

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長波長蛍光特性

(東京科学大・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 Normal 型 (N*) から Tautomer 型 (T*) へ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 (Fig. 1(a)). これまで当研究室では、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]. さらに、チオール基 (-SH) を有するナフタルジイミド化合物は ESIPT 由来の赤色蛍光を示すだけでなく、既存の ESIPT 化合物に比べ周囲の環境変化に応じた発光波長変化が大きいことを報告した [5]. 本研究では、長波長発光を示す新規イミド化合物の開発を目指し、-SH 含有イミド化合物 (1TPM, Fig. 1(b)) の設計・合成を行い、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。測定に用いた溶液試料は、1TPM をシクロヘキサン (Cycchex), クロロホルム (CHCl₃), アセトニトリル (MeCN), ジメチルスルホキシド (DMSO) に対し 2.5×10^{-5} mol/L の濃度で調製した。

【結果と考察】 Fig. 2 に示すように、各種溶媒中の 1TPM は白色灯下で無色透明、紫外光照射により紫及び橙色発光を示した。Cycchex と DMSO 溶液中での発光が弱いのは、溶解度が低いためである。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、CHCl₃ 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、CHCl₃ 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。以上の結果より、溶媒の極性により N* と T* の発現比が変化することが示唆された。これは、MeCN のような高極性溶媒は 1TPM と強く相互作用し、1TPM の -SH...O 結合を弱めることで ESIPT を阻害するのに対して、極性の比較的低い CHCl₃ は 1TPM とほとんど相互作用せず、ESIPT 過程を阻害しないことに起因すると考えられる。

【参考文献】 [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009). [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010). [3] N. Liang, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front*, **5**, 24 (2022). [4] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **5**, 5629 (2021). [5] Y. Ando, M. Doi, A. Tabuchi, S. Ando, *Annual Meeting on Photochemistry, Japan. 2023*, 2P89 (2023).

Long-Wavelength Luminescent 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., Institute of Science Tokyo, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

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

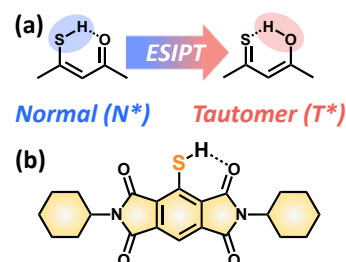


Fig. 1 (a) Structural change among N* and T*. (b) Chemical structure of 1TPM.

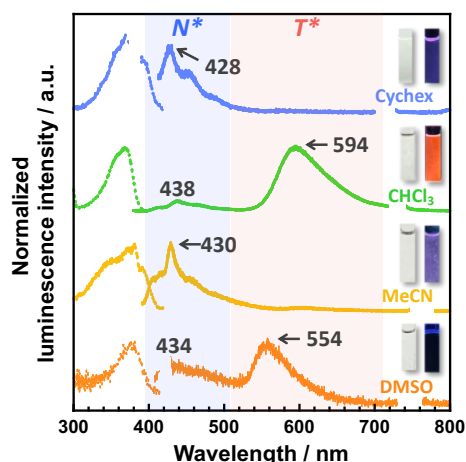


Fig. 2 Excited (dotted line) and emission (solid line) spectra of 1TPM in Cycchex, CHCl₃, MeCN and DMSO.