

極めて大きなストークスシフトを示すイミド化合物の蛍光特性

東工大院理工 ○鹿末 健太・安藤 慎治

[要旨]

分子内水素結合により誘起される励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 機構を用いた Stokes shift の大きな蛍光発光を示すポリイミドの設計指針を得るために、モデル化合物として酸二無水物部に水酸基を有するピロメリットイミド化合物 (PHDA / Ch) を合成し、その蛍光特性の解明を試みた。PHDA / Ch は溶液状態において、ESIPT を経由した Stokes Shift の極めて大きな ($\nu \geq 10000 \text{ cm}^{-1}$) 蛍光を示し、かつその蛍光特性が溶液の pH や極性などに敏感に変化する環境応答性を有することを明らかにした。

1. 緒言

ポリイミド (PI) は、その優れた耐熱性や機械特性、耐放射線特性から電気電子産業や航空宇宙産業などで幅広く用いられている。われわれは、この優れた特性に新たな光機能性として蛍光特性を賦与することにより、高耐熱性を有する新規蛍光材料開発を行っており、従来の PI に比べて高い蛍光量子収率を示す高蛍光性 PI を報告している[1]。最近、Wakita らは酸無水物部に水酸基 (OH 基) を有するフタルイミド化合物 (3HNHPI) について、励起状態分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer : ESIPT) を経由した Stokes shift の極めて大きな蛍光発光を確認し、さらにその化合物を PI の分子鎖末端に導入することで様々な蛍光色を示す高蛍光性 PI 群を報告している[2]。一般に、有機化合物の蛍光特性の解析には希薄溶液が用いられるが、PI は一般に不融・不溶であるため、その蛍光特性の解析には有機溶媒に可溶である低分子モデル化合物による検討が有用である。本研究では、ESIPT 機構を用いた Stokes shift の大きな蛍光を示す PI の分子設計指針を得るために、そのモデルとして酸二無水物部に OH 基を有するピロメリットイミド化合物 (PHDA / Ch) を合成し、その蛍光特性の解明を試みた。

2. 実験

Fig. 1 に PHDA / Ch の合成経路を示す。化合物 I をピリジンに溶解させ、 KMnO_4 水溶液を加え、 N_2 気流下で約 50 h 還流し、冷却後、塩酸酸性とすることで化合物 II を得た。 NaOH aq. 中、銅粉触媒下、 N_2 気流下で約 35 h 還流し、冷却後、塩酸酸性とすることで化合物 III を得た。さらに、Dean-Stark 装置を用い、 N_2 気流下、*o*-ジクロロベンゼン中で 8 h 還流して酸二無水物とし、

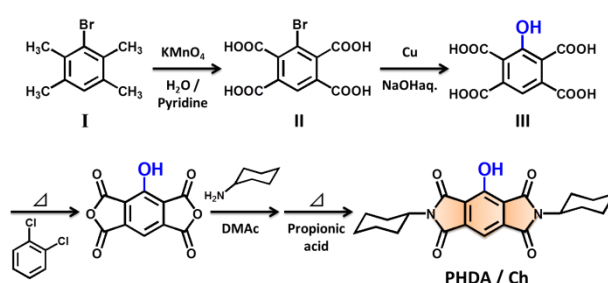


Fig. 1 Synthetic scheme of PHDA / Ch.

DMAc 中でシクロヘキシルアミンと反応させることで前駆体であるアミド酸を得た。DMAc をプロピオン酸に置換し、6 h の還流により PHDA / Ch を得た。その後、*o*-ジクロロベンゼンにより再結晶を行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 に CHCl_3 溶液中 (1×10^{-5} M) における PHDA / Ch の光吸収 (実線)・蛍光 (点線) スペクトルを示す。367 nm の光励起により得られた蛍光スペクトルでは、592 nm に Stokes shift の極めて大きな ($\nu = 10412 \text{ cm}^{-1}$) 蛍光ピークが観測された。PHDA / Ch はこのように大きな Stokes shift を示すことから CHCl_3 溶液中において ESIPT を生じていると考えられる。また、光吸収スペクトルでは、440 nm 付近に吸光度の低い幅広の吸収帯が観測され、446 nm の光励起により得られた蛍光スペクトルでは 516 nm に蛍光ピークが観測された。この吸収帯と蛍光ピークの帰属を行うため、PHDA / Ch の固体状態における蛍光測定を行った。Fig. 3 に (a) CHCl_3 溶液中 (1×10^{-5} M) 及び (b) 固体状態における PHDA / Ch の 2D 励起 / 蛍光スペクトルを示す。後者では 467 nm の光励起により 531 nm に蛍光ピークが観測され、これは前者における 440 nm 付近の吸収帯及び 517 nm の蛍光ピークと波長が近い。固体状態では、分子は密に充填されており凝集体を形成しやすいことから、531 nm の蛍光ピークは凝集体に由来すると考えられ、 CHCl_3 溶液中における 440 nm 付近の吸収帯及び 517 nm の蛍光ピークも凝集体に由来すると考えられる。PHDA / Ch は CHCl_3 への溶解性が低いため、溶液中でも容易に凝集体を形成すると考えられる。

