

チオール基含有化合物へのイミド基導入による励起状態分子内プロトン移動特性変化

(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

蛍光 (FL) 性ポリイミド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) のさらなる拡大が求められる。励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 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であり、SS の拡大に有効である (Fig. 1(a))²⁻⁴。最近、チオール基 (-SH) の導入により赤色 ESIPT 蛍光を示すフラボン誘導体が報告された⁵。そこで本研究では、新規-SH 含有イミド化合物 (3MPI, 1TPM, Fig. 1(b)) を合成し、赤色蛍光を示すイミド化合物の開発を目的とした。

Fig. 1(c)に 3MPI, 1TPM のクロロホルム (CHCl₃) 溶液の励起・発光スペクトルを示す。紫外光励起により 3MPI は 435 nm に N* 蛍光のみを示したのに対し、1TPM は 594 nm に SS の大きな ($\nu = 10138\text{ cm}^{-1}$) T* 由来の橙色蛍光を示した。これは、ベンゼンの両末端に電子求引性のイミド基を導入することで -SH の酸性度が高くなり、N* から T* への構造変化が容易になったためと考えられる。CHCl₃ 溶液と比較してポリメタクリル酸メチル (PMMA) 分散膜中 (Fig. 1(d)) では、3MPI は溶液中と同様に N* のみを示したのに対し、1TPM は T* に加えて N* に由来する二重蛍光を示した。これは、PMMA では 1TPM の S-H...O 水素結合が弱まり、ESIPT 過程における互変異性化のエネルギー障壁が高くなったためと考えられる。以上より、SH 型の ESIPT 化合物に電子求引性基を導入することで ESIPT が促進されることが明らかとなった。

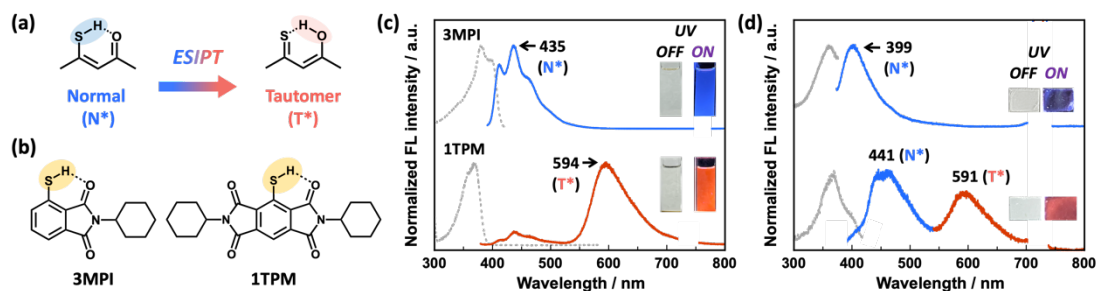


Fig. 1 (a) Structural change between N* and T* forms. (b) Chemical structures of 3MPI and 1TPM. Excitation (gray line) / emission (blue and red lines) spectra of 3MPI and 1TPM in (c) CHCl₃ solution and (d) PMMA dispersed film.

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] N. Liang, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front*, **2022**, 5, 24. [4] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **2021**, 5, 5629. [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.* **2021**, 143, 12715.