

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

【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 (1SPM-IC) を新規に設計・合成し, その光学特性を評価した. 1SPM-IC がクロロホルム溶液中及び各種高分子母材中で ESIPT 由来の橙色蛍光を示したことから, 電子求引性イミド基の導入が ESIPT 蛍光の発現に有効である. また, 各種有機溶媒中では, 溶媒分子の極性によって N^* と T^* の蛍光強度が変化し, 多彩な発光色を示した. これは, 異なる誘電率をもつ溶媒分子との相互作用により分子内水素結合の強度が変化し, プロトン移動過程のエネルギー障壁に影響するためと考えられる.

【緒 言】

蛍光性ポリイミドは, 耐熱性や耐光性, 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, 励起波長と蛍光 (FL) 波長の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 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蛍光を示す現象であり, SS の拡大に極めて有効である (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はアニオン体 (A^*) を形成する. ESIPT 性化合物は, 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] を用いた分子設計が主であるが, 近年, チオール基を介した ESIPT が報告された[6]. チオール基は相対的に酸性度が低く, OH 型や NH 型に比べ ESIPT が起こりにくいと考えられるが, 電子求引性置換基の導入によりプロトン移動が促進されると予想される. 本研究では SH 型 ESIPT 性分子における長波長蛍光発現を目的として, イミド基を二つ有する 1SPM-IC の合成及び光学特性評価を行った.

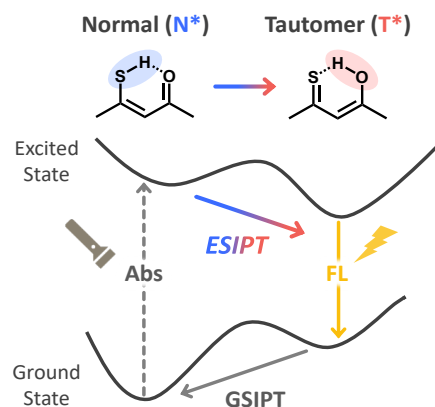


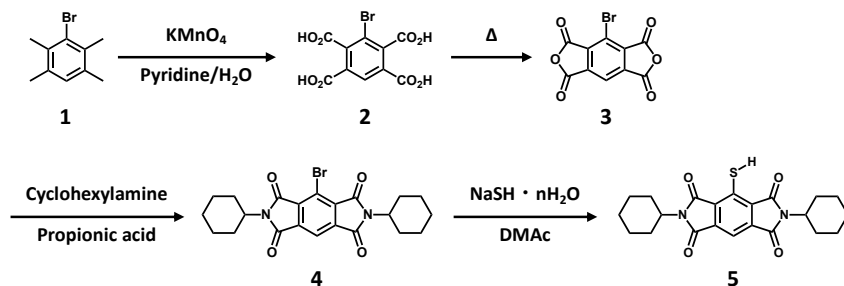
Fig. 1 Scheme of ESIPT process of phosphor containing a thiol group.

【実 験】

・ 1SPM-IC の合成

1SPM-IC の合成経路を Scheme 1 に示す. ブロモデュレン (1) とピリジンの混合溶媒を 70 °C で 30 min 攪拌後, 過マンガン酸カリウム (KMnO_4) と水の混合溶液を加え, 110 °C で還流した. 1–2 h おきに KMnO_4 を追加し, 18 h 後の反応溶液を室温まで冷却した後, 吸引ろ過により MnO_2 を回収した. その後, 溶媒を減圧留去し, 10% HCl 水溶液を pH=1 になるまで加えた. 析出した固体を真空乾燥し, 塩酸で再結晶することで針状結晶 2 を得た. 2 を 280 °C で昇華精製して得られた白色粉末 3 を, シクロヘキシルアミンとプロピオン酸と混合し, 室温で 30 min 攪拌した後 140 °C で 4 h 還流した. 室温ま

で冷却後、溶液中の固体をろ過し、エタノールで洗浄後に乾燥することで、淡黄色粉末 **4** を得た。次いで、 $\text{NaSH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と DMAc を混合し、窒素雰囲気下 60°C で攪拌した溶液に **4** を加え、 120°C で攪拌した。室温まで冷却した反応溶液を氷水へ滴下し、5% HCl 水溶液を pH=1 になるまで滴下した。12 h 攪拌した後、溶液中の固体をろ過・乾燥して得られた淡黄色粉末をクロロホルム (CHCl_3) で再結晶し、黄色結晶 1SPM-IC (**5**) を得た。



Scheme 1 Synthetic route of 1SPM-IC (**5**).

