

アセチルアミノ基を有するピロメリット酸ジイミド化合物の合成と光吸収・蛍光特性

東工大院理工 ○神原 武彦・鹿末 健太・安藤 慎治

＜諸言＞ π 共役系の酸二無水物と脂環式ジアミンからなるポリイミド (PI) において、 S_0-S_1 遷移が $\pi-\pi^*$ に対応する場合は蛍光発光が観測される。我々はこの事実を明らかにして種々の蛍光性半芳香族 PI 群を設計・合成し、波長変換材料への応用を検討してきた[1]。ピロメリット酸二無水物 (PMDA) を用いた PI は最低励起状態が $n-\pi^*$ であるため蛍光性を殆ど示さないが、置換アミノ基等の電子供与性置換基を PMDA の側鎖に導入した半芳香族 PI は、振動子強度が大きくかつ電荷移動性の S_0-S_1 遷移に由来する Stokes Shift の大きな強い蛍光発光を示すことが期待される。一方、ピロメリット酸ジイミド化合物に分子内水素結合を形成する水酸基を導入した化合物については、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に起因する極めて大きな Stokes Shift を示す蛍光特性が観測されており[2]、分子内水素結合を有するピロメリット酸ジイミド群の合成とその蛍光特性の評価は、新規の蛍光性 PI の設計指針を得るために重要である。本研究では、PMDA 骨格にアセチルアミノ基を導入した構造を有する半芳香族 PI のモデル化合物として、Fig. 1 に示す 2 つのフタルイミド誘導体(a) およびピロメリット酸ジイミド(b)を合成し、その光吸収・蛍光特性の測定と評価を行った。

＜実験＞ [3NAcAPI, 4NAcAPI の合成] 対応するアミノフタル酸を無水酢酸と反応させて、アセチルアミノフタル酸無水物とし、これにシクロヘキシルアミンを加え 140℃で 5 h 加熱することで 3NAcAPI (4NAcAPI) を得た。[BACAPI の合成] ジニトロデュレンをピリジン／水中において過マンガン酸カリウムと反応させてジニトロピロメリット酸とし、Pd/C 存在下、ギ酸を作用させてジアミノピロメリット酸とした。その後は 3NAcAPI と同様である。[DFT, TD-DFT 計算] 汎関数に B3LYP を採用し、基底関数系は S_0/S_1 の構造最適化に 6-311G(d,p)/6-311G+(d,p)、振動子強度計算に 6-311++G(d,p) をそれぞれ用いた。

Optical Absorption and Fluorescence Properties of Pyromelliticdiimide compounds Having Acetylamino Groups Takehiko KAMBARA, Kenta KANOSUE, and Shinji ANDO (Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan.)

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

Key Word: polyimide, fluorescence, acetylamino group

Abstract: To explore a novel molecular design strategy for highly fluorescent polyimides (PIs) exhibiting high emission intensity with large Stokes Shifts, two kinds of *N*-cyclohexyl phthalimides containing an acetylamino group and a semi-aromatic diimide containing a 3,6-bis(acetylamino)-pyromellitic skeleton were synthesized. All these compounds dissolved in CHCl_3 showed bright fluorescent emission whereas unsubstituted *N*-cyclohexyl phthalimide and pyromellitic diimide are not fluorescent. These results indicate that the introduction of acetyl-substituted amino groups to pyromellitic skeleton makes semi-aliphatic imide compounds fluorescent by converting the intrinsic $n-\pi^*$ transition to $\pi-\pi^*$ transition.

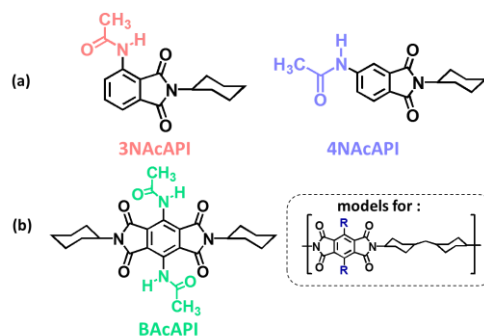


Fig. 1 Chemical structures of model compounds.

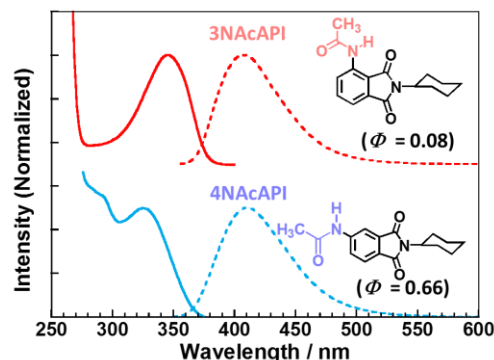


Fig. 2 Optical absorption (solid lines) and fluorescence (dashed lines) spectra with Φ s values of 3NAcAPI and 4NAcAPI.

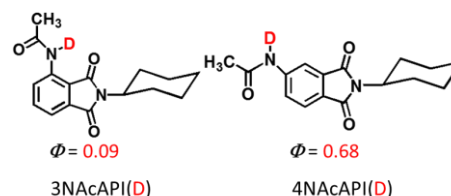


Fig. 1 Chemical structures of deuterated model phthalimides and their Φ values.

