

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多色発光特性

(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

【要旨】

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を介した多色発光を示すチオール基含有イミド化合物 (1TNT-MC) を新規に合成し, その光学特性を評価した. 1TNT-MC は ESIPT に起因して固体状態で赤色蛍光を, また各種高分子母材および溶液中で多色発光を示した. さらに従来の ESIPT 性化合物と比較して, 励起波長や周囲環境による発光波長の変化 (偏移幅) が大きいことが明らかになった. これは硫黄原子の電気陰性度が酸素や窒素に比べて小さいことに起因すると考えられる.

【緒言】

蛍光性ポリイミドは, 耐熱性や機械的強度に優れることから, 太陽光波長変換膜への応用が期待される. その実用化に向けて, 励起ピークと蛍光 (FL) ピークのエネルギー差であるストークスシフト (SS) のさらなる拡大が望まれる[1]. ESIPT は, UV 光照射後の励起状態において, 安定構造の Normal 型 (N^*) から高速の分子内プロトン移動を介して Tautomer 型 (T^*) へと分子構造が互変異性化することで長波長発光を示す現象であり, 発光種の SS の拡大に有効である (Fig. 1). さらに, ESIPT 分子はプロトン求引性の強い溶媒中や塩基性条件下でアニオン体 (A^*) を形成する. これまで我々はプロトン供与基にフェノール性水酸基 ($-OH$ 型) [2-4] やアルキルアミノ基 ($-NH$ 型) [5] を用いた ESIPT 性イミド化合物を開発してきたが, 近年, チオール基 ($-SH$) を介した ESIPT が報告された[6]. しかし, チオール基は酸性度が小さく, OH 型や NH 型より ESIPT が起こりにくいため, 電子求引性置換基の導入や π 共役長の拡張が必要と考えられる. そこで本研究では, $-SH$ 型の ESIPT 性分子における赤色発光発現を目的とし, 1TNT-MC の合成及び光学特性評価を行った.

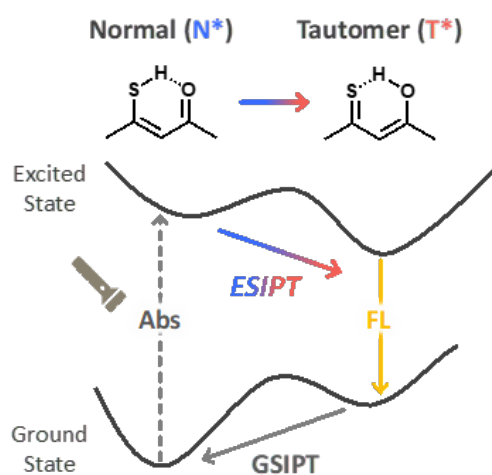
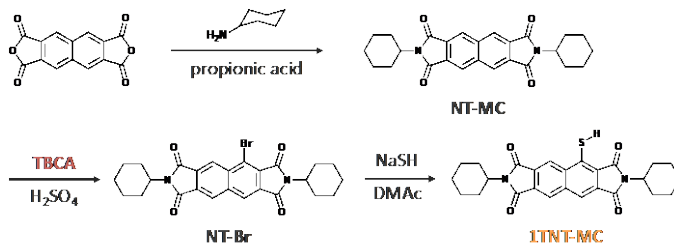


Fig. 1 Scheme of ESIPT process of phosphor containing thiol group.

【実験】

1. 1TNT-MC の合成

1TNT-MC の合成経路を Scheme 1 に示す. 250 °C で昇華精製したナフタレン酸二無水物をシクロヘキシルアミン, プロピオン酸と混合し, 室温で 1 h 攪拌した後 4 h 還流した. 室温まで冷却後, 溶液中の固体を濾過し, エタノールで洗浄後に乾燥す



Scheme 1 Synthesis route of 1TNT-MC.

