

ESIPT 能を有する多色蛍光性イミド化合物及び 赤色蛍光性ポリイミドの光物理過程

東工大・物質応化

○田淵 敦子・早川 晃鏡・桑田 繁樹・石毛 亮平・安藤 慎治

【要 旨】

励起状態プロトン移動を介した多色発光特性を有するイミド化合物 (3TsAPI) とそれに対応する酸無水物 (3TsAPA) を新規に合成した. 3TsAPAを無色の青色蛍光性ポリイミド (PI) の末端に導入すると, 橙色蛍光を示した. これは主鎖から末端への高効率なエネルギー移動を経た発光であり, 本検討より, 高い耐熱性を維持しつつ末端基に由来する励起波長や周囲環境に依存した多色蛍光をPIに付与する有用な分子設計指針が得られた.

【緒 言】

蛍光性ポリイミド (PI) は耐熱性や機械的強度に優れることから, 太陽光波長変換膜への応用が期待されており, その実用化に向けて吸収波長と蛍光波長の差であるストークスシフト (SS) のさらなる拡大と量子収率の向上が望まれている[1]. そこで, 我々はかさ高い置換基を有する励起状態分子内水素移動 (ESIPT) 性イミド化合物, 3TsAPI (Fig. 1a) を新たに合成した. ここで ESIPT とは光励起後の遷移状態が, 分子内水素移動によるエナミン型 (N*) からイミン型 (T*) への互変異性により構造安定化することで, 長波長蛍光を示す現象である. 3TsAPI は白色光下で白色でありながら, 紫外線照射により固体状態で橙色蛍光 ($SS=9786\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{em}=580\text{ nm}$) を高い蛍光量子収率 ($\Phi=0.22$) で示し, さらに溶媒種に依存して溶液状態で紫色から赤色までの多色蛍光を示した. 量子化学計算に基づき, これらの現象は N*型, T*型に加えてアミド基の水素が解離したアニオン体 (A*) に由来する蛍光が競合することで生じることを解明した (Fig. 2) [2]. 本研究では, 可視域で最長波長である赤色蛍光を示す PI 薄膜の開発を目指して 3TsAPI と同様の骨格をもつ反応性基 3TsAPA (Fig. 1b) を, 白色光下で無色透明の青色蛍光性 PI の末端に導入した末端封止 PI (ODDC-3TsAPA, Fig. 1c) を合成し, その発光特性を検討した.

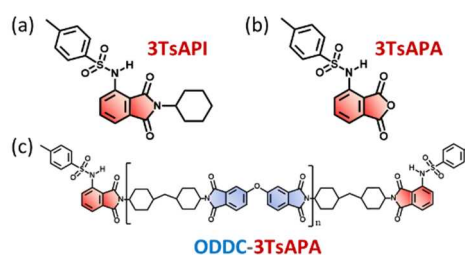


Fig. 1 Chemical structures of (a) imide compound (3TsAPI), (b) anhydride (3TsAPA), and (c) end-capped PI (ODDC-TsAPA).

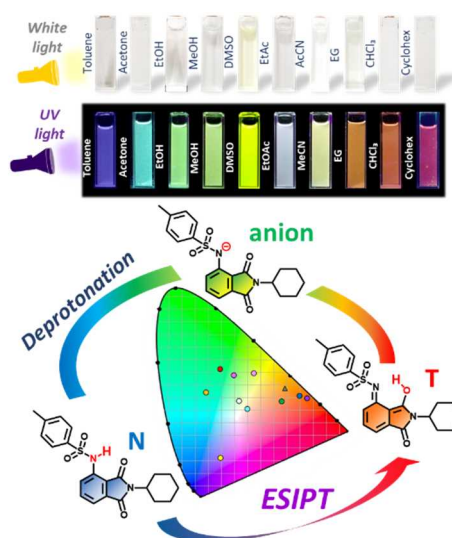
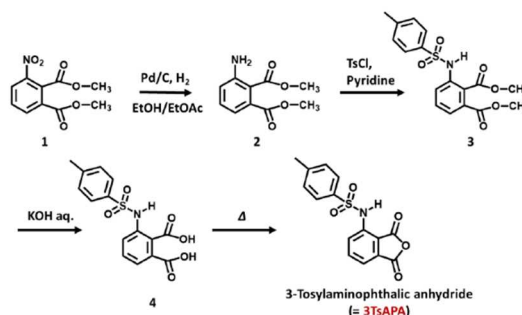


Fig. 2 Fluorescent solvato-chromism of 3TsAPI in various organic solvents.