・分散薄膜の作製

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とシクロオレフィンポリマー (COP) を CHCl_3 に溶解後、1SPM-IC を添加して 12 h 攪拌した。1SPM-IC の薄膜全体に対する重量分率は 1 wt% とした。得られた溶液をスピ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。

・光学測定溶液の調製

シクロヘキサン (Cyclohex), トルエン (Toluene), CHCl_3 , 酢酸エチル (EtOAc), アセトニトリル (MeCN), ジメチルスルホキシド (DMSO) に 1SPM-IC を添加、攪拌することで光学測定用の溶液を得た。溶液濃度は $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とした。

【結果と考察】

Fig. 2 に 1SPM-IC の CHCl_3 , MeCN, DMSO 溶液中における光吸収および Normal 型 (N^*), Tautomer 型 (T^*) の蛍光波長の TD-DFT 計算結果を示す。いずれの溶媒中においても 400 nm 付近に吸収ピークを持ち、MeCN と DMSO 中でそれぞれ 499 nm と 467 nm に N^* 蛍光、全溶媒中で 902–924 nm に T^* 蛍光ピークを示すと予測された。 CHCl_3 溶液中においては N^* 蛍光の予測スペクトルが得られなかったが、これは N^* から T^* へ自発的に構造変化するためである。

Fig. 3 に結晶状態における 1SPM-IC の励起／発光スペクトルを示す。励起ピークは 378 nm に観測され、発光スペクトルでは 432 nm に鋭いピークと、540 nm 付近に肩が観測された。前者は SS が小さく ($\nu = 2065 \text{ cm}^{-1}$)、発光寿命が 0.93 ns と極めて短いことから N^* 由来、後者は SS が大きく ($\nu = 7937 \text{ cm}^{-1}$)、発光寿命が 1.5 ns と短いことから T^* 由来の蛍光に帰属した。

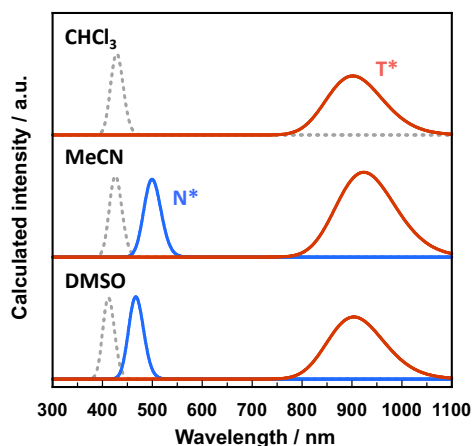


Fig. 2 Calculated UV-vis absorption (dotted line) and emission spectra (blue line for N^* , and red line for T^*) of 1SPM-IC in CHCl_3 , MeCN, and DMSO.

1SPM-IC の粉末は、白色灯下で黄色であったが、紫外光照射下では明確な発光を観測することができなかった。これは、微結晶中における強い分子間相互作用に起因すると考えられるが、わずかに T* 蛍光が観測されたことから、分散状態では明確な長波長蛍光が期待できる。

