

溶媒及び励起波長に依存して可視全域の蛍光発光を示す新規イミド化合物の合成とその光物理過程

Synthesis and Photophysical Processes of A New Imide Compound Exhibiting Fluorescence in the Entire Visible Region Depending on Solvent and Excitation Wavelength

¹東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 安藤・石毛研究室・²東京工業大学 物質理工学院
○田淵 敦子¹・早川 晃鏡²・桑田 繁樹²・石毛 亮平¹・安藤 慎治¹

【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 (ν) のさらなる拡大と量子収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は、励起状態プロトン移動 (ESIPT) に由来した ν の大きな蛍光を示すことが報告されている[2,3]. 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^*) へ互変異性し安定化することで、長波長蛍光を示す現象である. 本研究では、可視域最波長の赤色発光を示すPI薄膜の開発を目指して、ESIPT 性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 計算より電子求引性のトシル基を導入したイミド化合物 **3TsAPI** (Fig. 1a)が、 ν のきわめて大きな赤色蛍光を示すことが予測され (Fig. 1a), 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、Fig. 1b に示すように溶媒種に依存して紫から赤色までの全可視光域に渡る多色蛍光を示すことを見出した. 各溶液中で測定した **3TsAPI** の λ_{abs} , λ_{ex} , λ_{em} , ν 及び τ を Table 1 に示す. 蛍光は約 400, 500, 600 nm にピークをもつ3つの成分に分類され、約 600 nm の蛍光は寿命が非常に短く ($\tau < 1.0$ ns), かつ ν が大きく ($11277\text{ cm}^{-1} < \nu < 12288\text{ cm}^{-1}$), T^* 蛍光の計算予測値 ($\lambda_{em} = 624\text{ nm}$) 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 ($\lambda_{em} = 405\text{ nm}$) 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 ($392\text{ nm} < \lambda_{ex} < 419\text{ nm}$) は、前二者の蛍光の励起波長 ($345\text{ nm} < \lambda_{ex} < 361\text{ nm}$) と比較して長波長であり、寿命もさらに長い ($5.0\text{ ns} < \tau$). トシ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 $\lambda_{ex} = 465\text{ nm}$, $\lambda_{em} = 578\text{ nm}$ 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帯に加え、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・蛍光帯を発現し、各種溶媒との相互作用によりこれら3種の蛍光帯が競合することで、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.

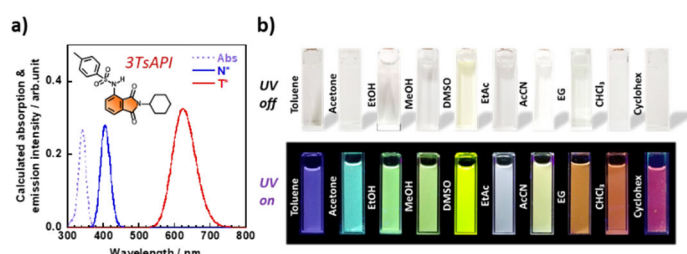


Fig. 1 (a) Chemical structure of **3TsAPI** and its calculated UV-vis absorption (dashed line) and emission (solid lines) spectra in Normal form (N^* , blue) and Tautomer form (T^* , red). (b) Photographs of **3TsAPI** in organic solvents under white light (UV off) and UV irradiation ($\lambda_{ex} = 365\text{ nm}$, UV on).

Table 1. Photoluminescence properties of **3TsAPI** solutions.

Solvent	λ_{abs}/nm	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	ν/cm^{-1}	τ/ns	Φ
Toluene	342	346	602	12288	0.4	0.06
		361	409	3263	4.8	0.07
		351	599	11796	0.2	0.01
Acetone	337	351	420	4681	1.6	
		400	496	4822	11.2	0.19
		395	507	5585	7.1	0.15
EtOH	339	392	508	5825	9.7	0.09
MeOH	337, 400	419	528	4927	5.6	0.21
DMSO	339, 419	350	600	11905	0.1	0.02
EtOAc	338	400	490	4592	12.6	0.31
		345	597	12235	0.1	0.02
MeCN	337	395	493	5049	7.7	0.14
		355	592	11277	0.9	0.02
EG	337	355	427	4750	0.4	
		341	601	11927	0.3	0.04
CHCl ₃	341	346	598	12168	0.3	0.03
Cyclohex	341					

■ N^* ■ anion* ■ T^*

【参考文献】[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009). [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules* **43**, 3594-3605 (2010). [3] 神原武彦・鹿末健太・安藤慎治, 光化学討論会予稿集, 1P019 (2014).