

# 側鎖に2つのアセチルアミノ基を有する ピロメリット酸ジイミドの合成とその光吸収・蛍光特性

東工大院理工 ○神原 武彦・鹿末 健太・安藤 慎治

## [要 旨]

紫外光照射により可視光の蛍光発光を示す“高蛍光性ポリイミド”の新たな設計指針を得るため、2つのアセチルアミノ基を側鎖に有するピロメリットジイミド化合物を新規に合成し、それらの溶液中における蛍光特性の解明を試みた。アセチルアミノ基の導入により、本来は無蛍光性のピロメリット酸ジイミドを蛍光性の化合物へと変換することができた。量子化学計算を根拠に考察すると、これは側鎖に電子供与性の置換基が導入されたことによって最低エネルギー遷移 ( $S_0$ - $S_1$  遷移) が振動子強度の大きな  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に変換されたためである。蛍光量子収率は以前に報告した類似構造のフタルイミド系化合物と比べ小さな値が観測されたが、この原因として分子内水素結合が形成され、また蛍光が長波長化したことに伴い、無輻射失活過程の一つである内部転換の速度が増大したことが挙げられる。

## 1. 緒 言

$\pi$  共役系の酸二無水物と脂環式ジアミンからなるポリイミド (PI) において、 $S_0$ - $S_1$  遷移が  $\pi$ - $\pi^*$  許容遷移である場合、強い蛍光発光が観測される。この事実を基に我々は、これまで種々の蛍光性半芳香族 PI 群を設計・合成し、高耐熱性・高耐候性を有する波長変換材料へ応用することを検討してきた[1]。ピロメリット酸二無水物 (PMDA) を用いた半芳香族 PI では  $S_0$ - $S_1$  遷移が  $n$ - $\pi^*$  禁制遷移であるため蛍光性を殆ど示さないが、置換アミノ基等の電子供与性置換基を PMDA 側鎖に導入した半芳香族 PI は、振動子強度が大きく、かつ電荷移動的な  $S_0$ - $S_1$  ( $\pi$ - $\pi^*$ ) 遷移に由来する Stokes Shift の大きな強い蛍光発光を示すことが期待される。一方、ピロメリット酸ジイミド化合物に分子内水素結合を形成する水酸基を側鎖に導入した化合物について、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に起因する極めて大きな Stokes Shift を示す蛍光特性が観測されており[2]、酸性の置換基とイミド環カルボニル基の間に分子内水素結合を有するピロメリット酸ジイミド群の合成とその蛍光特性の評価は、新規の蛍光性 PI の設計指針を得るために重要である。

本研究では、大きな Stokes Shift と高い蛍光量子収率 ( $\Phi$ ) を示す高蛍光性 PI の設計指針を得ることを目的として、PMDA 骨格にアセチルアミノ基を2つ導入した構造を有する半芳香族 PI のモデル化合物、BACAPI (Fig. 1) を新規に合成し、溶液中における光吸収・蛍光特性の測定と評価を行った。

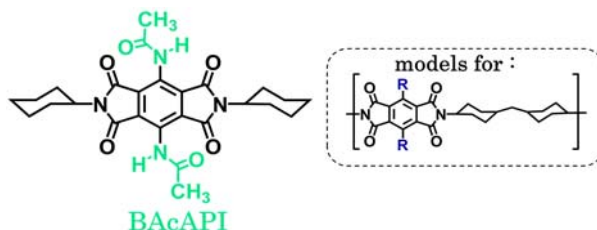


Fig. 1 Chemical structure of BACAPI.

## 2. 実験

BAcAPI の合成経路を Fig. 2 に示す。ピリジン/水の混合溶媒中にジニトロデュレンを懸濁させ、90 °Cで激しく攪拌させながら徐々に過マンガン酸カリウムを加え、ジニトロピロメリット酸を得た。続いてジニトロピロメリット酸をパラジウム炭素触媒の存在下、ギ酸と作用させることでジアミノピロメリット酸 (DAPA)を得た。DAPA を N<sub>2</sub>気流下、過剰量の無水酢酸中、100 °Cで 4 h 攪拌することでビス (アセチルアミノ) -ピロメリット酸二無水物 (BAcAPA) とした。BAcAPA の DMAc/キシレン溶液に 2 当量のシクロヘキシルアミンを加え 1h 攪拌し、続いて Dean-Stark 管を使用して 4h 加熱還流し、BAcAPI を得た。BAcAPI は酢酸エチル/ヘキサンから再結晶を行った。

電子遷移の帰属のために行った DFT、TD-DFT 計算には、B3LYP を汎関数として採用し、S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>の構造最適化に 6-311G(d,p)/6-311G+(d,p)、振動子強度計算に 6-311++G (d,p)を基底関数系としてそれぞれ採用した。