【実験】

3TsAPA の合成経路を **Scheme 1** に示す。末端封止 PI 薄膜の合成法を以下に記す。ODPA と DCHM を窒素雰囲気下、DMAc 溶液中にて 24 h 攪拌後、3TsAPA を ODPA に対し異なる末端基分率 ($r = 1.98, 3.96, 7.92, 14.8$) で加えて 48 h 反応させ、前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。この溶液を石英基板上にスピコートし、窒素気流下、70 °C で 20 min 乾燥後、220 °C で 1.5 h 熱処理することで末端封止 PI (ODDC-TsAPA) 薄膜を得た。



Scheme 1 Synthetic scheme of 3-tosylaminophthalic anhydride, 3TsAPA (yield : 18%).

【結果と考察】

ODDC-TsAPA 薄膜の紫外可視 (UV-vis) 光吸収スペクトル／発光スペクトルと白色光または紫外光照射時の蛍光色の r 依存性および各薄膜の発光色の色度図を **Fig. 3** に示す。いずれの PI 薄膜も白色光下で無色透明、紫外光を吸収し、紫色から橙色の蛍光を示した。発光スペクトル上で、400 nm に現れるピークの強度が r の増加に伴って減少したことから、これは主鎖の ODDC の蛍光に帰属した。一方、450 nm と 585 nm のピーク強度は r の増加に伴い増加したことから、これらの蛍光は PI 末端に修飾した 3TsAPA 由来の蛍光に帰属した。溶液状態における 3TsAPI の A*型と T*型の蛍光波長は、それぞれ約 500 nm と 600 nm であることを踏まえると、450 nm と 585 nm の蛍光はそれぞれ 3TsAPA の A*型と T*型に由来する蛍光と考えられる。さらに主鎖 ODDC 部の蛍光寿命を測定し、主鎖から末端へのフェルスター型共鳴エネルギー移動 (FRET) 効率 (E_{FRET}) を式(1)より評価した (**Table 1**)。なお $\tau_{\text{ODDC-TsAPA}}$ は ODDC-TsAPA 薄膜における ODDC の寿命、 τ_{ODDC} は ODDC ホモポリマーの寿命である。

$$E_{\text{FRET}} = \frac{\tau_{\text{ODDC}} - \tau_{\text{ODDC-TsAPA}}}{\tau_{\text{ODDC}}} \quad (1)$$

末端基分率 r の増加に従い、 E_{FRET} は増大したが、これは末端基濃度が増加したことでドナー (ODDC) とアクセプター (3TsAPA) の空間

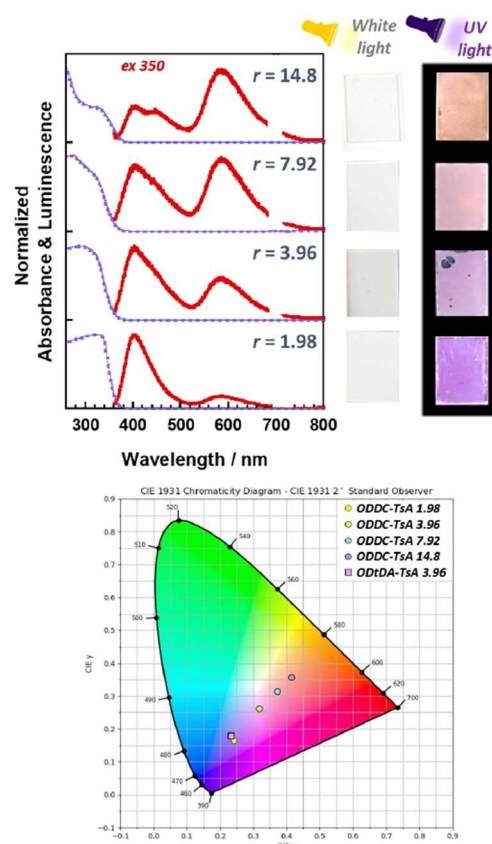


Fig. 3 UV-vis absorption and emission spectra and CIE coordinates of ODDC-TsA ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm), which were prepared with variable r values, and photographs of these films under white light (UV off) and UV ($\lambda = 365$ nm) irradiation (UV on).

Table 1 Fluorescence life times (τ) and FRET efficiencies (E_{FRET}) of ODDC-TsA prepared with variable r values.

