

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・鹿末 健太・石毛 亮平・安藤 慎治

【要旨】

高蛍光性 PI の分子設計指針を得ることを目的とし、モデル化合物としてかさ高く強い電子供与性を有する複素環式第二級アミンを異なる置換位置に導入したフタルイミド化合物群を新規に合成した。これらの溶液の発光特性を比較したところ、4位に電子供与性基を導入した化合物はきわめて高い蛍光量子収率を示した。さらに、固体状態の発光特性の比較から、かさ高い置換基を導入することで分子間の凝集が抑制され、高い蛍光量子収率を示すことが明らかとなった。

【緒言】

我々はこれまで様々な蛍光色を示す蛍光性 PI 薄膜の開発に成功してきた[1]。その過程で、PI の発光特性を予測するための低分子モデル化合物である *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蛍光量子収率 Φ を示すことを解明した[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される[3]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 (NHPIs) を合成し、溶液及び固体状態における発光特性を比較考察した。

【実験】

[モデル化合物の合成] N_2 雰囲気下、丸底フラスコに DMAc, 3-ブロモ/4-ブロモフタル酸無水物, シクロヘキシルアミンを加え室温で 14 h 攪拌後、溶液にキシレンを加え、Dean-Stark 装置を取り付け 150 °C, 6 h 還流することにより、3位または4位を臭素で置換したフタルイミド化合物を得た。これらに 1,4-ジオキサン中、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、目的のイミドモデル化合物を得た。

[DFT, TDDFT 計算] 基底状態および励起状態の構造最適化には、汎関数に CAM-B3LYP を採用し、基底関数系は 6-311G+(d,p) を用いた。光吸収および蛍光の振動子強度計算には汎関数に B3LYP を採用し、基底関数系は 6-311G++(d,p) を用いた。

【結果・考察】

DFT 計算により得られた基底状態および励起状態におけるフタルイミド化合物の構造を Fig. 1 に示す。4位-置換体 (4Pi, 4Pyr) は基底状態および励起状態において共にフタルイミド部分と複素環が共平面に近い構造を有している。そのため、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の振動子強度 f はそれぞれ 0.0632, 0.0595 と比較的大きく、溶液において強い発光が予測される。一方、3位-置換体 (3Pi, 3Pyr) は基底状態においてはフタルイミド部分と複素環が共平面に近い構造をとるが、励起状態においては両部分が垂直にねじれた構造をとる。そのため、励起状態において HOMO ではアミノ基に、LUMO ではフタルイミド部分に電子が局在化し、

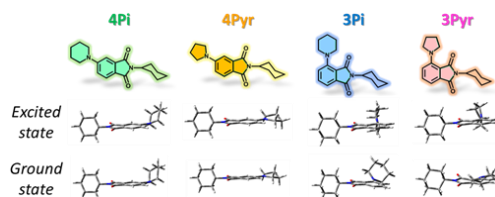


Fig. 1. The ground and excited state structures of NHPIs optimized by density functional theory at the CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

$S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の振動子強度 f はどちらも 0.0001 と非常に小さく、溶液では弱い発光が予測される。Fig. 2 に 4 種の本フタルイミド化合物の溶液および固体状態における光吸収スペクトル、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）が観測され、特に 4 位-置換体は 3 位-置換体 (3Pi, 3Pyr) と比べて大きな Stokes shift を示した。式 1 に Lippert-Mataga の式を、Fig. 3 に Lippert-Mataga プロットをそれぞれ示す。ここで、 $\Delta\nu$ は Stokes shift (cm^{-1})、 a_0^3 は溶質のオンサーガー半径 (\AA)、 μ_e 、 μ_g はそれぞれ励起状態、基底状態における溶質の双極子モーメント、 Δf は溶媒極性パラメータを表している。Fig. 3 のプロットの傾きから評価した 4Pi, 4Pyr, 3Pi, 3Pyr の μ_e はそれぞれ 7.29, 8.01, 5.16, 5.56 (D) であり、4 位-置換体は 3 位-置換体と比べて励起状態において強く分極しており、溶媒緩和の効果が強いことによる大きな Stokes shift を示したと考えられる。また、4 位-置換体は 3 位-置換体 (3Pi, 3Pyr) と比べて大きな Φ を示した。これは上述した基底状態と励起状態間の構造と電子状態の差に起因すると考えられる。また、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. 4) 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とることが明らかとなった。すなわち、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、大きな Φ が得られたと結論付けた。

【まとめ】

4 位に複素環式第二級アミンを導入したフタルイミド化合物 (4Pi, 4Pyr) は溶液において極めて高い蛍光量子収率 ($\Phi=0.89$) を示した。さらに、固体状態において、かさ高いピペリジル基を導入した化合物 (4Pi, 3Pi) においては分子凝集が抑制され、高い Φ ($=0.36, 0.51$) を示した。本研究で得られた知見により、酸二無水物部へ含窒素電子供与性置換基を導入することを基盤とした高蛍光性 PI の開発の進展が期待できる。

【参考文献】

- [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).
- [3] M. Shimizu, Y. Takeda, M. Higashi, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3653 (2009).

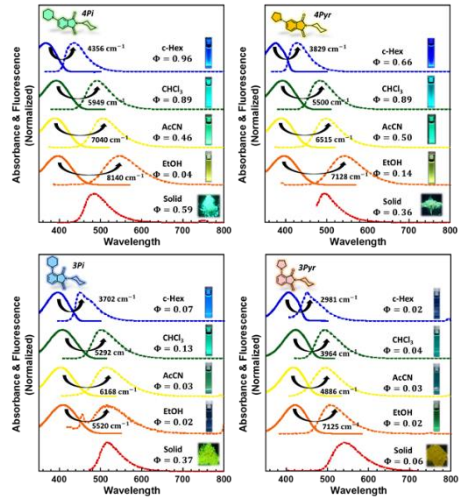


Fig. 2. Absorption and fluorescence spectra of NHPis in solution and in solid.

$$\Delta\nu = \frac{2\Delta\mu^2}{hca_0^3} \Delta f \quad (1)$$

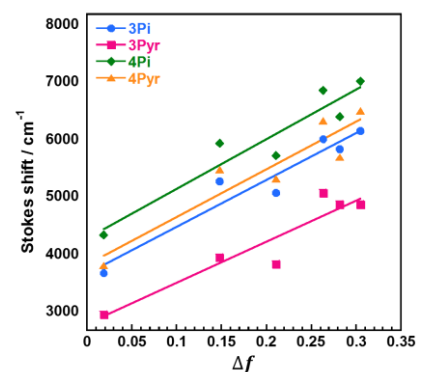


Fig. 3. Lippert-Mataga plot.

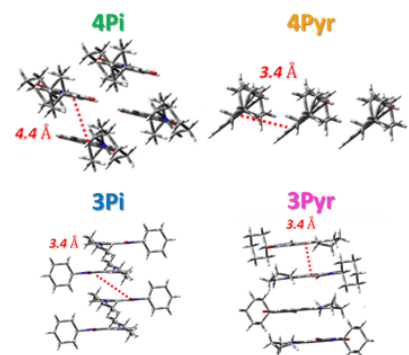


Fig. 4. Crystal structures of NHPis.