一方、PHDA / Ch はフェノール性 OH 基を有することから、塩基性条件において脱プロトン化による蛍光特性の変化が予測される。Fig. 4 に PHDA / Ch の CHCl_3 / 1,8-ジアザビシクロ [5,4,0]-7-ウンデセン (DBU, 有機強塩基) 混合溶液中 (1×10^{-5} M) における光吸収 (実線)・蛍

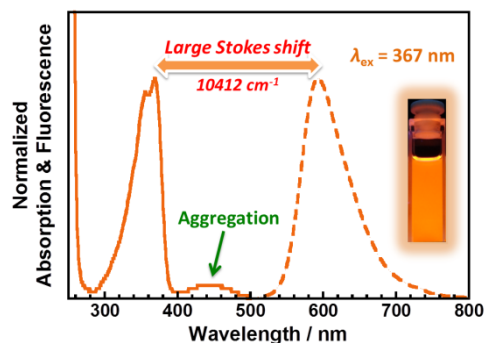


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of PHDA / Ch dissolved in CHCl_3 .

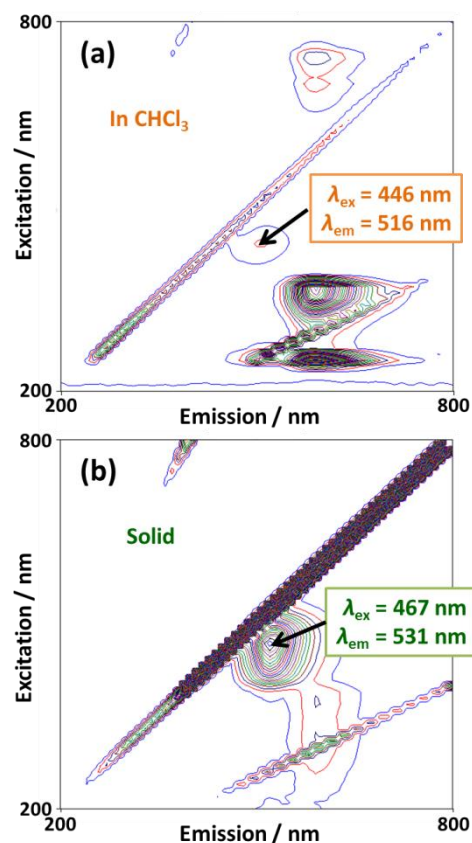


Fig. 3 2D excitation / emission spectra of PHDA / Ch (a) dissolved in CHCl_3 and (b) in the solid state.

光 (点線) スペクトルを示す。[DBU] = 10^{-2} M 付近における光吸収スペクトルでは 482 nm に新たな吸収ピークが観測された。これは PHDA / Ch のフェノール性 OH 基の脱プロトン化により生成した Anion 体由来する吸収と考えられる。480 nm の光励起により得られた蛍光スペクトルでは、564 nm に新たな蛍光ピークが観測された。この蛍光は光吸収・蛍光スペクトルの形状が鏡像関係にあることから、PHDA / Ch Anion 体由来すると考えられる。

Fig. 5 にエタノール (EtOH) 溶液中 (1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M) における PHDA / Ch の光吸収 (実線)・蛍光 (点線) スペクトルを示す。 1×10^{-5} M の EtOH 溶液中における光吸収スペクトルでは 462 nm に吸収ピークが観測され、470 nm の光励起により得られた蛍光スペクトルでは 542 nm に蛍光ピークが観測された。これらは、DBU 塩基性条件下における光吸収・蛍光スペクトルで観測された Anion 体由来する 482 nm の吸収ピークと 564 nm の蛍光ピークに波長が近いことから、PHDA / Ch の Anion 体由来すると考えられる。 1×10^{-4} M の EtOH 溶液中における光吸収スペクトルでは、 1×10^{-5} M の EtOH 溶液中において観測された Anion 体由来する吸収ピークに加えて、短波長側の 372 nm に新たな吸収ピークが観測された。このピークは CHCl_3 溶液中で観測された 369 nm の吸収ピークに波長が近いことから、PHDA / Ch の Enol 体由来すると考えられる。470 nm の光励起により得られた蛍光スペクトルでは 1×10^{-5} M の EtOH 溶液中と同様、Anion 体由来する蛍光ピークが観測され、一方、366 nm の光励起により得られた蛍光スペクトルでは Anion 体の蛍光ピークと異なり 573 nm に新たな蛍光ピークが観測された。この蛍光の Stokes shift が極めて大きい ($\nu = 9430 \text{ cm}^{-1}$) ことから、PHDA / Ch は EtOH 溶液中においても ESIPT を生じていると考えられる。

