

酸無水物部にアミド基をもつフタリ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

【緒言】 これまで我々は、フタリイミド化合物の酸無水物部に水酸基を導入することで、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が観測されることを明らかにしてきた[1-3]。本研究では、水酸基と同様に分子内水素結合を形成すると予想されるアミド基を3位に導入したフタリイミド化合物

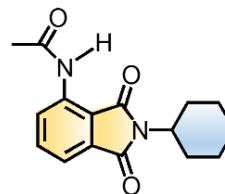


Fig. 1 Chemical structure of 3NAcAPI.

(3NAcAPI : Fig.1)を新規に合成し、その蛍光特性を量子化学計算に基づいて解明することを試みた。

【実験】 3-アミノフタル酸を無水酢酸中、窒素気流下、80 °C で4 h 還流し、冷却後析出した固体をろ過し、*N*-アセチル-3-アミノフタル酸無水物を得た。続いて *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、Dean-Stark 装置を用いて 150 °C で3h 還流し、冷却後過剰の水に再沈殿させ一晚攪拌ののちろ過し、3NAcAPI を得た。粗生成物は酢酸エチル/ヘキサンにより再結晶を行った。

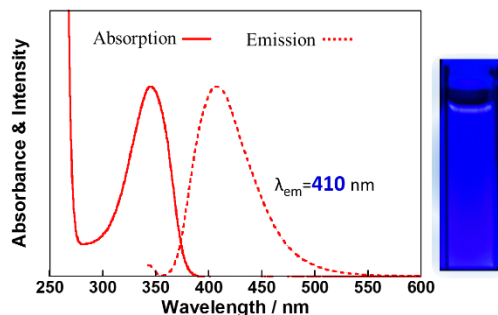


Fig. 2 UV-vis absorption and fluorescence spectra of 3NAcAPI dissolved in CHCl₃.

【結果と考察】 3NAcAPI の CHCl₃ 溶液の光吸収・蛍光スペクトルを Fig.2 に示す。前者では、343 nm に強い吸収ピークが観測された。343 nm の吸収は TD-DFT 計算 (B3LYP/ 6-311++G(d,p))により得られた一電子遷移の吸収波長とほぼ一致していることから、基底状態(S₀)から最低基底状態(S₁)への π - π^* 遷移($f=0.0704$)に帰属される。

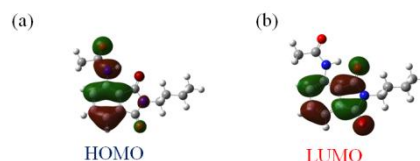


Fig. 3 Molecular orbital distribution of (a) HOMO, (b) LUMO of 3NAcAPI.

蛍光スペクトルにおいては、343 nm の光励起によって、ともに 410 nm に青色の蛍光ピーク(蛍光量子収率: $\Phi = 0.08$)が観測された。観測された蛍光波長が、励起状態で構造を最適化した場合の一電子遷移の波長($\lambda_{em}=410$ nm)と一致すること、および吸収と蛍光のスペクトルが鏡像関係にあることから、この蛍光は ESIPT を生じていない 3NAcAPI からの蛍光と考えられる。DFT 計算によって得られた 3NAcAPI の HOMO と LUMO の空間分布を Fig.3 に示す。HOMO はアミド基と酸無水物部に分布し、一方 LUMO はイミド結合の酸素原子と酸無水物部に分布している。ESIPT を示すフタリイミド化合物においては、類似の分子軌道分布がしばしば見られるが、アミド基を導入した 3NAcAPI においては励起状態でのプロトン移動が観測されなかった。これはフェノール性水酸基と比べてアミド基の酸性度が低いために、励起状態においても水素原子がアミド基窒素から解離しないためと考えられる。以上の結果から、3NAcAPI はクロロホルム溶液中で青色の蛍光を発し、これは ESIPT を経由しない発光であ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] 下坂, 脇田, 安藤, *高分子学会予稿集*, **60**(1), 1161 (2011). [3] 鹿末, 脇田, 安藤, *高分子学会予稿集*, **62**(1), 1210 (2013).

Fluorescence Character of Phthalimide Having Amide Groups

Takehiko KAMBARA, Shinji ANDO (Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax : +81-3-5734-2889, e-mail : tkambara@polymer.titech.ac.jp