

高い電子供与性を有する環状アミンの導入を基盤とする 高蛍光性ポリイミドの光学特性制御

(東工大・物質応化) ○折田 良司・鹿末 健太・石毛 亮平・安藤 慎治

(Vilnius 物理科学センター) Marius Franckevičius・Aurimas Vysniauskas・Vidmantas Gulbinas

【緒言】これまで我々は様々な蛍光色を示す蛍光性ポリイミド (PI) 薄膜を創出してきた[1]。最近、高い蛍光量子収率 (Φ) を示す PI の分子設計指針を確立するために、低分子モデル化合物である *N*-シクロヘキシルフタルイミド類の蛍光発光特性を検討し、芳香環に電子供与性置換基を導入した化合物が高い Φ を示すことを明らかにした[2]。本研究では、モデル化合物の検討で得られた知見をもとに、高い電子供与性を有するピペラジン骨格を有する酸二無水物を新規に設計するとともに、この酸二無水物を用いた PI の共重合体を合成し、薄膜状態における蛍光特性を考察した。

【実験】ODPA は 270 °C で昇華精製し、DMAc 中で DCHM と重合し ODPA-DCHM のポリアミド酸溶液を得た。4-ブロモナフタル酸無水物を 2-メトキシエタノール中、ピペラジンを加え、44 h 還流することでピペラジン環を有する酸二無水物 (NNIPz) を合成した。さらに真空中、240 °C で 6 h 加熱乾燥し、この DMAc 溶液に DCHM と ODPA を逐次加えることによりポリアミド酸溶液を得た。これらのポリアミド酸溶液を石英基板上にスピコートにより塗布・乾燥し、窒素気流下、220 °C での熱イミド化により ODPA-DCHM および ODPA (92 mol%)-NNIPz (8 mol%)-DCHM の薄膜を得た。

【結果と考察】ODPA-DCHM および ODPA-NNIPz-DCHM 薄膜の構造式および励起・蛍光スペクトルを Fig. 1 に示す。ODPA-DCHM は 340 nm の光励起により ODPA の局所遷移に起因する蛍光 (波長 400 nm) を示すが、一方で ODPA-NNIPz-DCHM は 340 nm の光励起により、NNIPz の局所遷移に起因する 525 nm に蛍光を示した。これは、ODPA から NNIPz への効率的な Förster 型エネルギー移動が起きたためと考えられる。また、ODPA-NNIPz-DCHM は極めて大きな蛍光量子収率 ($\Phi = 46\%$) を示し、酸二無水物への電子供与性置換基の導入が PI の蛍光量子収率の向上に有効であることが実証された。さらに、ストリークカメラを用いて共重合体 PI のエネルギー移動過程を解析した。Fig. 2 に ODPA-NNIPz-DCHM の時間分解蛍光スペクトル、Fig. 3 に ODPA-DCHM および ODPA-NNIPz-DCHM の蛍光強度減衰曲線を示す。Fig. 2 より、励起直後は ODPA の局所遷移に起因した蛍光 (400 nm) および NNIPz の局所遷移に起因した蛍光 (515 nm) が観測されたが、時間経過と共に ODPA 由来のピーク強度が減少し、励起後 10 ns 以降には NNIPz 由来の蛍光ピークのみが観測された。さらに、ドナーに吸収された光子のうちアクセプターに移動した割合を表すエネルギー移動効率 $E (= (1 - (\tau_{DA}/\tau_D)))$ を評価した。ここで、 τ_{DA} 、 τ_D はそれぞれ ODPA-NNIPz-DCHM、ODPA-DCHM の ODPA からの蛍光 (400 nm) の寿命である。 τ_{DA} 、 τ_D の値はそれぞれ 13.7 ps、8.14 ns と算出され、 $E = 99.8\%$ と極めて高い値を示した。これは、ODPA の蛍光スペクトルと NNIPz の光吸収スペクトルの重なりが極めて大きく、ODPA から NNIPz へのエネルギー移動が効率的に起きるためと考えられる。以上から、2 種類の酸二無水物を用いることで光吸収および蛍光特性が制御可能であり、かつ高い Φ を示す蛍光性 PI 共重合体が合成可能であることを実証した。

[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009). [2] K. Kanosue, S. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 30659-30669 (2015).

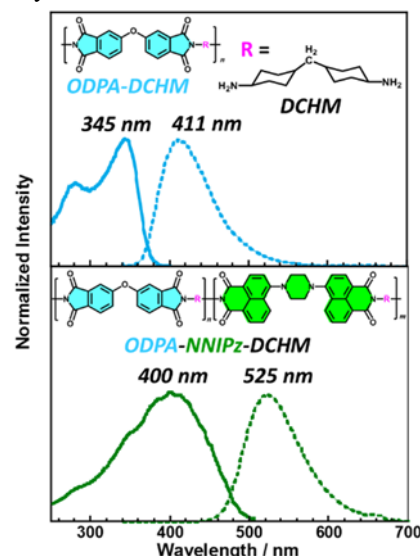


Fig. 1. Excitation and emission spectra of ODPA-DCHM and ODPA-NNIPz-DCHM.

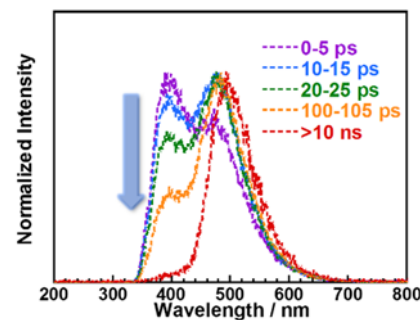


Fig. 2. Time-resolved fluorescence spectra of ODPA-NNIPz-DCHM measured by a streak camera.

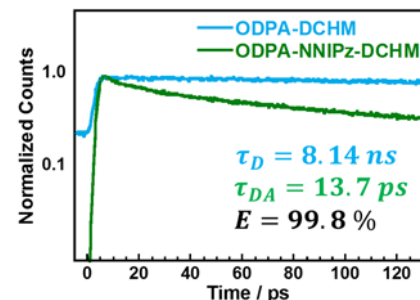


Fig. 3. Fluorescence decay profiles of ODPA-DCHM and ODPA-NNIPz-DCHM obtained from the spectrum in Fig. 2.

Photophysical properties of co-polyimide containing electron-donating alicyclic amino group

Ryoji ORITA, Kenta KANOSUE, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO, Marius FRANCKEVIČIUS, Aurimas VYSNIAUSKAS, Vidmantas GULBINAS. Tokyo Institute of Technology, Dept. Chem. Sci. Eng., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro, Tokyo, Japan. Center for Physical Sciences and Technology., Savanoriu av., 231 Vilnius, Lithuania. Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: rorita@polymer.titech.ac.jp