

ナフタレン骨格を有する燐光発光性イミド化合物の発光特性解析

東工大・物質理工 ○土井真里奈・武藤江一朗・奈良麻優子・梁乃強・藤原瑛右・石毛亮平・安藤慎治
JFE ケミカル 佐野浩介, 森 浩章

【諸言】発光性ポリイミド (PI) は耐熱性・機械的強度・化学的安定性に優れており、特にストークスシフトの大きな室温燐光を示す PI は、太陽光発電用の波長変換膜などへの応用が期待されている。これまでに当研究室では多様な燐光性 PI を報告してきたが¹, 量子収率や膜の透明性等, さらなる光学特性の向上が期待されている。燐光発光過程は蛍光に比べて分子運動による無輻射失活の影響が大きく, 低温下 (77 K) では分子鎖の局所運動の不活性化により発光強度が顕著に増大する²。加えて, 大きな π 共役系を有する発光性 PI は強いスタッキングにより分子運動が抑制され, さらなる燐光発光強度の増大が期待できる。そこで本研究では, 燐光性 PI の光学特性の理解に向けて, 強い π - π 相互作用が期待されるナフタレン骨格を有した低分子イミド化合物の発光特性とそれに対する重原子導入効果について検討した。

【実験】2,3,6,7-ナフタレン骨格を有する2種の酸無水物を用い, 燐光性イミド化合物 NT-MC と臭素を導入した DBrNT-MC (Fig. 1) を PMMA 中 1.0 wt% で分散させた薄膜を調製した。これらの薄膜に対して UV-vis 光吸収, 発光スペクトル, 発光寿命測定を実施した。

【結果と考察】NT-MC と DBrNT-MC の PMMA 分散膜それぞれに対して大気圧下と真空下で測定した発光スペクトルを Fig. 2 に示す (励起波長 λ_{ex} は図中に記載)。これらのスペクトルにおいて 400 nm 付近および 520 nm 付近に発光ピークが観測された。真空下において後者の発光強度が顕著に増大したことから燐光に帰属し, 一方は真空下でも強度が変化しなかったことから蛍光に帰属した。また大気圧下と真空下のいずれの場合でも NT-MC は燐光に比べて蛍光がより発光強度が大きく, 一方 DBrNT-MC は蛍光に比べて燐光がより大きな発光強度を示した。これは臭素導入による重原子効果により項間交差の速度定数 (k_{isc}) が増大し, 燐光過程が優勢になったためと考えられる²。次に, NT-MC と DBrNT-MC の PMMA 分散膜の真空下における燐光強度減衰曲線を Fig. 3 に示す (測定波長: λ_{em})。真空下において DBrNT-MC は 4.98 ms ($\lambda_{\text{em}} = 527$ nm) の燐光発光寿命を示す一方, NT-MC は 1.52 s ($\lambda_{\text{em}} = 524$ nm) と極めて長い寿命を示した。ここで, 燐光の寿命 (τ_p) は, $\tau_p = 1 / (k_p + k_{nr})$ の関係式 (k_p : 三重項からの燐光発光の速度定数, k_{nr} : 燐光の無輻射失活速度定数) で表される。この関係から DBrNT-MC では重原子効果により k_p が顕著に増大したため^{3,4}, τ_p が顕著に短くなったと説明できる。結論として, NT-MC は蛍光強度に対する燐光強度が相対的に小さいものの長寿命の燐光を示し, 一方, 臭素を導入した DBrNT-MC は, 重原子効果により蛍光発光に対する燐光発光の相対強度が顕著に増大するものの, k_p の著しい増加により燐光寿命が短くなることが判明した。これらの結果から, 新たな室温燐光性 PI を設計する上で, 燐光の発光寿命とその発光強度にはトレードオフの関係があることを考慮する必要がある。

【参考文献】[1] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301–1305 (2016). [2] K. Kanosue, S. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **3**, 39–49 (2019). [3] S. Hirata, *Adv. Optical Mater.*, **5**, 1700116 (2017). [4] S. Hirata, *光化学*, **47**, 84–91 (2016).

Luminescence Properties of Phosphorescent Imide Compounds having Naphthalene Structure.
Marina DOI¹, Koichiro MUTO¹, Mayuko NARA¹, Naiquiang LIANG¹, Eisuke FUJIWARA¹, Ryohei ISHIGE¹, Shinji ANDO¹, Kosuke SANO², Hiroaki MORI² (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan, ²JFE Chemical Corp., Chem. Lab. Chuo-ku Kawasaki 1, Chiba, 260-0835, Japan) Tel: 03-5734-2889, Fax: -2889, E-mail: doi.m.aj@m.titech.ac.jp

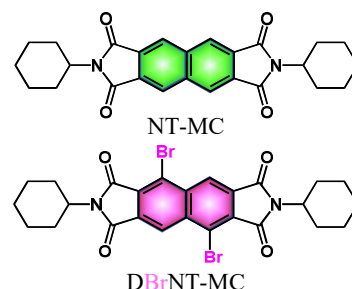


Fig. 1 Chemical structures of NT-MC and DBrNT-MC.

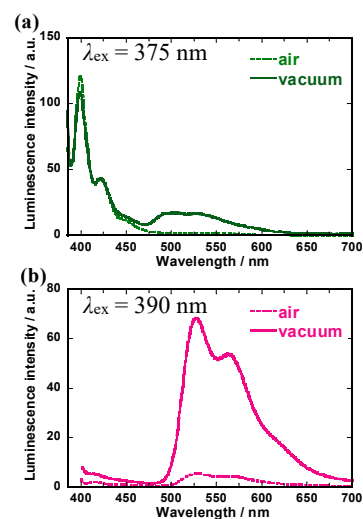


Fig. 2 Emission spectra of (a) NT-MC and (b) DBrNT-MC in PMMA matrix.

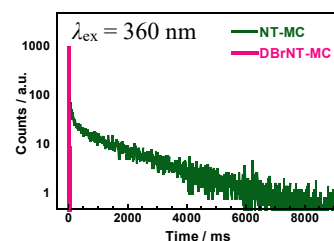


Fig. 3 Phosphorescence lifetime of the model compounds in PMMA matrix under vacuum