

励起状態プロトン移動蛍光を示す チオール基含有クランク型ナフタリイミド化合物の合成と光学特性

東工大物質理工 ○福田 夏櫻・安藤 悠花・土井 真里奈・劉 浩男・安藤 慎治

【諸 言】蛍光性ポリイミド[1]は、高耐熱性の有機発光材料であり、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) のさらなる拡大が期待される。ESIPT とは、励起状態における分子内プロトン移動を介して分子構造が Normal 型 (N^*) から Tautomer 型 (T^*) へ互変異性化する現象 (Fig. 1(a)) であり、SS の大きな長波長蛍光を得るのに有効である。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]。最近、チオール基 ($-SH$) の導入により赤色蛍光を示す ESIPT 化合物が報告された[5]ことを受け、先行研究[6]では $-SH$ 基含有イミド化合物 (1TNT-MC, Fig. 1(b)) を合成し、溶媒依存性の多色 ESIPT 蛍光を示すことを見出した。本研究では、新規 $-SH$ 基含有イミド化合物 (3TNT-MC, Fig. 1(c)) を設計・合成し、 $-SH$ 基含有ナフタリイミド化合物の ESIPT 蛍光特性のさらなる解明を目的とした。

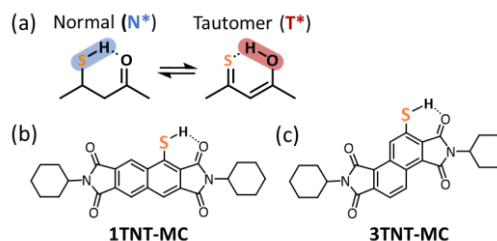


Fig. 1 (a) Isomeric equilibrium between N^* and T^* forms. (b) Chemical structures of 1TNT-MC and 3TNT-MC.

【実 験】1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボ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室温・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 3-ブロモナフタルジイミドを得た。その後、窒素雰囲気下で N,N -ジメチルアセトアミド溶液中にて 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 (3TNT-MC) を得て、固体および溶媒中の励起・発光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】1TNT-MC と 3TNT-MC の固体状態および溶媒中の励起/発光スペクトルを Fig. 2 に示す。励起光照射により 3TNT-MC は、1TNT-MC と類似して固体状態で 620 nm に SS の大きな ($\nu = 7019\text{ cm}^{-1}$) T^* 由来の橙色蛍光を示した。一方、3TNT-MC は CHCl_3 中では 441 nm , DMSO 中では 550 nm 付近に発光が観測され、それぞれ N^* および T^* 由来の蛍光に帰属できる (Fig. 2(b)). ここで、DMSO 中で見られる 500 nm 付近の広幅な吸収帯は脱プロトンした 3TNT-MC のアニオン体由来と考えられることから、3TNT-MC の T^* 蛍光は、1TNT-MC 同様、溶媒種依存性の多色 ESIPT 蛍光と考えられる。これは硫黄原子の電気陰性度が相対的に小さく、分子内水素結合の強度が弱いために、ESIPT 特性が周囲の溶媒環境に影響されやすいことに起因する。今後、周囲環境に対する発光特性変化の詳細な機構解明を行う予定である。

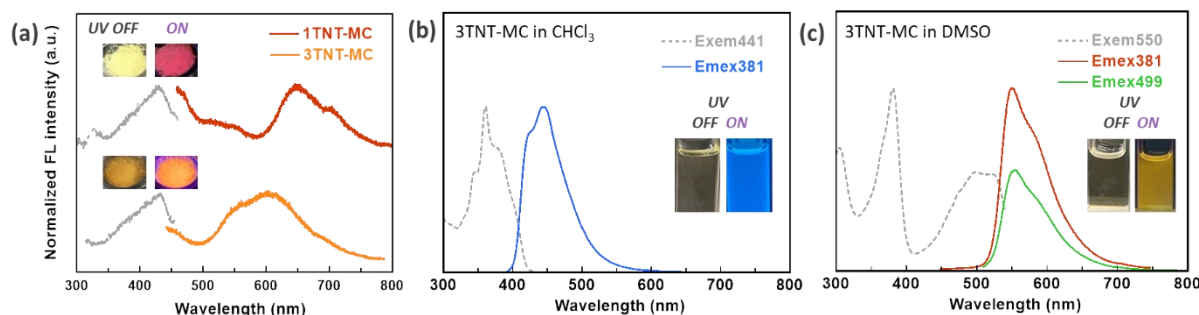


Fig. 2 Excitation / emission spectra of 1TNT-MC and 3TNT-MC in (a) solid state (b) CHCl_3 , and (c) DMSO.

参考文献

[1] J. Wakita *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 19, 15212. [2] J. Wakita *et al.*, *Macromolecules* **2010**, 43, 3594. [3] N. Liang *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, **2022** 5, 24. [4] A. Tabuchi *et al.*, *Mater. Adv.*, **2021**, 5, 5629. [5] C. H. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12715. [6] Y. Ando *et al.*, *Polym. Prepr.* 72(1), **2023**, 2C10.

Synthesis and Optical Properties of Thiol-Containing Crank-shaped Naphthalimide Compounds exhibiting Fluorescence via Excited State Intramolecular Proton Transfer

Nao FUKUTA, Yuka ANDO, Marina DOI, Haonan LIU, and Shinji ANDO (Dept. 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: fukuta.n.aa@m.titech.ac.jp