ることでイミド化合物 NT-MC を得た。次いで NT-MC を 98%硫酸に溶解し、氷浴中で臭素化剤トリブロモシアヌル酸 (TBCA) と 98%硫酸の混合溶液を滴下した。室温で 8 h 攪拌した反応液を氷水に滴下し 1 day 攪拌した後、得られた固体を水とメタノールで洗浄した。溶液中の固体を濾過後乾燥し、DMF で再結晶することで臭素化物 NT-Br を得た。NaSH・nH₂O と DMAc を混合し 60 °C 2 h 攪拌した溶液に NT-Br を加え、120 °C 2 h 攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、氷水に滴下し、pH=1 になるまで 5% HCl 水溶液を添加した。溶液を 24 h 攪拌した後、析出した固体を濾過し、乾燥することで黄色固体 1TNT-MC を得た。得られた固体をカラムクロマトグラフィーにより精製し、淡黄色固体 1TNT-MC を得た。

2. 分散薄膜の作製

ポリ(メチルメタクリル酸) (PMMA), シクロオレフィンポリマー (Zeonex) をクロロホルム (CHCl₃) に溶解後、1TNT-MC を添加して 12 h 攪拌した。このとき、1TNT-MC 薄膜における重量分率を 1 wt%とした。得られた溶液をスピンコート法により石英基板に塗布し、窒素雰囲気下で 40 °C, 2 h 乾燥し、溶媒を除去することで分散薄膜を得た。

3. 光学測定溶液の調製

ジメチルスルホキシド (DMSO), アセトニトリル (MeCN), CHCl₃, シクロヘキサン (Cyclex) に 1TNT-MC を添加、攪拌することで光学測定用の溶液を得た。溶液の濃度は 2.5×10^{-4} mol/L とした。

【結果と考察】

1TNT-MC の固体粉末の励起/発光スペクトルと光学写真を Fig. 2 に示す。431 nm 励起により 461 nm と 644 nm に二重蛍光ピークを示し、紫外 (UV) 線照射下で赤色の蛍光が観測された。461 nm の蛍光は、SS が 1510 cm⁻¹ と小さく蛍光寿命が 0.30 ns と極めて短いこと、TD-DFT 法で計算された発光波長 (417 nm) との比較から、N*に由来する蛍光に帰属した。644 nm の蛍光は SS が 7673 cm⁻¹ と大きく、蛍光寿命が 0.55 ns と極めて短いこと、計算された波長 (692 nm) との比較から T*からの蛍光に帰属した。本化合物では-SH 型の ESIPT イミド化合物として初めて T*蛍光が得られたが、これは共役長の拡大とナフタレンの両末端に電子求引基を導入したことでチオール基の酸性度が高くなったことに起因すると考えられる。

Fig. 3 に極性の異なる 2 種の高分子母材中での 1TNT-MC の励起/発光スペクトルと光学写真を示

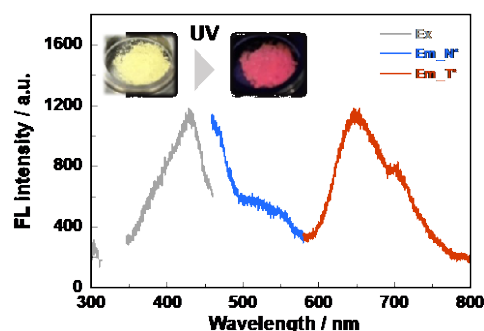


Fig. 2 Excitation (gray line) /emission (blue and red line) spectra of 1TNT-MC in the solid state and photo images under white and UV light.

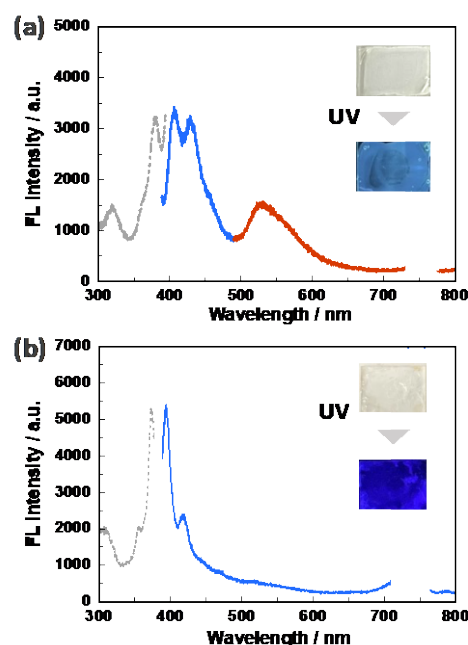


Fig. 3 Excitation (dotted line) /emission (solid line) spectra of (a) PMMA and (b) Zeonex dispersed films of 1TNT-MC and photo images under white and UV light.

