

酸無水物部にアミド基を有するフタルイミド化合物の蛍光特性

東工大院理工 ○神原 武彦・鹿末 健太・安藤 慎治

[要 旨]

高蛍光性ポリイミドの設計指針の取得を目的として、酸無水物部にアミド基を有する新規のフタルイミド化合物 (3NAcAPI, 4NAcAPI) を合成し、溶液中での蛍光特性の解明を試みた。3NAcAPI は 4NAcAPI と比較して低い蛍光量子収率を示したが、これは分子内水素結合の形成による無輻射失活の増大に起因すると考察した。また、蛍光量子収率の溶媒依存性から、3NAcAPI と 4NAcAPI においてはアミド N-H 基の分子内および分子間での水素結合形成が無輻射失活過程に影響していることを明らかにした。

1. 緒 言

われわれは、ポリイミド (PI) に高透明性と高蛍光性を付与することにより、耐熱性・耐環境性と蛍光特性を兼ね備えた新規の光学材料を開発する検討を行っている[1]。化合物が蛍光性を示すためには、一般に S_0 - S_1 遷移が許容遷移である必要がある。これまでの検討で、ピロメリット酸二無水物骨格を有する PI に蛍光性を付与するための基礎的な条件二つを明らかにした。一つはジアミン部を脂環式構造にすることで、 S_0 - S_1 遷移がジアミン部から酸二無水物部への電荷移動型 (CT) 遷移となることを防ぐこと、もう一つは酸二無水物部を π 電子供与性基で修飾し、 S_0 - S_1 遷移が局所励起型 (LE) の π - π^* 遷移となるようにすることである[1]。また、酸無水物部に π 電子供与基として OH 基を導入したイミド化合物 (3HNHPI) は、分子内水素結合に誘起される特異的な光物理機構である励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を経由する Stokes shift (ν) の大きな蛍光 ($\nu=10394\text{ cm}^{-1}$) を示すことを報告している[2]。

本研究では、高蛍光性 PI の新たな分子設計指針を得るため、フタルイミド化合物に π 電子供与基としてアセチルアミノ基を導入したモデル化合物を合成した。これらの化合物の蛍光特性においては、I. 励起状態における S_0 - S_1 遷移の振動子強度の増大により高い蛍光強度を示すこと、II. アセチルアミノ基の水素結合性 N-H 基により、ESIPT を経由する Stokes shift の大きな蛍光を示すこと、の二点が期待できる。

2. 実 験

3NAcAPI と 4NAcAPI の合成経路を Fig. 1 に示す。アミノフタル酸を無水酢酸に溶解し、窒素気流下、80 °C で 4 h 還流を行い、冷却後、析出物を回収して N-アセチルアミノフタル酸無水物を得た。これを DMAc/*o*-キシレン混合溶媒に溶解し、シクロヘキシルアミンを加えて室温で 1 h 攪拌し、N-アセチルアミノ-N'-シクロヘキシルフタルアミド酸とした。反応溶液に 9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha phenanthrene-10-oxide を脱水触媒として加え、Dean-Stark 装置を用いて 130 °C で 5 h 還流した。反応溶液を水に注ぎ、目的のイミド化合物を沈殿させた。粗生成物は酢酸エチル/ヘキサンから再結晶を行った。

3. 結果と考察

3NAcAPI の CHCl_3 溶液中 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) における光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。350 nm に吸収ピークが観測され、344 nm の光励起により 410 nm に蛍光ピークが観測された。測定された蛍光量子収率 ($\phi = 0.080$) は、酸無水物部に置換基を持たないフタルイミド化合物 (NHPI) ($\phi < 0.01$) よりも大きく、アシルアミノ基の導入による蛍光強度の増大が示された。但し、この蛍光は Stokes shift が 4181 cm^{-1} と小さく、また光吸収・蛍光スペクトルの形状が鏡像関係にあることから、3NAcAPI は ESIPT を経由しない LE 性の $\pi\text{-}\pi^*$ 蛍光と考えられる。

3NAcAPI が ESIPT を生じない理由として、アセチルアミノ基の低い酸性度が挙げられる。Table 1 に ESIPT 経路の発光を示す 3 位置置換フタルイミド化合物[2][3]に対応するベンゼン一置換物の、ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液中における $\text{p}K_a$ 値[4][5]を示す。3NAcAPI に対応するベンゼン一置換物であるアセトアニリドの酸性度はこれらの化合物に比べ低く ($\text{p}K_a = 21.6$)、励起状態においても H 原子が移動しない構造が安定となるため 3NAcAPI は ESIPT を生じないと考えられる。

