

ESIPT 反応型有機ナノ粒子の作製と分光特性

(兵庫県立大院 物質理学) ○船田智仁・八尾浩史

【緒言】 有機色素分子は多くの優れた光学的特性を持ち、発光デバイスなどへの応用に対する期待が大きい。また最近では、有機化合物をナノ粒子化することによって新たな光機能性を付与する事が可能となってきた。我々はイオン会合に基づく新たな有機ナノ粒子の作成法を開発し、その特徴的な光学特性を研究しているが、今回は励起状態で分子内プロトン移動 (**Excited State Intramolecular Proton Transfer : ESIPT**) 反応を示し、大きなストークスシフトをもった発光を示すベンゾチアゾール誘導体 (**Fig1.AHBT**) をナノ粒子化する事を試み、その分光特性を研究した。

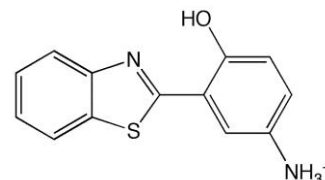


Fig.1. Molecular structure of AHBT

【実験】 弱酸性下でカチオンにした AHBT と tetrakis(4-fluorophenyl)borate (TFPB) を混合することによりナノ粒子を作製する事に成功した。作製において、ポリビニルピロリドン (PVP) を 0.4 mg/mL となるように加え、また、 $\rho = [\text{TFPB}] / [\text{AHBT}]$ としてその値を 1, 2 及び 4 と変化させた。対照試料は弱酸性下における AHBT 水溶液を用いた。作製したサンプルは、室温・暗所で 2 時間静置して分光測定 (吸収・蛍光スペクトル測定)、及び粒径測定 (走査透過型電子顕微鏡 : STEM) を行い評価した。

【結果・考察】 作製したナノ粒子を含む水溶液は、290nm、330nm 及び 390nm に吸収ピークを持つ。その内、290nm と 330nm のピークは AHBT 水溶液のものとほぼ同じであり、AHBT カチオンに由来する。一方 390nm のピークはナノ粒子に起因する。(Fig. 2 : 上図)。290 nm で励起した蛍光スペクトルは、AHBT 水溶液では 460 nm にただ 1 つのピークを示すのみであるが、ナノ粒子を含む場合には 460 nm と 580 nm の二つのピークを示した (Fig. 2 : 下図)。長波長側の発光は粒子からの発光であり、ESIPT 反応によって生成したケト型からのものであると考えられる。従って、粒子中では AHBT 分子は平面構造を形成していると思われる。また ρ の値の増加によってケト型からの発光が強くなっていた。これは ρ の増加によって生成するナノ粒子の数が増えているためだと考えられる。STEM の測定からは各粒子のサイズは ρ の値に依存せず、20nm~60nm 程度であった。以上、AHBT と TFPB を混合することでナノ粒子を作製することができた。また、ナノ粒子化により ESIPT 反応の促進が観測され、その結果ケト型からの発光を増強することに成功した。

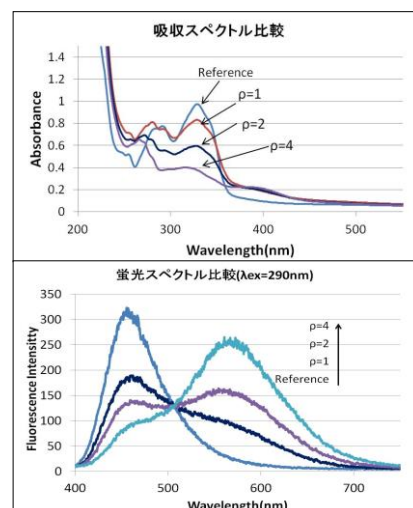


Fig.2. Upper: Absorption spectra of AHBT nanoparticles along with that of AHBT solution. Lower: Fluorescence spectra

Synthesis and spectroscopic properties of organic nanoparticles of an ESIPT (excited-state intramolecular proton transfer) compound

T. Funada, H. Yao (University of Hyogo, yao@sci.u-hyogo.ac.jp)

Fluorescent organic nanoparticles of a benzothiazole dye are synthesized by mixing 2-(5-amino-2-hydroxyphenyl)benzothiazole (AHBT) and tetrakis(4-fluorophenyl)borate (TFPB) in acetic acid solution. AHBT undergoes an excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process, in which a rapid photo-tautomerization results in dual enol and keto emissions. The particle sizes are in the range of 20-60nm. UV-vis absorption spectra reveal that AHBT is present in both neutral and cationic forms in the sample solutions. In the fluorescence spectra, two major peaks are observed; one peak at 460nm (blue) is attributed to the enol form originated an AHBT cation dissolved in solution, and another at 570nm (yellow) is due to the keto tautomer that forms after the ESIPT process in nanoparticles. The fluorescence intensity from 570nm (keto form) is dependent on the added TFPB concentration that is strongly related to the amount of nanoparticles produced, so we can conclude that nanoparticle formation results in promoting the ESIPT reaction.