

3,6-ジヒドロキシフタル酸から合成されるイミド化合物 及びポリイミドの蛍光特性

東工大院理工 ○鹿末 健太・脇田 潤史・安藤 慎治

[要旨]

芳香環に水酸基を有するフタルイミド化合物及びポリイミドの蛍光特性の解明を目的として、酸無水物部に2つの水酸基を有するイミド化合物 (DHNHPI) を新規に合成し、その溶液及びこれを分子鎖末端に導入した半芳香族ポリイミド (OD-DHA) の光学測定を行った。DHNHPI は高いモル吸光係数 ($\epsilon = 5091 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) と蛍光量子収率 ($\Phi = 0.51$) を示し、かつその蛍光特性が pH や水分濃度など溶液の状態に敏感に変化する環境応答性を有することを明らかにした。また、OD-DHA は主鎖の酸二無水物部から末端基への分子内・分子間エネルギー移動を経由した蛍光を示すことを明らかにした。

1. 緒言

ポリイミド (PI) は、その優れた耐熱性や機械特性、耐放射線特性から電気電子産業や航空宇宙産業などで幅広く用いられている。われわれは、この優れた特性に新たな光機能性として蛍光特性を賦与することにより、高耐熱性を有する新規光学材料開発を行っており、従来の PI に比べて高い蛍光量子収率を持つ高蛍光性 PI を報告している[1]。最近、Wakita らは酸無水物部に水酸基を有するフタルイミド化合物 (3HNNHPI) について、特異的な光物理過程である励起状態分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer : ESIPT) の発現を確認し、その化合物を PI の分子鎖末端に導入することで様々な蛍光色を示す高蛍光性 PI 群を報告している[2]。PI は一般に不融・不溶であるため、光学特性の解析には低分子モデル化合物による検討が重要となる。本研究では、水酸基を有するイミド化合物及び PI の蛍光特性を明らかにするため、酸無水物部に2つの水酸基を有するフタルイミド化合物 (DHNHPI) を新規に合成し、その溶液及びこの化合物を分子鎖末端に導入した半芳香族 PI (OD-DHA) の光学測定を行った。

2. 実験

DHNHPI の合成スキームを Fig. 1a に示す。化合物 I を KOH aq. 中、 N_2 雰囲気下で 3 h 加熱還流し、冷却後、希硫酸酸性とし、化合物 II を得た。さらに塩化チオニル中で 12 h 加熱還流することにより酸無水物 (化合物 III) とし、*o*-キシレン/DMAc 混合溶媒中、1.1 当量のシクロヘキシルアミンを加え、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナン

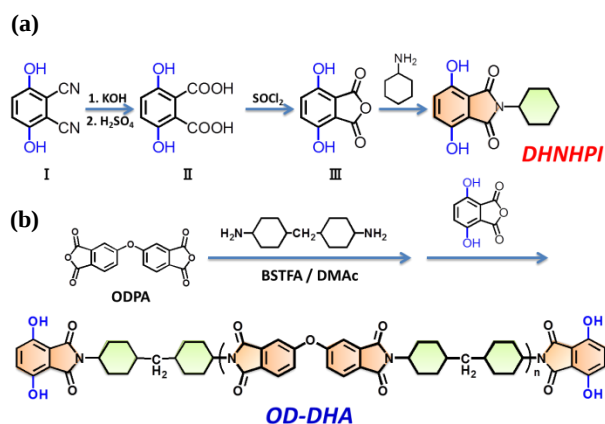


Figure 1 Synthetic schemes of (a) DHNHPI (b) OD-DHA.

