

励起状態分子内プロトン移動を示す発光性基を分子鎖末端に有する ポリイミドの高圧下における発光挙動の解析

東工大・物質理工 ○武藤 江一朗・藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を示す発光性基を導入した半脂環式 PI は、高い透明性と極めて大きな Stokes shift を有する蛍光発光特性を兼ね備えており、太陽電池や農業用の波長変換膜への応用が期待されている[1]。一方、PI の発光特性は、その一次構造だけでなく分子鎖の凝集状態とも密接に関係する。我々はこれまで PI 分子鎖の凝集状態を変化させる摂動として静水圧に着目し、PI の発光特性と凝集状態の圧力依存性の解析から、分子鎖間距離の減少に伴い PI 主鎖骨格由来の蛍光強度が減衰することを明らかにしてきた[2]。本研究では、ESIPT 発光能を有する置換基を分子鎖末端に導入した半脂環式 PI に対する高圧下における蛍光および UV-vis 光吸収スペクトル測定により、末端基の発光特性の圧力変化を調査し、主鎖と末端の間での分子内/分子間エネルギー移動機構を解明することを目的とした。

【実験】測定試料として、1) 末端未修飾の PI (sBPDC) 薄膜、2) 末端を 3HPA で封止した PI (sBPDC-3HPA) 薄膜、および 3) 末端部のモデル化合物 (3HNHPI) を PMMA 中に分散させた薄膜を用いた (Fig. 1)。sBPDC-3HPA の末端基分率 r は次式、 $r = 100 \cdot m_{\text{end}} / [m_{\text{end}} + 2 \cdot m_{\text{anhyd}}]$ 、で定義した。ここで、 m_{end} および m_{anhyd} はそれぞれ末端基と酸二無水物部のモル分率である。加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) に一辺約 0.2 mm の薄膜を圧媒 (出光興産, Daphne 7474) とともに充填し、0.1 MPa~2 GPa の静水圧を印加した状態で蛍光スペクトルおよび UV-vis 光吸収スペクトル測定を行った。

【結果・考察】sBPDC-3HPA および 3HNHPI の励起/蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。sBPDC-3HPA の末端基 Keto 体由来の ESIPT 蛍光 (550 nm) に対する励起ピーク波長 (370 nm) は、3HNHPI の ESIPT 蛍光の励起ピーク波長 (340 nm) ではなく sBPDC-3HPA の主鎖蛍光 (400 nm) の励起ピーク波長と一致した。すなわち、sBPDC-3HPA では PI 主鎖から末端基への効果的な Förster 型エネルギー移動が生じていると推測される。sBPDC-3HPA の蛍光スペクトルの圧力依存性を Fig. 3 に示す。圧力増加に伴う主鎖由来の蛍光の強度減衰は、末端基のそれと比較して小さい。また、この蛍光の強度減衰は、主鎖に対する末端基分率が大きいほど、強く抑制された (Fig. 4)。これは、高圧下での sBPDC-3HPA においては、大気圧下で生じていた末端基への効率的なエネルギー移動機構が抑制され、主鎖蛍光からの緩和過程が優勢となったためと解釈できる。以上から、蛍光性 PI 末端への ESIPT 蛍光性末端基の導入により、圧力増加による主鎖蛍光強度の減衰を抑制する指針を見出し、太陽光スペクトル変換に好適な発光性 PI 材料の変換効率向上に有用な知見が得られた。

【参考文献】

- [1] K. Kanosue, R. Augulis, V. Gulbinas, S. Ando, *et al.*, *Macromolecules*, **49**, 1848 (2016). *ibid* **48**, 1777 (2015).
[2] K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764 (2012), *ibid* **47**, 3951 (2014).

Analysis of pressure-induced variations in luminescence behaviors of polyimide having fluorescent terminal groups displaying excited-state intramolecular proton transfer.

Koichiro MUTO¹, Eisuke FUJIWARA¹, Ryohei ISHIGE¹ and Shinji ANDO¹ (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, E4-5, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, JAPAN)

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

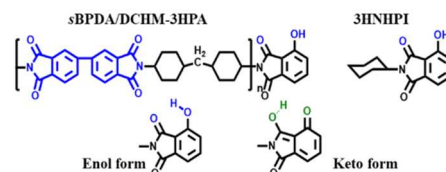


Fig. 1 End-capped PI and a model compound.

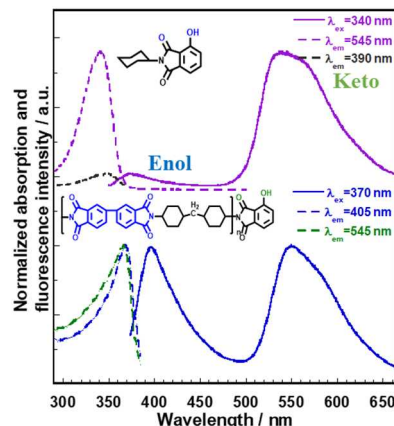


Fig. 2 Excitation / emission spectra of 3HNHPI and sBPDC-3HPA

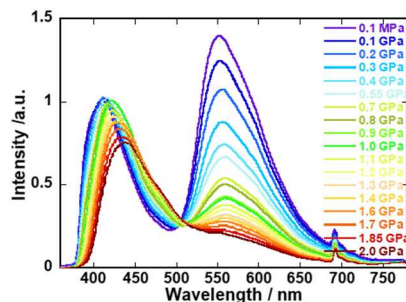


Fig. 3 Fluorescence spectra of sBPDC-3HPA ($r = 3.92$) at elevated pressures.

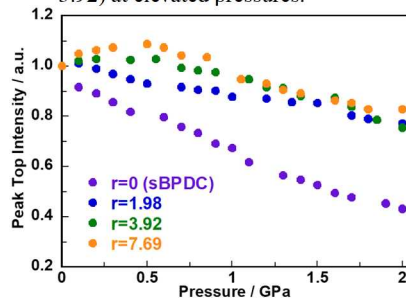


Fig. 4 Pressure-induced variations in main-chain fluorescence intensity of sBPDC-3HPA (and sBPDC). The end group fraction, r , for each end-capped PI is inset.