

1B05

凝集状態制御を基盤とする大きなストークスシフトを示す蛍光性ポリイミドの合成と光学特性

(東工大院理工)○鹿末 健太・安藤 慎治

Synthesis and Optical Properties of Highly Fluorescent Polyimides Exhibiting Large Stokes Shifts Based on the Control of Aggregation States

(Tokyo Tech.) KANOSUE, Kenta; ANDO, Shinji

【序】我々は耐熱性・機械特性などに優れたスーパーエンブレとして知られるポリイミド (PI) に、新たな光機能性として蛍光発光特性を付与することにより、高耐熱性を示す新規光学材料の開発を行っている[1]。現在までに様々な蛍光色を示す蛍光性 PI 群を報告してきたが、長波長蛍光を示す PI は励起波長も長波長となるため、結果として黄色～赤色に着色しており、可視域に吸収を持たず無色透明でかつ橙～赤色などの長波長蛍光を示す PI 薄膜は作製が困難であった。一方、我々は酸無水物部に OH 基を有するフタルイミド化合物 (3HNHPI) が、特異的な光物理過程である励起状態分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer : ESIPT) を経由した Stokes shift の大きな蛍光を示すことを確認しており[2]、さらにその構造を PI の分子鎖末端に導入することにより蛍光色が制御可能な新規の PI の開発に成功している。そこで本研究では、ESIPT を利用し無色透明かつ長波長蛍光を示す PI を開発することを目的として、3位に OH 基を有するピロメリット酸二無水物 (3HPMDA) を新たに合成し、この 3HPMDA と脂環式アミンを用いて得られる低分子イミドモデル化合物 (3HPMDA / Ch : Fig. 1a) について蛍光測定を行った。さらに 3HPMDA と立体障害の異なる複数の脂環式ジアミンを用いて 3 種の半芳香族 PI (Fig.1b～d) を合成し、それらの薄膜の光吸収・蛍光特性を凝集状態との関連に基づいて考察した。

【実験】〈3HPMDA / Ch の合成〉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。 NaOH aq. 中、銅触媒下、 N_2 気流下で 34 h 還流し、冷却後、塩酸酸性とすることで 3-ヒドロキシピロメリット酸を得た。さらに、Dean-Stark 装置を用い、 N_2 気流下、*o*-ジクロロベンゼン中で 8 h 還流して酸二無水物 (3HPMDA) とし、DMAc 中でシクロヘキシルアミンと反応させることで前駆体であるアミド酸を得た。DMAc 留去後、溶媒をプロピオン酸に置換し、6 h 還流することで 3HPMDA / Ch を得た。その後、*o*-ジクロロベンゼンを用いて再結晶を行った。

〈3HPMDA 系 PI の合成〉3HPMDA を昇華精製後、脂環式ジアミンを用い DMAc 中でアミド酸溶液を合成し、スピンコートにより石英基板上に製膜後、 220°C の熱イミド化により PI 薄膜を得た。

【結果と考察】3HPMDA / Ch の CHCl_3 溶液 (1×10^{-5} M) の光吸収・蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。光吸収スペクトルでは、368 nm に強い吸収 ($\epsilon = 6435 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と 440 nm 付近に幅広の弱い吸収が観測された。368 nm の吸収帯は TD-DFT 計算で得られた振動子強度の大きな遷移 ($f = 0.1638$) と波長がほぼ一致したことから、基底状態 (S_0) から第三励起状態 (S_3) への $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に帰属した。また、367 nm の光励起により得られた蛍光スペクトルでは 594 nm に強い橙色の蛍光ピーク ($\Phi = 0.19$) が観測された。この蛍光の Stokes shift が極めて大きい ($\nu = 10412 \text{ cm}^{-1}$) ことから、 CHCl_3 溶液中において 3HPMDA / Ch は ESIPT を

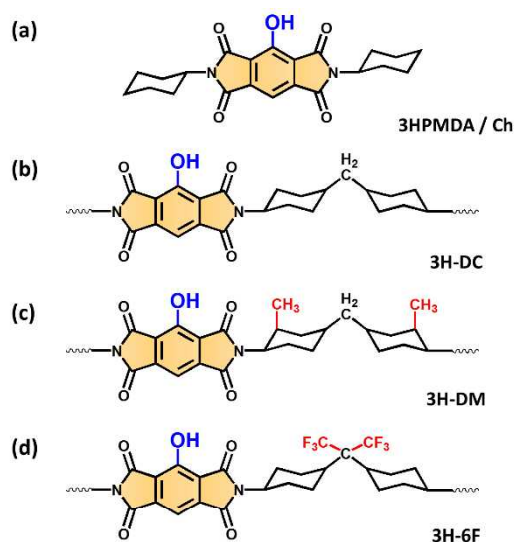


Fig. 1 Chemical structures of 3HPMDA / Ch and a series of PIs.

