

燐光発光に基づく長波長発光性イミド化合物の分子設計と光学特性

東工大院理工 ○鹿末 健太・安藤 慎治

[要 旨]

重原子効果により誘起される室温燐光発光を用いた大きな Stokes shift を示す発光性ポリイミドの分子設計指針を得るために、酸二無水物部に重原子置換基として臭素を導入したピロメリットイミドモデル化合物 (3BPM-Ch) を新規に合成し、その発光特性の解明を試みた。3BPM-Ch は固体状態において、紫外線励起により Stokes shift の極めて大きな ($\nu = 9531\text{ cm}^{-1}$) 強い橙色燐光に加え、凝集体蛍光及び青色遅延蛍光を示し、これらのスペクトル形状と蛍光強度は顕著な温度依存性を示すことが明らかとなった。

1. 緒 言

われわれは、優れた耐熱性や機械特性を有するポリイミド (PI) に新たな光機能性として蛍光特性を付与した高蛍光性 PI の開発を行っており、現在までに従来の PI よりも蛍光量子収率を飛躍的に向上させた PI 群を報告してきた^[1,2]。蛍光性 PI は高い耐環境性を有する波長変換膜として太陽電池や農業用途への応用が期待されるが、従来の蛍光性 PI は光吸収と蛍光のエネルギー差である Stokes shift が十分でないために実用性に乏しい。一方、蛍光に対して燐光は励起一重項状態に比べてエネルギー的に低い三重項状態からの発光であるため、一般に蛍光よりも Stokes shift が大きい。また近年、臭素などの重原子置換基を有する有機カルボニル化合物においては白金 (Pt) やイリジウム (Ir) などのレアメタルを必要としない室温燐光が観測されている^[3,4]。そこで本研究では、Stokes shift の大きな室温燐光発光を示す PI の分子設計指針を得るために、重原子置換基として臭素を導入したピロメリットイミドモデル化合物 (3BPM-Ch) を新規に合成し、その溶液及び固体状態における発光特性の解明を試みた。

2. 実 験

Fig. 1 に 3BPM-Ch の合成経路を示す。化合物 **I** をピリジンに溶解させ、KMnO₄ 水溶液を加え、N₂ 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。さらに、真空下、180 °C で 8 h 加熱することにより酸二無水物 (化合物 **III**) とし、DMAc 中でシクロヘキシルアミンと反応

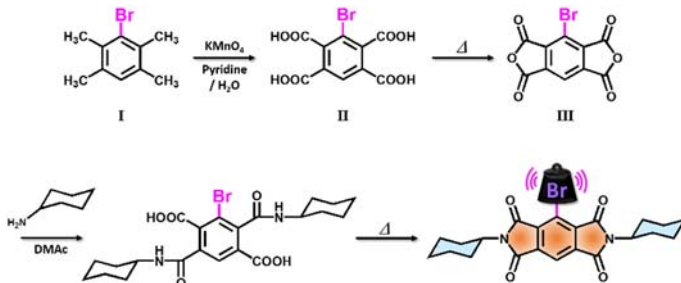


Fig. 1 Synthetic scheme of 3BPM-Ch.

させ前駆体であるアミド酸を得た。得られた溶液に *o*-キシレンを加え、Dean-Stark 装置を用い、N₂ 気流下で 6 h 還流することで 3BPM-Ch を得た。

3. 結果と考察

3BPM-Ch の CHCl_3 溶液 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) の光吸収スペクトルを **Fig. 2** に示す。343 nm に強い吸収、370 nm 付近に吸収の肩が観測された。TD-DFT 計算の結果、これらはそれぞれ基底状態から高次の励起状態への $\pi-\pi^*$ 遷移 ($S_0 \rightarrow S_n$ 遷移) 及び最低励起状態への $n-\pi^*$ 遷移 ($S_0 \rightarrow S_1$ 遷移) に対応すると帰属された。光吸収スペクトルではさらに 440 nm 付近に弱い吸収が観測されたが、これは低濃度の溶液において観測されなかったことから凝集体 (Aggregation α) 由来の吸収と考えられる。3BPM-Ch の CHCl_3 溶液は可視域に明確な吸収ピークを有さないため、溶液はほぼ無色透明であった。