す. いずれも紫外域に励起ピーク, 397–439 nm に N^* 蛍光のピークを示した. PMMA 分散膜では 404 nm の N^* 蛍光ピークに加えて 527 nm に蛍光ピークが観測された, SS が 7409 cm^{-1} と大きく, 蛍光寿命が 5.2 ns であることからこれは T^* 蛍光に帰属できる. N^* と T^* の両蛍光に起因して, UV 光照射下で淡青色発光を示した. 一方, Zeonex 分散膜においても 511 nm に T^* 蛍光と思われるピークが観測されたが, N^* 蛍光に比べて微弱なため, UV 光照射下で青紫色発光を示した. ここで, 中極性の PMMA と低極性の Zeonex の T^* 蛍光の波長を比較すると, 母材の極性が増加するとともに蛍光波長が長波長偏移することから, 1TNT-MC の発光色変化には周囲の極性変化が影響することが示唆された.

Fig. 4 に DMSO 溶液中, および DMSO に有機酸 (トリフルオロ酢酸, TFA) と有機塩基 (ジアザビシクロウンデセン, DBU) を添加した混合溶液の 1TNT-MC の励起/発光スペクトルを示す. 添加剤の濃度は $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ とした. DMSO 溶液中で 403 nm と 517 nm に励起ピークを示し, いずれで励起した場合も 585 nm に橙色蛍光を示した. 前者で励起した蛍光は SS が 7760 cm^{-1} と大きいことから T^* 蛍光に帰属できる. また後者で励起した蛍光は, DFT 計算の発光波長 (571 nm) に基づき, $-SH$ から H^+ が脱離した A^* 由来と考えられる. また, DMSO に TFA と DBU を添加した励起/発光スペクトルにおいて, 517 nm の励起ピークの強度が TFA 添加後に消失し, DBU 添加後に増大した. また, A^* の蛍光強度が酸性条件下で小さく, 塩基性条件下で大きくなることから, 517 nm で励起した蛍光が A^* に由来することが支持される.

Fig. 5 に DMSO, MeCN, $CHCl_3$, Cycxex 純溶媒中及び DBU 添加後の各溶媒中の励起/発光スペクトルを示す. また, 純溶媒と DBU 添加後における励起・発光波長, ストークスシフト, 発光寿命, 発光量子収率をそれぞれ **Tables 1, 2** にまとめる. 全ての溶媒で UV 光励起により 513–585 nm の長波長域に蛍光ピークが観察された. これらは SS が大きく ($7727\sim 8556\text{ cm}^{-1}$), また蛍光寿命は 7.6 ns 以下と比較的に短いことから T^* 蛍光に帰属される. また, DMSO を除いた 3 種の溶媒

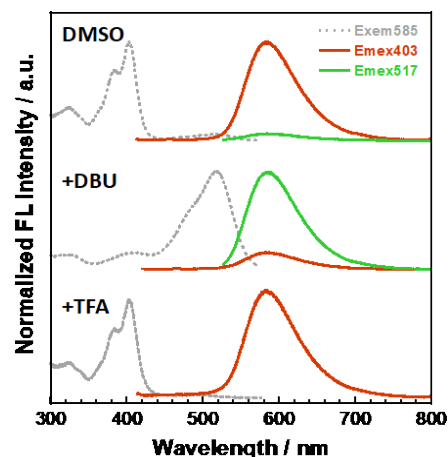


Fig. 4 Excitation (dotted line) / emission (solid line) spectra of 1TNT-MC dissolved in DMSO, mixed solvent of DMSO/TFA and mixed solvent of DMSO/DBU. Red line indicates the emission spectra excited at 403 nm and green line indicates that excited at 517 nm.

