

金属イオン応答型室温燐光特性を示すチオキサンテン-9-チオン誘導体の合成

(都立大都市環境¹⁾ ○竹川 慧¹・山本 雄葵¹・久保 由治¹

Synthesis of thioxanthene-9-thione derivatives with a metal ion-responsive room-temperature phosphorescence property (¹*Graduate School of Urban Environmental sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Satoshi Takegawa,¹ Yuki Yamamoto,¹ Yuji Kubo¹

Organic room-temperature phosphorescence (RTP) materials that show afterglow emission are applicable to optical imaging, security inks, and so on. In this context, phosphorescence-based afterglow sensing has been promising for imaging materials. However, low intersystem crossing efficiency and susceptibility to temperature and oxygen make it hard to develop afterglow sensors. With this in mind, it is worthwhile to realize afterglow sensing of mercury ion using desulfurization activated by mercury ion to produce RTP-active molecules. In this study, a thioxanthene-9-thione derivative (**1**) was prepared from 2-chloro-9*H*-thioxanthene-9-one through multistep synthetic method containing sulfurization with Lawesson's reagent. Although **1** has no room-temperature phosphorescence properties, the addition of mercury ion into a PVA film of **1**, yellow afterglow emission was visually observed. The afterglow response is discussed based on the latest data.

Keywords : Room-temperature phosphorescence; Thioxanthene-9-thione; Chemosensor.

有機室温燐光 (RTP) 材料はタイムゲート型バイオイメージングや情報セキュリティ用インクなどの用途が見込まれる。特に、蛍光にない特徴としての残光の利用はバックグラウンド光の影響を受けないため、化学プローブへの適用が期待される。しかしながら、分子振動や溶存酸素の影響を受けやすく化学刺激応答型 RTP 材料はなおチャレンジブルな課題である¹⁾。我々は、Hg²⁺活性化脱硫反応に着目し、これと RTP 材料を連携させることで、Hg²⁺の残光センシングを計画した。本研究では、その反応部位としてチオカルボニルを有するチオキサンテン-9-チオン類 (**1**) を合成し、金属イオン応答性を調査した。

目的物 (**1**) は、2-クロロ-9*H*-チオキサンテン-9-オンより、Lawesson 試薬との硫化反応を含む三段階の反応で得た。CH₃CN 中、**1** は 490 nm と 250 nm に吸収極大を持つが、Hg²⁺の添加により等吸収点を示しながら、吸収帯のシフトが観測された。一方で、**1** は固体状態で遅延発光しないことを受け、ポリビニルアルコール (PVA) にドープした。そのフィルムを Hg²⁺の水溶液に浸漬させて発光スペクトルを測定した結果、555 nm 付近に遅延発光を観測した。この挙動を最新のデータに基づいて議論する。

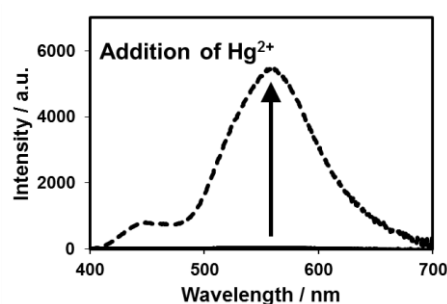
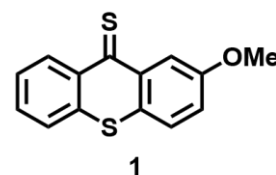


Fig. 1 Change in phosphorescence of **1**-doped PVA upon addition of Hg²⁺. [**1**] = 0.5 mM, [Hg²⁺] = 5 mM, λ_{ex} = 254 nm.

1) Z. Wang, H. Yuan, Y. Zhang, D. Wang, J. Ju, Y. Tan, *J. Mater. Sci. Tech.*, **2022**, 101, 264–284.