

励起状態プロトン移動性の長波長蛍光を示す チオール基含有イミド化合物の分子設計と光学特性

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

【緒言】蛍光性ポリイミド (PI) [1]は、熱安定性や機械的強度、耐薬品性に優れており、太陽光波長変換膜としての応用が期待されている。しかし、一般的な蛍光性材料は励起波長と蛍光波長の差であるストークスシフト (SS) が小さく、紫外光照射下で橙色や赤色のような長波長蛍光を得ることが困難である。

そこで我々は、SSのさらなる拡大と、波長変換効率の向上を目指し、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に着目した。ESIPTとは、紫外光照射後の励起状態において、隣接したプロトン供与基からプロトン受容基への高速プロトン移動を介して Normal 型 (N^*) から Tautomer 型 (T^*) へ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 (Fig. 1(a)). 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[2-5]. 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[6,7]. 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 (1TPM) および PI (1TPM-DCHM) (Fig. 1(b)) の設計・合成を行い、発光測定を行った。

【実験】 $-SH$ 基を導入したイミド化合物 1TPM は、3-ブロモピロメリト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 (Scheme 1). 測定に用いた高分子薄膜試料は、ポリメチルメタクリレート (PMMA) とシクロオレフィンポリマー (COP, Zeonex-480R) に対して 1TPM を 1 wt% で混合させ、スピコート法により石英基板上へ塗布することで得た。また、溶液試料はシクロヘキサン (Cyclohexane), クロロホルム (CHCl_3), アセトニトリル (MeCN), ジメチルスルホキシド (DMSO) に対し 1TPM を 2.5×10^{-5} mol/L の濃度で調製した。

$-SH$ 基を主鎖骨格に導入した PI の 1TPM-DCHM は、窒素雰囲気下にて非発光性ジアミン DCHM とシリル化剤 BSTFA を N,N -ジメチルアセトアミドに溶解し、1TPM を加水分解・熱閉環させた酸二無水物を加えて攪拌することで PI の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を得た。その後、PAA 溶液を石英基板上へ展開し、 70°C で 50 min 乾燥後、 220°C で 1.5 h 熱イミド化することで得た。

これらの励起・発光スペクトルは、分光蛍光光度計 (日立ハイテック F-7100) を用いて室温で測定した。

【結果と考察】1TPM の PMMA および COP 分散膜は、白色灯下では無色透明、紫外光照射下では橙色発光を示した (Fig. 2). また、励起・発光スペクトルより、PMMA 中では紫外光照射により 441 nm と 591 nm に蛍光ピークが観測された。前者は SS が $\nu = 4498\text{ cm}^{-1}$ と小さいことから N^* 蛍光、後者は $\nu = 10253\text{ cm}^{-1}$ と極めて大きいことから ESIPT を経由した T^* 蛍光に帰属できる。一方、COP 中では 434 nm に N^* , 588 nm に T^* ($\nu = 10093\text{ cm}^{-1}$) の蛍光を示した。このように、分子の両末端に電子求引性のイミド基を導入した分子設計により、分

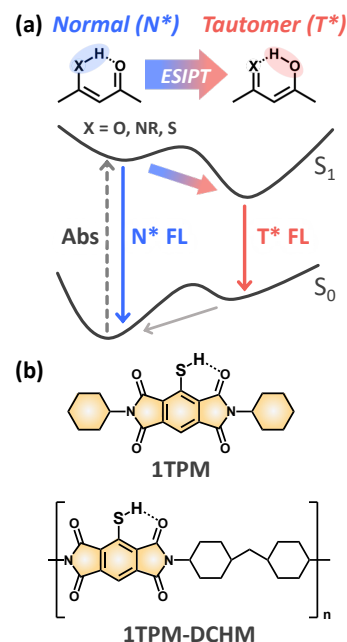
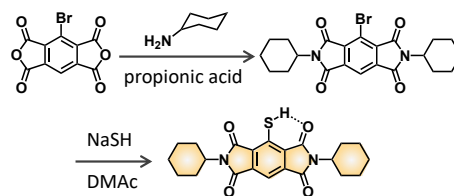


Fig. 1 (a) Scheme of ESIPT. (b) Chemical structures of 1TPM and 1TPM-DCHM.



Scheme 1 Synthetic route of 1TPM.

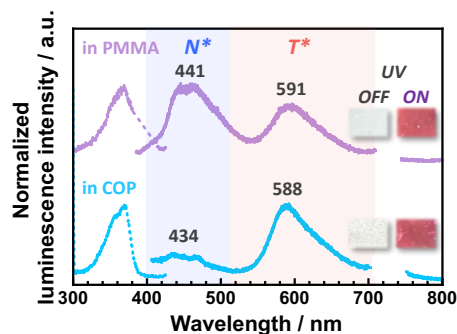


Fig. 2 Excitation (dotted line) and emission (solid line) spectra of 1TPM dispersed in PMMA and COP.

