

# チオール基含有イミド化合物の 励起状態分子内プロトン移動を介する長波長蛍光特性

(東京科学大 物質理工) ○太田 理久・安藤 悠花・渡部 梨花・  
榎木 啓人・劉 浩男・安藤 慎治

## 【要 旨】

2つのチオール基を分子内に有し、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 能を有するイミド化合物 (2SPM) を新規に設計・合成して、その蛍光特性を評価した。2SPM は特定の溶媒中で2段階の ESIPT を経由する励起状態分子内二重プロトン移動 (ESDPT) を生じ、ストークスシフトの大きな赤色蛍光を示した。これは溶媒の極性と水素結合受容能 ( $\beta$ ) に起因し、低極性溶媒で ESDPT が起こり、高極性かつ高  $\beta$  溶媒では溶媒が ESIPT を補助する「溶媒アシスト型 ESDPT」が起こることが計算化学によって支持された。

## 【緒 言】

高蛍光性ポリイミド<sup>[1]</sup>は、その優れた耐熱性や機械的強度、制御可能な光学特性から、太陽光波長変換膜への応用が期待されており、実用化には励起波長と蛍光波長の差であるストークスシフト (SS) のさらなる増大が望まれる。励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT, Fig. 1) は、基底状態で安定なエノール (E) 型構造が励起状態での分子内プロトン移動を経てケト (K) 型になることにより、長波長蛍光を発現する分子設計指針である<sup>[1-5]</sup>。我々はこれまでフェノール性水酸基 ( $-\text{OH}$ )<sup>[2]</sup>やアルキルアミノ基 ( $-\text{NHR}$ )<sup>[3]</sup>、チオール基 ( $-\text{SH}$ )<sup>[4]</sup>をプロトン供与基とする ESIPT 蛍光性イミド化合物を報告してきた。本研究では、分子内に2つの  $-\text{SH}$  基を導入した 2SPM (Fig. 2a) を設計・合成した。2SPM は、ESIPT を二回起こす二重プロトン移動 (ESDPT) を誘起することで、極めて大きな SS の発現が期待されることから、溶媒中における 2SPM の光物理挙動を、別途合成したモノチオール体である 1SPM (Fig. 2b) の発光特性との比較を通じて議論する。

## 【実験】

2SPM の合成経路を Scheme 1 に示す。P2FDA (1) を無水酢酸に溶解し、120 °C で 2.5 h 加熱還流した (脱水閉環)。放冷後、脱水トルエンを添加して黄色固体を析出させ、ろ過・洗浄後、減圧下 110 °C で 4 h 乾燥させて白色固体を得た。これを無水酢酸に再度、溶解し、120 °C で 1 h 加熱還流した。放冷後、脱水トルエンを添加して黄色固体を析出させ (再結晶化)、ろ過・洗浄後、150 °C で真空乾燥した。その後、 $\text{N}_2$  雰囲気下、脱水 DMAc にシクロヘキシルアミンを加えて数 min 攪拌し、化合物 1 を少量ずつ添加して一晩攪拌し、アミド酸 (2) を得た。この溶液にプロピオン酸を加え、140 °C で 4 h 加熱還流を行った (加熱イミド化)。放冷後、析出した固体をろ過し、MeOH/ヘキサンで数回洗浄・乾燥後、淡赤色粉末を得た。この粗生成物を DMAc に加熱・溶解して熱時ろ過を行い、再結晶により淡黄色粉末 (3) を得た。次に二口ナスフラスコにて

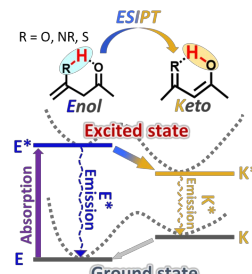


Fig. 1 Mechanism of long Stokes-shifted fluorescence via ESIPT.