	ODDC	1.98	3.96	7.92	14.8
τ (ns)	10.10	4.91	3.04	2.49	1.83
E_{FRET}	-	0.51	0.70	0.75	0.82

的な距離が短縮し、エネルギー移動が促進されたためと考えられる。末端基分率が最も大きい $r = 14.8$ の薄膜では、 E_{FRET} は 82% に達し、このため 3TsAPA が鎖末端にのみ存在するにも関わらず、主鎖である ODDC 由来の青色蛍光に比べ大きな強度の橙色蛍光を得ることができた。

薄膜に照射する UV 波長を 330~400 nm の範囲で 10 nm ずつ変化させて得た規格化蛍光スペクトルを **Fig. 4** に、色度図を **Fig. 5** に示す。スペクトルの形状および発光色が励起波長に依存して変化した。 $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm では ODDC 由来の約 400 nm の蛍光と 3TsAPA の T* 型由来の約 580 nm の蛍光の二重蛍光が観察された。 λ_{ex} を 350 nm へ増加させると、ODDC 由来の蛍光に対する T* 型由来の蛍光の相対強度は増加した。さらに λ_{ex} を 400 nm まで増加すると、蛍光ピーク波長が約 460 nm に変化した。ここで、ODDC の励起波長は 344 nm であり、3TsAPI の最適励起波長は結晶状態で 370 nm, CHCl_3 中で 350 nm であることを考慮して推測される ODDC-TsAPA の光物理過程を、各励起波長に対応させて **Fig. 6** にまとめた。短波長励起では ODDC の最適励起波長に近い場合、a) ODDC 蛍光、b) ODDC から 3TsAPA の A* 型への FRET を介した A* 型蛍光、c) N* 型への FRET とそれに次ぐ ESIPT を介した T* 型蛍光の 3 つが競合する。中程度の励起波長は 3TsAPI の励起波長に近い場合、a) ODDC 蛍光に加えて、d) 末端の 3TsAPA が直接励起され、T* 型蛍光が強まったと考えられる。最後に長波長励起では、ODDC や T* 型は励起されず、e) A 型が直接励起され A* 型蛍光を示したと考えられる。上記の結果から、ODDC-TsAPA 薄膜において、 r や励起波長を調節することで、ODDC、T* 型、A* 型の三者の蛍光の混合比が変化し、比較的広範囲の発光色を得られることを実証した。

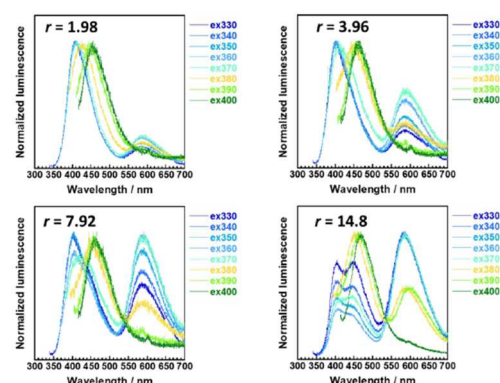


Fig. 4 Normalized fluorescence spectra of ODDC-TsAPA ($r = 1.98, 3.96, 7.92, 14.8$) observed with different excitation wavelengths ($\lambda_{\text{ex}} = 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390,$ and 400 nm).

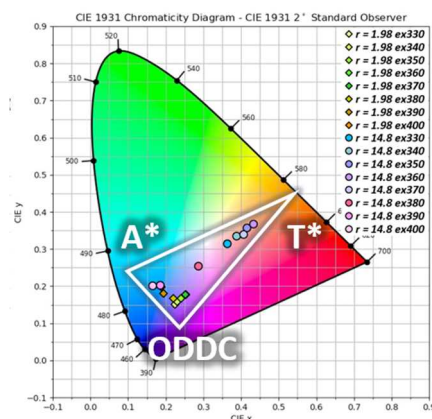


Fig. 5 CIE coordinates of the fluorescence colors of ODDC-TsAPA at different excitation wavelengths with $r = 1.98, 14.8$.

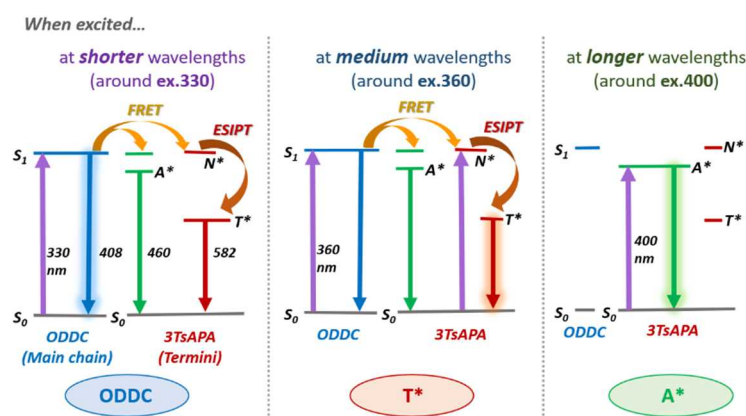


Fig. 6 Predicted photophysical processes of ODDC-TsAPA excited at shorter, medium, and longer wavelengths.