Fig. 3 に CHCl_3 溶液中 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) における 4NAcAPI の光吸収・蛍光スペクトルを示す。350 nm に光吸収ピークが観測され、344 nm の光励起により 410 nm に蛍光ピークが観測された。蛍光の量子収率は $\phi = 0.664$ であった。3NAcAPI, 4NAcAPI と同様にアセトアニリド骨格を有する蛍光色素について、分子内水素結合を形成する化合物は、形成しない化合物に比して無輻射失活過程の速度が増加し、蛍光量子収率が低下することが報告されている [6][7]。また、これらの系以外にも水素結合の形成が新たな無輻射失活過程を引き起こし、蛍光量子収率が低下する系は数多く報告され

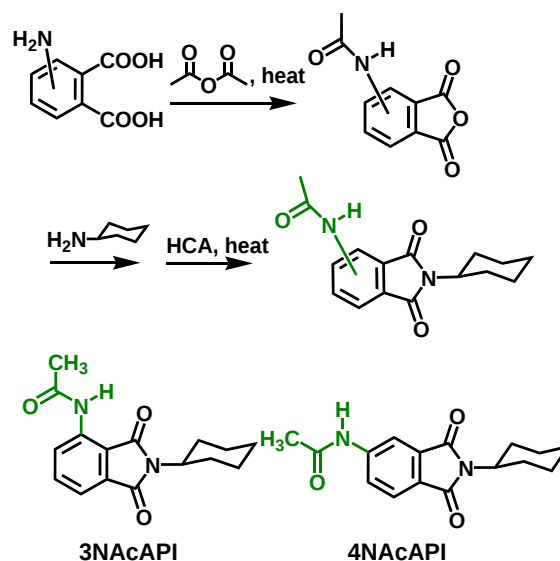


Fig. 1 Synthetic schemes of 3NAcAPI and 4NAcAPI.

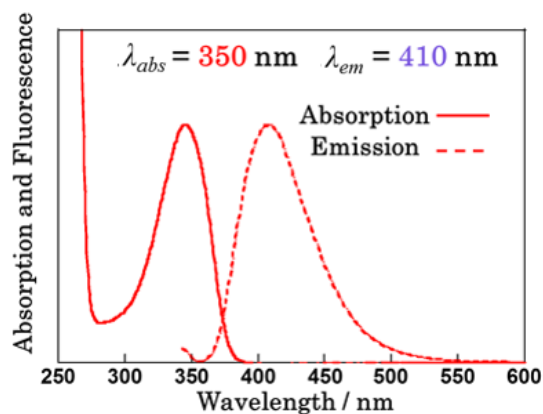


Fig. 2 UV/Vis absorption and fluorescence spectra of 3NAcAPI dissolved in CHCl_3 .

Table 1. Imide compounds which undergo the ESIPT process and the $\text{p}K_a$ of the corresponding mono-substituted benzenes.

Imides	Monosubstituted Benzenes	$\text{p}K_a$ (in DMSO)
		18.0
		12.6

ている[8]。これらのことから、3NAcAPI が 4NAcAPI に比べ低い量子収率を示すのは、分子内水素結合が無輻射失活を促進するためと考えられる。

3NAcAPI, 4NAcAPI について、DMSO およびメタノール (MeOH) 溶液 (5×10^{-5} M) の蛍光測定を行った。測定結果 (吸収ピーク・蛍光ピーク・蛍光量子収率) を Table 2 に示す。両化合物ともに DMSO 溶液中では CHCl_3 溶液中と比較して量子収率が低下している。DMSO 溶液中においては、アミド N-H 基が DMSO の S=O 基と水素結合を形成し、無輻射失活を促進したと考えられる。一方、MeOH 溶液中では両化合物の蛍光量子収率はいずれも向上している。MeOH 溶液中においては、アミド基とイミド環の C=O 基が MeOH 分子と分子間水素結合を形成すると考えられるが、この系においては上述した水素結合形成による無輻射失活の促進は起こらないことが、相対的に高い蛍光量子収率から示唆される。

Fig. 4 に DFT 計算 (B3LYP/6-311+G(d,p)) から得られた 3NAcAPI および 4NAcAPI の HOMO と LUMO の空間分布を示す。両化合物において、LUMO が HOMO に比べてイミド環 C=O 基上に大きく分布しているため、イミド環 C=O 基は励起状態において MeOH の OH 基と、より強い相互作用を形成すると予測される。これにより C=O 基酸素の非共有電子対に由来する n 軌道が安定化され、 $S_0 \leftarrow S_1$ 遷移の $\pi-\pi^*$ 性が向上し振動子強度が増大することで、高い蛍光量子収率を示したと考えられる。