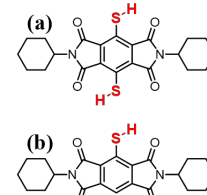
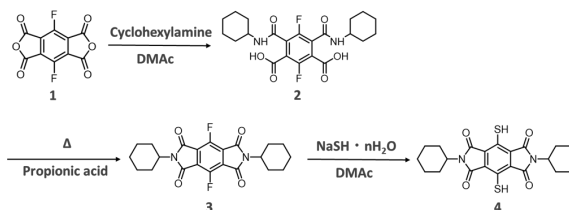


Fig. 2 Chemical structures of (a) 2SPM and (b) 1SPM.



Scheme 1 Synthesis route of 2SPM.

NaSH·nH<sub>2</sub>O と DMAc を混合し、凍結脱気（脱酸素）を行った。N<sub>2</sub> 雰囲気下 60 °C で 2 h 攪拌した溶液に化合物 **3** を加え、60 °C で 3 h 攪拌した。放冷後、反応溶液を氷浴水中に滴下した後、5% HCl aq. により pH=2 とした。遠心分離で得た粉体を希塩酸で 2 回洗浄し、真空乾燥後、CHCl<sub>3</sub>/ヘキサンで再結晶し、黄橙色粉末 (2SPM (**4**)) を得た。

### 【結果と考察】

1SPM および 2SPM の蛍光特性を予測するため、CHCl<sub>3</sub> 中における TD-DFT 計算を行った。ここで、1SPM および 2SPM の近傍に CHCl<sub>3</sub> 分子を配置したモデル (分子配置モデル) を用いて励起状態の構造最適化を行い、吸収/発光波長を算出した。なお Fig. 3 に示すように、本研究では 2SPM の各蛍光をそれぞれ EE\* 蛍光、EK\* 蛍光、KK\* 蛍光と表記する。計算の結果、1SPM では励起 (吸収) 波長が 349 nm、K\* 蛍光が 782 nm であり、2SPM では励起波長が 413 nm、EK\* 蛍光が 784 nm、KK\* 蛍光が 1060 nm となった。両者を比較すると、K\* 蛍光と EK\* 蛍光の発光波長はほぼ同じであるが、吸収波長の差から、EK\* 蛍光に比べ K\* 蛍光の SS が大きく、また KK\* 蛍光は K\*、EK\* 蛍光と比較して発光波長が顕著に大きいと予測された。

次に、1SPM, 2SPM の励起/発光スペクトルを、極性の異なる 6 種の溶媒：トルエン (Tol), 酢酸エチル (EtOAc), クロロホルム (CHCl<sub>3</sub>), ジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルスルホキシド (DMSO), アセトニトリル (MeCN) 中で測定した (Fig. 4)。なお、各有機溶媒中での濃度は、Tol, CHCl<sub>3</sub> は 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L, EtOAc, DMF, DMSO, MeCN は 2.5 × 10<sup>-5</sup> mol/L とした。この際、EtOAc, DMF 溶液には 2SPM, 1SPM の脱プロトン化によるアニオン種の生成を抑止するため、トリフルオロ酢酸を 2.5 × 10<sup>-5</sup> mol/L となるように添加した。

Tol, EtOAc, CHCl<sub>3</sub>, MeCN

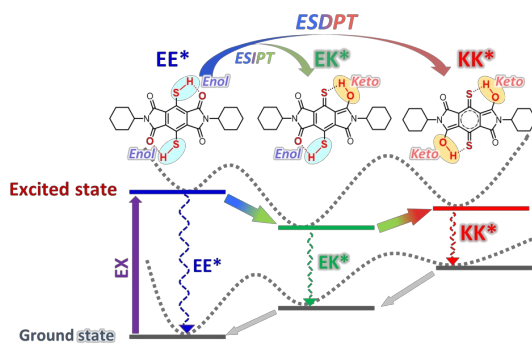


Fig. 3 Schematic illustration of the ESDPT process and the excited species of 2SPM.