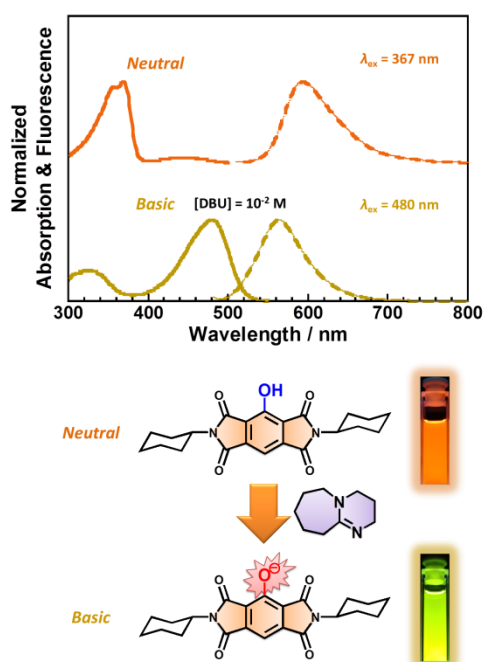


Fig. 4 Absorption and fluorescence spectra of PHDA / Ch under basic condition.

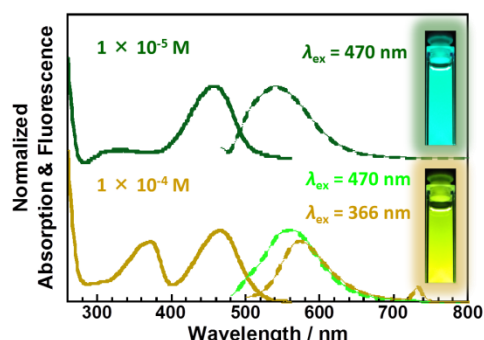


Fig. 5 Absorption and fluorescence spectra of PHDA / Ch (1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M) dissolved in EtOH.

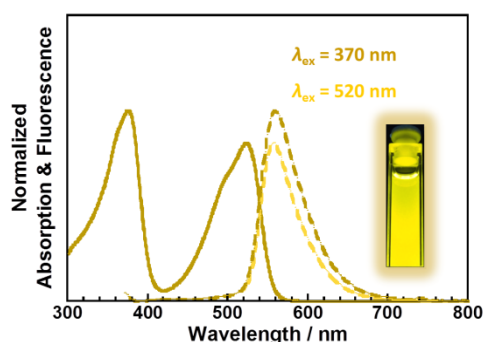


Fig. 6 Absorption and fluorescence spectra of PHDA / Ch dissolved in DMSO.

Fig. 6にDMSO溶液中 (1×10^{-5} M)におけるPHDA/Chの光吸収(実線)・蛍光(点線)スペクトルを示す。光吸収スペクトルでは、377 nmと523 nmに吸収ピークが観測された。前者はCHCl₃溶液中で観測された369 nmの吸収ピークと波長が近いことからPHDA/Ch Enol体に由来すると考えられる。370 nm及び520 nmの光励起により得られた蛍光スペクトルは、ともに558 nmに蛍光ピークを示した。377 nmの光励起により観測された558 nmの蛍光はStokes shiftが大きい($\nu = 8604 \text{ cm}^{-1}$)ことからESIPTを経由して生成したPHDA/Ch Keto体に由来すると考えられる。520 nmの光励起においてもKeto体の蛍光ピークが観測されたことから、523 nmの吸収ピークは基底状態におけるKeto体に由来すると考えられる。DMSOはCHCl₃, EtOHに比べ高い極性を有するため、双極子モーメントの大きな分子をより安定化する効果がある。Fig. 7に量子化学計算から得られたS₀及びS₁状態におけるPHDA/Ch Enol体及びKeto体の最適化構造における双極子モーメントを示す。S₀及びS₁状態において、Keto体がEnol体に比べ大きな双極子モーメントを有することから、DMSO溶液の光吸収スペクトルにおいて523 nmに観測された吸収ピークは、溶媒の高い極性により安定化されたKeto体に由来すると考えられる。

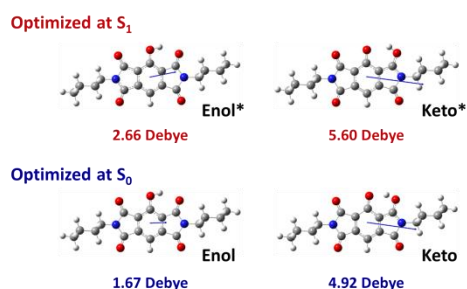


Fig. 7 Calculated dipole moments of the enol and keto forms of PHDA/Ch in the S₀ and S₁ state.

4. まとめ

酸二無水物部にOH基を有するピロメリットイミド化合物(PHDA/Ch)は、CHCl₃, EtOH, DMSO溶液中において光励起によりESIPTを生じ、Stokes shiftの極めて大きな蛍光発光を示した。また、塩基性条件下及びEtOH溶液中ではフェノール性OH基の脱プロトン化により生成するAnion体に由来する吸収・蛍光ピークが観測された。DMSO溶液中では溶媒の高い極性により基底状態で存在するKeto体が観測された。以上のことから、酸二無水物部へのOH基の導入は、新規の高蛍光性イミド化合物及びPIの分子設計と創製への新たなアプローチとして大きな可能性があることが示された。

文献

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009).
- [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010).