

## 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

**Analysis of pressure-induced variations in luminescence behaviors of polyimide having fluorescent terminal groups displaying excited-state intramolecular proton transfer.**(Tokyo Tech.) MUTO Koichiro; FUJIWARA Eisuke; ISHIGE Ryohei; ANDO Shinji

**Abstract:** Pressure-induced variations in luminescence behaviors of semi-aliphatic polyimides (PIs) with/without fluorescent terminal groups (*s*BPDC-3HPA and *s*BPDC) which display excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) were investigated. Fluorescence and UV-vis absorption spectra were measured under elevated pressures up to 2 GPa for analyzing correlation between the luminescence properties and the aggregation structures of PIs. By applying pressure, *s*BPDC PI exhibited a gradual decrease of the fluorescence from the main chain caused by aggregation caused quenching (ACQ). On the other hand, *s*BPDC-3HPA exhibited a slight decrease in the main chain fluorescence as well as a significant reduction in the ESIPT fluorescence from the terminal groups. These results indicate that the ACQ in the main chain can be effectively suppressed by introduction of fluorescent terminal groups.

【序】優れた柔軟性を有する発光性高分子材料は、発光ダイオードやフレキシブルディスプレイなど幅広い用途展開が期待されている。蛍光性ポリイミド (PI) は、他の高分子材料と比較して極めて高い耐熱性や耐薬品性、機械的強度を有するため、新規の高性能発光材料として注目を集めている。我々はこれまで、分子鎖の電子状態制御に基づき様々な発光色を示す蛍光性・燐光性 PI 薄膜を創製してきた[1]。特に、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 PI は、極めて大きなストークスシフトを示し、太陽光波長変換膜への応用が可能である[2]。一方、PI の発光特性は分子鎖の凝集状態にも強く依存することから、我々は蛍光性 PI に圧力を印加し凝集状態を稠密化させることで、PI 主鎖骨格由来の発光強度が減衰することを解明した[3]。そこで本研究では、ESIPT 発光能を有する置換基を分子鎖末端に導入した PI (Fig. 1) に対し高圧下における蛍光および UV-vis 光吸収スペクトル測定を行い、主鎖および末端基の発光特性の圧力変化を調査することで、分子内／分子間エネルギー移動機構の圧力依存性に関する知見を得ることを目的とした。

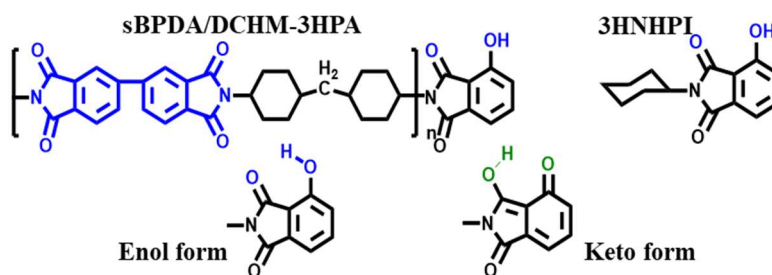


Fig. 1. Chemical structures of end-capped PI and model compound

【実験】測定試料として、1) 末端封止を行わない PI(*s*BPDC) 薄膜、2) 末端封止した PI(*s*BPDC-3HPA) 薄膜に加え、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). 大気圧下では分光蛍光光度計 (日立ハイテック, F-7100) を用いて励起/蛍光スペクトルを測定した. 一方, 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 に切り出した薄膜を圧媒 (出光, 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.

【結果と考察】 Fig. 2 に示すように, *s*BPDC-3HPA 末端基の Keto 体からの ESIPT 蛍光 (550 nm) の励起ピーク (370 nm) が, 3HNHPI の ESIPT 蛍光の励起ピーク (340 nm) ではなく *s*BPDC-3HPA の主鎖蛍光 (400 nm) の励起ピークと一致したことから, *s*BPDC-3HPA において 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. 一方, 3HNHPI の Enol 体の蛍光スペクトルと *s*BPDC-3HPA 主鎖の励起スペクトルの重なりから, 末端基から主鎖へのエネルギー移動も可能と考えられる. *s*BPDC の蛍光強度は圧力印加とともに顕著に減少した (Fig. 3). これは凝集状態の稠密化に伴って分子間エネルギー移動効率が增大し, 励起状態におけるエネルギー散逸, すなわち無輻射失活が増大したためと考えられる. 一方, *s*BPDC-3HPA における蛍光強度の圧力依存性は主鎖と末端基で大きく異なり, 前者がほとんど減衰を示さなかったのに対し, 後者は顕著に減衰した (Fig. 4). これは *s*BPDC-3HPA において, 大気圧下では末端基蛍光として緩和したエネルギーの一部が, 高圧下では主鎖蛍光として緩和するように光物理過程が変化した結果と解釈できる. 以上から, 蛍光性 PI 末端への ESIPT 蛍光性基の導入により高圧下における主鎖蛍光の減衰を抑制できる可能性が示され, 発光性 PI 材料の発光効率向上に有用な知見と考えられる.

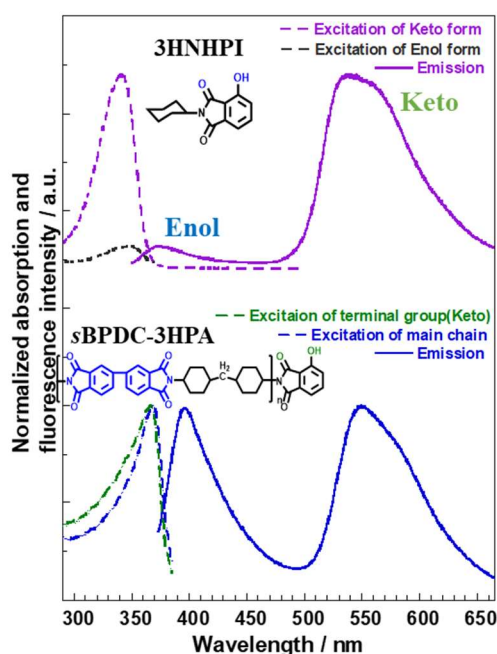


Fig. 2 Excitation / emission spectra of 3HNHPI and *s*BPDC-3HPA PI.

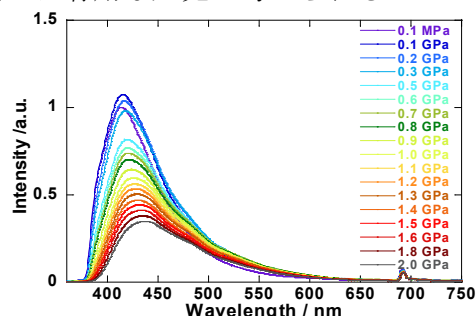


Fig. 3 Fluorescence spectra of *s*BPDC at elevated pressures.

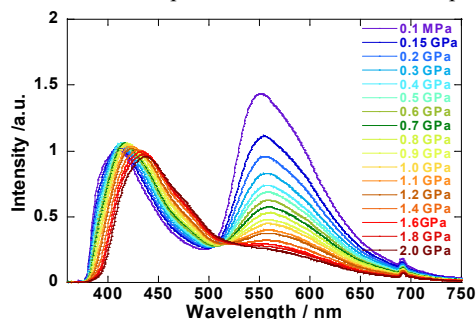


Fig. 4 Fluorescence spectra of *s*BPDC-3HPA PI at elevated pressures.

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15212 (2009).
- [2] K. Kanosue, R. Augulis, V. Gulbinas, S. Ando, *et al.*, *Macromolecules*, **49**, 1848 (2016).
- [3] K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, *Macromolecules*, **47**, 3951 (2014).