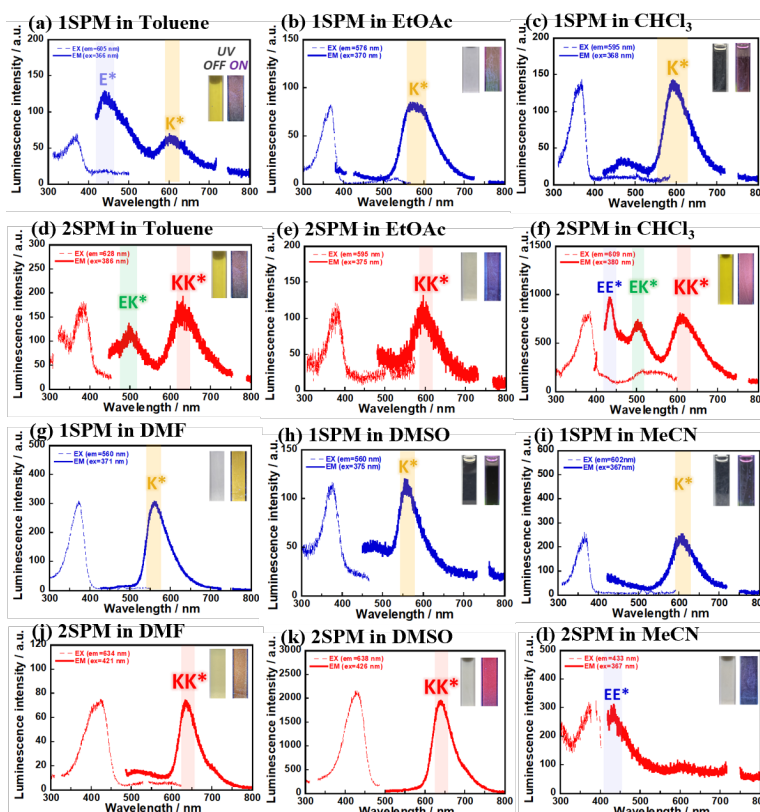


Fig. 4 Excitation (dotted line) / emission (solid line) spectra of (a-c, g-i) 1SPM and (d-f, j-l) 2SPM in (a,d) Toluene, (b,e) EtOAc, (c,f) CHCl<sub>3</sub>, (g,j) DMF, (h,k) DMSO, and (i,l) MeCN. Insets show the images under white light (left, UV OFF) and 365 nm UV (right, UV ON) irradiation.

中においては、367–386 nm の紫外域に励起ピークが観測されたが、DMF, DMSO 中ではそれぞれ 421, 426 nm の可視域に励起ピークを示した。また, Tol, EtOAc, CHCl<sub>3</sub>, DMF, DMSO 中では 595–638 nm の長波長域に発光極大を示した。また Tol, CHCl<sub>3</sub> 中では長波長蛍光に加え、それぞれ 504, 500 nm の短波長域にも発光が確認された。特に CHCl<sub>3</sub> 中では 433 nm の短波長発光が観測され、特異な三重発光を示した。一方, MeCN 中では 433 nm の短波長域にのみ発光ピークを示した。CHCl<sub>3</sub> 中の三重発光のうち、長波長側の 2 つのピークは大きな SS ( $\nu = 6316, 9895 \text{ cm}^{-1}$ ) を伴うことから ESIPT 由来であり、かつ 1SPM の K\* 蛍光 (595 nm) を挟んで短波長側と長波長側に位置することから、計算スペクトルに基づきそれぞれ EK\* および KK\* 蛍光に帰属した。また Tol, EtOAc, DMF, DMSO 中においても、1SPM の K\* 蛍光に比べ長波長かつ大きな SS ( $\nu = 7800\text{--}9983 \text{ cm}^{-1}$ ) を示す発光が確認されたことから、ESDPT を介した KK\* 蛍光の発現が強く示唆された。Tol 中のもう一方の発光 (504 nm) は、1SPM の K\* 蛍光に比べて短波長だが比較的大きな SS ( $\nu = 6065 \text{ cm}^{-1}$ ) を示すことから EK\* 蛍光に帰属した。また, MeCN 中の発光は SS が小さい ( $\nu = 4153 \text{ cm}^{-1}$ ) ことから EE\* 蛍光に帰属した。