3BPM-Ch の CHCl_3 溶液 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) の 2 次元発光スペクトルを **Fig. 3a** に示す。また、($\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 591 \text{ nm}$) 及び ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 469 \text{ nm}$) における励起・発光スペクトルをそれぞれ **Fig. 3b, 3c** に示す。367 nm の励起ピークは光吸収スペクトルにおける 370 nm 付近の吸収の肩と波長が近いことから $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移である $n-\pi^*$ 遷移に対応すると帰属される。一方、光吸収における 343 nm の吸収に対応する励起ピークは観測されなかった。367 nm の光励起により得られた発光スペクトルでは 591 nm に Stokes shift の極めて大きな ($\nu = 10327 \text{ cm}^{-1}$) 橙色の発光ピークが観測された ($\Phi = 0.01$)。一般に燐光は分子運動が活発に起こる溶液中では観測されないが、重原子置換基を有するカルボニル化合物においては溶液中でも室温燐光を示すことが報告されている。Xu らは 7-bromo-9,9-didodecyl fluorene-2carbaldehyde が室温下、Ar 置換した CHCl_3 溶液中で 300 nm の光励起において 500 nm ($\nu = 13,333 \text{ cm}^{-1}$) に緑色燐光を示すと報告している^[3]。Ventura らは *N*-メチレンピリジン置換した 4-bromo-1,8-naphthalimide が室温下、Ar 置換したトルエン溶液中で 340 nm の光励起にお

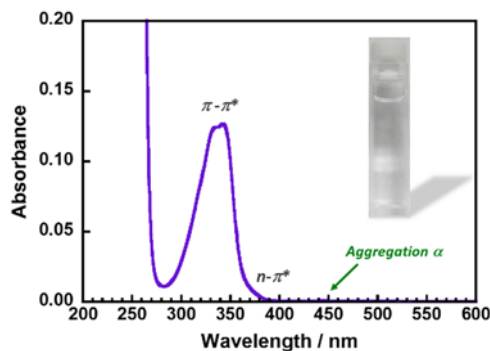


Fig. 2 UV-vis absorption spectrum of 3BPM-Ch dissolved in CHCl_3 .

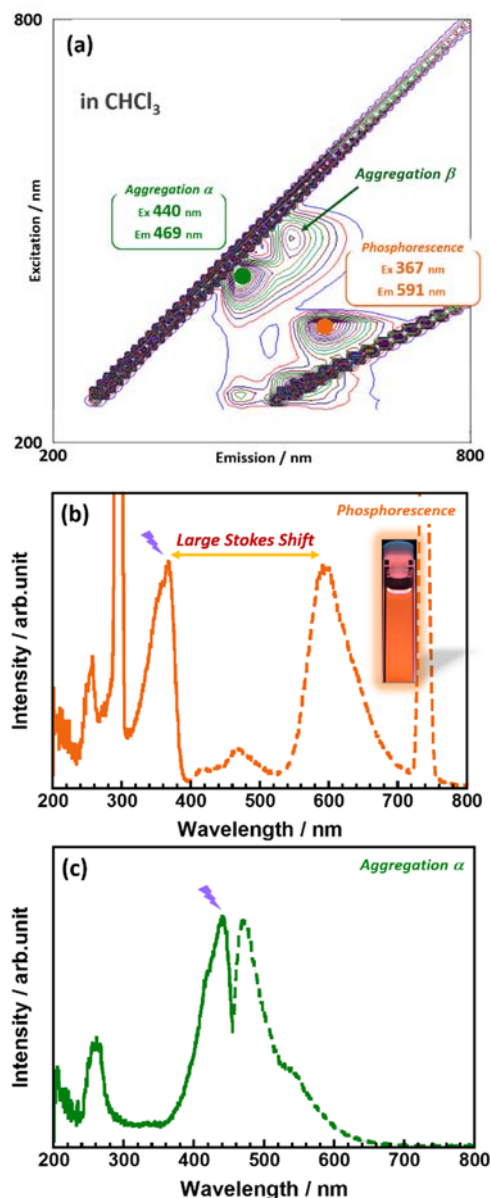


Fig. 3 Excitation/emission spectra of 3BPM-Ch dissolved in CHCl_3 . (a) 2D, (b) monitored at $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 367 \text{ nm}/591 \text{ nm}$, (c) $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}/469 \text{ nm}$.

