

5-アミノ-2-(2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体の合成と蛍光特性

上坂 敏之*・八木 繁幸**・前田 壮志**†

*シブロ化成(株) 福井県坂井市三国町米納津49-102-7 (〒913-0036)

**大阪府立大学大学院工学研究科応用化学分野 大阪府堺市中央区学園町1-1 (〒599-8531)

† Corresponding Author, E-mail: tmaeda@chem.osakafu-u.ac.jp

(2020年4月5日受付, 2020年5月11日受理)

要 旨

2-(2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体は、ヒドロキシ基とベンゾトリアゾール基内の窒素原子が分子内水素結合を形成して励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に起因した無輻射失活により蛍光を示さないことが知られており、紫外線吸収剤として広く用いられている。われわれは、誘導体の5位に、アミノ基、モノブチルアミノ基、ジメチルアミノ基が導入された化合物を合成し、これらの誘導体はESIPTが可能な分子構造でありながら、蛍光を示すことを見いだした。分子内水素結合を阻害する溶媒中において、これらの誘導体は電子吸収スペクトルに大きな変化がないことから、分子内水素結合が比較的弱く、ESIPTの効率が低いことが示唆された。また、5位に導入された置換基の電子供与性が高いほど蛍光が増強したことから、これらの置換基の電子供与性により励起状態におけるベンゾトリアゾール基のプロトン受容性が低下してESIPTが抑制され、蛍光が発現することが示唆された。

キーワード：ベンゾトリアゾール、分子内水素結合、ESIPT、蛍光、紫外線吸収剤

1. 緒 言

ESIPTは分子中の近接する位置にヒドロキシ基などのプロトン供与体と、窒素原子や酸素原子等のプロトン受容体があり、分子内水素結合により六員環を形成できる構造の化合物で起こりやすい¹⁻³⁾。この構造をもつ2-(2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体は、一般的に効率良くESIPTを起こす。Elsässerらは、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾールのESIPTを経由する非常に高効率な失活プロセスについて述べている (Fig. 1)⁴⁾。この化合物は分子内水素結合をもつ中性構造型の基底状態 S_0 をもち、紫外線を吸収して励起状態 S_1 になり、次いでフェニル基のオルソ位にあるヒドロキシ基のプロトンがベンゾトリアゾール環の窒素原子上に移動するESIPTが、溶媒中において超高速 (ca. 100 fs) で起こり、双性イオン型の励起状態 S'_1 になる。その後、約150 fsで基底状態へ無輻射失活して S'_0 になり、次いで約500 fsで元の中性構造型に戻る。このように、ESIPTをともなう2-(2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体の失活プロセスは非常に速く効率的であるため、励起状態で競合する光分解や蛍光等が起こりにくく、これらは非常に高い光安定性を示し、紫外線吸収剤として広く用いられている^{5,6)}。一方、ESIPTが可能になる置換基が導入されたクマリン誘導体やベンゾオキサゾール誘導体は、ESIPTをともなう失活プロセスにおいて、蛍光を示すことが報告されている⁷⁻⁹⁾。ESIPTをともなうプロセスでは無輻射失活と蛍光失活の両方の可能性がある。また、ESIPTに関与するヒドロキシ基をもたない2-フェニル-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体は、強い青色蛍光を示すことが知られて

いる¹⁰⁻¹³⁾。これらはねじれ型分子内電荷移動 (TICT) 状態となり、少し捻じれたTICT状態からは蛍光失活、大きく捻じれたTICT状態からは無輻射失活が支配的になる¹⁴⁾。また、プロトン供与体としてアミノ基が導入された2-(2-アミノフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体は、ESIPTによる無輻射失活を

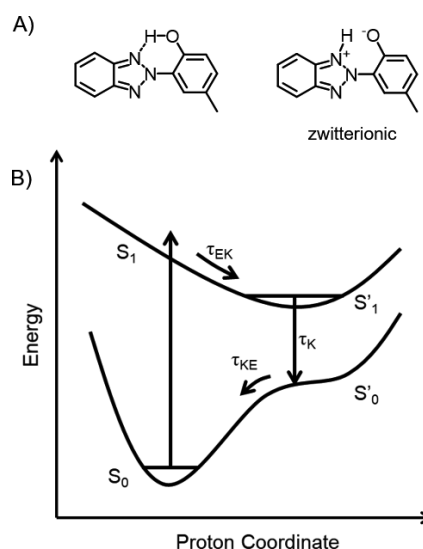


Fig. 1 A) Tautomer involving the ESIPT in 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2*H*-benzotriazole. B) Schematics of the potential energy surfaces of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2*H*-benzotriazole in the ground and first excited state. $\tau_{EK} \approx 100$ fs (200 fs). $\tau_K \approx 150$ fs (350 fs). $\tau_{KE} \approx 500$ fs (1.2 ps). Numbers refer to 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2*H*-benzotriazole in C_2Cl_4 and DMSO and in brackets to polystyrene.