

ドナー・アクセプター構造を分子内に有するフタルイミド化合物の蛍光特性制御

(東工大・物質応化)○折田 良司・鹿末 健太・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】これまで我々は様々な蛍光色を示す蛍光性 PI 薄膜の合成を達成してきた[1]. さらに高い蛍光量子収率 (Φ) を示す高蛍光性 PI の開発を目的としており, PI の発光特性を予測するためのモデル化合物として *N*-シクロヘキシルフタルイミド (NHPI) に電子供与性置換基を導入した化合物が高い Φ を示すことを明らかにした[2]. 本研究では, 蛍光性 PI のさらなる量子収率向上を目指して, 高い電子供与性を有しつつ分子凝集を抑制する効果が期待できるかさ高い第二級アミンを置換基として導入したフタルイミド化合物群 (Fig. 1) を合成し, 溶液及び固体状態における蛍光特性を考察した.

【実験】 N_2 雰囲気下, DMAc 中, 3-ブromo/4-ブromoフタル酸無水物を, シクロヘキシルアミンと反応させた後にキシレンを加え, Dean-Stark 装置を用いて 150 °C, 6 h 還流することにより, ブromo置換フタルイミド化合物を得た. これらに 1,4-ジオキサン中, PEPPSI-IPr, 炭酸セシウム, ピペリジンまたはピロリジンを加え, 24 h 還流することにより目的の化合物を得た.

【結果と考察】 $CHCl_3$ 溶液及び固体状態における各フタルイミド化合物の蛍光量子収率を Fig. 2 に示す. 置換基として第二級アミンを導入した化合物は, 溶液状態において NHPI と比べて蛍光量子収率が向上し, 特に 4Pi, 4Pyr は極めて高い蛍光量子収率 ($\Phi=0.89$) を示した. これは電子供与性基の導入により, 酸無水物部における HOMO-LUMO の分子軌道の空間的な重なりが増大したためと考えられる. ピペリジル基を導入した 3Pi, 4Pi は固体状態でも比較的大きな Φ ($=0.36, 0.51$) を示した. 単結晶 X 線構造解析 (Fig. 3) から, ピペリジル基を有する 3Pi, 4Pi はピロリジル基を有する 3Pyr, 4Pyr に比べ隣接する分子間の芳香環同士の重なりが少ない結晶構造を有することが明らかとなった. 前者では分子凝集に伴う無輻射失活が効果的に抑制されるため, 大きな Φ を示したと考えられる. 以上の結果から, 置換基として第二級アミンを 4 位に導入したフタルイミド化合物は溶液状態において, 非常に高い蛍光量子収率を示し, さらにかさ高いピペリジル基を導入した化合物は, 固体状態においても高い蛍光量子収率を示すことを明らかにした.

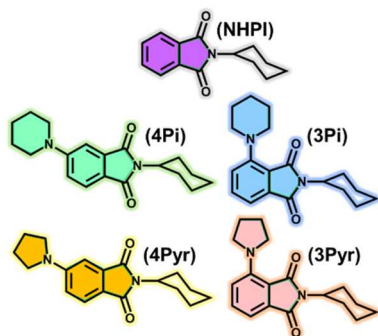


Fig. 1. Structures of phthalimide compounds

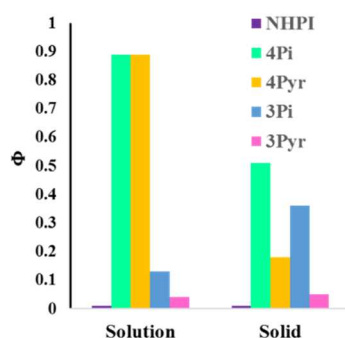


Fig. 2. Fluorescence quantum yield (Φ) of phthalimide compounds in $CHCl_3$ solution and in solid

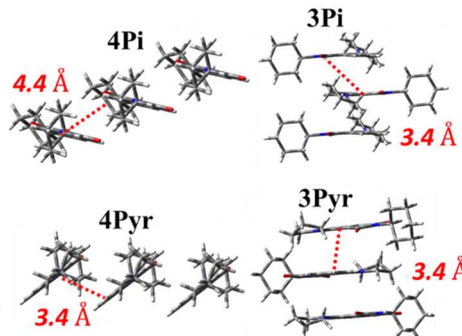


Fig. 3. Crystal structure of phthalimide compounds.

[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).

[2] K. Kanosue, S. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 30659-30669 (2015).

Control of Optical Properties of Phthalimide Compounds Having Donor and Acceptor Group

Ryoji Orita, Kenta Kanosue, Ryohei Ishige and Shinji Ando.

Tokyo Institute of Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Address: 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: rorita@polymer.titech.ac.jp