いて 600 nm 付近 ($\nu \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$) に橙色燐光を示すと報告している^[4]。したがって、3BPM-Ch の CHCl_3 溶液中における 591 nm の発光も燐光と考えられる。

2次元発光スペクトルにおいて観測された 440 nm の励起ピークは光吸収スペクトルにおける 440 nm 付近の弱い吸収と波長が近いことから Aggregation α の電子遷移に対応すると考えられる。440 nm の光励起により得られた発光スペクトルでは 469 nm に Stokes shift の小さな ($\nu = 1405 \text{ cm}^{-1}$) 発光ピークが観測された。この発光は励起・発光スペクトルの形状が鏡像関係にあることから Aggregation α 由来と考えられる。さらに、2次元発光スペクトルでは Aggregation α の $S_0 \rightarrow S_n$ 遷移に帰属される 264 nm の励起ピークも観測され、この波長の光励起により得られた発光スペクトルにおいても 470 nm 付近に Aggregation α 由来の発光が観測された。

2次元発光スペクトルでは ($\lambda_{\text{ex}} = 494 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$) においても励起・発光ピークが観測されたが、これは上述した Aggregation α とは異なる凝集体 (Aggregation β) に由来すると考えられる。この励起・発光ピークは高濃度の溶液中及び後述する固体 (粉末) 状態の発光スペクトルにおいて強く観測されたことから、Aggregation β は α よりも強い分子間相互作用によって形成される凝集体と考えられる。

3BPM-Ch の粉末状態の2次元発光スペクトルを Fig. 4a に示す。また、($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 586 \text{ nm}$) 及び ($\lambda_{\text{ex}} = 481 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 526 \text{ nm}$) における励起・発光スペクトルをそれぞれ Fig. 4b, 4c に示す。376 nm の光励起により得られた発光スペクトルでは 586 nm に Stokes shift の極めて大きな ($\nu = 9531 \text{ cm}^{-1}$) 発光ピーク ($\Phi = 0.03 \sim 0.05$) が観測され、これは CHCl_3 溶液中における ($\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 591 \text{ nm}$) の励起・発光ピークと波長が近いことから燐光と考えられる。発光量子収率は溶液中よりも高い値を示したが、これは固体中において分子運動が抑制されたためと考えられる。($\lambda_{\text{ex}} = 481 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 526 \text{ nm}$) の励起・発光ピークは CHCl_3 溶液中において観測された ($\lambda_{\text{ex}} = 494 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$) のピーク