さらに、 $r = 14.8$ の PI 薄膜をトリフルオロ酢酸 (TFA) 蒸気に曝すと、蛍光色が橙色から水色に変化した (Fig. 3b). これは TFA と 3TsAPA 間に水素結合が形成され ESIPT が抑制されるためと考えられる. さらにトリエチルアミン蒸気に曝すと蛍光色は緑に変化した、これは A*型の生成に起因する. TGA 測定の結果、すべての薄膜において 5%重量減少温度は 430 °C 以上であり (Fig. 8), 高い熱安定性を有していることが判明した. 周囲の雰囲気に応答して発光色が幅広く変化する蛍光性 PI 膜の作製に成功したことから、環境センサー用途への展開が期待される.

【結 論】

溶液状態で多色蛍光を示すイミド化合物と類似の化学構造を持つ新規の酸無水物 3TsAPA を合成し、これを青色蛍光性ポリイミド (PI) である ODDC の両末端に導入した末端封止 PI (ODDC-TsAPA) を開発した. ODDC-TsAPA は無色透明の薄膜であり、末端基分率 (r) を調節することで、紫外線照射下で紫色から橙色までの広範囲の蛍光を示した. これは、ODDC 主鎖から 3TsAPA 末端へ極めて効率的なエネルギー移動が生じる ($r = 14.8$ において $E_{\text{FRET}} = 82\%$) ためである. また、ODDC-TsAPA は励起波長に依存して蛍光スペクトルが変化した. 短波長の励起では ODDC が、中程度の励起波長では 3TsAPA の N*から分子内プロトン移動で生じる T*型が、長波長の励起波長では 3TsAPA のアニオン (A*) 型が効果的に励起・発光すると考えられる. このため、 r や励起波長を調節することで ODDC, T*型, A*型の 3 者の蛍光ピークの強度が変化し、広い波長範囲の発光色が発現する. さらにこの薄膜は有機酸や有機塩基に曝すことで、発光色が橙色から青、緑色に変化した. 3TsAPA がそれぞれ N*型, A*型を形成したためと考えられる. 以上より、主鎖からのエネルギー移動が極めて効率的なアクセプターである多色蛍光性分子 (3TsAPA) を PI 末端に導入することで、PI の剛直性由来した高い耐熱性を保持しつつ、励起波長や周囲環境の極性に依存した多色蛍光を示す薄膜を開発することに成功した. このような特性を有する薄膜を得るためには、高効率の FRET を引き起す主鎖および末端基の分子設計が重要となる. ODDC-TsAPA は今後、有機酸・塩基の蒸気を検出する環境応答センサーに応用することが期待される.

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594-3605 (2010).
- [2] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **2**, 5629-5638 (2021).

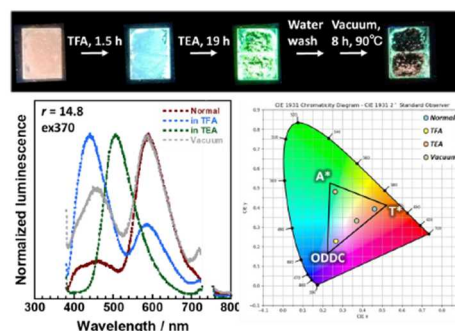


Fig. 7 Normalized fluorescence spectra of 1) ODDC-TsAPA PI film ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) prepared with $r = 14.8$, 2) exposed to TFA, 3) followed by exposure to TEA, and 4) finally washed with water, and the photographs of those films under UV ($\lambda = 365$ nm) irradiation and its CIE coordinate.

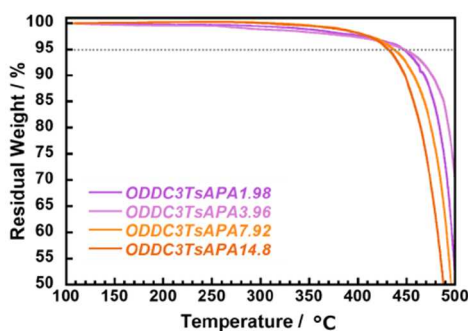


Fig. 8 Thermogravimetric analyses (TGA) for ODDC-TsAPA films prepared with variable r values ($r = 1.98, 3.96, 7.98, 14.8$).