Molecular Design and Optical Properties of Thiol-Containing Imide Compounds Exhibiting Long-Wavelength Fluorescence via Excited State 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

分子内水素結合 ($-\text{SH}\cdots\text{O}$) 強度が大きくなり、ESIPT 蛍光を得ることに成功した。ここで、 N^* と T^* の発光強度が PMMA 中では $\text{N}^* > \text{T}^*$ であるのに対して、COP 中では $\text{N}^* < \text{T}^*$ であることが明らかとなった。これは PMMA 中では 1TPM の $-\text{SH}$ 基やイミド基が PMMA のエステル基と相互作用することでプロトン移動が阻害されるのに対し、脂環式ポリマーである COP では 1TPM との相互作用が弱く、プロトン移動過程への影響が小さいためと考えられる。

また、Fig. 3 に示すように、各種溶媒中の 1TPM は白色灯下で無色透明、紫外光照射により多色発光を示した。励起・発光スペクトルより、全ての溶媒において 430 nm 付近に N^* 蛍光が観測されたのに加え、 CHCl_3 溶液中では 594 nm、DMSO 溶液中では 554 nm に T^* 蛍光が観測された。特に、 CHCl_3 溶液中では T^* 蛍光の割合が最も大きく、SS の大きな ($\nu = 10265 \text{ cm}^{-1}$) の橙色蛍光が観測された。

量子化学計算である TD-DFT 法 (Gaussian, B3LYP/6-311++g(d,p)) により CHCl_3 と MeCN 中の吸収・発光スペクトルを計算したところ、いずれの溶液中でも可視短波長域に吸収ピークを示した (Fig. 4)。一方、発光スペクトルは CHCl_3 中で N^* が収束せず、837 nm に T^* 発光ピークのみを示したのに対して、MeCN 中では 481 nm に N^* 、782 nm に T^* の発光ピークを示した。相対的に極性の低い CHCl_3 中では N^* が安定化しなかったことから、溶媒の極性により ESIPT 特性が変化することが示された。そこで、 N^* から T^* へのプロトン移動過程におけるポテンシャルエネルギー障壁を計算したところ、MeCN 中では +95 kJ/mol の大きな障壁があるのに対して、 CHCl_3 中では互変異性のエネルギー障壁がほとんどなく、 T^* が N^* より 58 kJ/mol 安定であった。これは MeCN の極性が大きいため 1TPM とより強く相互作用することで、1TPM の $-\text{SH}\cdots\text{O}$ 結合が弱められたことに起因すると考えられる。

最後に、Fig. 5 に示すようにホモ PI である 1TPM-DCHM は 374 nm に励起ピーク、468 nm に N^* 、576 nm に T^* ($\nu = 9316 \text{ cm}^{-1}$) の蛍光ピークを示した。分散膜中や溶液中に比べ励起ピークが長波長遷移したのは、1TPM の分子間距離が近く、基底状態で安定化したためと考えられる。さらに、672 nm に SS が極めて大きい蛍光ピークが観測された。硫黄原子は電気陰性度が小さく、既存の ESIPT 化合物に比べ周囲の環境変化による発光波長の変化が大きいことから、固体状態の PI 内では複数の T^* 状態が存在している可能性が考えられる。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *19*, 15212.
- [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 3594.
- [3] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 1777.
- [4] N. Liang, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **2022**, *5*, 24.
- [5] Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **2021**, *5*, 56 29.
- [6] P. T. Chou, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 12715.
- [7] P. T. Chou, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 3125.

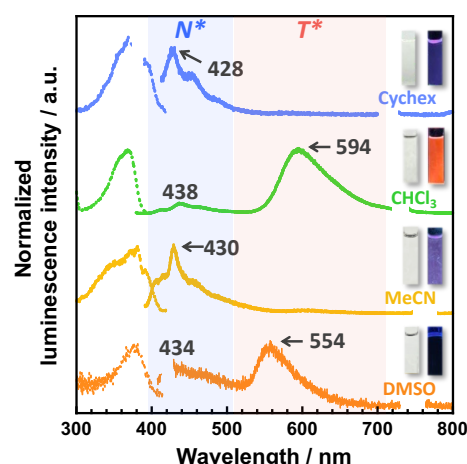


Fig. 3 Excited (dotted line) and emission (solid line) spectra of 1TPM in Cyclohex, CHCl_3 , MeCN and DMSO.

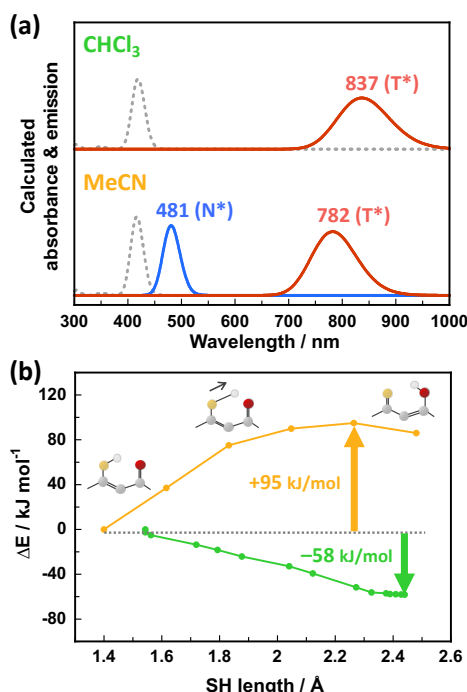


Fig. 4 (a) Calculated absorption (dotted line) and emission (solid line) spectra, and (b) potential energy curve between N^* and T^* of 1TPM in CHCl_3 (green line) and MeCN (yellow line).

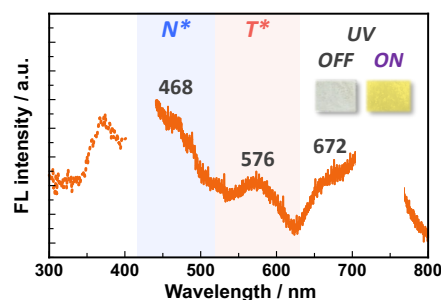


Fig. 5 Excited (dotted line) and emission (solid line) spectra of 1TPM-DCHM PI.