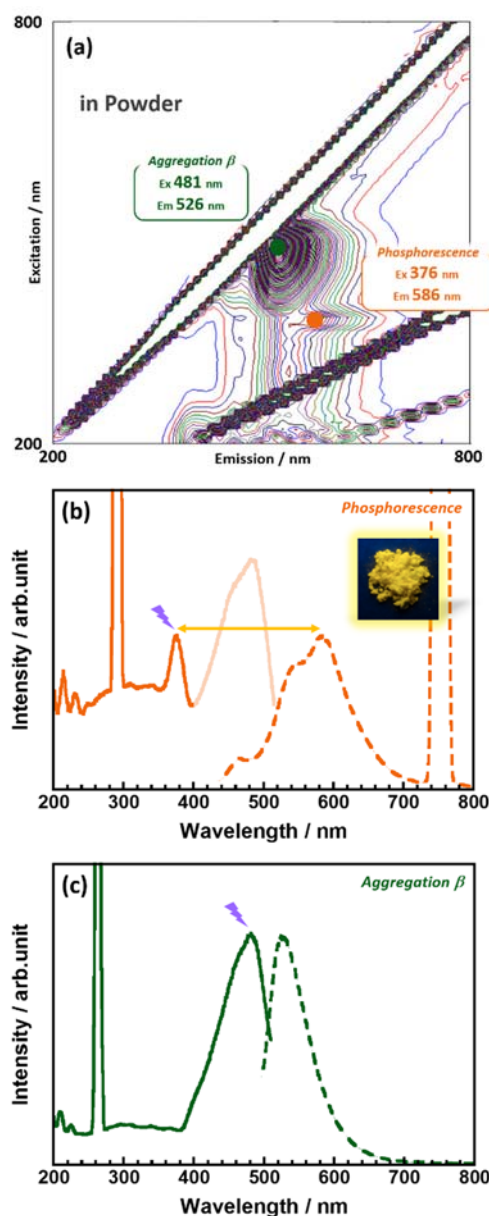


Fig. 4 Excitation/emission spectra of 3BPM-Ch in the powder state. (a) 2D, (b) monitored at $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 376 \text{ nm}/586 \text{ nm}$, (c) $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 481 \text{ nm}/526 \text{ nm}$.

クと波長が近いことから Aggregation β 由来と考えられる。固体中では溶液中に比べ分子間距離が近いために分子間相互作用が強く働き、Aggregation α よりも β が形成しやすいと考えられる。燐光の発光ピーク波長には Aggregation β の発光の寄与も含まれるため、591 nm の発光波長で測定した励起スペクトルには Aggregation β 由来の励起ピークも強く観測された (Fig. 4b)。376 nm の光励起により得られた発光スペクトルでは 460 nm 付近に小さな発光ピークが観測された。この発光の帰属を行うために、3BPM-Ch の粉末試料の温度可変発光測定

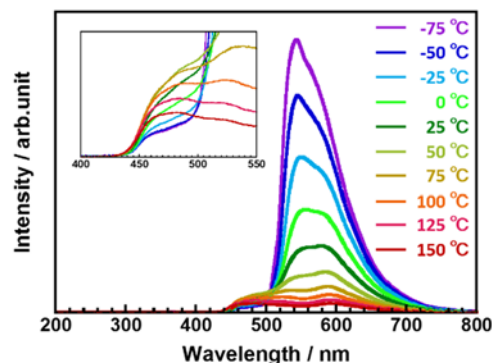


Fig. 5 Temperature-dependence of emission spectra of 3BPM-Ch in powder state ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm). Inset : Enlarged view in range of 400~550 nm.

を行った。Fig. 5 に $-75 \sim 150$ °C の範囲における温度可変発光スペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) を示す。一般に、蛍光や燐光は分子運動が抑制される低温域において強度が増大するが、励起三重項からの逆項間交差を経由して一重項から発せられる遅延蛍光は分子同士の衝突を必要とするため温度依存性が蛍光や燐光とは逆となる。温度可変発光スペクトルの 460 nm 付近の発光は $-75 \sim 50$ °C の範囲において温度の上昇に伴い強度の増大が観測されたことから、固体状態における 460 nm 付近の発光は遅延蛍光に帰属された。

4. まとめ

酸二無水物部に臭素を有するピロメリットイミド化合物 (3BPM-Ch) は、 CHCl_3 溶液中及び固体 (粉末) 状態において紫外線励起により 590 nm 付近に Stokes shift の極めて大きな ($\nu \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$) 燐光を示した。また、粉末試料の温度可変発光スペクトル測定から、3BPM-Ch は燐光とともに 460 nm 付近に遅延蛍光も示すことが明らかとなった。3BPM-Ch は溶液中及び固体中において一部凝集体を形成し、これは分子間相互作用の強さにより複数の形態 (Aggregation α, β) をとることが明らかとなった。以上のことから、酸二無水物部への臭素の導入は、大きな Stokes shift を示す発光性ポリイミド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] Wakita, J., Sekino, H., Sakai, K., Urano, Y., Ando, S., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 15212.
- [2] Wakita, J., Inoue, S., Kawanishi, N., Ando, S., *Macromolecules*, **2010**, 43, 3594.
- [3] Xu, J., Takai, A., Kobayashi, Y., Takeuchi, M., *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 8447.
- [4] Ventura, B., Bertocco, A., Braga, D., Catalano, L., d'Agostino, S., Grepioni, F., Taddei, P., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 18646.