

極めて大きなストークスシフトを示すイミド化合物の蛍光特性

東工大院理工 ○鹿末 健太・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や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示すことを報告してきた[1~3]。本研究では、3-ヒドロキシピロメリット酸二無水物から合成されるポリイミドの蛍光特性を評価するために、そのモデル化合物 (3HPMDA/Ch: Fig. 1b) を新たに合成し、その蛍光特性の解明を試みた。

[実験] 3HPMDA/Ch の合成手順を Fig. 2 に示す。3-ブromoデュレン (BD) を KMnO_4 水溶液中、 N_2 気流下で 45 h 還流し、冷却後、塩酸酸性とすることで 3-ブromoピロメリット酸 (BPMA) を得た。 NaOH aq. 中、BPMA を銅触媒下、 N_2 気流下で 34 h 還流し、冷却後、塩酸酸性とすることで 3-ヒドロキシピロメリット酸 (HPMA) を得た。さらに、Dean-Stark 装置を用い、 N_2 気流下、*o*-ジクロロベンゼン中で 8 h 還流して酸二無水物 (3HPMDA) とし、DMAc 中でシクロヘキシルアミンと反応させることで前駆体であるアミド酸を得た。DMAc 留去後、プロピオン酸に置換し、6 h 還流することで 3HPMDA/Ch を得た。その後、*o*-ジクロロベンゼンにより再結晶を行った。

[結果と考察] 3HPMDA/Ch の CHCl_3 溶液の光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。前者では、368 nm に強い吸収 ($\epsilon = 6435 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) と 440 nm 付近に幅広の弱い吸収が観測された。368 nm の吸収帯は DFT 計算で得られた振動子強度の大きな遷移 ($f = 0.1638$) と吸収波長がほぼ一致したことから、基底状態 (S_0) から第三励起状態 (S_3) への π - π^* 遷移に帰属される。また、367 nm の光励起により 594 nm に強い橙色の蛍光ピーク ($\Phi = 0.19$) が観測された。この蛍光のストークスシフトが極めて大きい ($\nu = 10412 \text{ cm}^{-1}$) ことから、 CHCl_3 中において 3HPMDA/Ch は ESIPT を生じていると考えられる (Fig. 4)。さらに、446 nm の光励起により 516 nm に弱い蛍光ピークが観測された (Fig. 5a)。このピークは粉末試料の励起/蛍光スペクトル (Fig. 5b) において非常に強く観測されたことから凝集体由来のピークと考えられる。以上の結果から、3HPMDA/Ch は可視領域において高い光透過性を有し、かつ ESIPT 機構によりストークスシフトの大きな橙色蛍光を発することが明らかとなった。加えて、高濃度の溶液中や固体中では凝集体を形成することが示唆された。

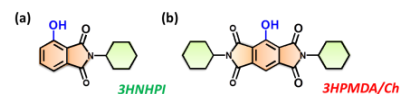


Fig.1 Chemical structures of (a) 3HNHPI and (b) 3HPMDA/Ch.

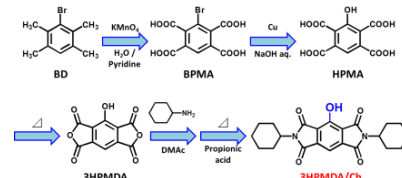


Fig.2 Synthetic scheme of 3HPMDA/Ch.

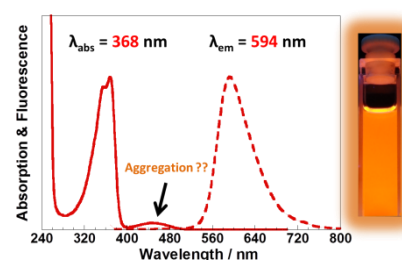


Fig.3 Absorption and Emission spectra of 3HPMDA/Ch in a CHCl_3 solution.

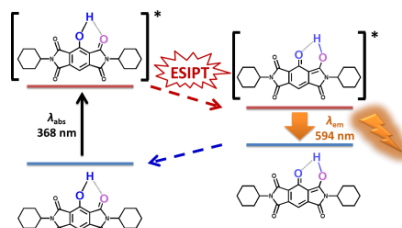


Fig.4 Photo-physical processes based on ESIPT observed for 3HPMDA/Ch.

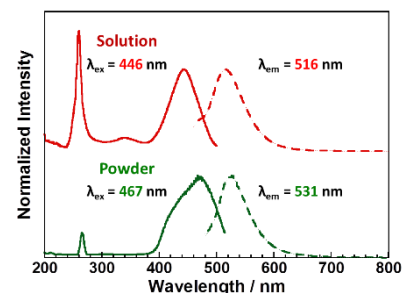


Fig.5 Excitation / emission spectra of 3HPMDA/Ch in a CHCl_3 solution and in the solid state (powder).

[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).

Fluorescent Property of an Imide Compound Exhibiting an Extraordinary Large Stokes Shift.
Kenta KANOSUE and Shinji ANDO (Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

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