

励起状態分子内プロトン移動を示す発光性基を分子鎖末端に有するポリイミドの高圧下における発光挙動の解析

(東工大・物質応化) °武藤 江一朗・藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

【要 旨】

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 機構を介した明るい発光を示す官能基 (ESIPT 基) を鎖末端に導入したポリイミド (末端封止 PI) の蛍光特性と凝集状態の相関の解明を目的として、末端封止 PI 膜に対して常圧～高圧下 (0.1 MPa～2 GPa) における蛍光スペクトル測定を行った。末端封止 PI 膜は大気圧下において主鎖および末端基の電子遷移にそれぞれ由来する二重蛍光発光を示したが、高圧下では主鎖蛍光が末端蛍光と比較して顕著に減衰した。一方、末端に ESIPT 基を導入していない PI 膜は、末端修飾 PI 膜と比べ加圧による主鎖由来の蛍光強度の減衰の程度が明らかに小さかった。加えて、両蛍光強度の圧力依存性の差異は、末端基分率の増加に伴ってより顕著になった。これらの結果から、対象とした PI では圧力の増加に伴って主鎖から末端基への Förster 型励起エネルギー移動の効率が低下し、これが末端基蛍光の相対強度減少の原因と結論付けた。

【緒 言】

蛍光性ポリイミド (PI) は、他の高分子材料と比較して極めて高い耐熱性や耐薬品性、機械的強度を有するため、新規の高性能発光材料として注目を集めている。我々はこれまで、分子鎖の電子状態の制御に基づき様々な発光色を示す蛍光性 PI 薄膜を創製してきた [1]。特に、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 能を有する発光性基を導入した PI は極めて大きなストークスシフトを示し、太陽光波長変換膜への応用が期待される [2]。一方、PI の発光特性は、その一次構造だけでなく分子鎖の凝集状態とも密接に関係する。近年、我々は PI 分子鎖の凝集状態を変化させる摂動として“静水圧印加”に着目し [3,4]、PI の発光特性と凝集状態の圧力依存性の解析から、昇圧による分子鎖間距離の減少に伴い PI 主鎖骨格に由来する蛍光強度が減衰することを見出している [3]。本研究では、ESIPT 発光能を有する官能基を鎖末端に導入した半脂環式 PI について、高圧下における蛍光スペクトル測定から末端基の発光の圧力依存性を評価し、主鎖と末端基の間における Förster 型エネルギー移動機構の解明を目的とした。

【実 験】

測定試料として、1) 末端未修飾の PI (sBPDC) 膜、2) 末端を ESIPT 能を有する 3HPA で封止した 2 種の PI (sBPDC-3HPA および 6FDC-3HPA) 膜、および 3) 末端部のモデル化合物 (3HNHPI) を PMMA 中に分散させた膜試料 (3H 分散膜) を用いた (Fig. 1)。末端封止 PI の末端基分率 r は次式 $r = 100 \cdot m_{\text{end}} / [m_{\text{end}} + 2 \cdot m_{\text{anhyd}}]$ で定義した。ここで、 m_{end} および m_{anhyd} はそれぞれ末端基と酸二無水物部のモル分率である。加圧装置であるダイヤモンド

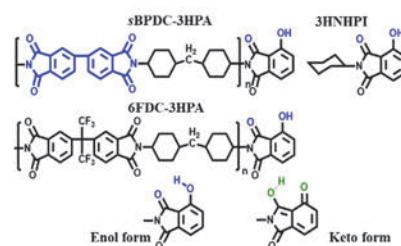


Fig. 1 Chemical structures of fluorescent PIs.

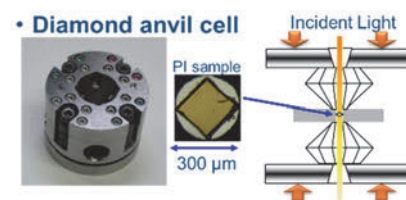


Fig. 2 Schematic illustrations of diamond anvil cell (DAC).

