

令和3年度

修士論文

ルイスペア形成に基づくプロトトロピー型  
有機ナノ粒子の作製と分光特性

三重大学大学院 工学研究科

分子素材工学専攻 量子ナノ機能化学研究室

420M349 棟方 拓

# 目次

## 1 序論

- 1.1 初めに . . . 1
- 1.2 研究背景と目的 . . . 2

## 2 実験方法

- 2.1 実験に用いた試薬、溶媒、測定機器 . . . 4
- 2.2 ナノ粒子の作製 . . . 6

## 3 結果・考察

- 3.1 作製した粒子のチンダル現象 . . . 8
- 3.2 FT-IR 分析 . . . 9
- 3.3 粒子の形態および粒径 . . . 11
- 3.4 固体発光状態 . . . 13
- 3.5 ジクロロエタン溶液中での光学特性の評価 . . . 15
- 3.6 ナノ粒子の光学特性の評価 . . . 22

## 4 総括 . . . 26

## 5 参考文献 . . . 27

## 6 謝辞 . . . 31

# 1 序論

## 1.1 初めに

### ① 有機ナノ粒子

有機ナノ粒子は、有機材料がもつ分子構造の多様性や生体イメージング・光電子デバイスに利用できる分光特性を持ち合わせているため、近年強い関心が寄せられている。また有機材料をナノ粒子にすると、様々な系において分子分散状態とは異なる光学特性を持つことが明らかとなってきた。

一方、課題も存在する。例えば、有機材料の多くがもつ固体発光性がある。有機材料をナノ粒子（ナノ固体）に加工しようとするとその多くは発光強度が大幅に下がってしまう。これは濃度消光や分子間エネルギー移動が原因であるとされている。

更に粒子の作製方法が限定的であり、現状では再沈殿法(対象化合物を良溶媒に溶かし、その溶液を貧溶媒に注入し、再沈殿させる手法)と、本研究室で確立された「イオン会合法」と呼ばれる2つの方法に限られている。

### ② ESIPT 分子(ESIPT:excited-state intramolecular proton transfer)

近年、高い蛍光量子収率を持つ固体発光体が、光電子デバイスや各種センシングの分野で大きく注目されている。固体媒体中で強い発光を示す ESIPT 分子は有望な候補の一つであるが、濃度消光の問題は ESIPT 分子の実用化において未だ顕著な課題として残っている。また、溶液中での ESIPT 反応に関する研究については数多く報告されているものの、ESIPT をモチーフとした固体発光体の開発はあまり進んでいない。重要なことは、この固体発光体は、バイオセンシング、診断、光電池などへの応用が期待される蛍光性有機ナノ粒子 (FON) の作製にも応用できることである。尚、ESIPT 反応については次項で詳しく説明する。

## 1.2 研究背景と目的

### (I) 背景

ESIPT 反応とは、励起状態での分子内プロトン移動(ESIPT:excited-state intramolecular proton transfer)反応であり、この反応を示す分子を ESIPT 分子という事もある。ESIPT 分子をナノ粒子化し、新たな光機能性を付与する事が本研究の目的でもある。一方、当研究室で ESIPT 反応を示す分子に対するルイス酸-塩基相互作用が発見され、興味深い分光特性が観測された。

ここで 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール(HBT)を例にとり、溶液中での ESIPT 反応のスキームを図 1(a)に示す。

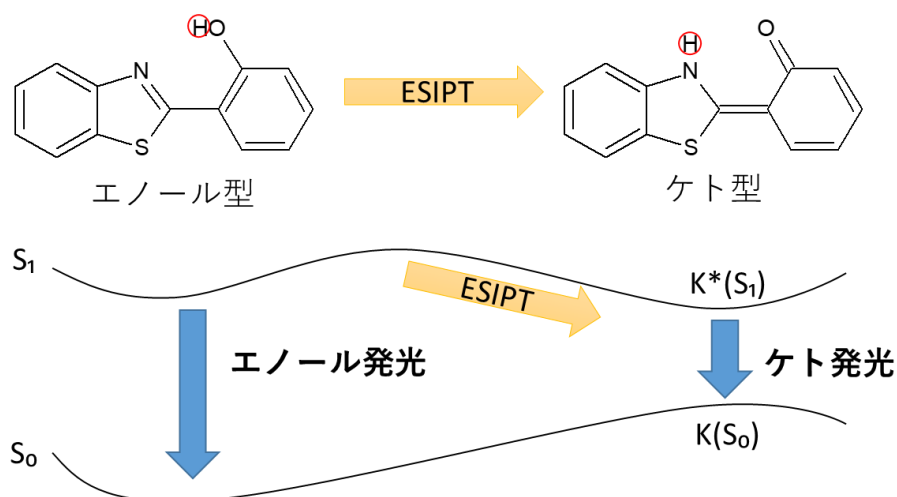


図 1.(a) 溶液中での HBT における ESIPT 反応のメカニズム

図 1(a)は、光励起によるエノール型からケト型へのプロトン互変異性とその発光の様子を示している。ESIPT 反応を示す色素は、その蛍光波長や蛍光強度が溶媒やイオンなどの外的要因によって影響を受けやすく、またプロトン移動によるストークスシフトが大きい為、濃度消光を起こしにくいメリットがあり、固体発光として優れた性質を持ち得る。

ESIPT 分子が関わるルイス酸-塩基相互作用については、*o*-アミノフェニルベンゾチアゾール(*o*-ABT)[図 1(b)]とジフェニルボリン酸無水物(DPBA)[図 1(c)]とのルイスペア形成が見出され、*o*-ABT のエナミン型が GSIPT 反応(GSIPT:ground-state intramolecular proton transfer)を受けて基底状態でイミン体へと変化する互変異性化、更にはエナミンとイミン体の双方からの発光が観測されている。[図 1(d)]

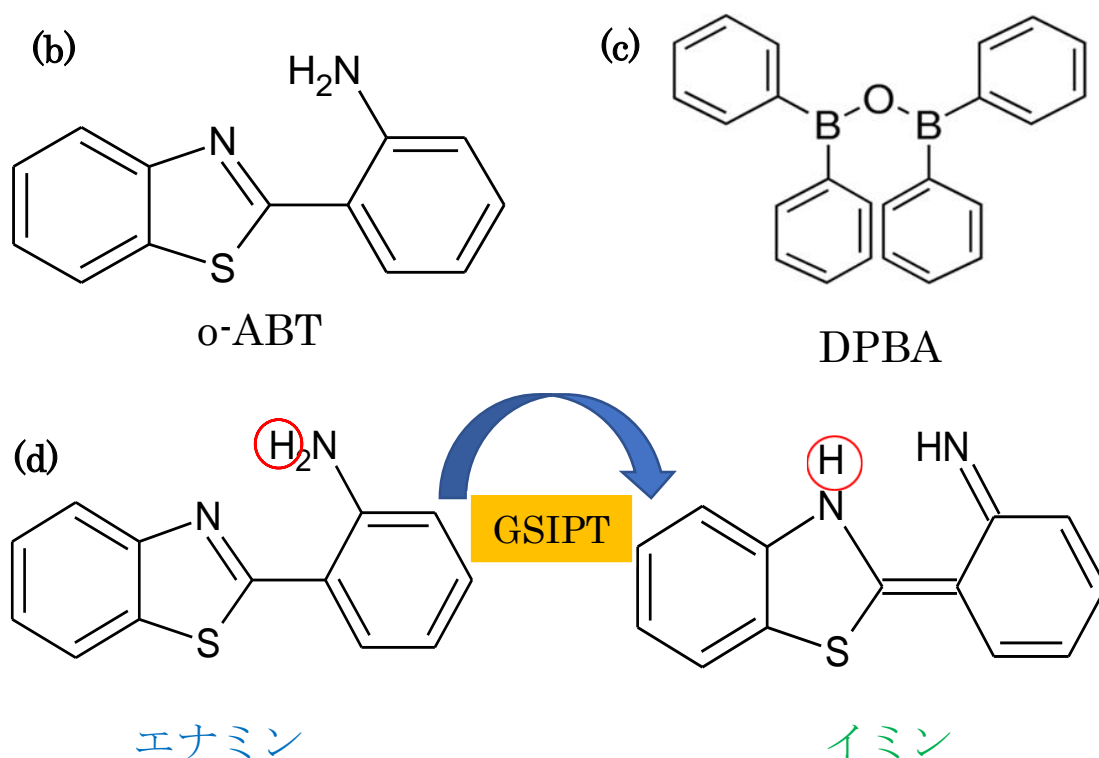


図 1.(b) *o*-ABT (c) DPBA の分子構造  
(d) *o*-ABT の互変異性化のメカニズム

## (II) 本研究の目的

本研究では、アミノフェニル基とは異なるヒドロキシフェニル基をもつ、ESIPT 分子であるヒドロキシフェニルベンゾチアゾール(HBT)及びヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール(HBI<sub>m</sub>)を用いて、ジフェニルボリン無水物(DPBA;ルイス酸)からなる、ルイスペア型の有機ナノ粒子の作製とその分光特性を評価した。

HBT と HBI<sub>m</sub> では溶液中での ESIPT 発光挙動が若干異なり、固体状態では高発光かつ、大きな変調を示す。従って、固体状態で高発光を示すルイスペア型の有機ナノ粒子の作製が本研究の重要な目的である。

## 2 実験方法

### 2.1 実験に用いた試薬、溶媒、測定機器

#### 試薬

- ・ 2-(2-Hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole(HBIm)

以下 HBIm と略した。分子量は 210.24 であり、白色粉末。室温・暗所で保存した。東京化成工業株式会社から購入した。

- ・ 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzothiazole(HBT)

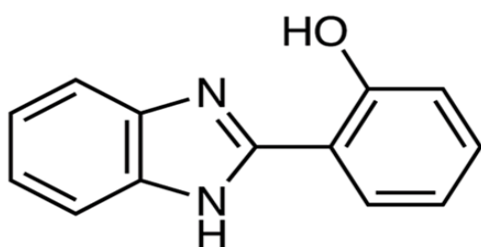
以下 HBT と略した。分子量は 227.28 であり、白色粉末。室温・暗所で保存した。東京化成工業株式会社から購入した。

- ・ Diphenylborinic anhydride(DPBA)

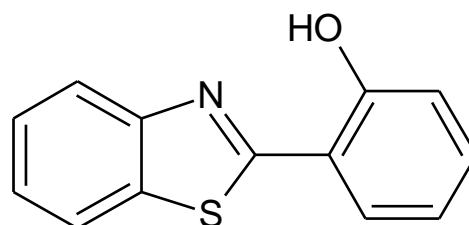
以下 DPBA と略した。分子量は 346.04 白色粉末であり、冷蔵・暗所で保存した。シグマアルドリッチジャパンから購入した。

- ・ Poly(vinylpyrrolidone)

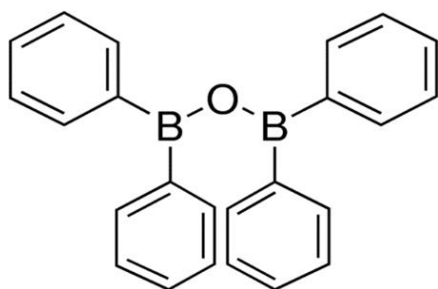
以下 PVP と略した。白色粉末であり、室温・暗所で保存した。シグマアルドリッチジャパンから購入した。



