

水酸基を有する高蛍光性ポリイミド [IV]

～ 2つの分子内水素結合を有するイミド化合物の蛍光特性～

東工大院理工 ○鹿末 健太・下坂 鷹典・安藤 慎治

[緒言] 我々は酸無水物部に水酸基を導入したイミド化合物 (3-HNHPI: Fig. 1a) が分子内水素結合に由来する蛍光強度の増大と励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に基づく特異的な蛍光特性を有することを報告している[1,2]. 本研究では、フタルイミドに2つの水酸基を導入したイミド化合物 (3,6-DHNHPI: Fig. 1b) を合成し、種々の溶媒中における光吸収・蛍光測定を行い、水酸基を有するイミド化合物における光学特性について考察した。

[実験] 3,6-ジヒドロキシフタルオニトリルを KOH aq. 中、窒素気流下で 3h 加熱還流し、冷却後、希硫酸酸性とし、3,6-ジヒドロキシフタル酸を得た。さらに窒素雰囲気下での加熱により酸無水物とし、 α -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-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA) 触媒下、145°C で 3h 還流し、再結晶により 3,6-DHNHPI を得た。

[結果・考察] 3,6-DHNHPI の CHCl_3 溶液中での光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。密度汎関数理論 (DFT) 計算との比較により 372 nm の吸収帯はモル吸収係数 ($\epsilon = 5091 \text{ cm}^2 \text{ M}^{-1}$) が大きいことから、基底状態から最低励起状態付近への $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移と帰属した。また、369 nm の光励起により 427 nm に強い青色蛍光 (蛍光量子収率: $\Phi = 0.51$) が観測された。Fig. 3 に 3,6-DHNHPI の MeOH 溶液中での光吸収・蛍光スペクトルを示す。MeOH 中では2種の吸収帯が観測され、それぞれ異なる蛍光ピークを示した。短波長側の吸収帯は CHCl_3 中における吸収帯に近いことから中性体の吸収に帰属され、一方、長波長側の吸収帯は水酸基のプロトンが引き抜かれた“アニオン体”または分子内プロトン移動による“ケト体”の吸収と考えられる。Fig. 4 に 3,6-DHNHPI の CHCl_3 / 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU, 有機塩基) 混合溶液中での光吸収スペクトルを示す。DBU 濃度の上昇につれて中性体の 3,6-DHNHPI の吸光度が減少し、 $[\text{DBU}] = 10^{-3} \text{ M}$ 以上においてアニオン体の吸収が観測された。3,6-DHNHPI は 3-HNHPI に対し、 ϵ , Φ の値がともに増大したことから、イミド化合物への水酸基の導入がその光学特性を大きく変化させることが示された。さらに水酸基の導入によってイミド化合物の光学特性が溶媒など周囲の環境に敏感に反応することが明らかとなった。

[1] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, 43, 3594, (2010). [2] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B.*, 113, 15212 (2009).

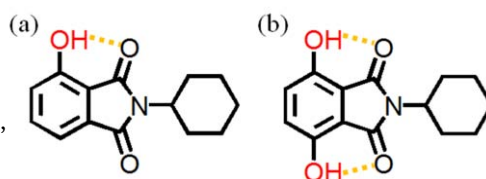


Fig. 1 Molecular structures of 3-HNHPI and 3,6-DHNHPI.

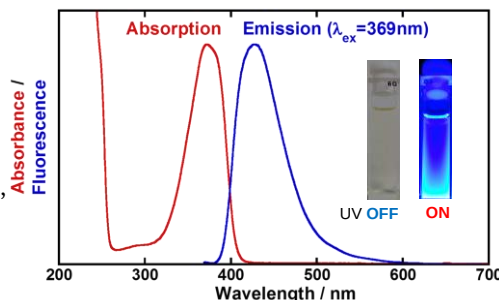


Fig. 2 UV-vis and fluorescence spectra of 3,6-DHNHPI ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) in CHCl_3

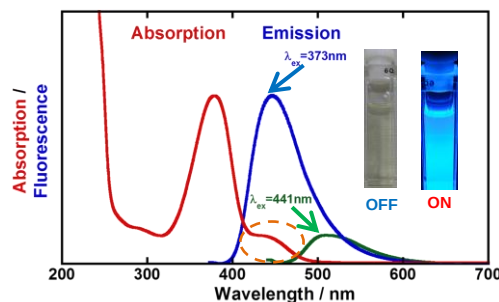


Fig. 3 UV-vis and fluorescence spectra in MeOH

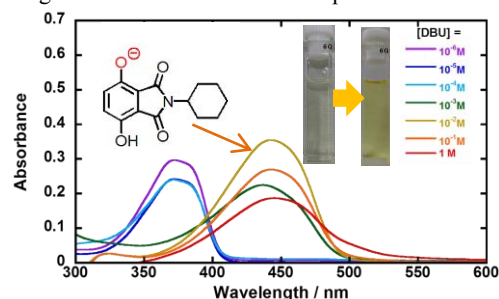


Fig. 4 UV-vis spectra in CHCl_3 / DBU

Highly Fluorescent Polyimide Containing Hydroxyl Groups [IV] : Fluorescence Properties of Imide Compounds Forming Two Intramolecular Hydrogen Bonds

Kenta KANOSUE, Takamichi SHIMOSAKA, and Shinji ANDO, (Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan.)

Tel : +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, e-mail: kkanosue@polymer.titech.ac.jp

Key Word : imide / fluorescence / hydroxyl group / excited state intramolecular proton transfer

Abstract: To clarify the effects of hydroxyl groups on the optical absorption and fluorescence properties of imide compounds, a novel phthalimide compound (3,6-DHNHPI) having two hydroxyl groups was synthesized. 3,6-DHNHPI exhibits a large molar absorption coefficient ($\epsilon = 5091 \text{ cm}^2 \text{ M}^{-1}$) and a high fluorescence quantum yield ($\Phi = 0.51$) in chloroform. Further, this compound shows two absorption peaks with two corresponding fluorescent emission in methanol. The optical properties of 3,6-DHNHPI were also examined in several solvents and under basic conditions. The introduction of two hydroxyl groups made the imide compound more efficiently fluorescent and environmentally sensitive.