そこで、2 種の非晶性高分子 (PMMA, COP) に分散させた薄膜試料の光学測定を行った (Fig. 4)。いずれの薄膜も白色灯下で無色透明であり、紫外光照射下では橙色発光を示した。励起/発光スペクトルより、PMMA 中では 368 nm の励起により 441 nm に N*, 591 nm に T* 蛍光を示した。また、COP 中では 369 nm の励起により 434 nm に N*, 588 nm に T* 蛍光を示した。ここで、N* と T* の発光強度比 (I_{T^*/N^*}) に着目すると、PMMA 中では $I_{T^*/N^*} = 0.75$ であるのに対し、COP 中では $I_{T^*/N^*} = 2.6$ であった。ESIPT は分子内水素結合を介した現象であり、また、COP が低極性の脂環式構造であるのに対して、PMMA は極性の大きなエステル基を有する。そのため、PMMA 中では 1SPM-IC と PMMA の分子間相互作用により分子内水素結合が相対的に弱められ、ESIPT のエネルギー障壁が高くなった結果、N* 蛍光に対して T* 蛍光の強度が低下したと考えられる。一方、COP は 1SPM-IC と水素結合可能な部位を持たないため、ESIPT 過程が阻害されず、強い T* 蛍光が観測されたと推定される。

最後に、溶媒の極性が発光特性に及ぼす影響を検討するため、1SPM-IC を Cychex, Toluene, CHCl₃, EtOAc, MeCN, DMSO に溶解させて光学測定を行った。1SPM-IC 溶液は、Fig. 5 に示すように、いずれも白色灯下ではほぼ無色透明であり、紫外光照射下では各溶媒中で紫から橙色の多色発光を示した。なお、Cychex と DMSO 溶液中では溶解度が低いため、明確な発光を観測することができなかった。励起/発光スペクトルより、いずれの溶媒においても 360–381 nm の紫外域に励起ピーク、短波長域 (428–438 nm) に N* 蛍光を示し、CHCl₃, EtOAc, DMSO 中では長波長域 (554–599 nm) に強い T* 発光が観測された。これらの結果から、1SPM-IC は CHCl₃ や EtOAc のような中程度の極性溶媒中で最も強い T* 蛍光を発現することが明らかとなった。ここで、CHCl₃ と MeCN 中における I_{T^*/N^*} に着目すると、CHCl₃ 中では $I_{T^*/N^*} = 6.1$ であるのに対し、MeCN 中では $I_{T^*/N^*} = 0$ (T* 蛍光を示さない) であった。この違いの要因を解明する

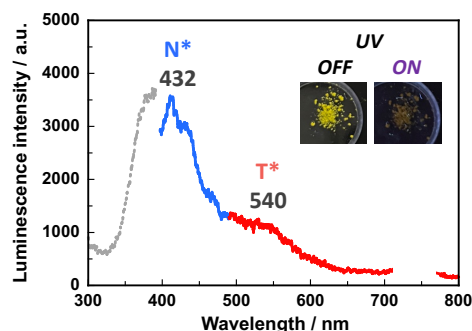


Fig. 3 Excitation (grey line)/emission (blue for N* and red for T*) spectra of 1SPM-IC in the crystalline state ($\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 410$ nm). Insets show the photo images under white light (UV OFF) and 365 nm UV (UV ON).

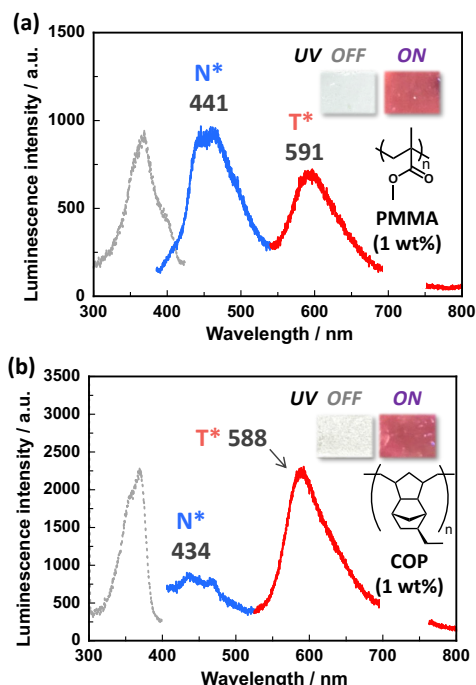


Fig. 4 Excitation (grey line)/emission (blue for N* and red for T*) spectra of 1SPM-IC dispersed in (a) PMMA and (b) COP films. Insets show the images under white light (UV OFF) and 365 nm UV (UV ON) irradiation.