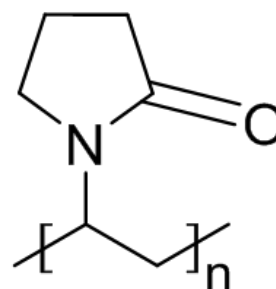
HBIm



HBT



DPBA



PVP

## 溶媒

- ・蒸留水
- ・ジクロロエタン
- ・アセトン

## 測定・観察機器

### —光学特性—

- ・紫外可視吸収スペクトル測定  
日立製作所製 U-4100 型紫外・可視分光光度計
- ・蛍光及び励起スペクトル  
日立製作所製 F-4500 型分光蛍光光度計

### —粒子径測定—

- ・動的光散乱計 (DLS)  
(株) 大塚電子製 電気泳動光散乱光度計 (ELS-800)
- ・透過型電子顕微鏡 (TEM)  
日本電子株式会社製 透過型電子顕微鏡 (JEM-1011)

### —測定器具—

- ・測定用セル  
石英ガラスセル (F10-UV-10) ジーエルサイエンス株式会社

## 2.2 ナノ粒子の作製

### —HBT 溶液の作製—

$5.0 \times 10^{-2} \text{mmol}$  の HBT 溶液を 1mL 作製するために、HBT を 11.3mg 量り取り、アセトンに溶解させた。この溶液は無色で透明な溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。

### —HBIIm 溶液の作製—

$5.0 \times 10^{-2} \text{mmol}$  の HBIIm 溶液を 1mL 作製するために、HBIIm を 10.46mg 量り取り、アセトンに溶解させた。この溶液は無色で透明な溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。

### —DPBA 溶液の作製—

$5.0 \times 10^{-2} \text{mmol}$  の DPBA 溶液を 1mL 作製するために、DPBA を 17.29mg 量り取り、アセトンに溶解させた。この溶液は無色で透明な溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、冷蔵・暗所で保管した。



—HBT-DPBA ナノ粒子及び溶液の作製—

HBT 溶液と DPBA 溶液を 1:1 は 10 $\mu$ L ずつ、1:2 は HBT 溶液 10 $\mu$ L, DPBA 溶液 20 $\mu$ L をマイクロチューブ内で混合し、5 分間静置。PVP 水溶液 (0.5mg/1mL)3mL に混合液を一気に注入し、超音波処理を 10 分間行い HBT-DPBA ナノ粒子を作製した。溶液系は溶媒をジクロロエタン 3mL とした。

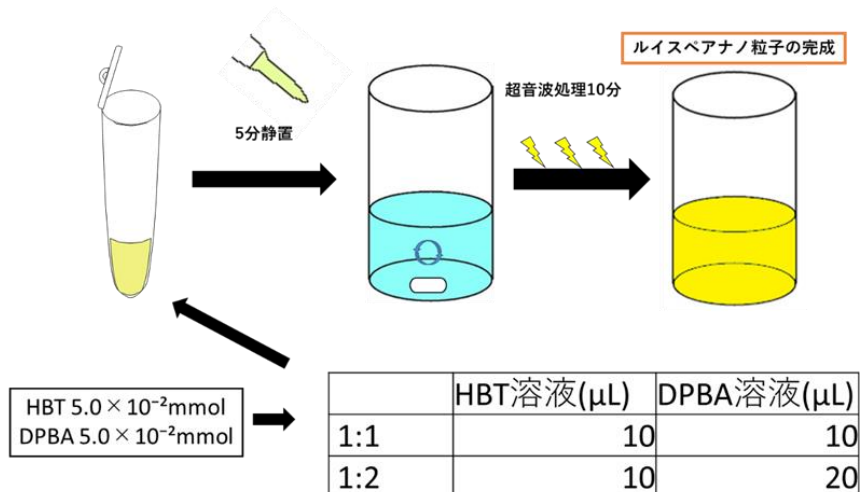


図 2.(a) HBT-DPBA ナノ粒子の作製様式

—HBIIm-DPBA ナノ粒子の作製—

HBIIm 溶液と DPBA 溶液を 1:1 は 10 $\mu$ L ずつ、1:2 は HBIIm 溶液 10 $\mu$ L, DPBA 溶液 20 $\mu$ L をマイクロチューブ内で混合し、5 分間静置。PVP 水溶液 (0.5mg/1mL)3mL に混合液を一気に注入し、超音波処理を 10 分間行い HBIIm-DPBA ナノ粒子を作製した。溶液系は溶媒をジクロロエタン 3mL とした。

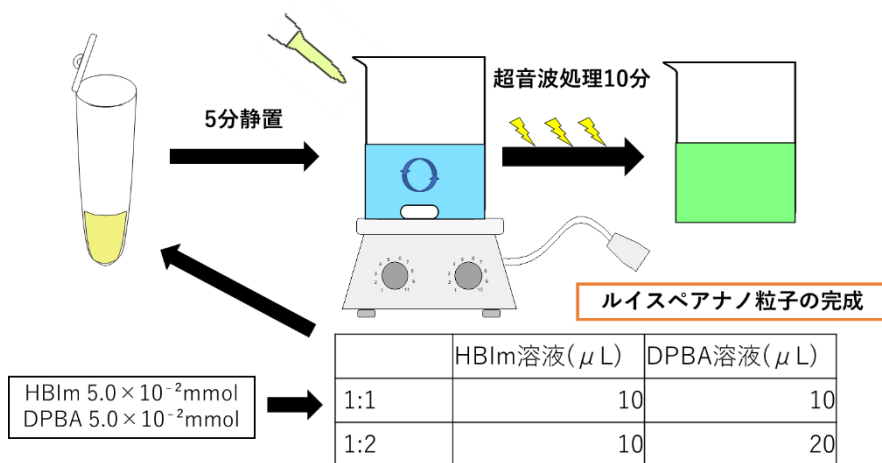


図 2.(b) HBIIm-DPBA ナノ粒子の作製様式

### 3 結果・考察

#### 3.1 作製した粒子のチンダル現象

図 3(a),(b)に示すように HBT-DPBA 及び HBI<sub>m</sub>-DPBA ナノ粒子分散液はチンダル現象を示す。また分散安定性も良く、沈殿は生じない。特に、HBT-DPBA では分散液が若干黄色を帯び、HBT と DPBA が相互作用していること、そして恐らくはルイスペア形成が起こっている事を示唆している。

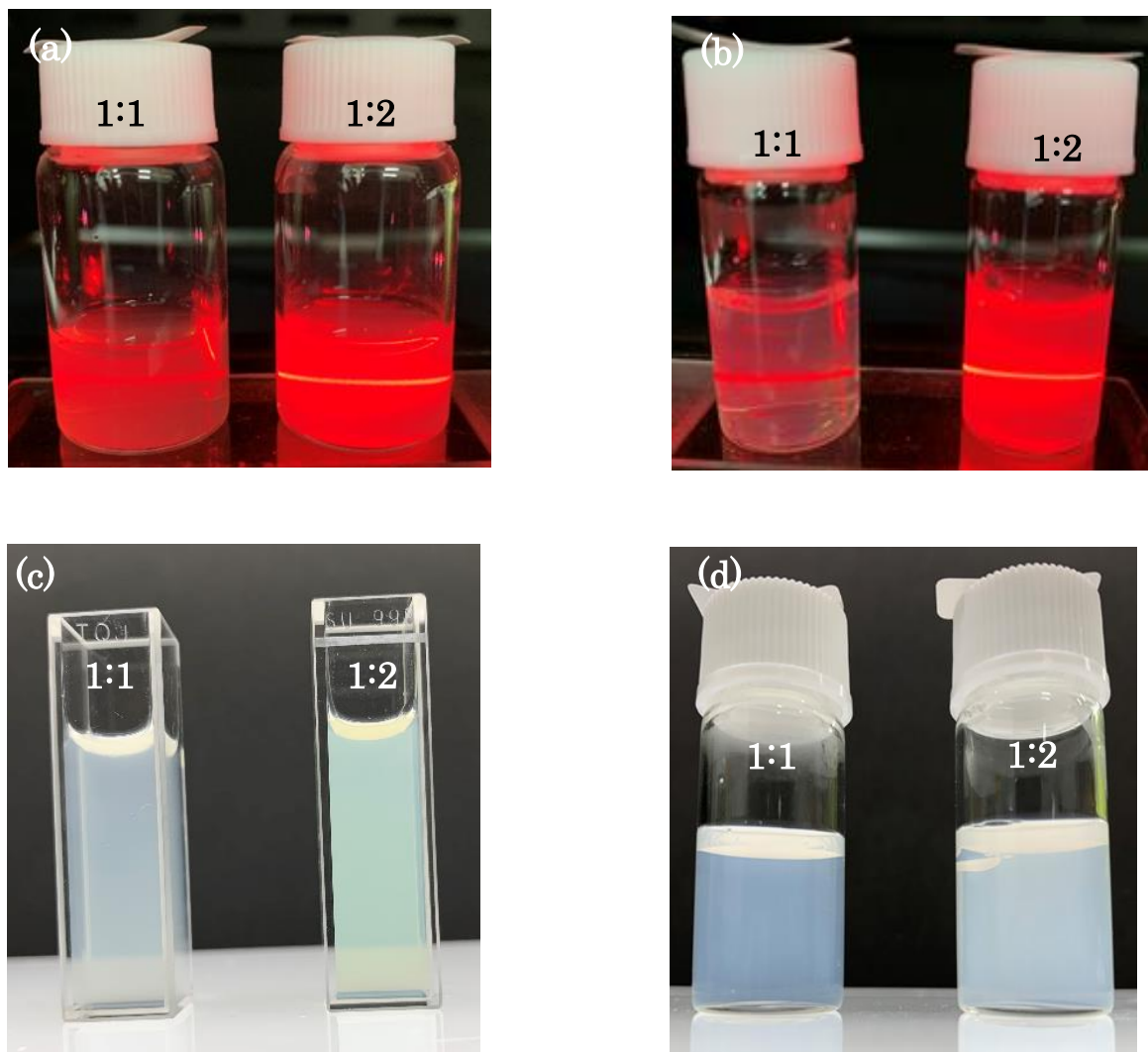


図 3.(a) HBT-DPBA ナノ粒子,(b) HBI<sub>m</sub>-DPBA ナノ粒子のチンダル現象  
図 3.(c) HBT-DPBA ナノ粒子,(d) HBI<sub>m</sub>-DPBA ナノ粒子の通常写真

