

フタルイミド化合物へのアシルアミノ基導入による光吸収・蛍光特性の制御 Control of Fluorescence Properties of Phthalimides by Acylamino Groups

神原 武彦, 鹿末 健太, 安藤 慎治

T. Kambara, K. Kanosue, S. Ando

〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1-E4-5 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻

TEL&FAX 03-5734-2889, E-mail: tkambara@polymer.titech.ac.jp

To clarify the effects of acylamino groups on the fluorescence properties of *N*-cyclohexylphthalimide compounds, novel compounds having acylamino groups at 3- or 4-carbon position were synthesized, and their fluorescence properties were examined. The experimental results indicated that acylamino groups enhance the fluorescence intensities of phthalimides, but the formation of intramolecular hydrogen-bond reduces the fluorescence quantum yields (Φ). The restraint of molecular motion by addition of bulky cyclohexyl group effectively increases their Φ s.

ポリイミド (PI) は、酸二無水物部とジアミン部から成る耐熱性・耐薬品性・機械強度に優れたエンジニアリングプラスチックである。我々は、PIに蛍光性を付与することにより、金属元素を含まず耐環境性に優れた蛍光性光学材料とする検討を行っている。すでに酸二無水物部に π 電子供与性基を導入することで、 S_0 – S_1 遷移を振動子強度の大きな π – π^* 遷移とし、PIに多波長発光の蛍光性を付与することに成功している¹。

化合物の蛍光性評価には一般に希薄溶液が用いられるが、PIは不溶不融であるため、蛍光特性の評価には有機溶媒に可溶な低分子モデル化合物が用いられる。本研究では酸無水物部に π 電子供与性基として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化合物 (Fig. 1) を合成し、その溶液中における蛍光特性の解明を試みた。

合成した化合物は、 CHCl_3 溶液 (5×10^{-5} M) においていずれも高い蛍光性を示した。3NAcAPI の蛍光量子収率 ($\Phi = 0.080$) は、4NAcAPI ($\Phi = 0.664$) に比べ顕著に小さな値を示した。類似の構造を持つ蛍光性化合物について、分子内水素結合の形成が無輻射失活を促進することが報告されており²、3NAcAPI はアシルアミノ基の N–H とイミド基の C=O が分子内水素結合を形成したため蛍光量子収率が低下したと考えられる。

一方、アシル位にシクロヘキシル基を導入したフタルイミド化合物 (3NChAPI、4NChAPI) は、3NAcAPI、4NAcAPI と比較して光吸収・蛍光スペクトルの形状に大きな変化は見られないものの (Fig. 2)、相対的に高い量子収率 ($\Phi = 0.095, 0.791$)

を示した。これは、かさ高いシクロヘキシル基により側鎖の分子運動が妨げられ、結果として無輻射失活が抑制されたためと考えられる。

以上の結果から、PI においては分子内水素結合の形成が蛍光の量子収率を低下させること、またかさ高い置換基の導入が量子収率の向上に有効であることが示された。今回得られた知見は、耐熱性・耐環境性の波長変換材料に向けた蛍光性 PI の分子設計において有用である。

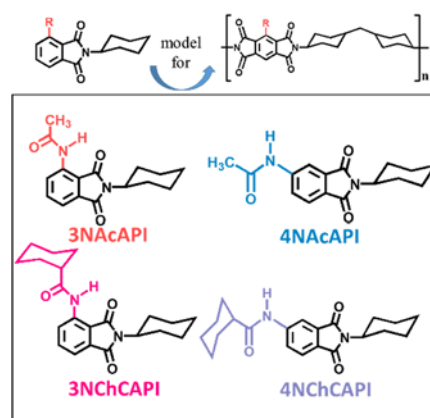


Fig.1 Structures of *N*-cyclohexylphthalimide compounds substituted with acylamino groups.

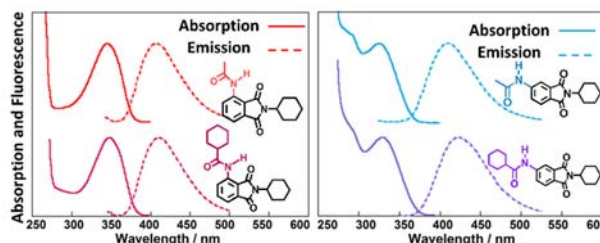


Fig.2 UV/Vis absorption and fluorescence spectra of the imide compounds dissolved in CHCl_3 .

- 1) J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009).
- 2) J. R. Merrill, R. G. Bennett, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1410 (1965).