

1P019 置換アミノ基を有する N-シクロヘキシルフタルイミドの合成と蛍光特性

(東工大院理工)○神原 武彦・鹿末 健太・安藤 慎治

Synthesis and Fluorescence Properties of N-cyclohexyl-phthalimides with Substituted Amino Groups

(Tokyo Tech.) KAMBARA Takehiko; KANOSUE, Kenta; ANDO, Shinji

【序】ポリイミド (PI) は、酸二無水物とジアミンの縮合重合によって合成される耐熱性・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。我々はこの PI に蛍光性を付与し、耐環境性に優れた有機蛍光性材料とする検討を行っており、これまでに蛍光性 PI の分子設計指針を構築し、高い蛍光強度を示す種々の PI を報告してきた[1]。これらの PI 群の蛍光は、酸二無水物部の π - π^* 性局所励起 (LE) 遷移に対応する発光であり、置換基の導入等により電子構造を制御することで吸収波長やストークスシフトの調節が可能であると考えられる。また、 π 電子供与性置換基としてヒドロキシ基を導入した PI について、励起状態におけるフェノール性水酸基からイミド環カルボニル基への分子内プロトン移動 (ESIPT) を経由する長波長発光を確認している[2]。

蛍光色素の評価には通常希薄溶液が用いられるが、PI は一般に溶媒に不溶であるため、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 π 電子供与性置換基としてアシルアミノ基を酸無水物部に有する N-シクロヘキシルフタルイミド化合物 (Figure 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。

【実験】<化合物の合成> 3NAcAPI, 4NAcAPI は対応するアミノフタル酸を無水酢酸中で加熱することで得られた (N-アセチルアミノ)フタル酸無水物を、シクロヘキシルアミンと反応させてアミド酸とした後、N, N-ジメチルアセトアミド中での熱イミド化により得た。3NChAPI, 4NChAPI は対応するアミノフタル酸とシクロヘキシルカルボニルクロリドとの反応により (N-シクロヘキサニルカルボニルアミノ)フタル酸とし、無水酢酸中での加熱により酸無水物とした後、3NAcAPI, 4NAcAPI と同様の手順でフタルイミド化合物とした。

<光学測定>紫外-可視 (UV-vis) 吸収スペクトルは日立 U-3500 分光光度計、蛍光スペクトルは日立 F-4500 分光蛍光光度計、蛍光量子収率は浜松ホトニクス 絶対発行量子収率装置 C9920-02 を用いて測定した。測定試料の溶液濃度は、全て 5.0×10^{-5} M とした。

【結果と考察】すべての化合物において、紫外線励起により紫から青色の蛍光発光が観測された。Figure 2 に 3NAcAPI および 4NAcAPI の CHCl_3 溶液中における光吸収-蛍光スペクトルと蛍光量子収率を示す。3NAcAPI のスペクトルには鏡像関係が成り立つことと、ストークスシフトが 4181 cm^{-1} と比較的小さいことから、蛍光は ESIPT を経由しないと考えられる。3NAcAPI が ESIPT を経由する発光を示さない理由としては、アセチルアミノ基の N-H 基の酸性度が低いことが挙げられる。Table 1 に、ESIPT を経由する蛍光を示すと報告されている[3][4]フタルイミド化合物の構造と、対応するベンゼン一置換体のジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液中における $\text{p}K_a$ 値[5][6]を示す。3NAcAPI に対応するベンゼン一置換体であるアセトアニリドの酸性度は Table 1 の化合物に比べ小さい ($\text{p}K_a = 21.6$ [5]) ため、3NAcAPI は励起状態においても H 原子がアミノ基上にある構造が安定であり、ESIPT が生じないと考えられる。

CHCl_3 溶液中における 3NAcAPI の蛍光量子収率は 4NAcAPI のそれと比較して小さく、3NChAPI と 4NChAPI にも同様の関係が見られる。この原因として、アミノ基とイミド環カルボニル基の間に形成される分子内水素結合による分子内消光が考えられる。3NAcAPI, 4NAcAPI と同様にアセトアニリド骨格を有する蛍光性化合物について、分子内水素結合を形成する化合物が分子内水素結合を形成しない異性体と比較して低い蛍光量子収率を示す[7]ことが報告されており、3NAcAPI / 3NChAPI が 4NAcAPI / 4NChAPI に比べ小さな蛍光量子収率を示すのは分子内水素結合による分子内消光が原因と考えられる。また、アシル位にシクロヘキシル基を有するフタルイミド化合物は、アシル位にメチル基を有するフタルイミド化合物に比べ大きな蛍光量子収率が観測さ