## 3.2 FT-IR 分析

作製した粒子がルイスペアを形成しているか確認するために、固体状態で各試薬を混合させ、それをすり潰して、FT-IR スペクトル測定を実施した。

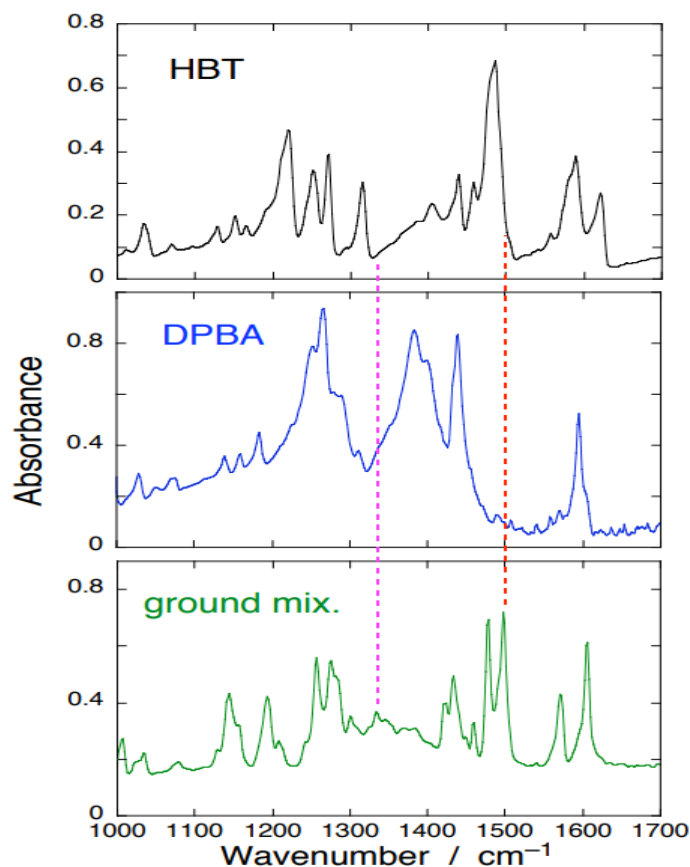


図 4. HBT 系の IR スペクトル: (上)HBT (中)DPBA(下)HBT-DPBA 混合固体

図 4 には、HBT 及び DPBA 単体、さらに HBT-DPBA 混合固体の FT-IR スペクトルを示す。

- ・ HBT-DPBA 固体の  $1500\text{cm}^{-1}$  の位置に HBT あるいは DPBA には存在しない新しいピークの出現がみられる。これは HBT のケト互変異性体の N-H 変角振動と帰属され、2 級アミン (-NHR) の形成を示唆している。

- ・ HBT-DPBA 固体の  $1300\text{cm}^{-1}$  の位置に  $\text{C}=\text{O}^+\text{-B}^-$  伸縮振動によるピークが確認された。このピークにより、ケト型のルイスペアの形成を意味する。

以上のことから、HBT-DPBA 固体では、ルイスペア形成により基底状態で分子内プロトン移動 (GSIPT) 反応を起こしていることがわかった。

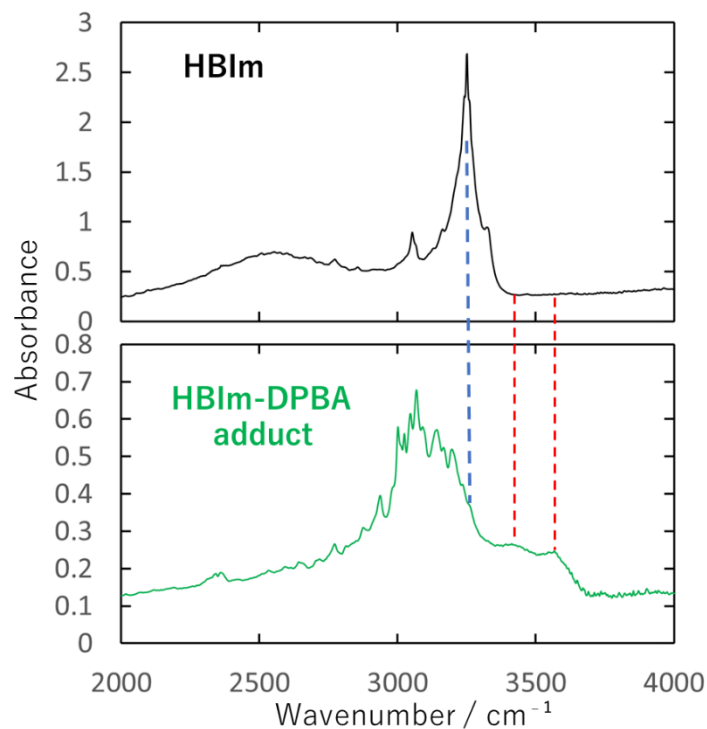


図 5. HBIIm 系の FT-IR: (上)HBIIm (下)HBIIm-DPBA 混合固体

図 5 には、HBIIm 単体及び HBIIm-DPBA 混合固体の FT-IR スペクトルを示す。

- HBIIm は  $3250\text{cm}^{-1}$  に顕著なピークを示した。これはフェノール側の OH 伸縮振動によるものである。HBIIm-DPBA 固体でこのピークは消失した。

- HBIIm-DPBA 固体の  $3400\text{cm}^{-1}$  と  $3580\text{cm}^{-1}$  の二つのピークは 2 種類の NH 伸縮振動によるものである。

以上のことから、HBIIm-DPBA 固体でもルイスペア形成によって基底状態で分子内プロトン移動 (GSIPT) 反応を起こしていることが明らかとなった。

### 3.3 粒子の形態および粒径

作製した HBT-DPBA ナノ粒子、HBI<sub>m</sub>-DPBA ナノ粒子、更には、DPBA を加えずに作製した純粋な HBT ナノ粒子、HBI<sub>m</sub> ナノ粒子について、TEM 観察を行い、粒子の形状と粒径分布を調べた。測定結果をそれぞれ以下図 6 及び図 7 に示す。

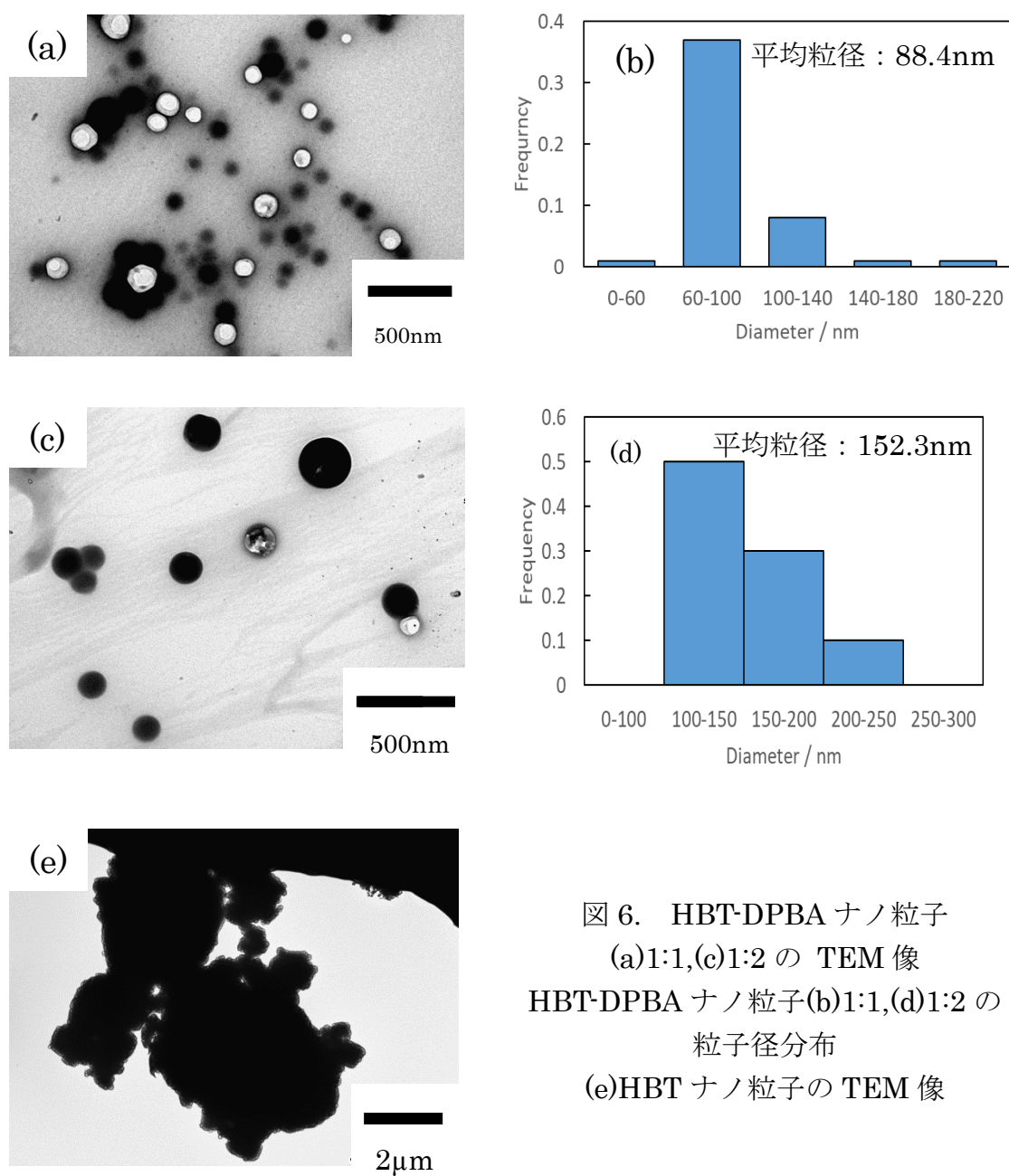


図 6. HBT-DPBA ナノ粒子  
(a)1:1,(c)1:2 の TEM 像  
HBT-DPBA ナノ粒子(b)1:1,(d)1:2 の  
粒子径分布  
(e)HBT ナノ粒子の TEM 像

- ・ HBT のみでナノ粒子を作製すると球状粒子は得られず、大きなサイズの沈殿物しか観察できなかつた。 [図 6(e)]
- ・ HBT-DPBA ナノ粒子では 1:1,1:2 の両方の場合できれいな球状ナノ粒子が得られた。 [図 6(a),(c)]

