

励起状態プロトン移動により赤色蛍光を示す チオール基含有イミド化合物の設計と光学特性

東工大・物質理工 ○安藤 悠花・土井 真里奈・田淵 敦子・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】蛍光性ポリイミド (PI) [1] の実用化に向けて、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。励起状態プロトン移動 (ESIPT) は、UV 照射後の励起状態において、高速の分子内プロトン移動を介して分子構造が互変異安定化することで長波長蛍光を示す現象であり、SS の拡大に有効である。当研究室では、フェノール性水酸基及びアルキルアミノ基を導入したイミド化合物を設計し、その ESIPT 特性を報告してきた [2-4]。また、最近チオール基 (-SH) を有する化合物が、長波長の赤色 ESIPT 蛍光を示すことが報告された[4]ことから、本研究では、赤色発光を示すイミド化合物の開発を目指し、新規チオール基含有イミド化合物の設計・合成を行い、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) 計算に基づく光学特性の予測と固体・溶液状態における発光スペクトル測定を行った。

【実験】-SH 基を導入したナフタルイミド化合物 (1TNT-MC) は、JFE ケミカル (株) から提供された 1-ブロモナフタレンテトラカルボン酸無水物 (1Br-NT) とシクロヘキシルアミンをプロピオン酸中 140 °C で反応させた後、窒素雰囲気下、DMAc 溶液中にて NaSH と反応させることで得た。1TNT-MC の固体粉末 (Fig. 1(a)) 及びトリフルオロ酢酸 (TFA) 添加 DMSO 溶液中の励起・発光スペクトル測定を行い、光学特性を評価した。

【結果と考察】TD-DFT 計算より 1TNT-MC は紫外域に吸収を示し、450 nm の Normal 型 (N*) に由来する蛍光に加え、617-666 nm に Tautomer 型 (T*) に由来する SS の極めて大きな赤色蛍光を示し、かつ T* 蛍光は溶媒依存性を示すことが予測された (Fig. 1(b)). Fig. 2(a) に示すように、1TNT-MC の粉末は白色灯下では淡黄色、紫外光照射下では赤色発光を示し、励起・発光スペクトルでは 370 nm に励起ピーク、468, 650 nm に発光ピークを示した。予測との比較から前者を N*, 後者を T* に由来する蛍光に帰属した。さらに、TFA 添加 DMSO 溶液中の励起・発光スペクトルから、1TNT-MC は 410 nm に励起ピーク、580 nm に発光ピークを示した (Fig. 2(b)). -SH 基は有機溶媒中においても解離しやすいが、TFA 添加によりアニオン体形成が抑制されるため、580 nm の発光は T* に由来すると思われる。以上から、イミド化合物の適切な位置に -SH 基を導入することで SS の大きな ESIPT 特性が発現し、固体状態で赤色発光、TFA 添加 DMSO 溶液中では橙色発光を示すことが明らかとなった。今後は各種溶媒中、透明高分子母材中における光学特性の検討及び PI の末端に導入可能な誘導体の合成を行い、赤色発光を含む多色発光を示す新規 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] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594-3605 (2010). [3] N. Liang, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front*, **5**, 24-32 (2022). [4] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **5**, 5629-5638 (2021). [5] C. H. Wang, Z. Y. Liu, C. H. Huang, C. T. Chen, F. Y. Meng, Y. C. Liao, Y. H. Liu, C. C. Chang, E. Y. Li, P. T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 12715-12724 (2021).

Design and Optical Properties of Thioether-Containing Imide Compounds Exhibiting Long Wavelength Fluorescence via Excited State Proton Transfer

Yuka ANDO, Marina DOI, Atsuko Tabuchi, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO (Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ando.y.al@m.titech.ac.jp

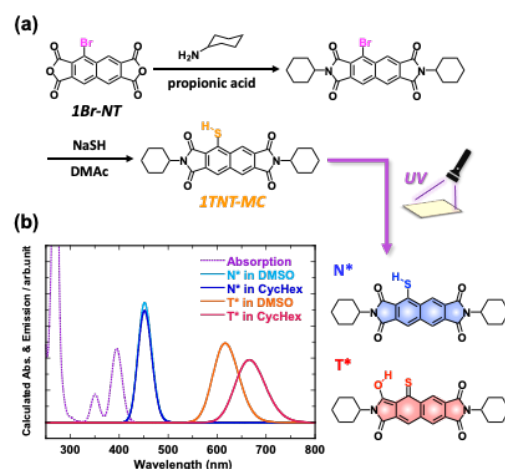


Fig. 1 (a) Synthetic scheme of 1TNT-MC. (b) Calculated UV-vis absorption (dotted line) and emission (solid line) spectra of 1TNT-MC in normal form (N*) and tautomeric form (T*).

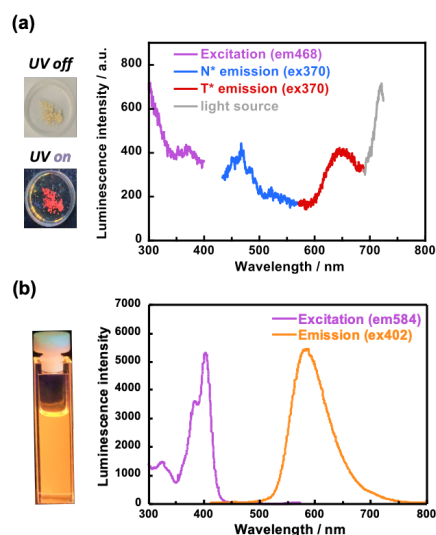


Fig. 2 (a) Excitation / emission spectra of 1TNT-MC (a) in powder state and (b) with DMSO and TFA.