以上の結果から、アセチルアミノ基を導入したフタルイミド化合物は、溶液中で高い蛍光性を示すことが明らかとなった。また、 π 電子供与基の分子内および分子間の水素結合形成が無輻射失活過程に大きく影響を与えることが示された。

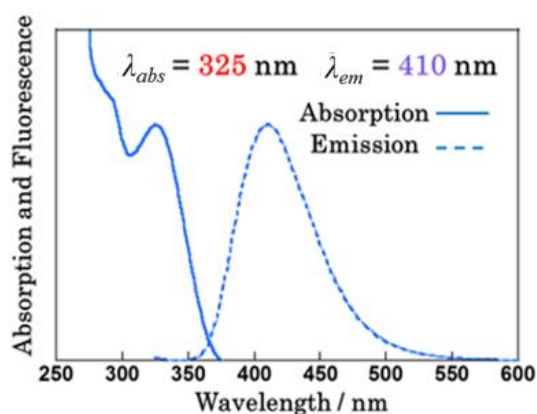


Fig.3 Absorption and fluorescence Spectra of 4NAcAPI dissolved in CHCl_3 .

Table 2 Fluorescence properties of 3NAcAPI and 4NAcAPI dissolved in CHCl_3 , DMSO, and MeOH.

	solvent	$\lambda_{\text{abs}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]$	quantum yield
3NAcAPI	CHCl_3	350	410	0.080
	DMSO	345	418	0.004
	MeOH	340	422	0.131
4NAcAPI	CHCl_3	325	410	0.664
	DMSO	337	426	0.008
	MeOH	330	455	0.949

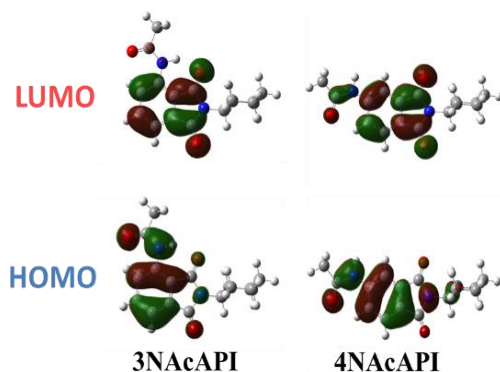


Fig.4 Molecular orbital distributions of the HOMO and LUMO for 3NAcAPI and 4NAcAPI.

ま と め

高蛍光性 PI の分子設計に関する知見を得ることを目的として、アセチルアミノ基を導入した *N'*-シクロヘキシルフタリイミド化合物 (3NAcAPI, 4NAcAPI) を合成し、蛍光特性の解明を試みた。CHCl₃ 溶液中において、3NAcAPI は 4NAcAPI に比べ低い蛍光量子収率を示したが、これは 3NAcAPI の分子内水素結合形成による無輻射失活過程の速度増加に起因すると考えられる。また、両化合物ともに DMSO 溶液中では低い蛍光量子収率を、MeOH 溶液中では高い蛍光量子収率を示した。これは、DMSO 分子とアミド N-H 基間の水素結合の形成が無輻射失活過程を促進する一方、MeOH 分子とイミド環 C=O 基の水素結合形成が $S_0 \leftarrow S_1$ 遷移の振動子強度を増大させたためと考えられる。これらの結果から、アセチルアミノ基を有するフタリイミド化合物において、アミド N-H 基の分子内および分子間の水素結合が、その無輻射失活過程において重要な役割を果たすことが示された。ESIPT の生成には分子内水素結合の形成が不可欠であるが、ESIPT による大きな Stokes shift を示す蛍光色素を高い量子収率で発光させるためには、分子内水素結合とは別に無輻射失活過程を抑制する分子設計が重要である。今後、3NAcAPI, 4NAcAPI のアシル位に分子運動を抑制するかさ高い置換基を導入した化合物の合成とその蛍光特性の評価を行い、アシルアミノ基を有するフタリイミド化合物の蛍光特性に関するより詳細な分析を行う予定である。

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] H. Okamoto, H. Konishi, K. Satake, *Chem. Comm.*, **48**, 2346 (2012).
- [4] F.G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8398 (1991).
- [5] F.G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **21**, 456 (1988).
- [6] J.R. Merrill, R. G. Bennett, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1410 (1965).
- [7] H. Inoue, M. Hida, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3184 (1982).
- [8] K.-L. Han, G.-J. Zhao, *Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State, Volume I & II*, Antony Rowe Ltd, Chippenham, Wiltshire, pp.91-92 (2011).