以上のことから、DPBA が粒子の著しい成長を防ぐ安定剤または保護剤としても機能することを示唆している。

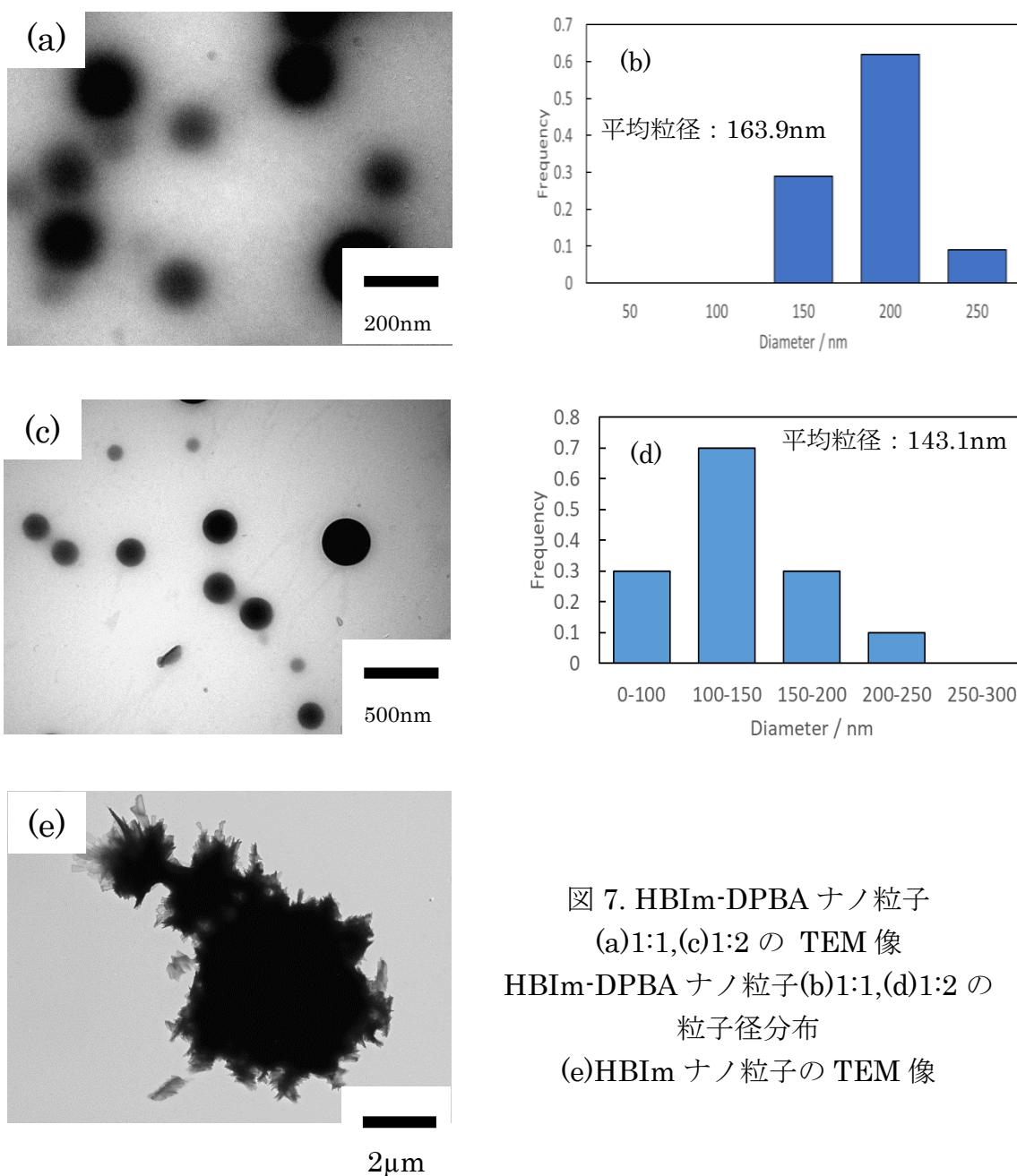


図 7. HBIIm-DPBA ナノ粒子  
 (a)1:1,(c)1:2 の TEM 像  
 HBIIm-DPBA ナノ粒子(b)1:1,(d)1:2 の  
 粒子径分布  
 (e)HBIIm ナノ粒子の TEM 像

- HBIIm のみでナノ粒子を作製するとやはり球状粒子は得られず、大きなサイズの針状結晶が観察された。[[図 7\(e\)](#)]
- HBIIm-DPBA ナノ粒子では 1:1,1:2 共に分散性が非常によく、綺麗な球状ナノ粒子が得られた。[[図 7\(a\),\(e\)](#)]

HBT の時と同様に DPBA が粒子の著しい成長を防ぐ安定剤または保護剤としても機能している。

また、HBT-DPBA ナノ粒子と比べ HBIIm-DPBA ナノ粒子は、粒子径が大きくなるという結果が得られた。

### 3.4 固体発光状態

HBT や HBIIm は、溶液中で (ESIPT) 反応起こす ESIPT 分子として知られており、エノールからケトへの光互変異性を示す。ESIPT 反応を示す色素は、その蛍光波長や蛍光強度が溶媒やイオンなどの外的要因に影響受けやすく、またプロトン移動によるストークスシフトが大きい為、濃度消光を起こしにくいメリットがあり、固体発光として優れた性質を持つ。

次に、固体状態でどのような発光色を持つのか調べた。

図 8 は、HBT, HBIIm, HBT-DPBA 及び HBIIm-DPBA の通常写真と発光写真を示したものである。発光写真は紫外線(365nm)励起によって、撮られたものである。

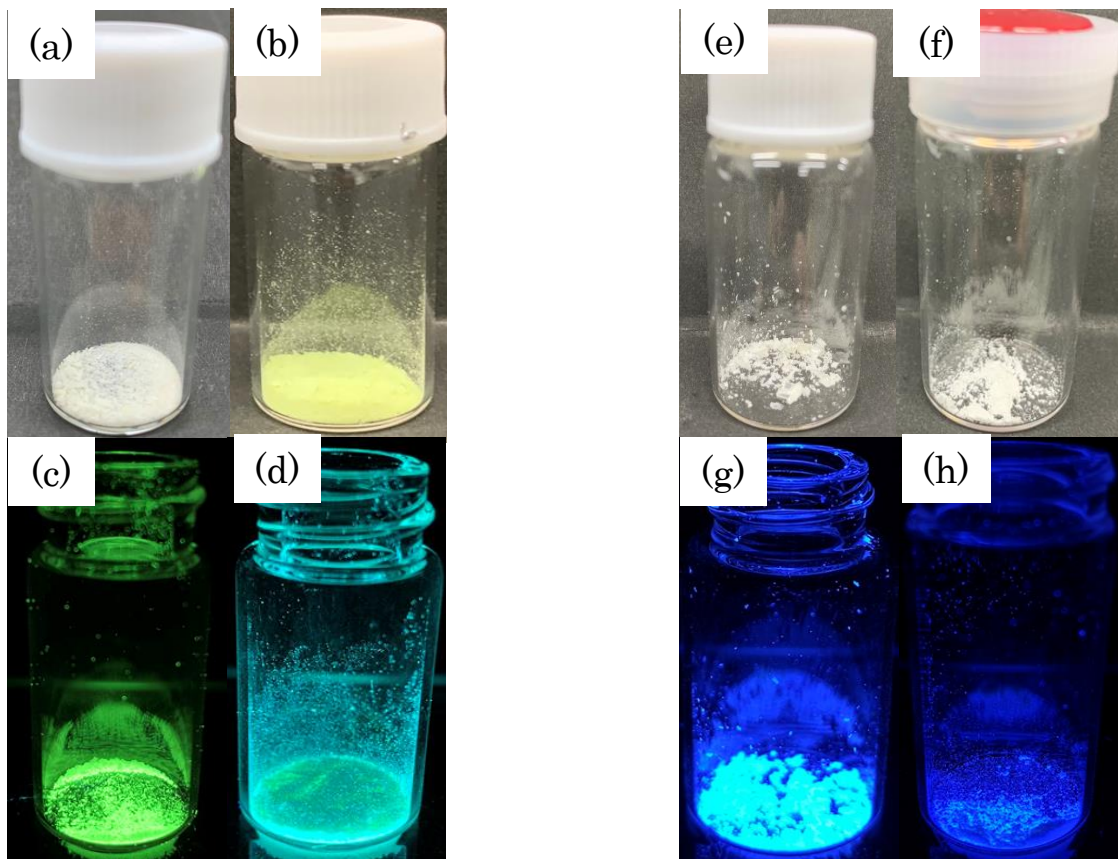


図 8. HBT 固体の(a)通常写真,(c)発光写真  
 HBT-DPBA 固体混合物の(b)通常写真,(d)発光写真  
 HBIIm 固体の(e)通常写真,(g)発光写真  
 HBIIm-DPBA 固体混合物の(f)通常写真,(h)発光写真

等モル量の固体 HBT と DPBA を乳鉢で混合し、粉碎して淡黄色の粉末状物質を生成した。HBT→HBT-DPBA の白から淡黄色への色の変化は、固相での HBT と DPBA の反応を示唆している。(図 4 の IR スペクトルはこの粉体を測定した結果である。)同様に、HBIIm と DPBA を乳鉢で混合し、粉碎して白色の粉末状物質を生成した。HBT-DPBA の様に、通常時の色の変化は見られなかったが発光は明青色から暗青色へと変化している。このことから固相での HBIIm と DPBA の反応を示唆する。(図 5 の IR スペクトルはこの粉体を測定した結果である。)上記の結果は、HBT-DPBA,HBIIm-DPBA は濃度消光の問題を解決し、凝集誘起発光 (AIE : Aggregation-induced emission) の特性を持つと考えられる。



### 3.5 ジクロロエタン溶液中での光学特性の評価

HBT 溶液、HBIIm 溶液の分子分散状態の分光特性を調べるため、ジクロロエタンにそれぞれを溶かして吸収・蛍光・励起スペクトルの測定を行った。

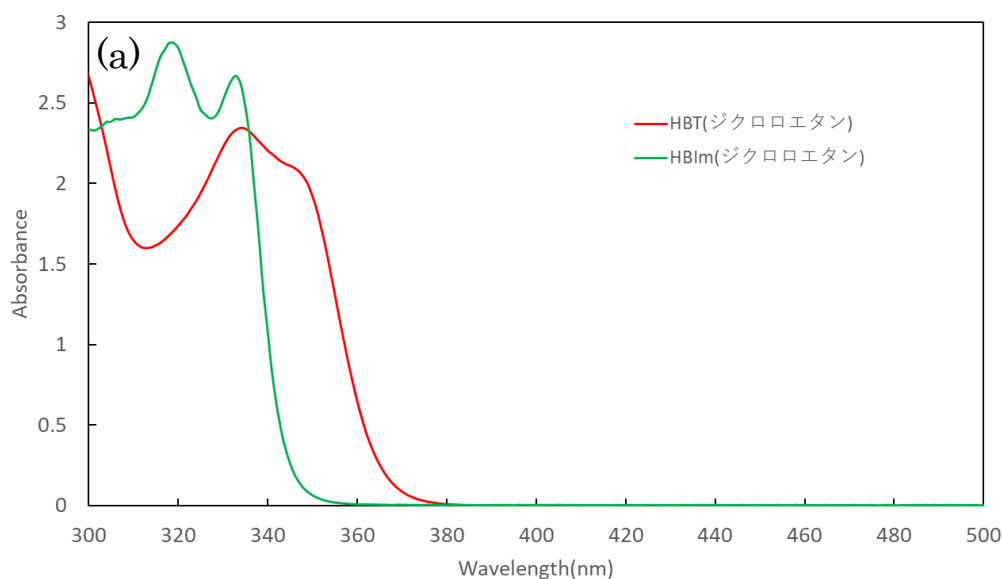


図 9.(a) ジクロロエタン中における HBT(赤)と HBIIm(緑)の吸収スペクトル

図 9(a)は HBT 及び HBIIm のジクロロエタン溶液の吸収スペクトルを表す。

・ 図 9(a)より、ジクロロエタンに溶解した純粋な HBT は、約 350 nm で広い吸収帯を示した。これは、エノール構造のベンゾチアゾール環とヒドロキシフェニル環の間のカップリングが原因であると考えられる。

・ 同様に HBIIm の吸収スペクトルには約 330nm にピークが見られ、ベンゾイミダゾール環とヒドロキシフェニル環の間のカップリングが原因であると考えられる。

図 9(b)には HBT 及び HBIIm 溶液の蛍光スペクトル、図 9(c)はその拡大図  
 さらに、図 9(d),(e)には HBT 及び HBIIm 溶液の発光写真を示す。