## 3. 結果と考察

Fig. 3 に、BAcAPI の CHCl<sub>3</sub> 溶液 (5×10<sup>-5</sup> M) 中における光吸収・蛍光スペクトルを示す。412 nm にピークを持つ吸収と、それに伴う 481 nm の蛍光ピークが観測され、アセチルアミノ基の導入によって本来無蛍光性のピロメリット酸ジイミドに蛍光性を付与することが出来た。DFT 計算、TD-DFT 計算より得られた HOMO、LUMO の空間分布 (Fig.4)と S<sub>0</sub>←S<sub>1</sub> 遷移における各分子軌道の寄与 (Table 1)は、本来は n-π\* 遷移のピロメリット酸ジイミドの S<sub>0</sub>←S<sub>1</sub> 遷移が、アセチルアミノ基の導入によって π-π\* 遷移へと変換されたことを示しており、このため BAcAPI は蛍光性を示したと考えられる。

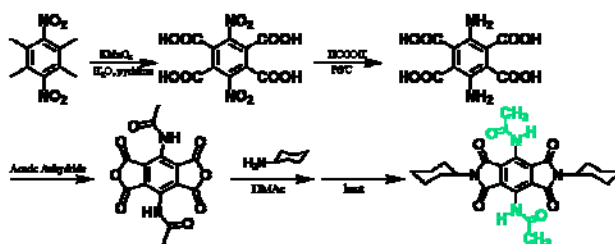


Fig. 3 Synthetic scheme of BAcAPI.

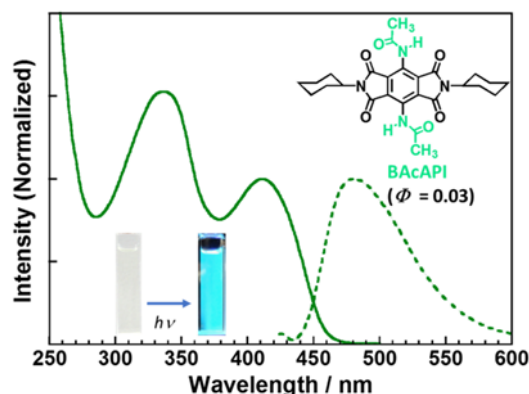


Fig. 2 Absorption (solid line) and fluorescence (dashed line) spectrum and  $\Phi$  of BAcAPI.

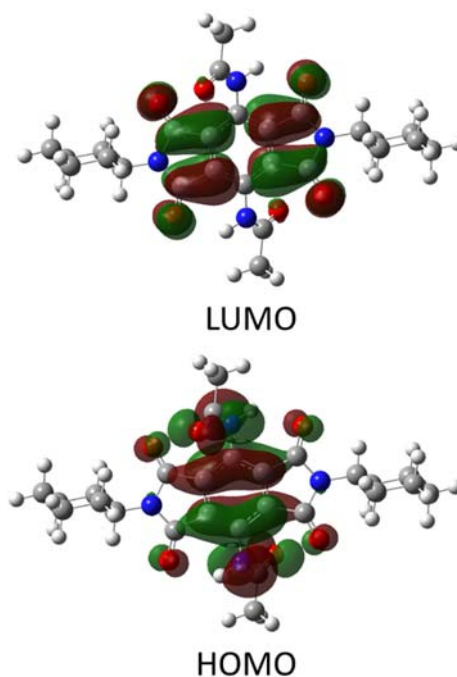


Fig. 4 HOMO and LUMO of BAcAPI.

光吸収と蛍光のエネルギーシフト幅を表す Stokes Shift は  $\Delta\nu = 3482 \text{ cm}^{-1}$  であり、単純な共役系酸二無水物 BPDA を用いた蛍光性半芳香族 PI、BPDA /DCHM ( $\Delta\nu = 2059 \text{ cm}^{-1}$ ) [1] と比べて大きな値である。これはドナー(アセチルアミノ基)- $\pi$ -アクセプター(イミド基)構造に起因する電荷移動的な  $S_1$  状態によるものと考えられる。ただし、ESIPT 系蛍光色素で一般に観測される  $8000 \text{ cm}^{-1}$  以上の Stokes Shift に比べると小さな値であるため、観測された発光は ESIPT を経由したものではない。BACAPI が ESIPT を示さない原因としては、ESIPT 蛍光を示すと報告されているイミド化合物において電子供与性置換基として働く水酸基[2]やトリフルオロアセチルアミノ基[3]と比較して、アセチルアミノ基の N-H 基の酸性度が置換基の酸性度よりも相対的に低く、 $S_1$  状態においても N-H 基の H 原子がイミド環 O 原子へ移動しない構造が最安定となったことが挙げられる。