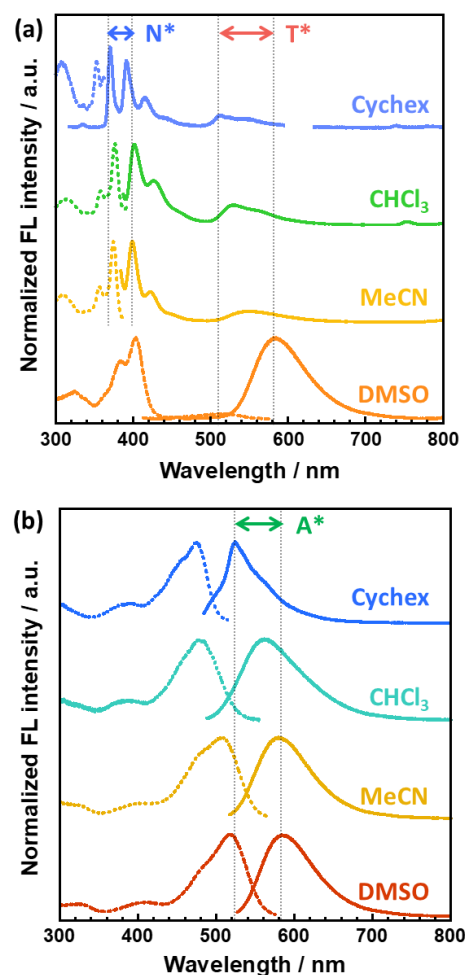


Fig. 5 Excitation (dotted line) / emission (solid line) spectra of 1TNT-MC in DMSO, MeCN, $CHCl_3$, and Cycxex (a) before and (b) after adding DBU.

において SS の小さな N^* 蛍光も観測された。さらに DBU 添加後の全ての溶媒で、可視域に A^* 由来の発光が観測された。溶媒の極性が高くなるほど、 T^* と A^* の蛍光波長が長波長偏移し、 N^* 、 T^* 、 A^* のいずれも蛍光寿命が長く、また量子収率が低くなることが示された。これはイミド基を有する 1TNT-MC の励起状態が極性溶媒中での溶媒和により安定化されるためと考えられる。さらに興味深いことに、 $-SH$ 型の T^* (513–585 nm) と A^* (524–585 nm) は、既存の $-NH$ 型 (T^* : 592–602 nm, A^* : 490–528 nm) に比べより広い波長域でのソルバトクロミズムを示した。これは、硫黄原子の電気陰性度が酸素や窒素に比べて小さく、分子内水素結合強度が弱くなることで、溶液中での安定構造やチオール基周辺の電子状態が大きく変化することに起因すると考えられる。

【結論】

UV 光照射下で SS の大きな赤色蛍光を得ることを目的として、 $-SH$ 型 ESIPT イミド化合物 (1TNT-MC) を設計し合成した。1TNT-MC は固体状態で N^* 、 T^* に由来する二重蛍光を示し、UV 光照射下で赤色発光を示した。これは、 $-SH$ 型の ESIPT イミド化合物として T^* 蛍光を示した初めての例であり、共役長の拡大と電子求引基の導入が ESIPT の促進に効果的であることが示された。また、分散膜中では高分子母材の極性に依りて T^* の蛍光波長が変化 (偏移) することが明らかとなった。さらに溶液中では、 N^* 、 T^* 、 A^* 由来の蛍光を示し、 T^* と A^* は溶媒の極性に依りて発光波長が変化した。極性の変化に応じた発光波長の変化は、既報の $-OH$ 型や $-NH$ 型では見られなかった挙動であり、これは硫黄の電気陰性度が相対的に小さく、分子内水素結合強度が弱いことに起因すると考えられる。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。

【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] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules*, **48**, 1777 (2015).
- [4] N. Liang, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front*, **5**, 24 (2022).
- [5] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **5**, 5629 (2021).
- [6] 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.*, **143**, 12715 (2021).

Table. 1 Excitation and emission wavelengths (λ_{ex} , λ_{em}), Stokes shifts (SS , ν), fluorescence lifetimes (τ), and quantum yields (Φ) of 1TNT-MC dissolved in organic solvents.

Solvent	λ_{ex} /nm	λ_{em} /nm	ν /cm ⁻¹	τ / ns	Φ
DMSO	404	585	7658	7.6	0.08
MeCN	374	399	1675	5.8	0.14
		550	8556	7.4	0.06
CHCl ₃	376	402	1720	1.6	0.24
		530	7727	4.9	0.12
Cyclohex	358	372	1051	1.3	0.49
		513	8440	2.1	0.18

Table. 2 Excitation and emission wavelengths (λ_{ex} , λ_{em}), Stokes shifts (SS , ν), fluorescence lifetimes (τ), and quantum yields (Φ) of 1TNT-MC dissolved in organic solvents with DBU.

Solvent	λ_{ex} /nm	λ_{em} /nm	ν /cm ⁻¹	τ / ns	Φ
DMSO	517	585	2248	6.7	0.16
MeCN	507	580	2482	6.7	0.11
CHCl ₃	478	566	3252	5.4	0.64
Cyclohex	474	524	2013	3.5	0.41