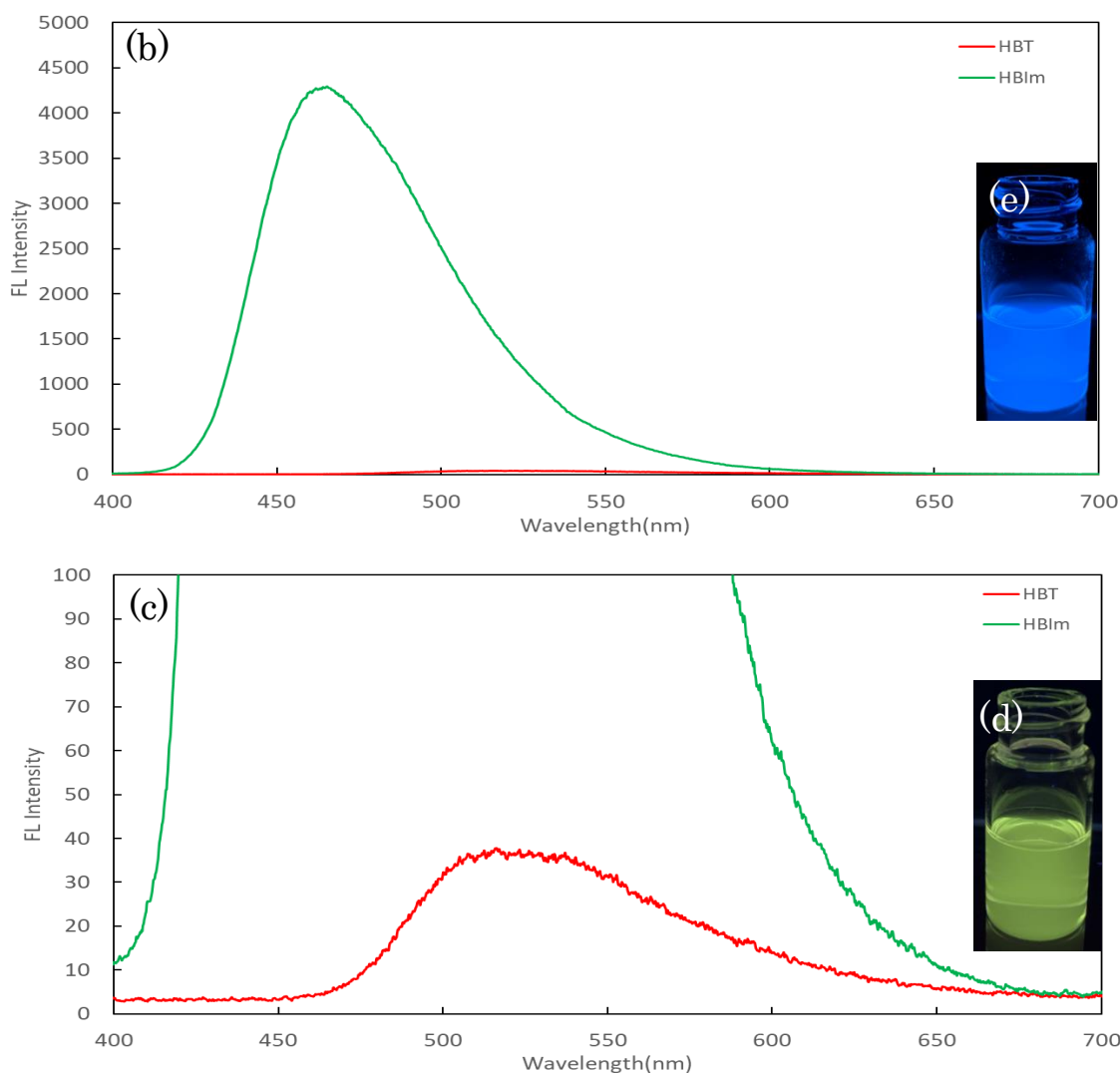


図 9.(c) 拡大図(励起波長  $\lambda_{ex}$  =350nm(HBT), 330nm(HBIIm))

(d) HBT 溶液,(e) HBIIm 溶液の発光写真

- ・ HBT は、525nm にピークを持つ発光スペクトルが観測された。このピークは HBT の ESIPT 反応によって生成されたケト互変異生体由来のピークである。また、蛍光強度が著しく小さく、溶液系ではほとんど発光しない事がわかった。
- ・ HBIIm は、460nm に広い発光帯を示し、HBIIm の ESIPT 反応によって生成されたケト互変異生体由来のピークである。また HBT に比べ、溶液系で蛍光強度が強いことが確認された。
- ・ 分子分散溶液中で強い発光を示す点が HBT と HBIIm の違いである。

図 9(f),(g)には、各種ジクロロエタン溶液の励起スペクトルを示す。

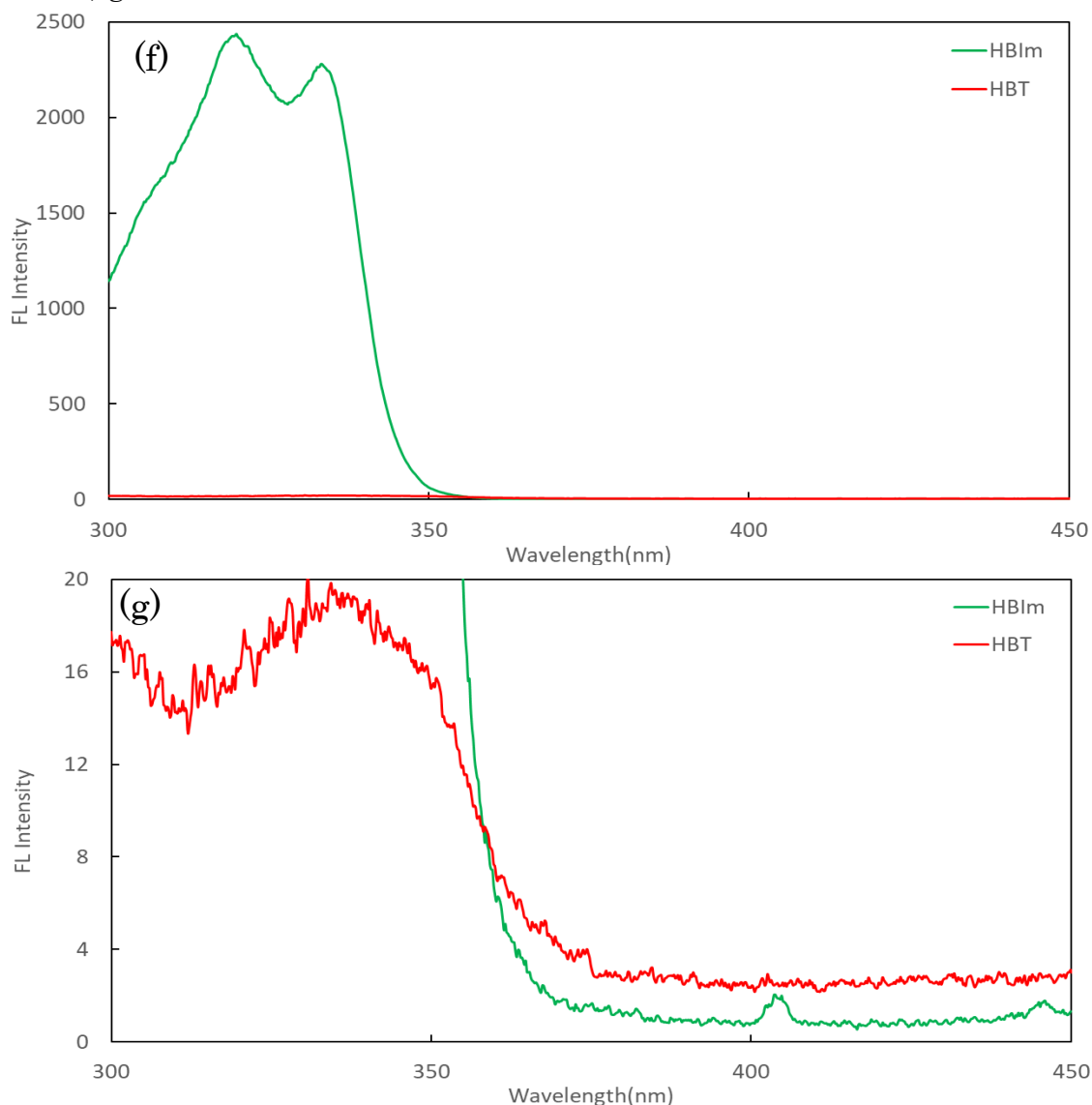


図 9.(f) ジクロロエタン中における HBT と HBIm の励起スペクトル  
(g) 拡大図 モニター波長  $\lambda_{em} = 560\text{nm}$ (HBT),  $460\text{nm}$ (HBIm)

なお、励起スペクトルは、蛍光波長を固定して励起波長を変化させ、どの波長が蛍光に関与しているのかを調べる方法である。そのため吸収スペクトルと一致することが多いとされている。しかし、発光に関与しない吸収やエネルギー移動による発光が生じた場合は一致しないことがある。

#### 図 9(f),(g)より

- ・ HBT の励起スペクトルは吸収スペクトルと一致した。これはジクロロエタンの様な非極性溶媒中での ESIPT 反応を意味している。
- ・ HBIm の励起スペクトルも、吸収スペクトルと一致し、同様の ESIPT 反応を示唆している。

続いて HBT-DPBA ルイスペア、HBIm-DPBA ルイスペアの分子分散状態の分光特性を調べるため、ジクロロエタンに溶かして吸収・蛍光・励起スペクトルの測定を行った。

図 10(a)は各種の吸収スペクトル、図 10(b)は蛍光スペクトル、図 10(c)は励起スペクトルを示す。

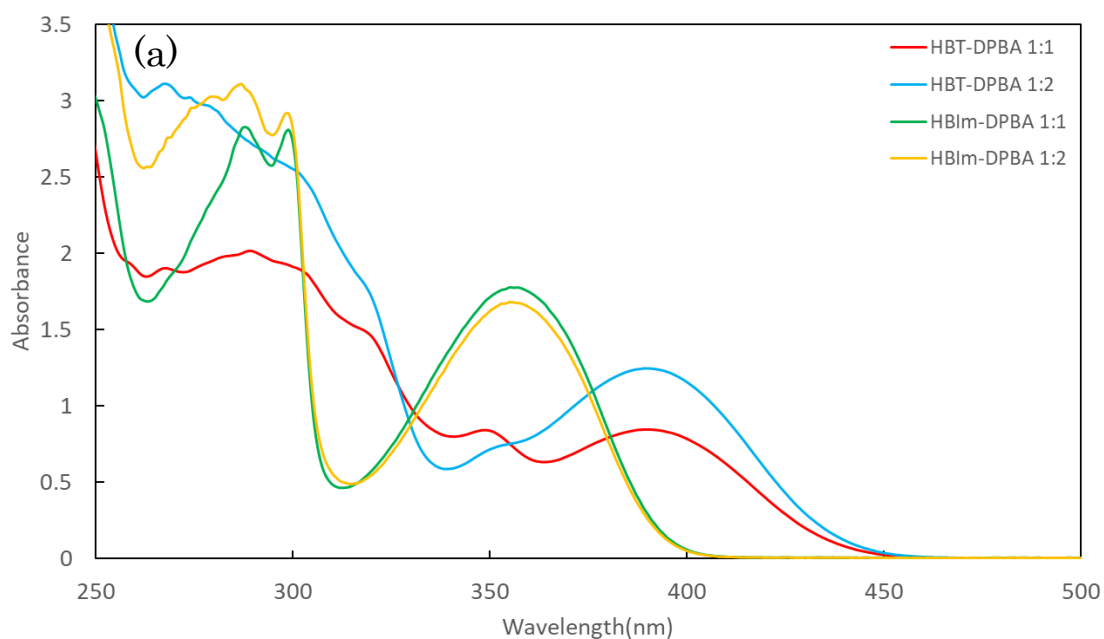


図 10.(a) ジクロロエタン中における HBT-DPBA 溶液(1:1,1:2)及び HBIm-DPBA 溶液 (1:1,1:2)の吸収スペクトル

#### 図 10(a)より

・ HBT-DPBA 溶液 (1:1,1:2) の吸収スペクトルは、純粋な HBT の吸収スペクトルとは異なるスペクトルを示した。350 nm の HBT(エノール型)のピークが減少し、390nm に新しいピークが確認された。これは、HBT の基底状態でケト互変異性体と帰属される。モル比によるスペクトルへの大きな変化は無かった。