ため、プロトン移動過程におけるエネルギー障壁を DFT 法により計算した。各溶媒における N*型から T*型への遷移エネルギーは Fig. 6 に示すように、MeCN 中では 95 kJ/mol の大きな障壁があるのに対し、CHCl₃ 中ではエネルギー障壁がなく、T*が N*より 58 kJ/mol 安定であった。この結果は、MeCN 中では強い N*蛍光、CHCl₃ 中では強い T*蛍光が観測された実験結果とよく一致している。1SPM-IC は、非極性基 (シクロヘキシル基) と極性基 (チオール基, カルボニル基) をともに有しており、CHCl₃ のような低極性溶媒中では、1SPM-IC の非極性基と溶媒分子が相互作用するため ESIPT 過程には影響しないが、MeCN のような高極性溶媒では 1SPM-IC の極性基が溶媒分子と相互作用し、分子内水素結合が弱くなることで、ESIPT が阻害されたと考えられる。

【結 論】

1SPM-IC は、固体 (多結晶) 状態、2 種の非晶性高分子母材中、各種有機溶媒中で Normal 型 (N*) と Tautomer 型 (T*) に由来する多色発光を示し、特に高分子母材中、及び CHCl₃, EtOAc 中で極めて大きなストークスシフト ($\nu = 10093\text{--}10553\text{ cm}^{-1}$) を有する T*由来の橙色蛍光を示した。これは 2つの電子求引性イミド基からなるピロメリトイミド構造に起因すると考えられる。また、PMMA と COP, MeCN と CHCl₃ 中における発光スペクトルより、発光部位との相互作用を形成しにくい低極性環境下では、ESIPT 過程が阻害されず強い T*蛍光を示すことが明らかとなった。今後、1SPM-IC の基本骨格をポリイミドの主鎖に導入し、かつ非発光性酸無水物と共重合すること[4,7,8]で、耐熱性・耐久性と機械特性に優れた多色発光高分子材料への応用が期待できる。

【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).
- [7] M. Nara, R. Orita, R. Ishige, S. Ando, *ACS Omega*, **5**, 14831 (2020).
- [8] N. Liang, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **6**, 24 (2022).

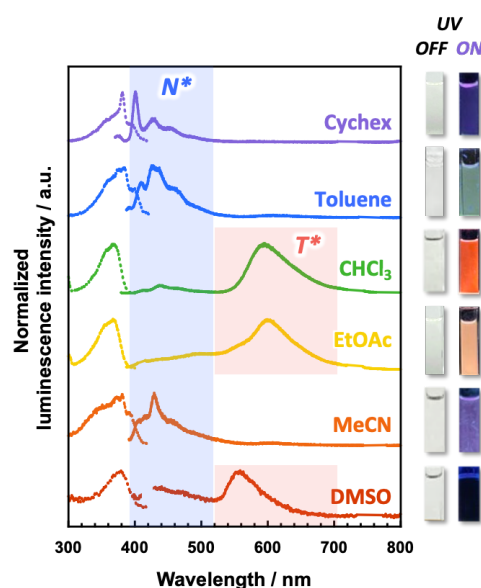


Fig. 5 Excitation (dotted line)/emission (solid line) spectra of 1SPM-IC in Cyclohex, Toluene, CHCl₃, EtOAc, MeCN, and DMSO. Insets show the images under white light (UV OFF) and 365 nm UV (UV ON) irradiation.

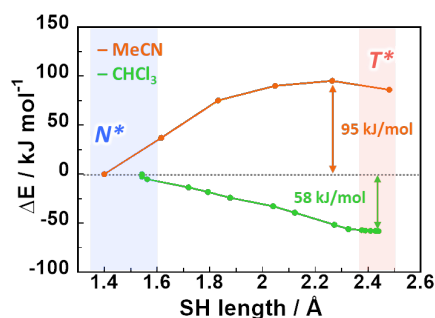


Fig. 6 Calculated potential energy curves of 1SPM-IC in the first excited state in MeCN and CHCl₃.