

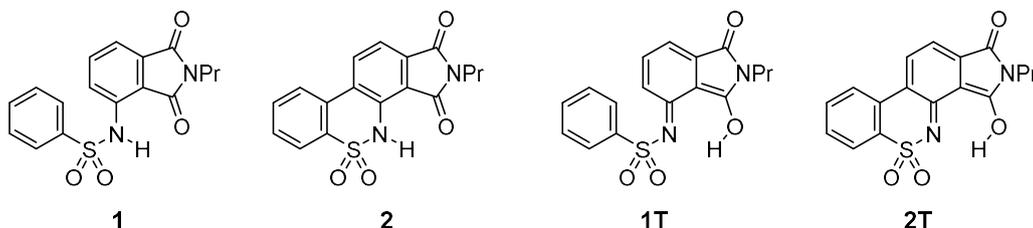
ベンゼンスルホンアミドをプロトンドナーとするフタルイミドのESIPT 蛍光挙動

(岡山大院自然科学¹・群馬大院理工²) 多月 あおい¹・山路 稔²・○岡本 秀毅¹
 ESIPT fluorescence behavior of phthalimide derivatives having benzenesulfonamide as the proton donor (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, ²Graduate School of Science and Engineering, Gunma University) Aoi Tatsuki,¹ Minoru Yamaji,² Hideki Okamoto¹

Phthalimide derivatives, incorporating an amido functionality at the 3-position, photochemically produce the corresponding tautomer through an ESIPT (excited-state intramolecular proton transfer) process. The resulting tautomer gives off extremely red-shifted fluorescence. In this study, we investigated ESIPT fluorescence behavior of phthalimide derivatives bearing acyclic and cyclic sulfonamide moieties (**1** and **2**). Acyclic compound **1** solely produced ESIPT fluorescence whereas cyclic one **2** produced dual fluorescence from the normal amide form **2*** and the photo-generated tautomer form **2T***. The difference in the ESIPT fluorescence behavior will be discussed based on the experimental and theoretical calculation results.

Keywords : Phthalimide; Fluorescence; ESIPT; Sulfonamide

3位にアミド基を持つフタルイミド誘導体は光励起により ESIPT を経て互変異性体からの蛍光を示す。¹この ESIPT 蛍光に及ぼす分子構造の影響に関する知見を得るため、非環状と環状のスルホンアミド構造を持つフタルイミド誘導体(**1**および**2**)の ESIPT 蛍光挙動を実験および理論計算の結果に基づいて調べた。非環状アミド**1**からは ESIPT 蛍光(λ_F 611 nm)のみが観測されたのに対して、環状アミド**2**からはアミド体**2***の蛍光(λ_F 425 nm)と励起状態の互変異性体**2T***からの ESIPT 蛍光(λ_F 645 nm)の二重蛍光が観測された。理論計算の結果から、非環状アミド**1**では ESIPT 過程(**1*** → **1T***)にほとんどエネルギー障壁がなく、さらに、励起状態においてベンゼンスルホンイル部位の立体配座が緩和することによって安定化された互変異性体**1T***が生成するため、ESIPT 蛍光のみ観測されると示唆される。一方、環状アミド**2**では、ESIPT 過程(**2*** → **2T***)にわずかながら活性化障壁が存在し、**2T***への ESIPT 過程と**2***の蛍光過程が競合する結果、二重蛍光が観測されると考えられる。励起状態の反応座標のモデルに基づいて、フタルイミド誘導体**1**および**2**の蛍光挙動を議論する。



1). H. Okamoto et al., *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59 388, A. Tabuchi et al., *Mater. Adv.* **2021**, 2, 5629.