

水酸基を有する高蛍光性ポリイミド [V]

~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

[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 (3HNHPI : 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きた[1]。本研究では、水酸基を有するイミド化合物及びポリイミドの蛍光特性を明らかにするために、酸無水物部に2つの水酸基を導入したイミド化合物 (DHNHPI : Fig.1b) 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 : Fig.1c) の光学測定を行った。

[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 3 h 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 (DHPA) 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°C で 3 h 還流し、DHNHPI を得た。末端封止ポリイミド (PI) は酸二無水物 (ODPA) と 1.02 モル等量の脂環式ジアミン (DCHM) を用いて PI 前駆体のアミド酸溶液を合成し、24 h 攪拌後、0.04 モル等量の DHPA を加え末端封止を行い、基板上に製膜後、窒素雰囲気下 220°C で熱イミド化により OD-DHA を得た。

[結果・考察] CHCl_3 に溶解した DHNHPI 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 に強い青色の蛍光ピーク (蛍光量子収率: $\Phi = 0.51$) が観測された。この蛍光は ESIPT を生じていない DHNHPI のピークと考えられ、分子内で対向する水酸基の電子供与性が ESIPT を阻害していると考えられる。Fig.3 に 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) 混合溶液中における光吸収・蛍光スペクトルを示す。[DBU] = 10^{-2} M 以上において 443 nm にアニオン体の吸収帯と強い緑色の蛍光 ($\lambda_{\text{em}} = 523$ nm) が観測された。Fig.4 に OD-DHA の励起/蛍光スペクトルを示す。333 nm, 367 nm 光励起による蛍光スペクトルにおいてともに末端部の蛍光ピークが 426 nm に観測されたことから、ODPA 部分から末端部へ的高效率なエネルギー移動が生じていると考えられる。以上のことから、3,6-ジヒドロキシフタル酸から合成されたイミド化合物は高い蛍光性、塩基などへの環境応答性を示し、これを末端に導入した PI は末端部への分子内エネルギー移動を経由した強い蛍光を示すことが明らかとなった。

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

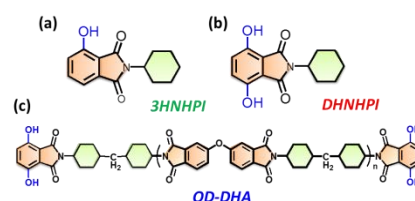


Fig.1. Chemical structures of (a) HNHPI, (b) DHNHPI, (c) OD-DHA.

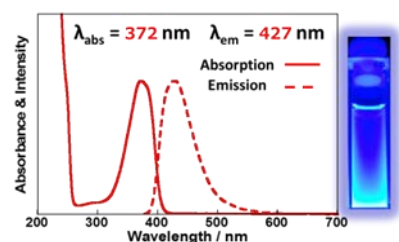


Fig.2. UV-vis & fluorescence spectra of DHNHPI dissolved in CHCl_3 .

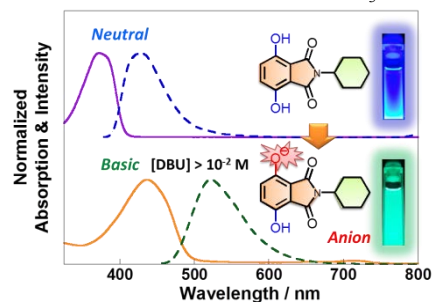


Fig.3. UV-vis & fluorescence spectra of DHNHPI under basic conditions.

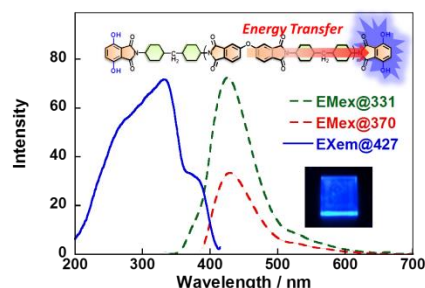


Fig.4. Excitation & fluorescence spectra of OD-DHA film.

Highly Fluorescent Polyimides Containing Hydroxy Groups [V] : Fluorescence Properties of Imide Compounds and Polyimides Derived from 3,6-Dihydroxyphthalic Acid.

Kenta KANOSUE, Junji WAKITA, 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 compound / polyimide / fluorescence / hydroxy group / energy transfer

Abstract : For clarifying the effects of hydroxy groups (-OHs) on the fluorescence properties of imide compounds and polyimides, a phthalimide compound having two -OHs (DHNHPI) and polyimides terminated with DHNHPI moieties (OD-DHA) were newly synthesized, and their fluorescence properties were examined. DHNHPI exhibited stronger fluorescence ($\Phi = 0.51$) compared with the imide compound having only one -OH (3HNHPI), and its fluorescence properties are highly sensitive to solution state such as basic conditions (pH). OD-DHA exhibited characteristic fluorescence via energy transfer from the main-chain to the end-groups.