トレン-10-オキシド (HCA) 触媒下, 145°C, 3 h 還流し, DHNHPI を得た。構造の同定は, NMR, FT-IR, 元素分析, 質量分析により行った。

OD-DHA の合成スキームを Fig. 1b に示す。酸二無水物 (ODPA) と 1.02 モル等量の脂環式ジアミン (DCHM) を用いて PI 前駆体であるアミド酸溶液を合成し, 24 h 攪拌後, 0.04 モル等量の化合物 **III** を加えて末端封止を行い, 基板上に製膜後, N₂ 雰囲気下 220°C での熱イミド化により OD-DHA 薄膜 (膜厚: > 2.0 μm) を得た。

3. 結果と考察

DHNHPI の CHCl₃ 溶液中の光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。369 nm の光励起により 427 nm に青色の強い蛍光ピークが観測された。この蛍光はストークスシフトが小さいことから ESIPT を生じていない DHNHPI の蛍光ピークと考えられ, 対向する水酸基の電子供与性が ESIPT を阻害したと考えられる。蛍光量子収率は 0.51 であり, これは 3HNHPI の量子収率 (0.35) よりも高い値となった (Fig. 3)。

DHNHPI はフェノール性水酸基を有することから, 塩基性条件下ではその脱プロトン化による蛍光特性の変化が予測される。DHNHPI の CHCl₃/1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン (DBU, 有機強塩基) 混合溶液中における光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 4a に示す。[DBU] = 10⁻² M において, 443 nm にアニオン体の吸収帯と強い緑色の蛍光 ($\lambda_{em} = 523$ nm, $\Phi = 0.64$) が観測された (Fig. 4b)。なお, [DBU] = 10⁻² M 以上では DHNHPI の 2 個目の水酸基が脱プロトン化を起こす前に分解反応が進行したため, ジアニオン体は観測できなかった。

フェノール性水酸基は, 水分子のような強力なプロトンアクセプター存在下では励起状態分子間プロトン移動 (ESPT) が起こり, ストークスシフ

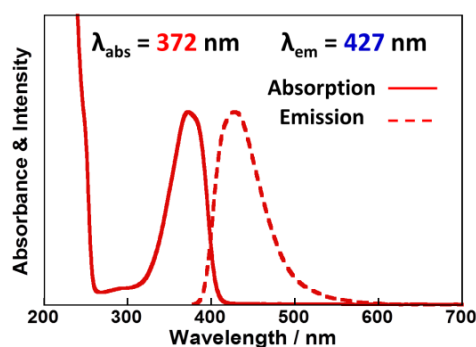


Figure 2 Absorption and fluorescence spectra of DHNHPI in a CHCl₃ solution.

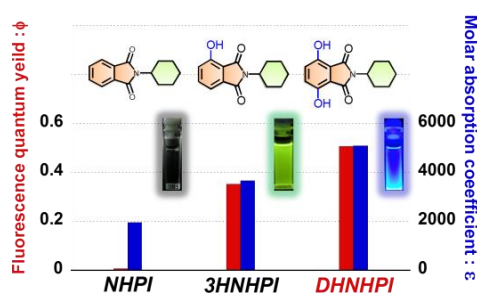


Figure 3 Fluorescence quantum yields (Φ) and molar absorption coefficients (ϵ) of the imide compounds with or without hydroxy groups.

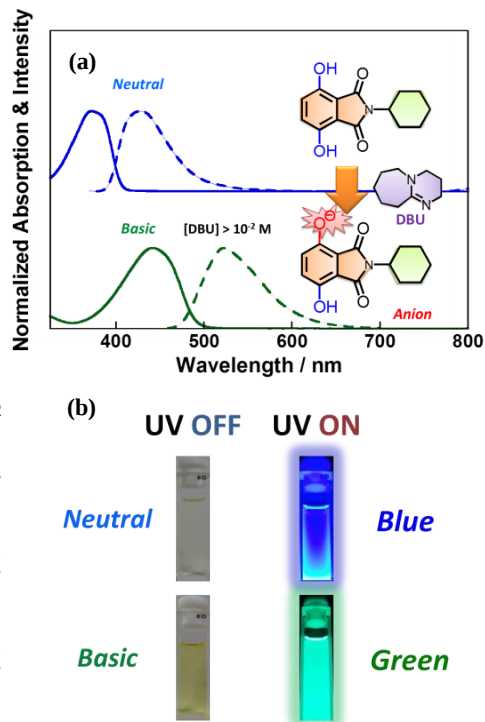


Figure 4 (a) Absorption and fluorescence spectra of DHNHPI under basic conditions using DBU (b) photo images.

