

励起状態分子内プロトン移動を介したチオール基含有イミド化合物の多色発光特性

東工大・物質理工 ○安藤 悠花・土井 真里奈・田淵 敦子・劉 浩男・安藤 慎治

【諸言】蛍光性ポリイミド (PI) [1] はその実用化の観点から、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。励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) は、励起光照射後に分子内プロトン移動を介して分子構造が互変異性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。当研究室ではこれまで、フェノール性水酸基 (OH 型) 及びアルキルアミノ基 (NH 型) を導入したイミド化合物を設計し、その ESIPT 特性を報告している [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ている [5]。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、溶液状態における発光スペクトル、蛍光寿命、量子収率測定を行った。

【実験】ナフタレン酸二無水物とシクロヘキシルアミンをプロピオン酸中 140 °C で攪拌し、得られたナフタルジイミドを硫酸中で臭素化剤 (トリブロモシアヌル酸) と反応させることで 1-プロモナフタルジイミドを得た。その後、窒素雰囲気下で DMAc 溶液中にて NaSH と反応させることで -SH 基を導入したナフタルイミド化合物 (1TNT-MC, Fig. 1) を得た。1TNT-MC に対し、各種溶媒中の励起・発光スペクトル、蛍光寿命スペクトル、量子収率測定を行った。溶液の濃度は 2.5×10^{-4} mol/L とした。

【結果と考察】1TNT-MC は紫外光照射下で Normal 型 (N*) と Tautomer 型 (T*), 溶媒中で脱プロトンした Anionic 型 (A*) を形成することが予測される (Fig. 1)。Fig. 2 にジメチルスルホキシド (DMSO), アセトニトリル (MeCN), クロロホルム (CHCl₃), シクロヘキサン (Cycchex) 溶液中における励起/発光スペクトルを示す。DMSO 溶液中では T*, MeCN, CHCl₃, Cycchex 溶液中では N* と T* に由来する蛍光が観測された。これらの溶液に DBU (1.0×10^{-3} mol/L) を添加した塩基性条件下では、脱プロトン化により可視域に励起ピークを有する A* 由来の蛍光が発現した (Fig. 2(b))。また、Fig. 2 と Table 1 より、溶媒の極性が高くなるとともに T*, A* の発光波長が長波長偏移し、蛍光寿命が長く、量子収率が低下することが明らかとなった。これは、高極性溶媒中での溶媒和により励起状態の分子が安定化されるためと考えられる。ここで、1TNT-MC の T* (513–585 nm), A* 蛍光 (524–585 nm) は、既存の NH 型 (T* : 592–602 nm, A* : 490–528 nm) より広い波長範囲でのソルバトクロミズムを示した。これは、硫黄原子の電気陰性度が小さく、分子内水素結合強度が弱くなることで、溶液中での安定構造と電子状態が大きく変化することに起因すると考えられる。

【謝辞】ナフタレン酸二無水物をご提供下さった JFE ケミカル(株) に感謝いたします。

【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).

Multicolored luminescence properties of thiol-containing imide compounds via excited state intramolecular proton transfer

Yuka Ando, Marina Doi, Atsuko Tabuchi, Haonan Liu, 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

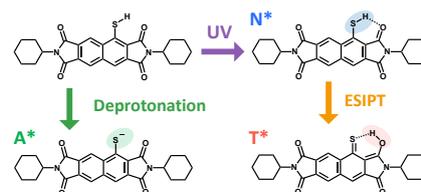


Fig. 1 Structural changes among N*, T*, and A* forms of 1TNT-MC.

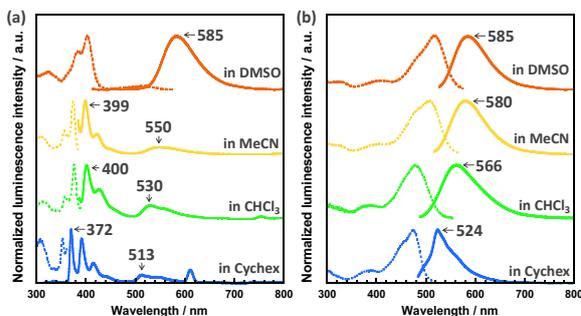


Fig. 2 Excitation (dotted line) / emission (solid line) spectra of 1TNT-MC (a) in various solvents and (b) those after adding DBU (basic condition).

Table 1 Fluorescence lifetimes and quantum yields of 1TNT-MC measured in various solvents.

| Solvent | Lifetime / ns | | | Quantum yield | | |
|-------------------|---------------|-----|-----|---------------|------|------|
| | N* | A* | T* | N* | A* | T* |
| DMSO | - | 6.7 | 7.6 | - | 0.16 | 0.08 |
| MeCN | 5.8 | 6.7 | 7.4 | 0.14 | 0.11 | 0.06 |
| CHCl ₃ | 1.6 | 5.4 | 4.9 | 0.24 | 0.64 | 0.12 |
| Cycchex | 1.3 | 3.5 | 2.1 | 0.49 | 0.41 | 0.18 |