・ HBIm-DPBA 溶液(1:1,1:2)の吸収スペクトルも、純粋な HBIm の吸収スペクトルと異なるスペクトルを示した。330nm にあった HBT(エノール型)ピークは 290nm へと短波長の方へシフトし、360nm に新たなピークが確認された。これは、HBIm の基底状態でケト互変異性体に帰属される。モル比によるスペクトルへの大きな変化は無かった。

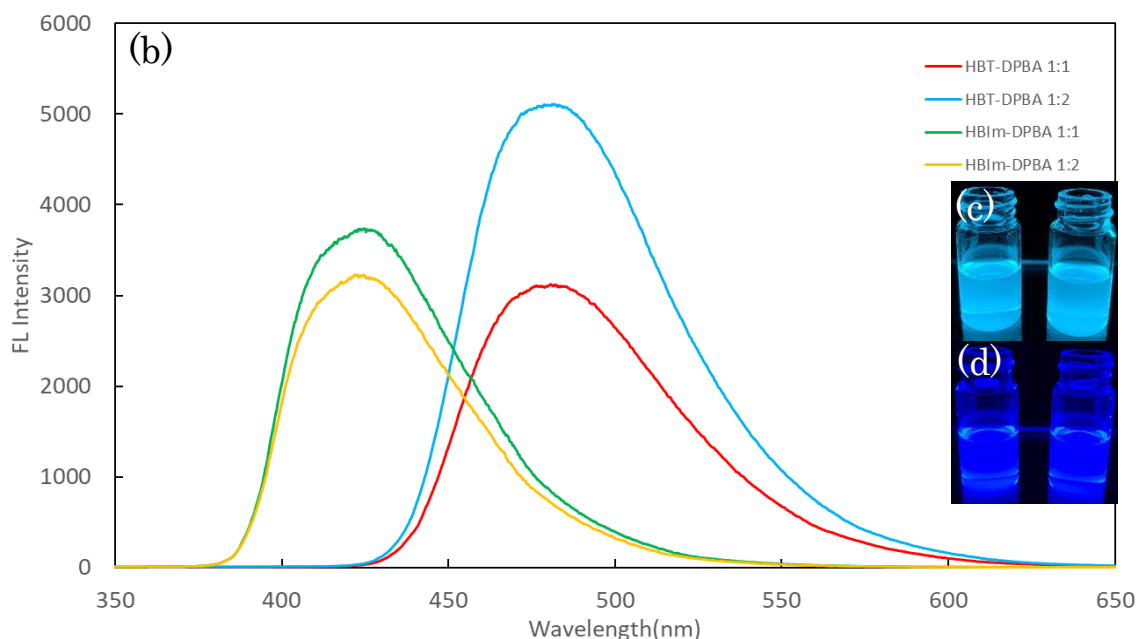


図 10(b)ジクロロエタン中における HBT-DPBA 溶液(1:1,1:2) ( $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$ )  
 HBIIm-DPBA 溶液(1:1,1:2)の蛍光スペクトル( $\lambda_{ex} = 330\text{nm}$ )  
 (c) HBT-DPBA,(d)HBIIm-DPBA 溶液の発光写真(左 1:1,右 1:2)

### 図 10(b)より

- ・ HBT-DPBA 溶液(1:1,1:2)はジクロロエタン中で 480nm をピークにもつ強い発光を示した。HBT 溶液と比較して蛍光強度が大幅に増加した。また発光色も純粋な HBT の ESIPT 発光である緑色発光から、図 10(c)の発光イメージの様に淡青色へと変化した。ルイスペア形成によるケト体由来の発光だと考えられる。モル比による比較は、1:2 の方が蛍光強度は大きいがこの濃度差によるものだと考える。

- ・ HBIIm-DPBA 溶液(1:1,1:2)はジクロロエタン中で 425nm にピークを持つ強い発光を示した。HBIIm 溶液と比較すると蛍光強度は変わらないが、ピークが約 30nm 短波長側へシフトしている。これも、GSIPT 反応による、ケト互変異生体由来の発光だと考えられる。1:1 と 1:2 大きな変化は見られなかった。

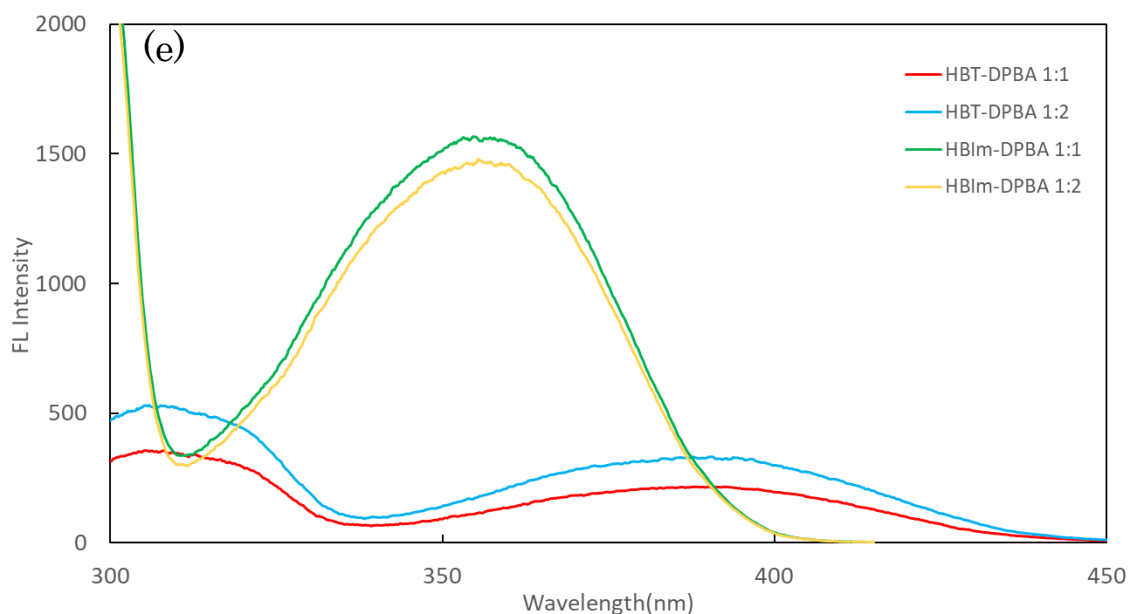


図 10.(e) ジクロロエタン中における HBT-DPBA 溶液(1:1,1:2) ( $\lambda_{em} = 520\text{nm}$ )  
HBIIm-DPBA 溶液(1:1,1:2)の励起スペクトル( $\lambda_{em} = 425\text{nm}$ )

**図 10(e)より**

- ・ HBT-DPBA 溶液の 520nm でモニターした励起スペクトルには HBT(エノール型)由来の 350nm にピークがない。390nm にあるピークは、HBT と DPBA のルイスペア付加物の吸収のピークに一致した。モル比による大きな変化は見られなかった。以上の結果は、基底状態の分子内プロトン移動 (GSIPT) による、エノールからケトへの互変異性とケト体からの発光を裏付けるものである。

- ・ HBIIm-DPBA 溶液の 425nm でモニターした励起スペクトルは 360nm 付近にピークを示し、これは、ルイスペア付加体によるケト体のピークに相当すると考えられる。モル比によるスペクトルへの大きな変化は無かった。即ち、HBT と同様に、基底状態での分子内プロトン移動 (GSIPT) が促進され、エノールからケトへの互変異性が誘導されている。

これまでの結果から、下図 11 にスキームをまとめる。

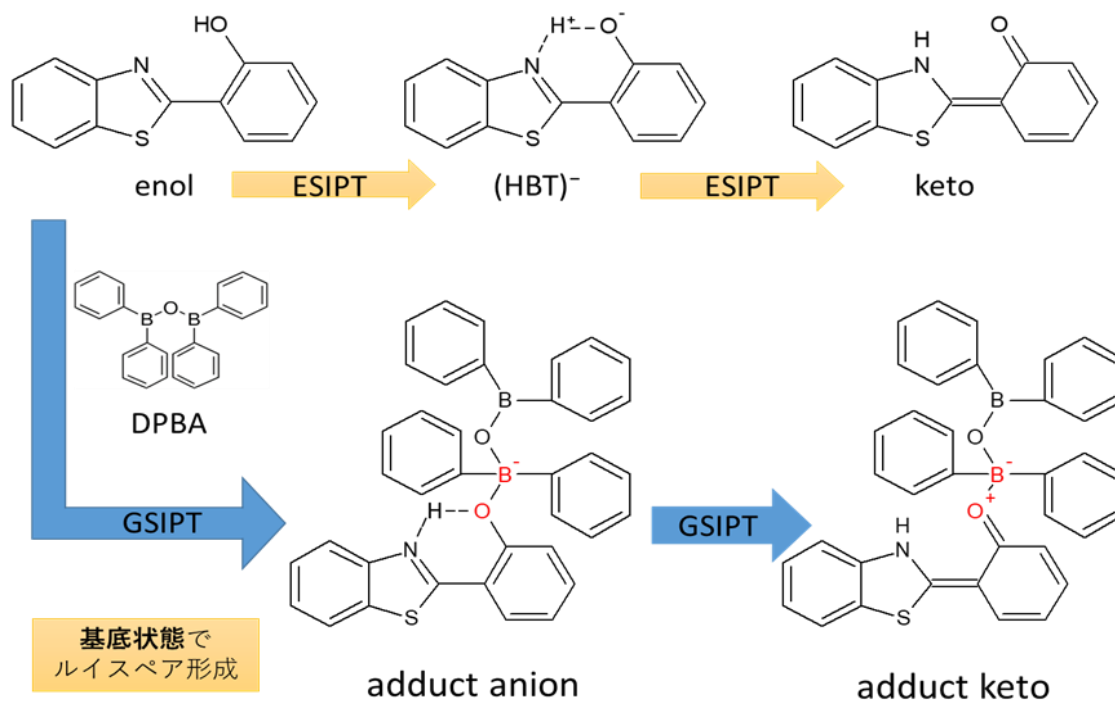


図 11. GS IPT 反応のメカニズム

ここで重要となる点は HBT 及び HBI<sub>m</sub> は DPBA の存在下で、ルイスペアを形成すると共に基底状態でプロトン移動を起こし、クロモフォアがケト体へと互変異性化している事である。

