

**Optical absorption and fluorescence properties of novel
phthalimide compounds forming intramolecular hydrogen
bondings** (Tokyo Inst. Tech.) KANOSUE, Kenta;
SHIMOSAKA, Takamichi; ANDO, Shinji

【序】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)に基づく大きなストークスシフトなどの特異的な蛍光特性を有することを報告している[1]。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)を新規に合成し、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の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-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA)触媒下、145℃で 3h 還流し、再結晶により 3,6-DHNHPI を得た。

【結果・考察】CHCl₃ 溶液中における光吸収・蛍光測定から、3,6-DHNHPI は紫外線(λ_{ex} =369 nm)励起により 3-HNHPI に比べ高い蛍光量子収率(Φ =0.51)の青色蛍光(λ_{em} =427 nm)を発することが明らかとなった。Fig. 2 に 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・蛍光スペクトルを示す。 $[\text{DBU}] = 10^{-3} \text{ M}$ 以上においてアニオン体の吸収帯(λ_{abs} =443 nm)と強い緑色の蛍光(λ_{em} =523 nm)が観測された。Fig. 3 に水/アセトン混合溶液中における光吸収・蛍光スペクトルを示す。水を含む溶液の光吸

収スペクトルでは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)は水分子または分子内のカルボニル酸素へプロトン移動が起こった結果生じたものと考えられる。また、372 nm の光励起で得られた蛍光スペクトルでは水の含有量が増えるごとに長波長側に新たな蛍光ピーク($\lambda_{\text{em}}=518$ nm)の増大が観測された。一方、448 nm の光励起で得られた蛍光スペクトルでは1つの蛍光ピーク($\lambda_{\text{em}}=518$ nm)が観測され、372 nm の光励起で得られた長波長側の新たな蛍光ピークと波長・スペクトル形状が似ていることから基底状態及び励起状態において上記と同様のプロトン移動が生じていると考えられる。3,6-DHNHPI は 3-HNHPI に対し、 Φ が増大したことから、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の種類・液性など周囲の環境に敏感に応答することが明らかとなった。

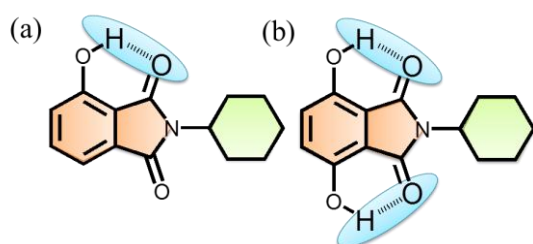


Fig. 1. Chemical structures of (a) 3-HNHPI and (b) 3,6-DHNHPI

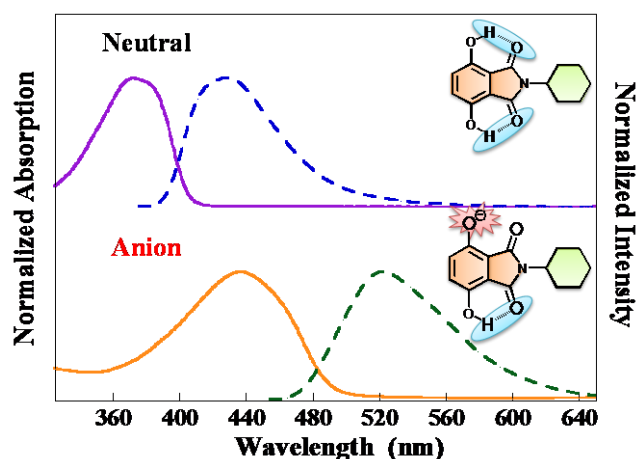


Fig. 2. UV-vis & FL spectra of 3,6-DHNHPI under basic conditions.

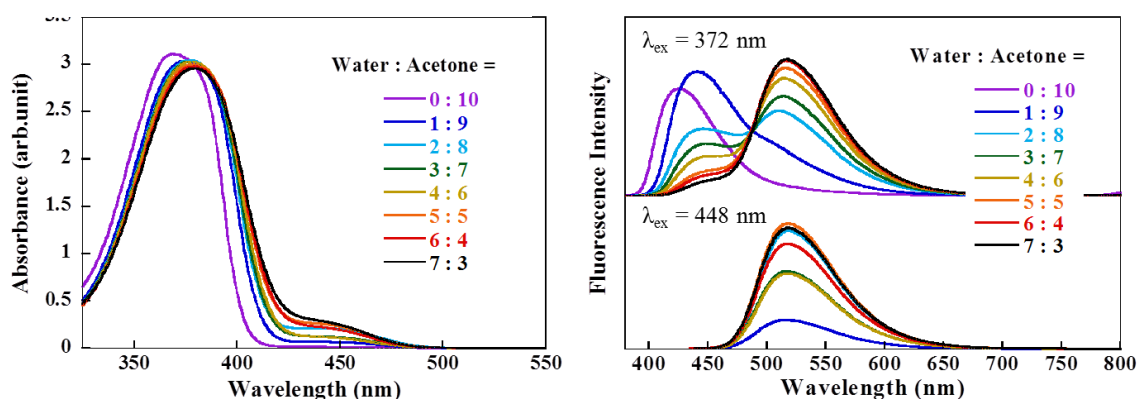


Fig.3. UV-vis & FL spectra of 3,6-DHNHPI in water / acetone solutions.

[1] Wakita, J. Inoue, S. Kawanishi, N. Ando, S. *Macromolecules*. **2010**, 43, 3594.