

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

【緒言】 蛍光性ポリイミド(PI)は高い耐熱性と多様な蛍光特性を兼ね備えることから、太陽電池や農業用の波長変換膜としての応用が期待されており^[1,2]、その実用化には Stokes shift のさらなる増大が望ましい。蛍光が励起一重項状態からの発光であるのに対し、燐光はより安定な励起三重項状態からの発光であるため、一般に大きな Stokes shift を示す。燐光は主に重金属を含む化合物において観測されるが、近年では重金属の代わりに臭素などの非金属元素を含む有機化合物においても燐光が観測されている^[3]。本研究では、燐光発光に基づく大きな Stokes shift を示す発光性 PI の分子設計指針を得ることを目的として、ピロメリット酸二無水物部に臭素を導入したイミドモデル化合物(3BPM-Ch; Fig.1)を合成し、その発光特性の解明を試みた。

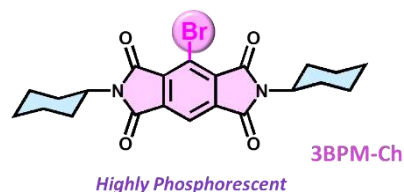
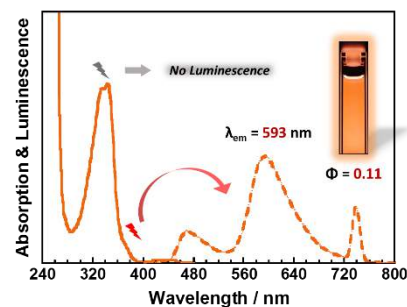
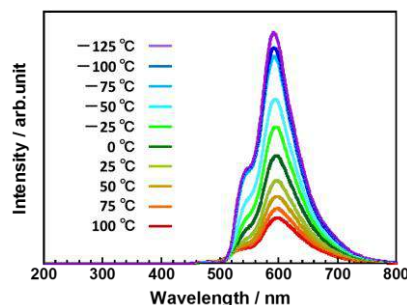


Fig. 1 Chemical structure of 3BPM-Ch.


 Fig. 2 Absorption and photoluminescence spectra of 3BPM-Ch in CHCl_3 . The luminescence spectrum was obtained by the excitation at 369 nm.

【実験】 3-ブロモデュレンを KMnO_4 水溶液中、 N_2 気流下で 45 h 還流し、冷却後、塩酸酸性とすることで 3-ブロモピロメリット酸を得た。さらに真空中、 180°C で 8 h 加熱することにより酸二無水物とし、DMAc 中でシクロヘキシルアミンと反応させることでアミド酸を得た。得られた溶液に *o*-キシレンを加え、 N_2 気流下で 6 h 還流することで 3BPM-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。

【結果と考察】 3BPM-Ch の CHCl_3 溶液の光吸収・発光スペクトルを Fig. 2 に示す。光吸収スペクトルでは、343 nm に強い吸収と 365 nm 付近に吸収の肩が観測され、これらは時間依存 DFT 計算から、それぞれ基底状態から高次の励起状態への $\pi-\pi^*$ 遷移と最低励起状態への $n-\pi^*$ 遷移に帰属された。また、369 nm の光励起により得られた発光スペクトルにおいて 593 nm に Stokes shift が大きく (10237 cm^{-1}) かつ強い橙色の発光ピークが観測された。一方、343 nm の吸収に対応する光励起では発光は観測されなかった。593 nm の発光の帰属を行うため、粉末状態の 3BPM-Ch の温度可変発光スペクトル測定を行った (Fig.3)。粉末試料においても 365 nm の光励起により溶液状態と同様、590 nm 付近に強い発光ピークが観測され、低温になるに従い発光強度が増大した。燐光発光は低温になるに従い強度を増すことから、溶液及び粉末状態において 590 nm 付近に観測された発光は一重項 $n-\pi^*$ 状態から三重項状態への項間交差を経由した燐光と考えられる。以上の結果から、ピロメリット酸二無水物部分への臭素の導入により、イミド化合物に高強度の燐光発光特性を付与できることが明らかとなり、この知見は今後の燐光発光性 PI の開発に繋げることができる。


 Fig. 3 Photoluminescence spectra of 3BPM-Ch powder under variable temperature from -125°C to 100°C . The sample was excited at 365 nm.

[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). [3] W. Z. Yuan *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6090 (2010).

Preparation and Properties of Long-wavelength Emitting Phosphorescent Imide Compound.
 Kenta KANOSUE and Shinji ANDO (Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology,
 Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel:+81-3-5734-2889, Fax:+81-3-5734-2889, E-mail: kkanosue@polymer.titech.ac.jp