

赤／白色励起状態プロトン移動蛍光を示す末端修飾ポリイミドに向けた 蛍光性化合物の合成と光学物性

東工大・物質理工 ○田淵 敦子・奈良 麻優子・石毛 亮平・安藤 慎治

【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る[1]. しかし従来の蛍光性 PI は励起波長と蛍光波長の差であるストークスシフト (SS) が小さいため、波長変換効率が低いことが課題であった. 一方、我々は低分子モデル化合物の光学特性評価に基づき PI の発光特性を予測し、分子内水素結合を有する2種のイミド化合物 (3SAPI, 3TfAPI) (Fig. 1) が固体状態および溶液状態において励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を伴う SS の大きな蛍光を示すことを報告している[2]. ESIPT では励起状態においてエノール型が分子内プロトン移動によりケト型に変異性し、ケト型から輻射失活する現象であり、ESIPT 特性は周囲環境に強く依存する[3]. 本研究では、ESIPT 蛍光性化合物を末端修飾させた PI 薄膜の作製を目指して、モデル化合物を PMMA 中に分散させた薄膜の光学測定を行うとともに、末端に修飾可能な新規の ESIPT 性化合物の合成経路を検討した.

【実験】CHCl₃ を溶媒とし、PMMA に対して 3SAPI を 0.3, 1.0 wt%, 3TfAPI を 1.0 wt% の濃度で分散させた溶液を、ドロップキャスト法にて石英基板上に製膜し、窒素気流下、60 °C で1時間の乾燥を行い、両モデル化合物の PMMA 分散薄膜を得た.

【結果・考察】3SAPI と 3TfAPI の PMMA 分散薄膜はどちらも無色透明であり、紫外線照射下においてそれぞれ赤色、黄色の蛍光発光を示した. Fig. 2 に 3SAPI, 3TfAPI の溶液、結晶、および PMMA 分散薄膜の励起／蛍光スペクトルと試料の外観写真を示す. 3SAPI, 3TfAPI の PMMA 分散薄膜はともに長波長域にケト型由来の SS の大きな蛍光 (SS=11812~11988 cm⁻¹) を示し、溶液および固体状態と同様に PMMA 薄膜中においても ESIPT が起きていると考えられる. また 3SAPI の PMMA 分散膜は、溶液および結晶試料では観察されなかった短波長域 (432 nm) にも強い蛍光を示した. この蛍光の励起波長 (377 nm) はケト蛍光の励起波長 (346 nm) と比較して長波長であり、また低濃度 (0.3 wt%) PMMA 分散膜ではこの蛍光が観測されないことから、3SAPI の凝集により新たな発光体が生じたと考えられる. 以上のことから、3SAPI, 3TfAPI は PMMA 薄膜中において高い光透過性と、ESIPT を経由した SS の大きい蛍光を示すことが明らかとなった. これらの知見は、ESIPT 化合物により末端を修飾した PI 薄膜の光学特性を解析する基盤になり得る. 現在、Fig. 3 に示す合成経路をもとに PI 分子鎖末端に修飾可能な酸無水物の合成を進めており、今後は ESIPT 化合物を末端修飾させた PI 薄膜を作成し、光学特性の評価を行う予定である.

- 【参考文献】 [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).
[2] T. Kambara, K. Kanosue, S. Ando, *Abst. Annual Meet. Photochem.* 1P109 (2014).
[3] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules*, **48**, 1777-1785 (2015).

Synthesis and Optical Properties of Fluorescent Compounds Toward End-capped Polyimides Exhibiting Red/White ESIPT Fluorescence.

Atsuko Tabuchi, Mayuko Nara, Ryohei Ishige, Shinji Ando

(¹Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: tabuchi.a.aa@m.titech.ac.jp

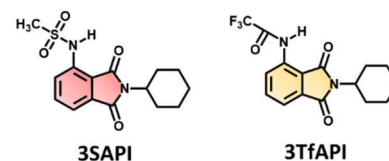


Fig. 1 Chemical structures of imide model compounds.

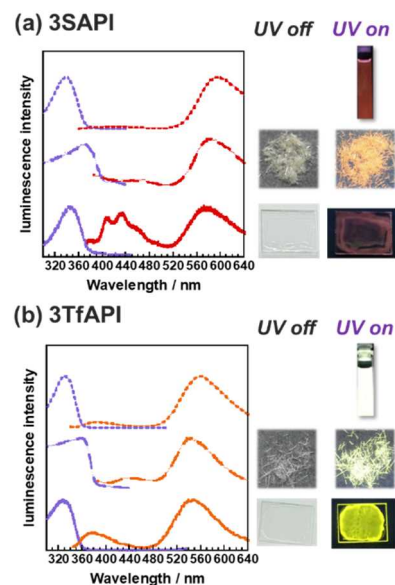


Fig. 2 Excitation / emission spectra of (a) 3SAPI and (b) 3TfAPI in CHCl₃ solution (upper), in crystal state, and in PMMA matrix(lower), respectively.

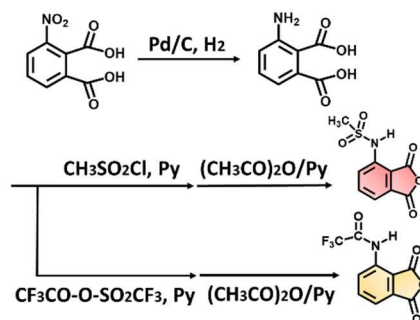


Fig. 3 Synthetic routes of ESIPT anhydrides.