ドアンビルセル(DAC)(Fig. 2)に一辺約 0.2 mm の膜試料を圧媒(出光興産, Daphne 7474)とともに充填し, 0.1 MPa~2 GPa の静水圧を印加した状態で蛍光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】

sBPDC-3HPA ($r = 3.92$) および 3H 分散膜の励起/蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。両者の比較から, sBPDC-3HPA の 400 nm 付近の発光ピークを主鎖由来の, 550 nm 付近の発光ピークを励起された末端基から生じる Keto 体 (Fig. 1) 由来の蛍光に帰属した。sBPDC-3HPA の末端基の Keto 体由来の蛍光の励起ピーク波長 ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) が, 3HNIPI の Keto 体由来の λ_{ex} ($= 340$ nm) ではなく sBPDC-3HPA の主鎖蛍光の λ_{ex} と一致したことから, sBPDC-3HPA において PI 主鎖から末端基への効果的な Förster 型エネルギー移動が生じていると推測され, 蛍光寿命測定より評価したエネルギー移動効率は 36 %であった。

sBPDC および sBPDC-3HPA ($r = 3.92$) の高圧下における蛍光スペクトルを Fig. 4 に示す。sBPDC の蛍光強度は加圧に伴い低下した。これは凝集状態の稠密化に伴って分子間エネルギー移動効率が增大し, 励起状態におけるエネルギーの散逸, すなわち無輻射失活の頻度が増加したためと考えられる。一方, sBPDC-3HPA における蛍光強度の圧力依存性は主鎖と末端基で大きく異なり, 末端基は主鎖と比較して顕著に減衰した。また, 主鎖由来の蛍光強度の圧力依存性(加圧による減衰)は, sBPDC-3HPA が sBPDC に比べ小さいことが明らかとなった (Fig. 5)。

これらの結果についてより詳しく検討するため, 周囲の分子から孤立した ESIPT 末端基の蛍光強度の圧力依存性を, 3H 分散薄膜および 6FDC-3HPA を用いて評価した。6FDC は発光を示さず 3HPA の発光域に吸収帯をもたないため, 末端基の発光特性には影響しないと考えた。3H 分散薄膜および 6FDC-3HPA の高圧下における蛍光スペクトルを Fig. 6 に示す。両者において 550 nm 付近に見られる 3HNIPI および末端基の Keto

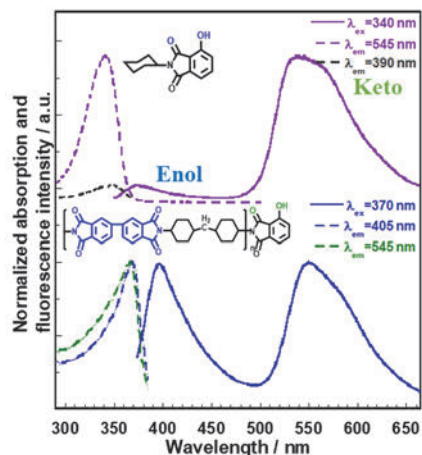


Fig. 3 Excitation/emission spectra of 3HNIPI and sBPDC-3HPA

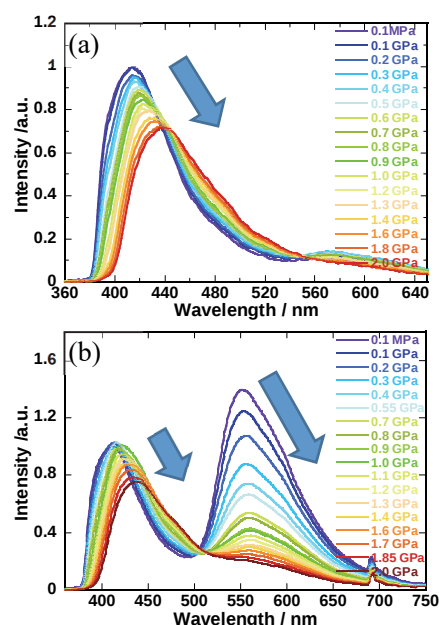


Fig. 4 Fluorescence spectra of (a) sBPDC (b) sBPDC-3HPA at elevated pressures.

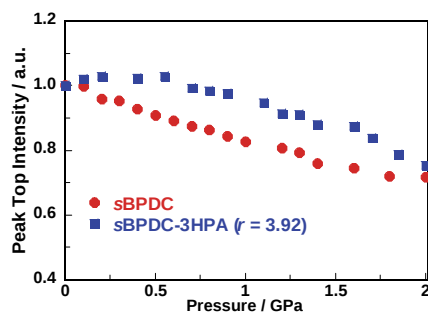


Fig.5 Pressure-induced variations in the main-chain fluorescence intensity of sBPDC-3HPA and sBPDC.