トの大きな蛍光が観測される。DHNHPI の水／アセトン混合溶液中における光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 5 に示す。光吸収スペクトル (Fig. 5a) では2種の吸収帯が観測された。短波長側の吸収帯 (372 nm) は CHCl_3 溶液中における吸収帯とピーク位置が近いことから中性体の吸収帯と帰属され、一方、長波長側の吸収帯 (448 nm) は DBU を用いた塩基性条件下でのアニオン体の吸収帯とピーク位置が近いこと、及び NaOH 水溶液／アセトンの混合溶液中で NaOH 濃度を変化させた場合の光吸収スペクトル (Fig. 5b) において等吸収点が観測されたことから、アニオン体の吸収帯に帰属される。372 nm の光励起で得られた蛍光スペクトル (Fig. 5c) では、水の分率が増えるに従い長波長側に新たな蛍光ピーク (518 nm) の増大が観測された。この蛍光ピークはアニオン体の吸収波長 (448 nm) の光励起によって得られた蛍光スペクトルとピーク波長やスペクトル形状が類似していることから、アニオン体の蛍光ピークに帰属される。したがって、DHNHPI は含水条件下では基底状態及び励起状態で水分子による脱プロトン化が起こり、アニオン体の吸収帯と蛍光が観測されることが明らかとなった。

水／アセトン混合溶液の系においても DHNHPI の塩基性条件下での光学測定を行った。Fig. 6 に NaOH 水溶液／アセトン混合溶液中の光吸収・蛍光スペクトルを示す。[NaOH] = 10^{-4} M では、DBU を用いた塩基性条件下と同様に、445 nm にアニオン体の吸収帯と強い緑色の蛍光 ($\lambda_{\text{em}} = 521$ nm, $\Phi = 0.66$) が観測された。さらに、[NaOH] = 10^{-3} M では、DBU を用いた塩基性条件下では化合物の分解により観測されなかったジアニオン体と思われる吸収帯 (481 nm) と強い黄色の蛍光 ($\lambda_{\text{em}} = 536$ nm, $\Phi = 0.53$) が観測された。これは、水分子が

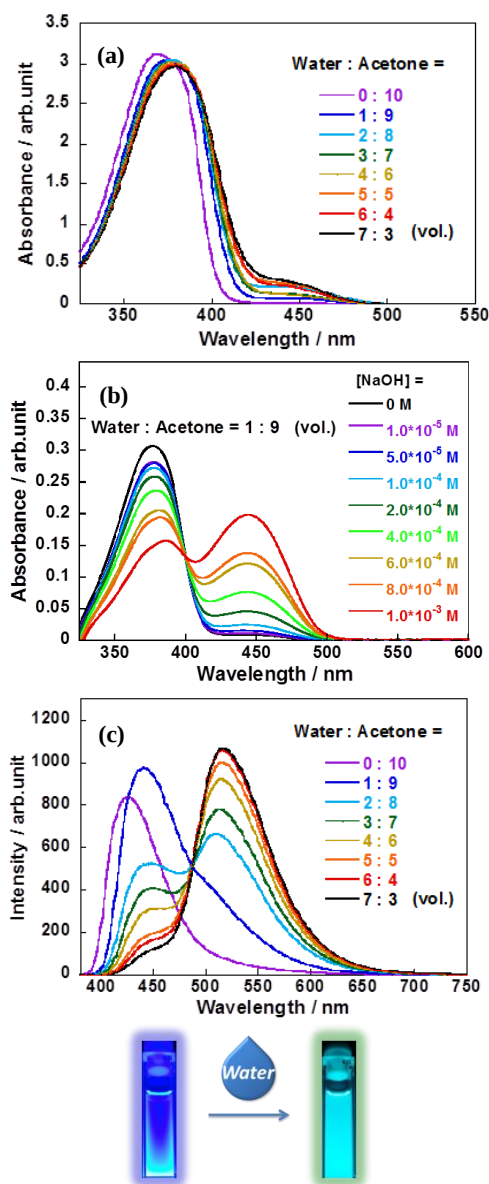


Figure 5 Absorption spectra of DHNHPI in (a) water / acetone and (b) various concentrated NaOH aq. / acetone, and (c) fluorescence spectra in water / acetone.