その結果、HBT-DPBA は、凝集誘起発光 (AIE) または凝集誘起増強発光 (AIEE) 特性を備えた新しい発光種となった。DPBA は、発光色を変えることができ、サイズ分布がかなり狭い球状ナノ粒子を形成する事が明らかとなった。

### 3.6 ナノ粒子の光学特性の評価

HBT-DPBA, HBIIm-DPBA ルイスペアナノ粒子の分光特性を検討するため、ナノ粒子の吸収・蛍光・励起スペクトルを測定した。

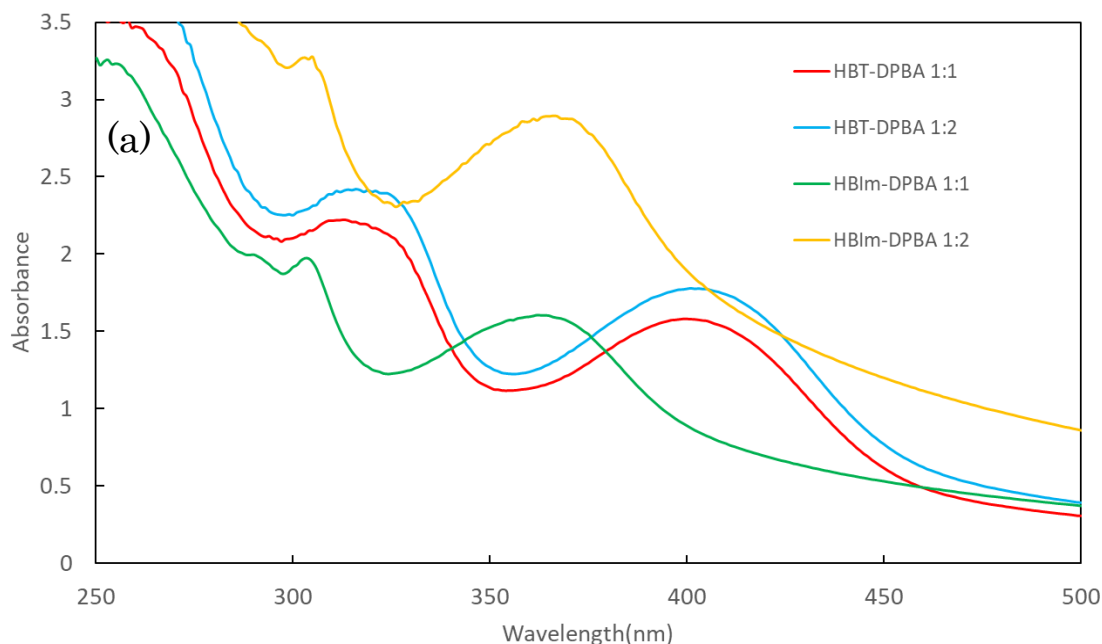


図 12.(a) PVP 水溶液中における HBT-DPBA ナノ粒子 1:1,1:2  
HBIIm-DPBA ナノ粒子 1:1,1:2 の吸収スペクトル

図 12(a)には各種ナノ粒子の吸収スペクトル、図 12(b),(d)には蛍光スペクトル、図 12(f)には励起スペクトルを示す。

・ HBT-DPBA ナノ粒子の吸収スペクトルと溶液系の吸収スペクトルと比較すると、ケト体のピーク位置は 390nm から 420nm にレッドシフトした。さらに、吸収スペクトルは HBT と DPBA の比率に依存せず、エノール型の HBT に割り当てられるピーク(350nm)は見られなかった。これは、ナノ粒子分散液のみにケト型の HBT が存在することを示唆している。

・ HBIIm-DPBA ナノ粒子の吸収スペクトルと溶液系の吸収スペクトルと比較すると、ケト体ピーク位置の変化はなかった。溶液系でも粒子系でも同様の GSIPT 反応により、HBIIm の基底状態でケト互変異生体が形成されていると考えられる。モル比によるスペクトルへの大きな変化は無かった。



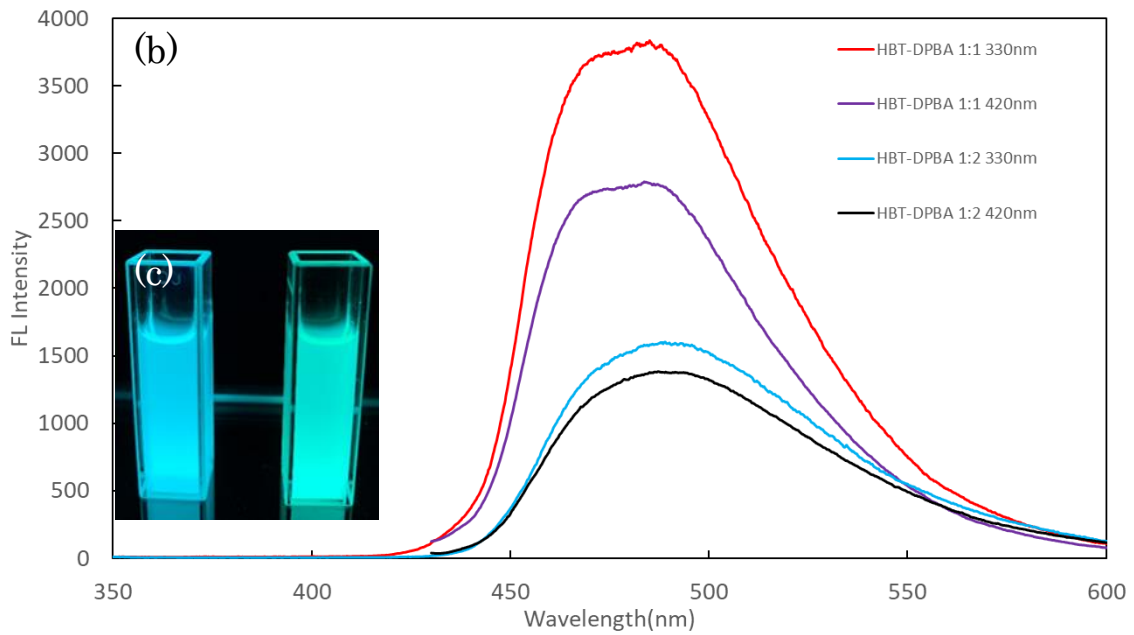


図 12.(b) PVP 水溶液中における HBT-DPBA ナノ粒子の蛍光スペクトル  
 赤 1:1  $\lambda_{ex}$  =330nm 紫 1:1  $\lambda_{ex}$  =420nm 水色 1:2  $\lambda_{ex}$  =330nm 黒 1:2  $\lambda_{ex}$  =420nm  
 (c) HBT-DPBA ナノ粒子の発光写真(右 1:1 左 1:2)

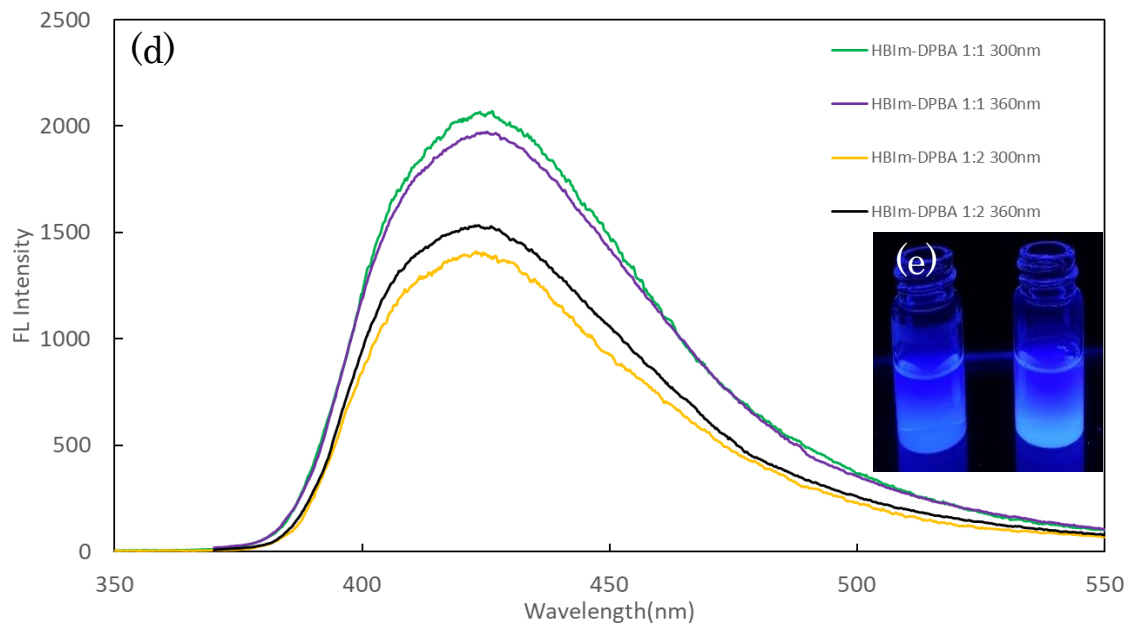


図 12.(d) PVP 水溶液中における HBIIm-DPBA ナノ粒子の蛍光スペクトル  
 緑 1:1  $\lambda_{ex}$  =300nm 紫 1:1  $\lambda_{ex}$  =360nm 黄 1:2  $\lambda_{ex}$  =300nm 黒 1:2  $\lambda_{ex}$  =360nm  
 (e) HBIIm-DPBA ナノ粒子の発光写真(右 1:1 左 1:2)

### 図 12(b),(d)より

・ HBT-DPBA ナノ粒子の蛍光スペクトルは、1:1,1:2 の両方でピーク位置が 490 nm の強い蛍光を示し、図 12(c)に示すように、発光色が溶液とは異なって淡青色から青緑色に変化した。ナノ粒子形成時のこの発光のピークシフト（溶液 480nm、ナノ粒子 490 nm）は、マトリックス極性効果が原因であると考えられる。つまり、蛍光分子と周囲の環境（DCE または DPBA）との相互作用の違いが、発光特性に影響を与える。さらに、蛍光スペクトル形状の励起波長への依存性はほとんどなく、ケト体が発光種であることを示唆する。

・ HBIIm-DPBA ナノ粒子の蛍光スペクトルは、純粋な HBIIm 溶液のケト発光と比較すると、ピークが約 30nm 短波長側へシフトしている。これは、DPBA 存在下の GSIPT 反応によって生成したケト体が発光種であるからであり 425nm にピークを持つ強い蛍光を示した。またモル比による大きな変化は見られなかった。

