

アシルアミノ基を有する

N-シクロヘキシルフタルイミド群の蛍光特性

東工大院理工 ○神原 武彦・鹿末 健太・安藤 慎治

【緒言】 共役系の酸二無水物部と脂肪族ジアミンからなるポリイミド(PI)においては $S_0 \leftarrow S_1$ ($\pi \leftarrow \pi^*$) 電子遷移に由来する強度の大きな蛍光が観測される[1]ことに注目して、我々はこれまで種々の蛍光性半芳香族 PI 群を作製し、波長変換材料への応用を検討してきた。ピロメリット酸二無水物に電子供与性の置換基を導入した構造を有する半芳香族 PI は、電子供与性置換基と電子求引性置換基のイミド環が誘引する”push-pull 効果”により、大きな Stokes Shift を有する蛍光特性を示すことが期待される。本研究では、ピロメリット酸二無水物骨格にアセチルアミノ基を導入した骨格を有する半芳香族 PI のモデル化合物として、Fig. 1 に示す 4 つの *N*-シクロヘキシルフタルイミド誘導体を合成し、その蛍光特性の測定を行った。

【実験】 [3NAcAPI(4NAcAPI)の合成] 対応するアミノフタル酸を無水酢酸中、70℃で 4h 攪拌し、(アセチルアミノ)フタル酸無水物とした。これを DMAc/*o*-キシレン中、シクロヘキシルアミンを加え、Dean-Stark 装置を用いて 130℃で 5h 還流し、3NAcAPI (4NAcAPI) を得た。

[3NChAPI (4NChAPI)の合成] 対応するアミノフタル酸を DMAc 中、シクロヘキサンカルボニルクロリドを作用させた後、無水酢酸中で加熱攪拌し、(シクロヘキサンカルボニルアミノ)フタル酸無水物とした。その後の過程は 3NAcAPI と同様である。

[3NAcAPI, 4NAcAPI の重水素化] 化合物 20 mg を CH₃OD 3g 中に溶解し、50℃で 8h 攪拌後、試料を蒸発乾固する操作を 3 回繰り返した。¹H NMR スペクトルにおけるピークの積分比より、アセチルアミノ基水素原子の 90%以上が重水素化されたことを確認した。

【結果と考察】 モデル化合物の光吸収・蛍光スペクトル及び CHCl₃ 溶液中における蛍光量子収率を Fig. 2 に示す。アシルアミノ基に

メチル基を有する化合物 (3NAcAPI, 4NAcAPI)と比較して、アシルアミノ基に嵩高いシクロヘキシル基を有する化合物 (3NChAPI, 4NChAPI)においては相対的に大きな蛍光量子収率が観測された。これは、励起状態においてアシルアミノ基とベンゼン環の結合が捻じれ $S_0 \leftarrow S_1$ 遷移の振動子強度が低下する”TICT 現象”が、嵩高い置換基によって抑制されたためと考えられる。Fig. 3 にアセチルアミノ基の N-H 基を重水素

化したモデル化合物の構造と CHCl₃ 溶液中における蛍光量子収率を示す。一般に 3NAcAPI のような電子供与性置換基

と電子求引性置換基間に分子内水素結合を形成する化合物の重水素化は、水素結合に起因する早い内部転換を抑制し、蛍光量子収率の向上をもたらす。3NAcAPI においても蛍光量子収率の向上がみられ(0.08→0.09)、内部転換が抑制されて蛍光量子収率が向上したと考えられる。

[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys.Chem. B*, **19**, 15212 (2009).

Fluorescence Properties of Acylamino-substituted *N*-cyclohexyl-phthalimides

Takehiko KAMBARA, Kenta KANOSUE, Shinji ANDO (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama2-12-1-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

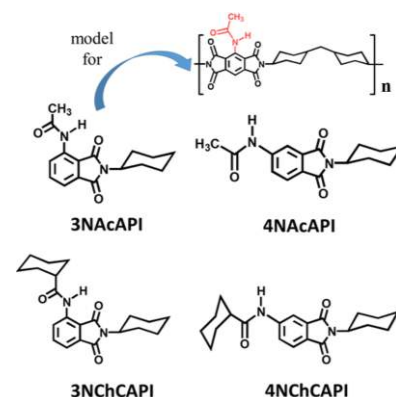


Fig. 1 Chemical structures of model compounds.

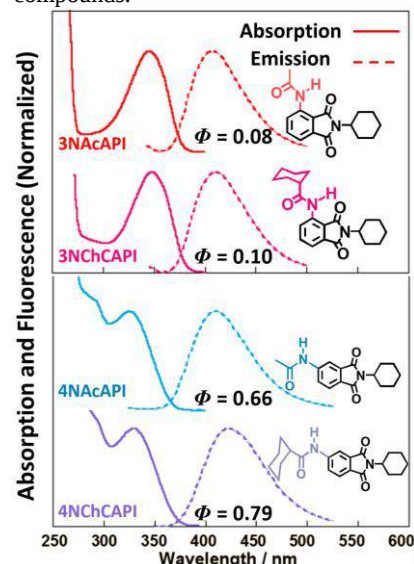


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra and Φ_s of the model compounds.

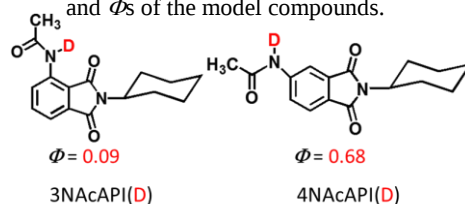


Fig. 3 Chemical structure of deuterated model compounds and their Φ_s .