

2つの分子内水素結合を形成するピロメリットジイミド化合物におけるアシルアミノ基の酸性度と光吸収・蛍光特性の相関

(東工大院理工) ○神原 武彦・鹿末 健太・安藤 慎治

Relationship between the acidity of acylamino groups and the optical absorption and fluorescent properties of pyromelliticdiimide compounds which form double intramolecular hydrogen bonding

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

A series of *N*-cyclohexylphthalimides and *N,N'*-dicyclohexylpyromelliticdiimides having acyl-substituted amino groups, such as acetylamino, trifluoroacetylamino, and sulfonylamino groups with different acidities, were synthesized as model compounds for highly fluorescent polyimides exhibiting enhanced fluorescent emission with large Stokes shifts via excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). Their optical absorption and fluorescence spectra as well as quantum yields in CHCl_3 solution were measured, and relationships between the acidity of the substituted acylamino groups and the ESIPT behaviors with the values of Stokes shift are examined. Moreover, solvent and temperature dependence of fluorescence properties of the phthalimides and pyromelliticdiimides are discussed.

【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高分子である。π共役系酸二無水物と脂肪族系ジアミンからなる半芳香族 PI が、酸二無水物部に局在する電子のπ-π*遷移に由来する蛍光発光を示すことを発見して以来、我々は種々の半芳香族 PI を設計・合成し、固体蛍光材料としての応用を検討してきた[1]。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、蛍光性半芳香族 PI のモデル化合物として、*N*-シクロヘキシルフタルイミドおよび *N, N'*-ジシクロヘキシルピロメリットジイミドに分子内水素結合を形成しうるアミノ基、アセチルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基、メタンスルホンルアミノ基を導入した化合物群を合成し、その溶液中での光吸収・蛍光特性を評価することを目的とした。本予稿では特に置換基を 3 位に導入したフタルイミド化合物群の光吸収・蛍光特性について述べる。

【実験】 [試料の合成] 3-ニトロフタル酸無水物の DMAc/*o*-キシレン溶液にシクロヘキシルアミンを加え、Dean-Stark 装置を用いて還流し、*N*-シクロヘキシル-3-ニトロフタルイミド (3NPI) を得た。3NPI をメタノール/酢酸エチル中でギ酸アンモニウム、Pd/C を用いて還元し、3-アミノ-*N*-シクロヘキシルフタルイミド (3API) を得た。3API の *N* 位にアセチル基、トリフルオロアセチル基、メタンスルホンル基を導入した化合物 (3AcAPI, 3TfAPI, 3SAPI) はそれぞれ

れ適切な塩基の存在下、対応する酸無水物、酸塩化物を作用させることで得た。測定に用いる試料はエタノールから2度再結晶した。

【結果と考察】合成したフタルイミド系モデル化合物群の CHCl_3 溶液 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) 中における光吸収・蛍光特性を Fig.1 と Table 1 に示す。無置換の *N*-シクロヘキシルフタルイミドは $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移が $n-\pi^*$ 状態に帰属され無蛍光性であるが、一置換モデル化合物のすべてで蛍光発光が観測された。これは電子供与性置換基を導入したことで $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移が $\pi-\pi^*$ 状態に転換したためと考えられる。

3API, 3AcAPI において比較的小さな Stokes Shift が観測された一方、強い電子求引性の置換基で *N* 位が修飾された 3TfAPI と 3SAPI では極めて大きな Stokes Shift ($> 12,000 \text{ cm}^{-1}$) を伴う長波長発光が観測された。3TfAPI と類似の化合物において ESIPT 蛍光が報告されており[3]、また 3TfAPI と 3SAPI の両化合物でともに 400 nm 付近に enol 体由来の蛍光に帰属される弱い発光ピークが観測されたことから、後者の長波長発光は ESIPT 過程を経由した励起 keto 体由来する発光に帰属される。

蛍光性化合物では一般に発光波長が長波長であるほど内部転換過程が効率的となり、蛍光量子収率が低下する傾向が見られる[4]が、3TfAPI, 3SAPI のみならず、enol 体からの発光しか観測されない 3AcAPI においても 3API と比較して小さな蛍光量子収率が観測された。この事実は、3AcAPI、3TfAPI、3SAPI においては酸性 N-H 基とイミド環 C=O 基の間で形成される分子内水素結合に起因する速い内部転換過程の存在を示唆している。3TfAPI では、3AcAPI とほぼ同じ化学構造を有し ESIPT による長波長発光を示すにもかかわらず、相対的に大きな蛍光量子収率が観測されたが、これは enol 体/ keto 体からの発光の振動子強度の違いに由来すると考えられる。

以上のことから、3 位にアミノ基やアシルアミノ基を導入したフタルイミド化合物は ESIPT 過程を含む顕著な蛍光発光性を示し、置換基で修飾されたアミノ基の酸性度に依存して、その蛍光特性が系統的に変化することを明らかにした。

参考文献

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 19, 15212.
- [2] T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **2011**, 60, 1161.
- [3] H. Okamoto, H. Konishi, K. Satake, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 2346.
- [4] R. Englman, J. Jortner, *J. Luminescence*, **1970**, 1-2, 134.

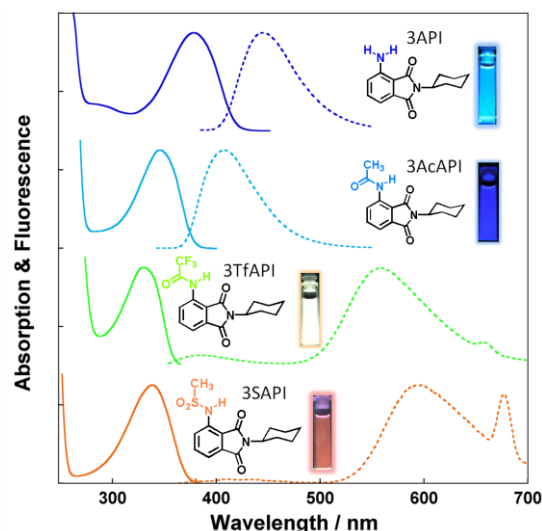


Fig. 1 Optical absorption and fluorescence spectra of model compounds.

Table 1 Optical absorption wavelengths λ_{abs} , fluorescence wavelengths λ_{FL} , Stokes shifts $\Delta\nu$, and fluorescence quantum yields Φ of model compounds.

	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{FL}} / \text{nm}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	Φ
3API	379	445	3913	0.76
3AcAPI	350	410	4181	0.08
3TfAPI	330	556	12317	0.12
3SAPI	339	595	12692	0.02