^{2+} は、ジベンゼンカルボン酸を有することで、発光団同士が会合しにくい構造であることが示唆された^[2]。

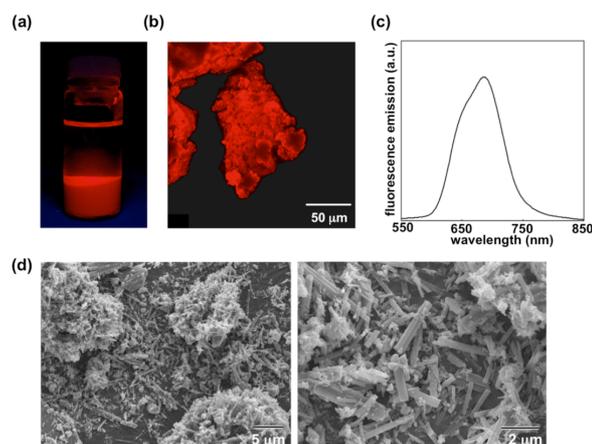


Fig. 2. (a) Photographs of aggregates of ABPX01 hydrochloride in 1 M HCl in diethyl ether/dichloromethane under 365 nm irradiation. (b) Confocal laser scanning microscopic images of the aggregates in powder form, (c) Solid-fluorescence emission spectra of the aggregates in powder form, obtained by excitation at 365 nm, and (d) SEM images of the aggregates in powder form.

[1] Kamino, S., Horigome, J., Enomoto, S., etc., *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 9013.

[2] Kamino, S., Horigome, J., Enomoto, S., etc., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2131.