

チオール基含有イミド化合物の励起状態分子内プロトン移動を介する 長波長蛍光特性

東京科学大・物質理工 ○太田 理久・安藤 悠花・渡部 梨花・榎木 啓人・劉 浩男・安藤 慎治

【諸言】高蛍光性ポリイミドは、その優れた耐熱性や機械的強度、制御可能な光学特性から、太陽光波長変換膜への応用が期待され、実用化には励起波長と蛍光波長の差であるストークスシフト (SS) のさらなる増大が望まれる。励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) は、Fig. 1 に示すように、エノール (E) 型の構造が励起状態での分子内プロトン移動を経てケト (K) 型になることにより、長波長蛍光を実現できる有効な分子設計指針である^[1-4]。我々はこれまでフェノール性水酸基 (–OH)^[2] やアルキルアミノ基 (–NHR)^[3]、チオール基 (–SH)^[4] をプロトン供与基とする ESIPT 蛍光性イミド化合物を報告してきた。本研究では、分子内に 2 つの–SH を導入したイミド化合物である 2SPM (Fig. 2a) を設計・合成した。本化合物は、ESIPT を 2 回起こす二重プロトン移動 (ESDPT) を誘起することで、さらに大きな SS が期待されることから、溶媒中における 2SPM の光物理挙動を、別途合成したモノチオール体である 1SPM (Fig. 2b) の発光特性との比較を通じて議論する。

【実験】2SPM は、DMAc 中で 3,6-ジフルオロピロメリト酸二無水物とシクロヘキシルアミンを室温で終夜攪拌し、続いて系内にプロピオン酸を加え 140 °C で反応させた後、窒素雰囲気下、DMAc 溶液中にて NaSH と 60 °C で反応させることで得た。分光測定用の試料溶液は、極性の異なる 6 種の溶媒であるトルエン (Tol)、酢酸エチル (EtOAc)、クロロホルム (CHCl₃)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、およびアセトニトリル (MeCN) を用いて、 $2.5 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L の濃度範囲で調製した。この際、EtOAc および DMF 溶液には 2SPM の脱プロトン化によるアニオン種からの蛍光を抑制する目的で、トリフルオロ酢酸を系内に 2.5×10^{-5} mol/L となるように添加している。

【結果と考察】TD-DFT 計算から、CHCl₃ 中での 1SPM と 2SPM の ESIPT 蛍光波長は、短い順に 2SPM の EK* 蛍光 (761 nm)、1SPM の K* 蛍光 (902 nm)、2SPM の ESDPT による KK* 蛍光 (960 nm) と予測された^[5]。そこで 1SPM および 2SPM の各種溶媒中の励起／発光スペクトルを測定したところ (Fig. 3)、CHCl₃ 中の 2SPM において 433, 500, 609 nm に 3 つの蛍光ピークが観測された。後半の 2 つは大きな SS を伴うことから ESIPT 由来であり、かつ 1SPM の K* 蛍光 (595 nm) を挟んで短波長側と長波長側に位置することから、計算結果に基づきそれぞれ EK* および KK* 蛍光に帰属した。また Tol, EtOAc, DMF, DMSO 中においても、1SPM の K* 蛍光に比べ長波長かつ大きな SS を示す発光が確認されたことから、ESDPT を介した KK* 蛍光の発現が強く示唆された。Tol, EtOAc, CHCl₃ のように低極性の溶媒中では、溶媒和による分子内水素結合の切断が生じにくいいため、ESIPT を経て ESDPT まで進行したと考えられる。一方、DMF, DMSO, MeCN のような高極性の溶媒中では、溶媒和による分子内水素結合の切断が生じやすいものの DMF と DMSO は MeCN に比べ水素結合受容能が高いため、励起状態においてプロトン供与体・受容体間を架橋する溶媒ブリッジとして機能し、二度目の励起プロトン移動の障壁が低下したことにより ESDPT が生じたと考えられる。

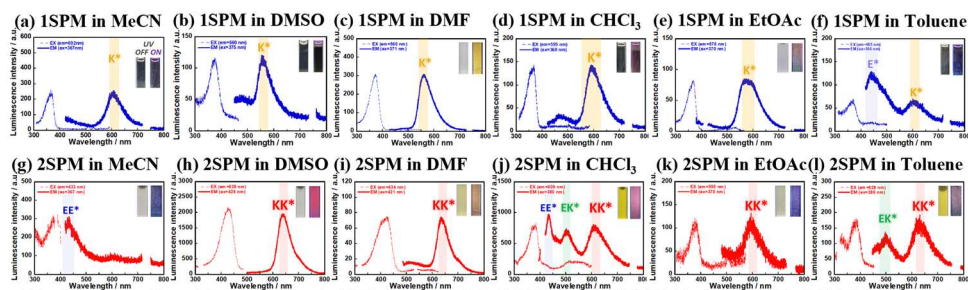


Fig. 3 Excitation (dotted line) / emission (solid line) spectra of (a–f) 1SPM and (g–l) 2SPM in (a,g) MeCN, (b,h) DMSO, (c,i) DMF, (d,j) CHCl₃, (e,k) EtOAc, and (f,l) Toluene. Insets show the images under white light (left, UV OFF) and 365 nm UV (right, UV ON) irradiation.

【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] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **2**, 5629 (2021). [4] Y. Ando, M. Doi, H. Liu, S. Ando, *J. Mater. Chem. C*, **13**, 9997 (2025).

Long-Wavelength Emission via Excited-State Intramolecular Proton Transfer in Thiol-containing Imide Compound

Riku OTA, Yuka ANDO, Rika WATANABE, Yoshihito KAYAKI, Haonan LIU, Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Science Tokyo, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: ota.r.c263@m.isct.ac.jp