

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

(東工大物質理工) ○折田 良司・安藤 慎治

Control of optical properties of phthalimide compounds having donor and acceptor groups(Tokyo Tech.) ORITA, Ryouji ; ANDO, Shinji

Abstract: For building a new molecular design concept for highly fluorescent donor-acceptor type polyimides (PIs), several phthalimide compounds substituted by secondary amines (piperidine and pyrrolidine), which have strong electron donating abilities and bulky structures, at the 3- and 4-positions were newly synthesized as model compounds of PIs, and their fluorescence properties were examined in solution and solid state. In CHCl_3 solution, all the compounds showed intense fluorescence bands with large Stokes shifts ($3,898\text{--}5,949\text{ cm}^{-1}$) depending on the electron donating ability of the substituents. 4-substituted compounds showed higher fluorescence quantum yields ($\Phi = 0.89$) than 3-substituted compounds ($\Phi = 0.04\text{--}0.13$) in CHCl_3 . Both 3- and 4-piperidine-substituted compounds showed large Φ values (0.36 and 0.51) in the solid state due to the steric hindrance by the amine substituents which effectively avoid concentration quenching. Interestingly, only 3-piperidine-substituted compound exhibited aggregation-induced-emission in THF/ H_2O solution, which could be originated from the conformational exchange motion at the piperidine moiety.

【序】我々はこれまで、高耐熱性・機械特性などに優れたポリイミド (PI) に蛍光特性を付与することにより、新しい光機能材料の開発を行ってきた^[1]。現在までに様々な蛍光色を示す蛍光性 PI 薄膜を合成してきたが、新たな分子設計指針を構築し、さらに高い蛍光量子収率 (Φ) を示す高蛍光性 PI の開発が期待される。PI は一般に有機溶媒に不溶であり希薄溶液を用いた発光測定が困難であるため、有機溶媒に可溶な低分子フタルイミドをモデル化合物として PI の発光特性の予測・検証を行っている。これまでに *N*-シクロヘキシルフタルイミド (NHPI) に電子供与性置換基 (ヒドロキシ基, アミノ基) を導入した化合物が高い Φ (0.51–0.94) を示すことを明らかにした^[2]。本研究では、蛍光性 PI の更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^[3]かさ高い第二級アミン (ピペリジル基、ピロリジル基) 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発光特性の考察を行った。

【実験】 N_2 雰囲気下, DMAc 中, 3-ブロモ/4-ブロモフタル酸無水物を、シクロヘキシルアミンと反応させた後に xylene を加え, Dean-Stark 装置を用いて $150\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h 還流することにより、ブロモ置換フタルイミド化合物を得た。これらに 1,4-Dioxane 中, Piperidine または Pyrrolidine を加え, 24 h 還流することにより、目的のイミドモデル化合物を得た。

【結果と考察】 Fig. 1 に 4 種のパタリイミド化合物の CHCl_3 溶液の光吸収スペクトル、及びシクロヘキサン (c-Hex), CHCl_3 , アセトニトリル (AcCN) 溶液の蛍光スペクトルを示す。これらの溶液では、ドナー・アクセプター型化合物に典型的な蛍光波長の溶媒依存性 (ソルバトクロミズム) が明確に観測された。Fig. 2 に CHCl_3 溶液及び固体状態における各化合物の蛍光量子収率を示す。溶液状態の 4-PiNHPI, 4-PyrNHPI は極めて高い蛍光量子収率 ($\Phi = 0.89$) を示したが、これは電子供与性置換基の導入により、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大きくなったためと考えられる。固体状態でピペリジル基を導入した化合物 (3-PiNHPI, 4-PiNHPI) は比較的大きな Φ ($=0.36, 0.51$) を示した。4-PiNHPI, 4-PyrNHPI の単結晶 X 線構造解析から (Fig. 3), ピペリジル基を有する化合物は隣接する分子間の芳香環距離がピロリジル基を有する化合物に比べ大きいことが明らかとなり、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。また 3-PiNHPI は、溶液状態に比べ固体状態において Φ が増大する特異的な蛍光挙動 (Aggregation-induced emission; AIE) を示したが、これは分子のコンホメーション変化をとともなう局所的な運動が固体状態で抑制されたためと考えられる。以上の結果から、第二級アミンを導入したパタリイミド化合物では、溶液状態において発光波長の顕著な溶媒依存性が観測され、特に 4 位置換の化合物は高い蛍光量子収率を示すことが明らかとなった。また、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が明らかとなった。これらの結果は、新たなドナーアクセプター型蛍光性 PI の設計指針の構築に有用である。

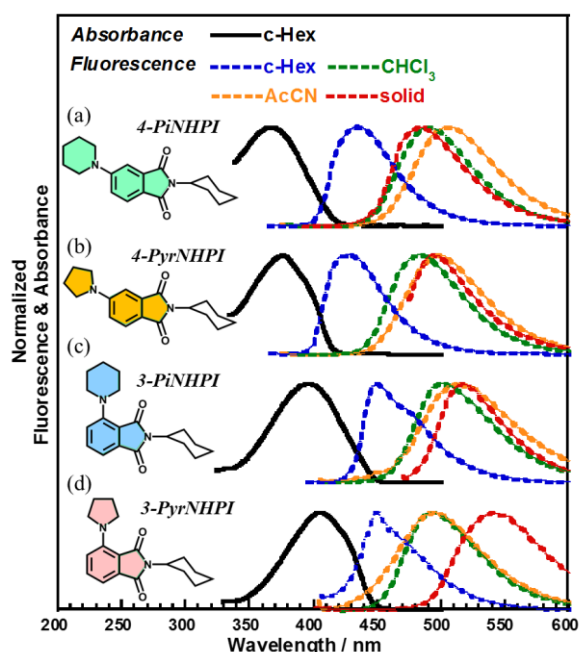


Fig. 1 Chemical structure of (a) 4-PiNHPI, (b) 4-PyrNHPI, (c) 3-PiNHPI, (d) 3-PyrNHPI and normalized fluorescence and absorbance spectra

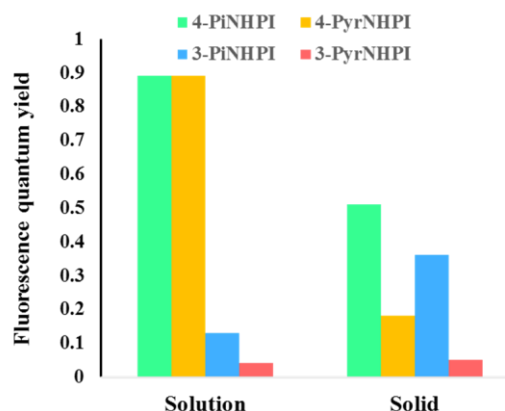


Fig. 2 Fluorescence quantum yield of phthalimide compounds in CHCl_3 solution and in solid

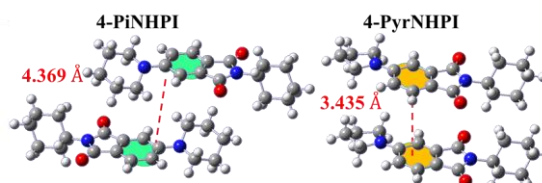


Fig. 3 Crystal structure of (a) 4-PiNHPI, (b) 4-PyrNHPI. The numbers refer to the closest distances between neighboring molecules.

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 19, 15212.
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 30659
- [3] M. Shimizu, Y. Takeda, M. Higashi, and T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3653