<結果・考察> 3NAcAPI および 4NAcAPI の CHCl_3 溶液 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) 中における光吸収・蛍光スペクトルと蛍光量子収率 (Φ) を Fig. 2 に示す. 分子内水素結合を形成する 3NAcAPI の Stokes Shift は 4181 cm^{-1} と小さく、吸収・蛍光スペクトルに鏡像関係が成り立つことから、蛍光は ESIPT を経由した発光ではない. これはフタルイミド誘導体への導入により ESIPT 蛍光が報告されている水酸基 [3] やトリフルオロアセチルアミノ基 [4] と比較して、アセチルアミノ基の酸性度が低いためと考えられる. また、3NAcAPI の Φ は 4NAcAPI と比べて相対的に小さく、速い内部転換等の特異な無輻射失活過程の存在が示唆される. 3NAcAPI が形成する分子内水素結合が蛍光特性に及ぼす影響を検討するため、アセチルアミノ基の H 原子を重水素 (D) 置換したフタルイミド誘導体 (Fig. 3) の蛍光特性を測定した. 3NAcAPI (D) の Φ は非置換体よりも大きいものの変化幅は小さく ($0.08 \rightarrow 0.09$)、従って分子内水素結合の無輻射失活過程への寄与は小さいと考えられる. TD-DFT 計算より求めた $S_0 \leftarrow S_1$ 遷移の振動子強度と遷移に関与する分子軌道の帰属を Table 1 に示す. 3NAcAPI の S_1 状態は部分的に $n \leftarrow \pi^*$ 遷移の性質を有することから、El-Sayed 則に従って 3NAcAPI は $T_n(\pi \rightarrow \pi^*)$ への項間交差を起こし、結果として小さな Φ を示したと推察される. Fig. 4 に BAcAPI の CHCl_3 溶液 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) 中における光吸収・蛍光スペクトルと Φ を示す. Stokes Shift は 3482 cm^{-1} と比較的小さく、3NAcAPI と同様、蛍光は ESIPT を経由していない. TD-DFT 計算から、BAcAPI は 3NAcAPI, 4NAcAPI に比して大きな $S_0 \leftarrow S_1$ 遷移振動子強度を有し、また S_1 は $n \leftarrow \pi^*$ 遷移の性質を有しないと予測されたが、結果として 3NAcAPI, 4NAcAPI に比べて小さな Φ を示した. これは BAcAPI における $S_0 \leftarrow S_1$ エネルギー差 (バンドギャップ) が 3NAcAPI, 4NAcAPI に比べ小さいため、エネルギーギャップ則 [5] に基づき内部転換による無輻射失活がより効率的に起きたためと考えられる.

以上の結果から、単独では無蛍光性のピロメリット酸ジイミドに電子供与性のアセチルアミノ基を導入することで最低励起状態を $\pi \leftarrow \pi^*$ 遷移に変換でき、その結果、蛍光性を付与できることが明らかとなった. アセチルアミノ基以外の置換アミノ基を導入することも比較的平易であるため、今後、光吸収・発光特性を微細に制御した種々の蛍光性 PI が調製可能と期待される.

- [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.*, **60**, 1161 (2011).
- [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] R. Englman, J. Jortner, *J. Luminescence*, **1-2**, 134 (1970).

Table 1 Calculated oscillator strengths and orbital assignments of $S_0 \leftarrow S_1$ transitions in 3NAcAPI and 4NAcAPI.

Molecular	Transition Wavelength /nm	Oscillator strength	Orbitals	Assignment	Contribution
 3NAcAPI	398	0.0781	HOMO $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	$(\pi \leftarrow \pi^*)$ $(n \leftarrow \pi^*)$	0.79 0.21
 4NAcAPI	432	0.0132	HOMO $\rightarrow$ LUMO	$(\pi \leftarrow \pi^*)$	1.00

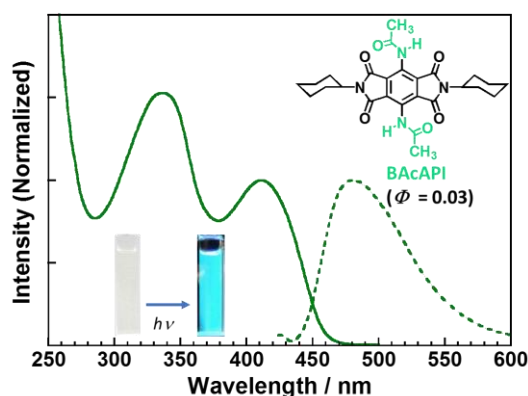


Fig. 2 Absorption (solid line) and fluorescence (dashed line) spectrum and Φ of BAcAPI.

Table 2 Calculated oscillator strength and molecular orbital assignment of $S_0 \leftarrow S_1$ transition of BAcAPI.

Molecular	Transition Wavelength /nm	Oscillator strength	Orbitals	Assignment	Contribution
 BAcAPI	492	0.1311	HOMO $\rightarrow$ LUMO	$(\pi \leftarrow \pi^*)$	1.00