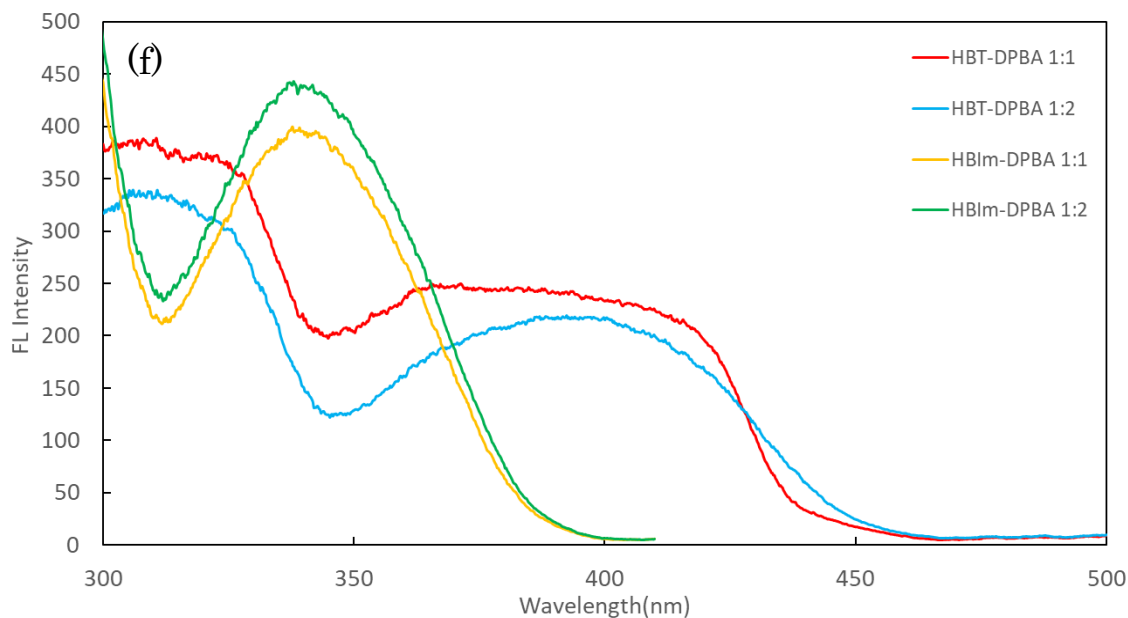


図 12.(f) PVP 水溶液中における HBT-DPBA ナノ粒子 1:1,1:2 ( $\lambda_{em} = 520\text{nm}$ )  
HBIm-DPBA ナノ粒子 1:1,1:2( $\lambda_{em} = 420\text{nm}$ )の励起スペクトル

**図 12(f)によると**

- ・ HBT-DPBA ナノ粒子(1:1,1:2)の励起スペクトルを見ると、ピーク位置は 390 ~ 395 nm に見られた。1:1 の時はナノ粒子の吸収スペクトルのピーク位置とは異なるが、明らかにエノール体より長波長側に出現するケト体由来のピークである。この励起スペクトルと吸収スペクトルのピークの不一致は、若干構造の異なる複数の発光種の存在を示唆する。

- ・ HBIm-DPBA ナノ粒子(1:1,1:2)の励起スペクトルのピーク位置は 340nm ~ 350nm に見られた。これは溶液系の吸収スペクトルに近い形状であり、ケト体からの発光を支持するものである。

以上、これら ESIPT 系分子は DPBA とルイスペア化することで大幅に発光域を変えることが出来る。その起源は GSIPT 反応とそれに引き続く互変異性化であり、吸収・蛍光スペクトルに影響を与える。

## 4 総括

ESIPT 分子であるヒドロキシフェニルベンゾチアゾール(HBT)及びヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール(HBIm)は、ジフェニルボリン無水物(DPBA;ルイス酸)とルイスペアを形成した。また、そのルイスペア型の有機ナノ粒子を作製することに成功した。

HBT-DPBA 及び HBIm-DPBA が形成するルイスペア内では、基底状態で分子内プロトン移動(GSIPT)反応が起きている事を明らかにした。その結果、吸収や発光特性は GSIPT 反応で生成するケト体が支配した。更にこのルイスペアは、強い発光性を持ち濃度消光の問題を解決する凝集誘起発光(AIE)の特性を持つことが明らかとなった。

ナノ粒子作製においては、ESIPT 分子単一では、ナノ粒子を作製できなかったが、HBT-DPBA 及び HBIm-DPBA ナノ粒子は分散安定性が良く、きれいな球状粒子が得られた。これは、DPBA が粒子の著しい成長を防ぐ安定剤もしくは保護剤として機能していると考えられる。以上のことから、ルイス酸-塩基化学に基づく本研究のナノ粒子加工法は、固体発光を有機的に合成するための複雑な操作を必要とせず、ナノスケールの蛍光発光挙動を制御する上で重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

### 副査からのコメント

DPBA とのルイスペア形成により、基底状態で発光種をケト型に固定することで、ケト型励起状態からの安定な発光が観測されるのは興味深いと思います。HBT-DPBA や HBIm-DPBA のルイスペアは、1:1 調製とくらべて 1:2 調製で目立った変化がなかったことから、1:1 の adduct と結論づけてよいですか？DPBA はホウ素中心を 2 つ持つので、例えば、(HBT)<sub>2</sub>-DPBA のような 2:1 adduct は生成しませんか？

→(HBT)<sub>2</sub>-DPBA が生成されないように、DPBA を HBT と同量及び 2 倍量加えているので今回は HBT-DPBA 1:1 の adduct のみが生成されていると結論付ける。また、1:1 と 1:2 の分光特性に全く違いが見られない為、(HBT)<sub>2</sub>-DPBA が生成したとしても分光的に区別する事はできず、生成していないものと考えた。

## 5 参考文献

- [1] Padalkar, V. S.; Seki, S. Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT)-Inspired Solid State Emitters. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 169–202. and references are therein.
- [2] Barbara, P. F.; Brus, L. E.; Rentzepis, P. M. Intramolecular Proton Transfer and Excited-State Relaxation in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5631–5635.
- [3] Huston, A. L.; Scott, G. W.; Gupta, A. Mechanism and Kinetics of Excited-State Relaxation in Internally Hydrogen-Bonded Molecules: 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole in Solution. *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 4978–4985.
- [4] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Plenum Press: New York and London, 1983.
- [5] Goodman, J.; Brus, L. E. Proton Transfer and Tautomerism in an Excited State of Methyl Salicylate. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 7472–7474.
- [6] Kwon, J. E.; Park, S. Y. *Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process.* *Adv. Mater.* 2011, 23, 3615–3642.
- [7] Qian, Y.; Li, Y. S.; Zhang, G.; Wang, Q.; Wang, S.; Xu, H.; Li, C.; Li, Y.; Yang, G. Aggregation-Induced Emission Enhancement of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole-based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Compounds. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 5861–5868.
- [8] Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A. *Organic Semiconductor Lasers.* *Chem. Rev.* 2007, 107, 1272–1295.
- [9] Sasabe, H.; Kido, J. Multifunctional Materials in High Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting. *Chem. Mater.* 2011, 23, 621–630.

- [10] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 5361–5388.
- [11] Kim, Y. H.; Roh, S.-G.; Jung, S.-D.; Chung, M.-A.; Kim, H. K.; Cho, D. W. Excited-State Intramolecular Proton Transfer on 2-(2'-Hydroxy-4'-R-phenyl)benzothiazole Nanoparticles and Fluorescence Wavelength Depending on Substituent and Temperature. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010, 9, 722–729.
- [12] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Phenomenon, Mechanism and Applications. *Chem. Commun.* 2009, 4332–4353.
- [13] Zhao, Y. S.; Fu, H.; Peng, A.; Ma, Y.; Xiao, D.; Yao, J. Low-Dimensional Nanomaterials based on Small Organic Molecules: Preparation and Optoelectronic Properties. *Adv. Mater.* 2008, 20, 2859–2876.
- [14] Ohshima, A.; Momotake, A.; Nagahata, R.; Arai, T. Enhancement of the Large Stokes-Shifted Fluorescence Emission from the 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole Core in a Dendrimer. *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 9731–9736.
- [15] An, B. K.; Kwon, S. K.; Jung, S. D.; Park, S. Y. Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14410–14415.
- [16] Yao, H.; Minami, H.; Funada, T. Organic Nanoparticles based on Lewis-Pair Formation: Observation of Prototropically Controlled Dual Fluorescence. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018, 17, 1376–1385.
- [17] Kwak, M. J.; Kim, Y. Photostable BF<sub>2</sub>-chelated Fluorophores based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 2865–2866.
- [18] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.

- [19] Bhattacharyya, A.; Guchhait, N. Intriguing Photophysical Aspects of Nitro Substituted 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) Derivative: AIE in Non-Polar Media? *Chem. Phys.* 2021, 541, 111032.
- [20] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; et al. Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* 2001, 1740–1741.
- [21] Yao, H.; Ashiba, K. Highly Fluorescent Organic Nanoparticles of Thiocyanine Dye: A Synergetic Effect of Intermolecular H-Aggregation and Restricted Intramolecular Rotation. *RSC Adv.* 2011, 1, 834–838.
- [22] Purkayastha, P.; Chattopadhyay, N. Role of Rotamerisation and Excited State Intramolecular Proton Transfer in the Photophysics of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole, 2-(2'-Hydroxyphenyl)- benzimidazole and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole: A Theoretical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 203–210.
- [23] Nagaoka, S.; Itoh, A.; Mukai, K.; Nagashima, U. Investigation of Triplet States of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole and 2-(2-Hydroxyphenyl)benzoxazole by Transient Absorption Spectroscopy and *ab initio* Calculations. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 11385–11392.
- [24] Elsaesser, T.; Schmetzer, B. Excited-State Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole: Formation of the Anion in Polar Solvents. *Chem. Phys. Lett.* 1987, 140, 293–299.
- [25] Abou-Zied, O. K. Spectroscopy of Hydroxyphenyl Benzazoles in Solution and Human Serum Albumin: Detecting Flexibility, Specificity and High Affinity of the Warfarin Drug Binding Site. *RSC Adv.* 2013, 3, 8747–8755.

- [26] Kanlayakan, N.; Kerdpol, K.; Prommin, C.; Salaeh, R.; Chansen, W.; Sattayanon, C.; Kungwan, N. Effects of Different Proton Donor and Acceptor Groups on Excited-State Intramolecular Proton Transfers of Amino-Type and Hydroxy-Type Hydrogen-Bonding Molecules: Theoretical Insights. *New J. Chem.* 2017, 41, 8761–8771.
- [27] Cheng, J.; Liu, D.; Bao, L.; Xu, K.; Yang, Y.; Han, K. A Single 2- (2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole Derivative Can Achieve Pure White-Light Emission. *Chem. - Asian J.* 2014, 9, 3215–3220.
- [28] Demchenko, P.; Tang, K.-C.; Chou, P.-T. Excited-State Proton Coupled Charge Transfer Modulated by Molecular Structure and Media Polarization. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 1379–1408.
- [29] Hsieh, C.-C.; Jiang, C.-M.; Chou, P.-T. Recent Experimental Advances on Excited-State Intramolecular Proton Coupled Electron Transfer Reaction. *Acc. Chem. Res.* 2010, 43, 1364–1374.3.



## 6 謝辞

本研究のためにご協力いただいた皆様に心から感謝いたします。

最終審査では、八尾 浩史教授、伊藤 彰浩教授、三谷 昌輝准教授より、貴重なご指導とご助言を賜りました。感謝申し上げます。

主指導教員である八尾 浩史教授には、3年間に渡って研究の着想から、論文執筆まで多くのご指導をいただきました。心から感謝申し上げます。

最後に、所属する量子ナノ機能化学研究室の皆様には多くのご支援をいただきました。お礼申し上げます。有難う御座いました。