生じていると考えられる。さらに、446 nm の光励起により ESIPT 蛍光とは異なる弱い蛍光が 516 nm に観測された。この蛍光は粉末試料においてより強く観測されたことから凝集体由来と考えられ、また 440 nm 付近の弱い吸収も凝集体の吸収に帰属された。

次に半芳香族 PI (3H-DC, 3H-DM, 3H-6F) の薄膜状態の光吸収スペクトルを Fig. 3a に示す。全ての PI に関して 360 nm 付近に強い吸収ピークが観測され、この波長が CHCl_3 溶液中でのモデル化合物の $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移に近いことから PI の繰り返し単位部分に由来する $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属した。また、460 nm 付近には、モデル化合物の CHCl_3 溶液と同様の凝集体由来の吸収が観測されたが、これはジアミン部の分子構造により顕著な吸光度変化を示した。3H-DC はジアミン部に立体障害が生じにくいことから凝集体が形成されやすいと考えられ、可視域に大きな光吸収を有し、薄膜は強い黄色を呈した。一方、3H-DM 及び 3H-6F はジアミン部にメチル基やトリフルオロメチル基による立体障害が生ずるため、3H-DC に比して凝集体の形成が抑制され、そのため可視域での吸光度が大きく減少してほぼ無色透明な薄膜となった。

PI 薄膜の励起波長の異なる蛍光スペクトルをそれぞれ Fig. 3b, c に示す。3H-DC 及び 3H-6F に関しては、それぞれ 365 nm, 366 nm の光励起により 590 nm 付近に強い橙色の蛍光ピークが観測された。これらの Stokes shift も極めて大きい ($\nu = 10829$, 11083 cm^{-1}) ことから、3H-DC 及び 3H-6F は薄膜中で ESIPT を生じていると考えられる。また、3H-DC 及び 3H-6F は、それぞれ 480 nm, 470 nm の光励起により 545 nm 付近に凝集体由来の蛍光ピークを示した。一方、3H-DM は 389 nm の光励起により 540 nm 付近に Stokes shift の相対的に小さな ($\nu = 9866 \text{ cm}^{-1}$) 黄色の蛍光ピークを示した。これは、凝集体由来の吸収ピークに対応する 466 nm の光励起から得られた蛍光スペクトルにおいて強く観測されたことから、凝集体由来の蛍光と考えられる。したがって、3H-DM は薄膜中では ESIPT を生じていないと考えられる。これはジアミン部に導入したメチル基の立体障害による PI 薄膜中における凝集状態の変化に加え、プロトン移動に適した水素結合構造の変化が生じたためと考えられる。

以上の結果から、主鎖への ESIPT 構造の導入及び側鎖による立体障害を用いた凝集状態制御により、透明性が高くかつ長波長蛍光を示す新規の PI 薄膜が得られた。また、ジアミン部の立体障害が PI 鎖の凝集状態だけでなく ESIPT の有無にも影響を及ぼすことが明らかとなった。

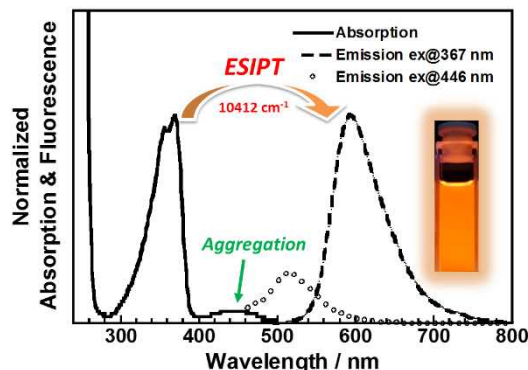


Fig. 2 Absorption and emission spectra of 3HPMDA / Ch in a CHCl_3 solution.

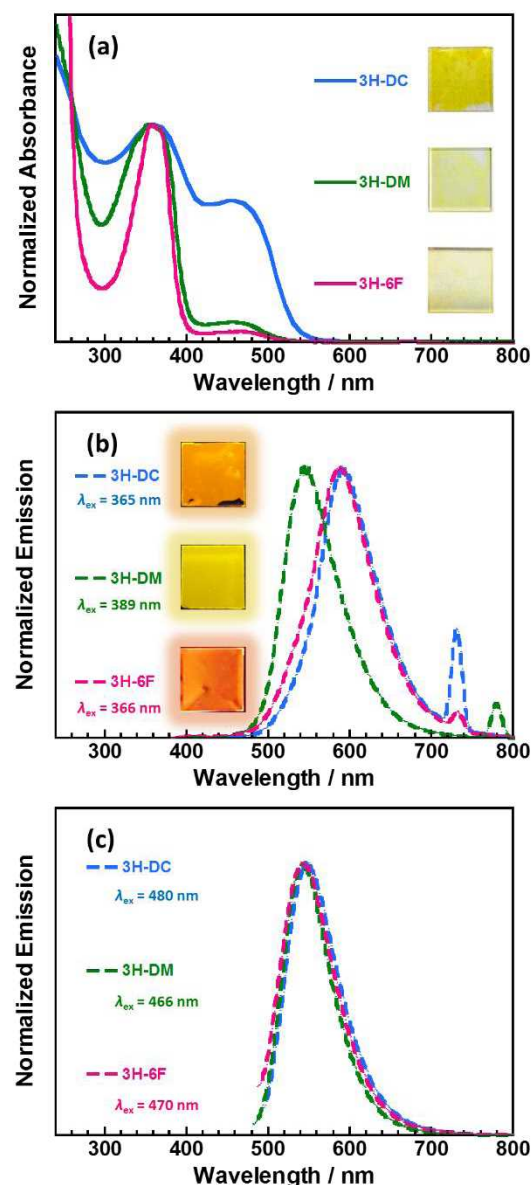


Fig. 3 (a) Absorption and (b, c) emission spectra of the PI films.

- [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