れた。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。

3NAcAPI, 4NAcAPI のメタノール溶液の蛍光量子収率は 3NAcAPI: 0.13, 4NAcAPI: 0.95 と、CHCl₃ 溶液と比較して相対的に大きな値を示した。この原因として、イミド化合物のイミド環カルボニル基の O 原子と水素結合供与性溶媒であるメタノールが水素結合を形成することが挙げられる。フタルイミド化合物はイミド環カルボニル基の O 原子に由来する *n* 軌道を有し、そのエネルギー準位は π 軌道に近接している。イミド化合物における *n* 軌道の安定化は、S₀–S₁ 遷移の π – π^* 性を向上させることで振動子強度を増大させ、蛍光量子収率の向上を引き起こすと考えられる。また、DMSO 溶液の蛍光量子収率は 3NAcAPI: 0.01, 4NAcAPI: 0.08 と、CHCl₃ 溶液に比べ相対的に小さい値を示した。DMSO は水素結合受容性でありアセチルアミノ基の N–H 基と水素結合をすると考えられ、この結果および上記の分子内水素結合についての考察から、アシルアミノ基の N–H 基における水素結合の形成がイミド化合物における無輻射失活の増強を促すことが示唆される。

以上の結果から、アシルアミノ基を有するフタルイミド化合物において、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、かさ高い置換基の導入が蛍光量子収率を向上させること、そして蛍光量子収率が溶媒の水素結合供与性・受容性双方に敏感に応答することが明らかとなった。

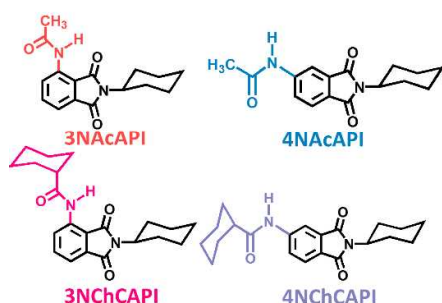


Figure 1. Chemical structures of fluorescent imide compounds.

Table 1. Imide compounds which undergo ESIPT processes, and the pK_a values for the corresponding mono-substituted benzenes.

Imides	Monosubstituted Benzenes	pK_a (in DMSO)
		18.0
		12.6

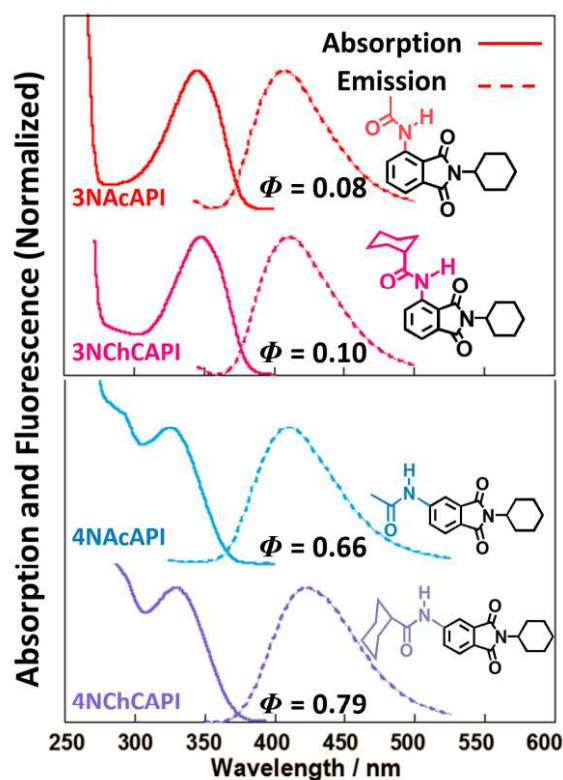


Figure 2. Absorption and fluorescence spectra with fluorescence quantum yields (Φ s) of the imide compounds.

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009).
- [2] T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn*, pp.1161, (2012).
- [3] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010).
- [4] H. Okamoto, H. Konishi, K. Satake, *Chem. Commun.*, **48**, 2346 (2012).
- [5] F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8398 (1991).
- [6] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 456 (1988).
- [7] J. R. Merrill and R. G. Bennett, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1410 (1965).