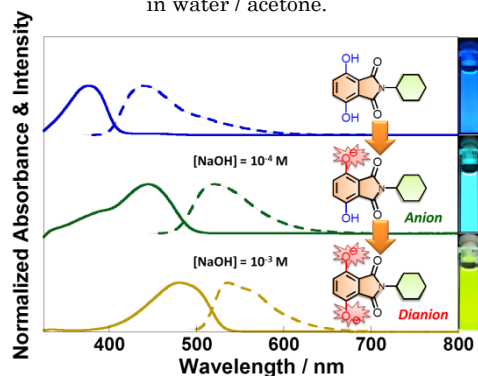


Figure 6 Absorption and fluorescence spectra of DHNHPI under basic conditions using NaOH aq..

NaOH による脱プロトン化を補助し、比較的温和な塩基性条件でも脱プロトン化が起こり得たためと考えられる。

最後に、OD-DHA の光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 7 に示す。光吸収スペクトル (Fig. 7a) では幅広で強度の大きな ODPa の主鎖に由来する吸収帯に加え、末端基である DHNHPI の吸収帯が 370 nm 付近に観測された。蛍光スペクトル (Fig. 7b) では 333 nm, 367 nm の光励起における蛍光スペクトルにおいて、ともに 426 nm に末端基である DHNHPI による強い青色の蛍光が観測された。このことから、励起状態において ODPa 主鎖から DHNHPI 末端基への高効率なエネルギー移動が生じていると考えられる。蛍光量子収率の値はエネルギー移動を経由した蛍光の方がわずかに小さな値を示し、エネルギー移動により励起エネルギーの散逸が生じたと考えられる。

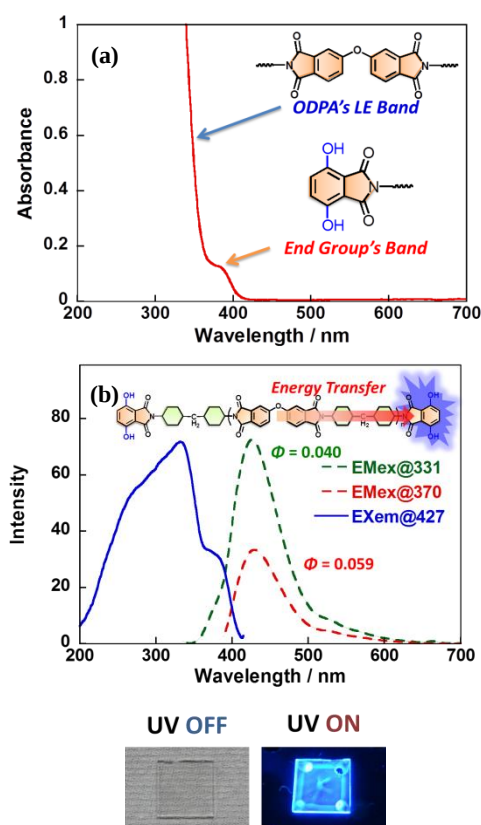


Figure 7 (a) Absorption and (b) fluorescence spectra of an OD-DHA film.

4. まとめ

2つの水酸基を有するフタルイミド化合物 (DHNHPI) は、大きなモル吸光係数 ($\epsilon = 5091 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) と高い蛍光量子収率 ($\Phi = 0.51$) を示し、また DBU を用いた塩基性条件下では、脱プロトン化によるアニオン体の吸収帯 (443 nm) と強い緑色の蛍光 ($\lambda_{\text{em}} = 523 \text{ nm}$) が観測された。含水条件では水分子による脱プロトン化により生じたアニオン体が基底状態及び励起状態において観測され、さらに、水による脱プロトン補助効果により NaOH aq. を用いた塩基性条件下ではジアニオン体と思われる蛍光種が観測された。最後に、末端基として DHNHPI 部分を有する PI (OD-DHA) においては、主鎖の ODPa から末端基の DHNHPI への高効率なエネルギー移動を経由した蛍光を発することが明らかとなった。以上のことから、酸無水物部への水酸基の導入は新規の高蛍光性イミド化合物及び PI の分子設計と創製への新たなアプローチとして大きな可能性が示された。

5. 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).