TD-DFT 計算(Table 1, Table 2)によると、BACAPI は類似の構造を有するフタルイミド化合物(3NAcAPI, 4NAcAPI)に比べ相対的に大きな  $S_0 \leftarrow S_1$  遷移の振動子強度を有すると予測されたが、実際には BACAPI の  $\Phi$  は 0.03 と両フタルイミド化合物よりも小さな値となった。一般に蛍光性化合物の溶液中における  $\Phi$  は、発光による緩和過程と無輻射失活過程の速度比によって規定されるので、この結果は BACAPI においては比較的速い無輻射失活過程が存在し、それが  $\Phi$  の低下を引き起こしていることを示唆している。この無輻射失活過程のひとつとして考えられるのはアセチルアミノ基の N-H 基の分子振動が関与する内部転換である。内部転換は  $\pi$  共役骨格の振動である promoting mode によって誘起され、accepting mode と呼ばれる別の振動モードが遷移前後のエネルギー差を受け取ることによって起こる無輻射遷移だが、(a) 高振動数 (高波数)、(b) 非調和性が大い、(c) 基底状態と励起状態での座標変化が大い、といった性質を持つ振動モードは効率的な accepting mode として働きやすいことが知られている[5]。BACAPI においては、分子内水素結合を形成するアセチルアミノ基の N-H 基が効率的な accepting mode として働き、速い内部転換が起こることで相対的に小さな  $\Phi$  が観測されたと考えられる。また、発光の長波長化に伴い内部転換の速度が増大する、"エネルギーギャップ則"[6] も BACAPI が相対的に低い  $\Phi$  を示した原因として挙げられる。

大きな  $\Phi$  を示すことが期待できるピロメリットジイミド化合物の構造としては、イミド環カルボニル基と分子内水素結合を形成しない、アルキル/アリールアミノ基を電子供与性置換基として側鎖に有するもの (Fig. 5a) が挙げられる。このような構造では、分

**Table 1** Calculated oscillator strength and molecular orbital assignment of  $S_0 \leftarrow S_1$  transition of BACAPI.

| Molecular                                                                          | Transition Wavelength /nm | Oscillator strength | Orbitals  | Assignment                 | Contribution |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------|-----------|----------------------------|--------------|
|  | 492                       | 0.1311              | HOMO→LUMO | ( $\pi \leftarrow \pi^*$ ) | 1.00         |

**Table 2** Calculated oscillator strengths and orbital assignments of  $S_0 \leftarrow S_1$  transitions in 3NAcAPI and 4NAcAPI.

| Molecular                                                                         | Transition Wavelength /nm | Oscillator strength | Orbitals                 | Assignment                                             | Contribution |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|
|  | 398                       | 0.0781              | HOMO→LUMO<br>HOMO-1→LUMO | ( $\pi \leftarrow \pi^*$ )<br>( $n \leftarrow \pi^*$ ) | 0.79<br>0.21 |
|  | 432                       | 0.0132              | HOMO→LUMO                | ( $\pi \leftarrow \pi^*$ )                             | 1.00         |

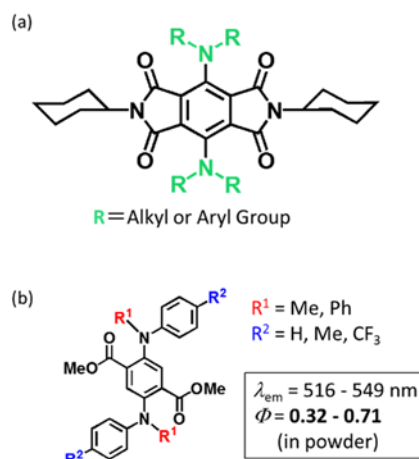
分子内水素結合による速い内部転換過程の抑制が期待できるほか、アルキル/アリールアミノ基にかさ高いものを採用することで固体中での凝集体形成による消光を抑制できると考えられる。類似構造を有する化合物の報告例として、Shimizu ら[7]はベンゼン環にアルキル/アリールアミノ基とカルボニル基がそれぞれ2つ導入された、固体状態で30–70 % 以上もの高量子収率で発光を示す化合物群 (Fig. 5b)を報告している。このことからアルキル/アリールアミノ基をピロメリット酸二無水物の側鎖に導入した骨格は蛍光性PIの分子設計として有力であると考えられる。

#### 4. 結論

蛍光性PIの分子設計に関する知見を得るため、アセチルアミノ基を有するピロメリットジイミド化合物 BAcAPI を新規に合成し、蛍光特性の解明を試みた。本来は無蛍光性のピロメリット酸ジイミドに電子供与性のアセチルアミノ基を導入することで最低エネルギー遷移を  $n-\pi^*$  遷移から  $\pi-\pi^*$  遷移に変換でき、その結果、蛍光性を付与できることが明らかとなった。アセチルアミノ基以外の置換アミノ基を導入することも比較的平易であるため、今後、ESIPT 系PIをはじめとした光吸収・発光特性が微細に制御された種々の蛍光性PIが調製可能と期待される。

#### 5. 参考文献

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009).
- [2] T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **60**, 1161 (2011).
- [3] H. Okamoto, H. Konishi, K. Satake, *Chem. Commun.*, **48**, 2346 (2012).
- [4] 神原武彦, 鹿末健太, 安藤慎治, *ポリイミド最近の進歩2014*, ポリイミド研究会編, 繊維工業技術振興会, 116-119 (2014).
- [5] W.M. Gelbart, M.A. El-Sayed. *Chem. Rev.*, **77**, 793 (1977).
- [6] R. Englman, J. Jortner, *J. Luminescence*, **1-2**, 134 (1970).
- [7] M. Shimizu *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **52**, 4084 (2011).



**Fig. 5** (a) Organoamino-substituted pyromellitic diimide expected to be highly fluorescent. (b) Highly fluorescent diorganoamino telephthalate compounds reported by Shimizu *et al.*