以上の結果より、2SPM が溶媒の性質を反映して、極めて特徴的な発光挙動を示すことが明らかとなった。先行研究にて DMSO 分子が励起状態でプロトン移動を補助する“溶媒ブリッジ”として機能し、分子内の ESIPT 過程を促進<sup>[5,6]</sup>することが報告されている。さらに、DMSO は水素核を受容する能力の指標である水素結合受容能 ( $\beta$ )<sup>[7]</sup>が極めて高いことが知られている。上記の知見に基づき、発光特性の違いを支配する要因として、溶媒の極性 ( $E_T(30)$ )<sup>[8]</sup> と  $\beta$  の 2 パラメータに着目した。Fig. 5 は、各溶媒の  $E_T(30)$  値と  $\beta$  値の相関図である。本節ではこの図における各溶媒の位置と、KK\* 発光の有無、および SS の大きさの違いに基づき溶媒効果を 3 つの発光様式に分類して考察する。

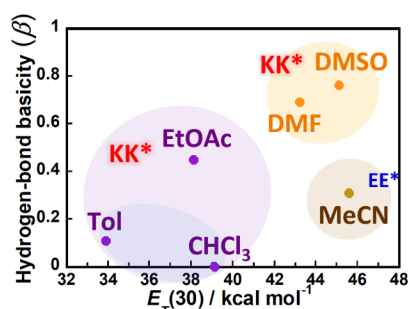


Fig. 5 Plots of hydrogen-bond basicity ( $\beta$ ) against solvent polarity ( $E_T(30)$ ) for various solvents.

まず、低極性溶媒 (Tol, EtOAc, CHCl<sub>3</sub>) 中では、2SPM の発光に約  $10,000 \text{ cm}^{-1}$  に達する巨大な SS を伴う KK\* 蛍光が観測された。これらの溶媒は溶質との溶媒和エネルギーが小さいため、基底状態における強固な分子内水素結合が維持される。そのため、分子内で二重プロトン移動が直接的に進行する ESDPT が起きたと考えられる。

一方、高極性溶媒 (MeCN) 中では ESDPT が起こらず、EE\* 蛍光のみが観測された。これは MeCN が高い極性を有するため、基底状態における分子内水素結合を弱めることに起因する。さらに MeCN は水素結合受容能が低い ( $\beta=0.31$ ) ため、解離した水素核を捕捉してプロトン移動を仲介する能力に欠けている。その結果、励起状態における構造変化が EE\* の段階で停止し、無輻射失活経路へと移行することで、ESIPT および ESDPT が強く抑制されたと推察される。

最後に、高極性かつ高  $\beta$  な溶媒 (DMSO や DMF) 中では、KK\* 由来の長波長発光が観測されたが、その SS は低極性溶媒系と比較して約  $2,000 \text{ cm}^{-1}$  低下した。これらの溶媒は高い  $\beta$  値 (0.69–0.76) を有するため、溶媒分子自身が強力なプロトン受容体として機能する。これにより溶媒分子がプロトン供与体と受容体の間に水素結合ブリッジを形成し、プロトン移動を積極的に仲介する「溶媒アシスト型 ESDPT」が進行したと考えられる。ここで、SS が約  $8,000 \text{ cm}^{-1}$  まで低下した理由は、大きな  $\beta$  値を持つ溶媒分子の強