体由来の発光ピーク強度は加圧に伴って増大した。すなわち、孤立した末端基に由来する蛍光強度は、加圧によっては減衰せず、逆に増大することが示された。この現象は、加圧により局所的な分子運動(熱振動など)が抑制され、無輻射失活が抑制されたことに起因すると考えられる。よって *s*BPDC-3HPA における加圧に伴う末端基由来の蛍光強度の顕著な減衰は、高压下における(分子運動抑制の効果ではなく)主鎖から末端基へのエネルギー移動効率の低下を示唆する。

発光性分子間のエネルギー移動効率はおもに、1) エネルギードナー分子とアクセプター分子の距離、2) ドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の光吸収スペクトルの重なり(J_D)と関連する[4]。加圧に伴い分子間距離が減少すると、一般にエネルギー移動効率は増大すると考えられる。一方、発光性分子の光吸収および発光スペクトルは、高压下において分子間相互作用増大に起因する励起状態安定化にともなう遷移エネルギー(E_p)の低下 (Fig. 7) により長波長シフトするため、 J_D は高压下において大きく変化する。そこで、*s*BPDC-3HPA の主鎖および末端基由来の蛍光ピークの加圧に伴う長波長シフト (Fig. 4 (b)) をエネルギー単位に換算して Fig. 8 に図示した。加圧に伴う両者の波長シフトは明らかに異なっており、主鎖由来の蛍光ピークは末端基由来の蛍光ピークに比べ大きく長波長シフトした。これに基づき *s*BPDC-3HPA の高压下における光物理過程を考察すると (Fig. 9)，高压下では加圧による分子間相互作用の増大により主鎖および末端基の E_p が減少するが、主鎖の E_p は末端基よりもさらに大きく減少する結果、主鎖の励起エネルギー準位が末端基よりも低い状態になり得る。すなわち、加圧により J_D が減少したため、大気圧下で効果的に生じていた主鎖から末端基へのエネルギー移動が、高压下では抑制されたと考えられる。この効果により、末端基由来の蛍光強度は加圧にともなって顕著に減衰する一方、主鎖の蛍光強度は、大気圧下でも存在する末端基蛍光過程を介した緩和への寄与分

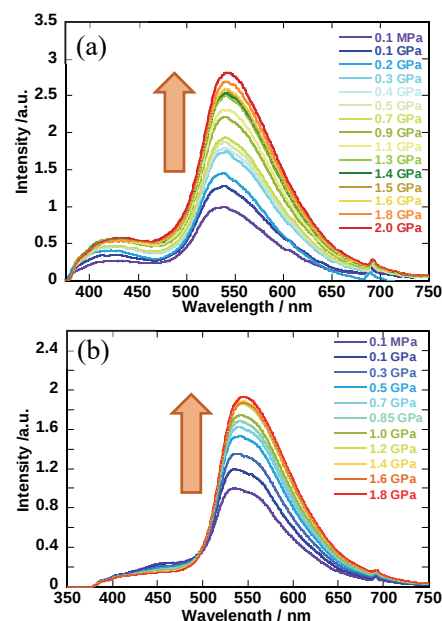


Fig.6 Fluorescence spectra of (a)3HNHPI (b) 6FDC-3HPA at elevated pressures.

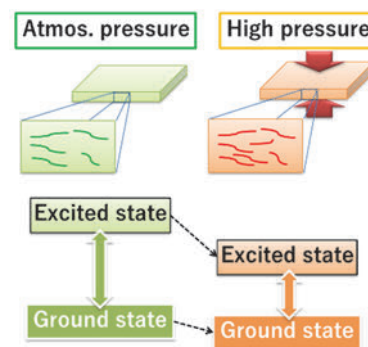


Fig.7 Mechanism of the bathochromic shift of absorption and fluorescent spectra at elevated pressure.

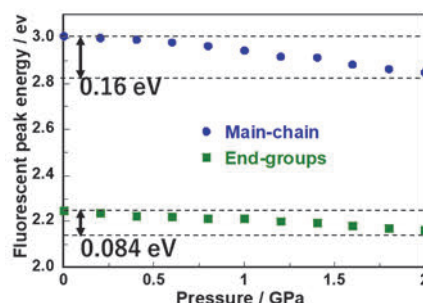


Fig.8 Pressure-induced variations in transition energy (energy gap) of fluorescence of the main chain and the end-group moieties in the *s*BPDC-3HPA.

