

基底・励起状態でプロトン移動を介した可視全域での 多色蛍光を示す新規イミド化合物

東工大・物質理工 ○田淵 敦子・石毛 亮平・早川 晃鏡・安藤 慎治

【緒言】蛍光性ポリイミド(PI)は、耐熱性や機械的強度に優れることから、太陽光波長変換膜等への応用が期待されるが、実用化に向けては励起波長と蛍光波長の差であるストークスシフト (SS) のさらなる拡大と、波長変換効率の向上が求められる[1]. 分子内水素結合を形成するイミド化合物 (3TfAPI, Fig. 1a) は、CHCl₃ 溶液中および結晶状態で、励起状態プロトン移動 (ESIPT) 由来の SS の大きな蛍光を示すことが報告されている[2]. ESIPT は光励起後の遷移状態において、分子内プロトン移動により分子構造がエナミン型 (N*) からイミン型 (T*) へ互変異安定化することで、長波長蛍光を示す現象である. 本研究では、可視域で波長が最も長い赤色光を発する PI 薄膜の開発を目指して、ESIPT を介した長波長蛍光の発現が期待される新規イミド化合物の設計・合成を行い、各種光学特性を検討した. さらにこの新規分子の溶液状態における特異的な発光特性を光吸収スペクトル(λ_{abs}), 励起・蛍光スペクトル(λ_{ex} , λ_{em}), 寿命測定(τ), および時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) 計算に基づき解析した.

【結果と考察】TD-DFT 計算より電子吸引性のトリル基を導入したイミド化合物 3TsAPI (Fig. 1a)が、SS の非常に大きな赤色蛍光を示すことが予測され (Fig. 1b), これを新規に合成した. 3TsAPI は無色透明の針状結晶として得られ、紫外線照射下で ESIPT を介した橙色蛍光を示した. さらに 3TsAPI の溶液は、溶媒種に依存して紫から赤色までの可視全域に渡る多色蛍光を示すことを見出した (Fig. 1c). 各溶液中で測定した 3TsAPI の λ_{abs} , λ_{ex} , λ_{em} , SS 及び τ を Table 1 に示す. 蛍光ピークは約 400, 500, 600 nm の 3 つに分類され、約 600 nm の蛍光は寿命が非常に短く ($\tau < 1.0$ ns), かつ SS が大きく ($11277 \text{ cm}^{-1} < \text{SS} < 12288 \text{ cm}^{-1}$), T* 蛍光の計算予測値 ($\lambda_{\text{em}} = 624 \text{ nm}$) に近いことから T* 蛍光に帰属した. 約 400 nm の蛍光は寿命が短く ($1.0 < \tau < 5.0$ ns), N* 蛍光の計算値 ($\lambda_{\text{em}} = 405 \text{ nm}$) と一致したことから N* 蛍光に帰属した. 一方、約 500 nm の蛍光の励起波長 ($392 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 419 \text{ nm}$) は、前 2 者の蛍光の励起波長 ($345 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 361 \text{ nm}$) と比較して長波長であり、寿命もより長い ($5.0 \text{ ns} < \tau$). トリル基の強い電子求引性により 3TsAPI のアミド基から水素が解離したアニオン体が生成しうることを考慮し、その励起・蛍光波長を計算すると $\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 578 \text{ nm}$ であった. すなわち、約 500 nm の蛍光の励起・蛍光波長はアニオン体の計算値に近く、さらにこの蛍光が少量のトリフルオロ酢酸 (TFA) 添加により効果的に抑制された事実と合わせると、アニオン体由来の蛍光と考えられる. 以上より、3TsAPI は溶液状態にて N*, T* に由来する二種の蛍光に加え、アミド基の水素が解離したアニオン体由来の新たな吸収と蛍光を発現し、各種溶媒との相互作用によりこれら 3 種の蛍光が競合することで、可視全域での多色蛍光が発現したと考えられる. 今後は 3TsAPI を PI の末端に導入可能な誘導体へと変換し、赤色蛍光を含む多色蛍光を示す新規 PI 薄膜の開発を進める.

【参考文献】 [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).
[2] 神原武彦・鹿末健太・安藤慎治, 光化学討論会予稿集, 1P019 (2014).

A Novel Imide Compound Exhibiting Multicolor Fluorescence in the Entire Visible Region via Proton Transfer in the Ground and Excited States

Atsuko TABUCHI, Ryohei ISHIGE, Teruaki HAYAKAWA, and Shinji ANDO (School of Mater. Chem. Technol., Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: tabuchi.a.aa@m.titech.ac.jp)

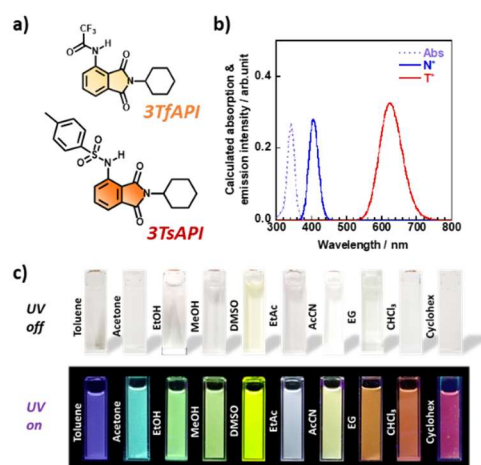


Fig. 1 (a) Chemical structures of imide compounds (3TfAPI, 3TsAPI). (b) Calculated UV-vis absorption (dotted line) and emission (solid line) spectra of 3TsAPI in Normal form (N*, blue) and Tautomer form (T*, red). (c) Photo images of 3TsAPI in organic solvents under white light (UV off) and UV irradiation ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$, UV on).

Table 1. Photoluminescence properties of 3TsAPI solutions.

Solvent	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	SS/cm ⁻¹	τ/ns	Φ
Toluene	340	346	602	12288	0.4	0.06
		361	409	3263	4.8	0.07
Acetone	337	351	599	11796	0.2	0.01
		351	420	4681	1.6	0.09
		400	496	4822	11.2	0.19
EtOH	339	395	507	5585	7.1	0.15
MeOH	337, 400	392	508	5825	9.7	0.09
DMSO	339, 419	419	528	4927	5.6	0.21
EtAc	338	350	600	11905	0.1	0.02
		400	490	4592	12.6	0.31
AcCN	337	345	597	12235	0.1	0.02
		395	493	5049	7.7	0.14
EG	337	355	592	11277	0.9	0.02
		355	427	4750	0.4	0.02
CHCl ₃	341	350	601	11927	0.3	0.04
Cyclohex	341	346	598	12168	0.3	0.03