い溶媒和効果により、励起エノール状態 ( $EE^*$ ) が基底状態に比べ大幅に安定化されたことで、吸収端が長波長化したためと考えられる。

この「溶媒ブリッジ機構」を理論的に裏付けるため、上記の計算に加えて DMSO 分子を近傍に配置した分子配置モデルでの計算を実施した。さらに、溶媒分子による直接的な仲介効果を切り分けて評価するため、 $CHCl_3$  および DMSO の溶媒環境を周囲の誘電率で置き換えた PCM モデルによる計算も併せて行った。PCM モデルは溶媒分子との水素結合などの直接的な相互作用を含まないため、溶媒の極性効果のみを反映した結果を与える。DMSO の PCM, および  $CHCl_3$  環境下における両モデルの最適化構造を解析すると、基底・励起状態の双方で、チオール基の水素原子がベンゼン環と同一平面上に位置する平面的構造 (励起状態で水素が分子内で移動したのみの構造) が得られた。これに対し、DMSO の分子配置モデルにおける  $E^*$  および  $EK^*$  状態 (Fig. 6) の最適化構造を見ると、チオール基の水素原子が近傍の DMSO 分子側へと強く引き寄せられている。これらは、溶媒の巨視的な極性変化だけでは起こり得ない特異的な構造変化であり、DMSO 分子自身がプロトン受容体として働き、プロトン移動を物理的に補助する「溶媒ブリッジ機構」の存在を視覚的に裏付ける結果である。

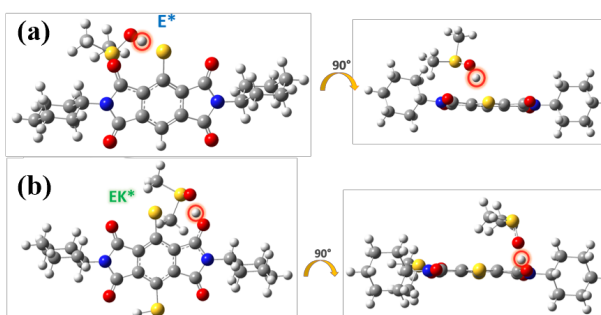


Fig. 6 Optimized geometries of (a) 1SPM and (b) 2SPM in the  $E^*$  and  $EK^*$  states in DMSO based on the molecular attachment model.

## 【結 論】

極めて大きなストークスシフトを示す赤色蛍光の発現を目指して、チオール基 ( $-SH$ ) を 2 つ持つ新規イミド化合物 (2SPM) を設計・合成した。2SPM および比較対照群であるモノチオール体 (1SPM) の光学特性を種々の有機溶媒中で評価し、溶媒の極性パラメータ ( $E_T(30)$ ) と水素結合受容能 ( $\beta$ ) という 2 つの指標を用いて、その発光挙動を系統的に分類・考察した。その結果、2SPM は周囲の微視的環境に応じて特異な発光特性を示すことが明らかとなった。特に低極性溶媒中において ESDPT が生じ、赤色蛍光を発した。また高極性かつ高  $\beta$  の溶媒中では「溶媒アシスト型 ESDPT」が誘起された。以上の結果は、SH 型イミド化合物において初めて観測された ESDPT の発現を示すものであり、周囲の環境 (極性と水素結合受容能) が励起状態プロトン移動の光物理過程を精密に制御する因子であることが明らかである。本検討を通じて得られた知見は、溶液系における溶媒分子の役割を、具体的な応用形態であるポリイミド波長変換膜などの高分子固体環境に置き換えて物理化学的に予見するための分子設計指針となる。

【参考文献】 [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009). [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010). [3] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **2**, 5629 (2021). [4] Y. Ando, M. Doi, H. Liu, S. Ando, *J. Mater. Chem. C*, **13**, 9997 (2025). [5] M. Guo, Q. Li, L. Yan, Y. Wan, L. Zhu, B. Li, H. Yin, Y. Shi, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **300**, 122937 (2023). [6] C. C. Anghel, C. Bădescu, A. G. Mirea, A. Păun, N. D. Hădade, A. M. Mădălan, *Dyes Pigm.*, **197**, 109927 (2022). [7] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983). [8] C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994).