だけ励起エネルギーが帰還し、その結果として加圧に伴う減衰が見かけ上、抑制されたと考えられる。

この仮説を検証するために、異なる末端基分率を有する *s*BPDC-3HPA ($r=1.97$, $r=7.68$) (Fig. 10) の高圧下における蛍光スペクトル測定を行い、主鎖由来の蛍光ピーク強度の圧力依存性を比較した (Fig. 11)。主鎖由来の蛍光強度は、主鎖に対する末端基分率が大きい場合、すなわち大気圧下における主鎖から末端基へのエネルギー移動効率が大きいほど、加圧により強く抑制された。つまり、大気圧下において主鎖→末端基への励起エネルギー移動の寄与が大きいほど、高圧下においてそれが抑制された際に主鎖に帰還するエネルギーが多くなると考えられ、これは先の仮説を支持している。

【まとめ】

分子鎖末端に ESIPT 発光性基を有する末端封止 PI 薄膜の高圧下における光物理過程を、高圧下における蛍光スペクトル測定に基づいて精査した。*s*BPDC-3HPA における蛍光強度の圧力依存性は主鎖と末端基で大きく異なり、末端基は主鎖に比べてより顕著に減衰した。また、末端を未修飾の *s*BPDC と比較して *s*BPDC-3HPA は主鎖由来の蛍光強度の減衰が顕著に抑制された。蛍光ピークの加圧に伴う波長シフト量から算出した主鎖および末端基由来の蛍光の E_p の加圧による減少量は、主鎖がより大きかったことから、*s*BPDC-3HPA において主鎖から末端基へのエネルギー移動が高圧下で抑制される光物理過程を提案して説明を試みた。以上から、PI 主鎖と末端基間でのエネルギー移動過程の圧力依存性が明らかとなり、発光性 PI 材料の発光効率増大に有用な知見が得られた。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15212, (2009).
- [2] K. Kanosue and S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301, (2016).
- [3] K. Takizawa, S. Ando *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012). *ibid.* **47**, 3951 (2014).
- [4] E. Fujiwara, S. Ando, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 8985 (2018).
- [5] L. I. N. Yuan, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1462 (2013).

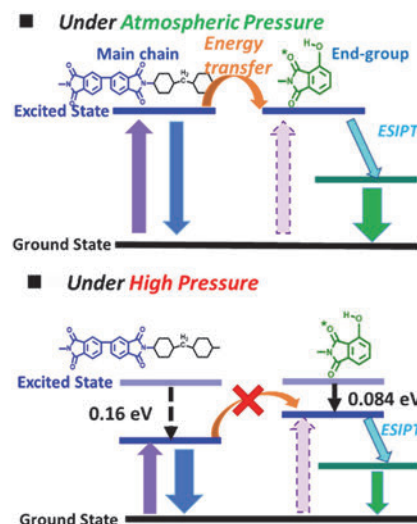


Fig. 9 Photophysical process of the *s*BPDC-3HPA under high pressure.

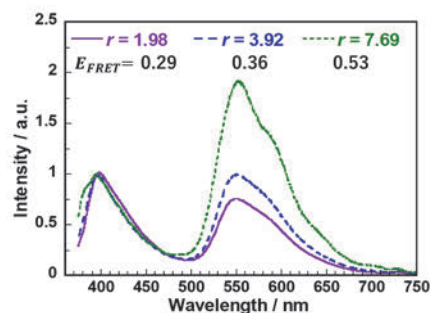


Fig. 10 Fluorescent spectra of the *s*BPDC-3HPA with different end-cap fractions. The value of the efficiency of the energy transfer is inset.

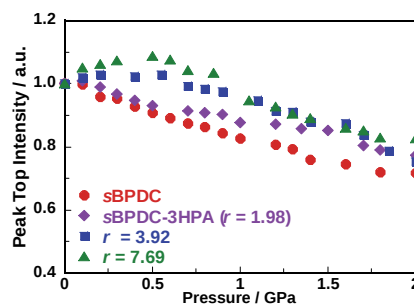


Fig. 11 Pressure-induced variations in the intensity of fluorescence of the main chain in *s*BPDC-3HPA (and *s*BPDC).