

励起状態プロトン移動蛍光を示す末端修飾ポリイミドの 合成経路の開発と薄膜の光学特性

東工大・物質理工 ○田淵 敦子・奈良 麻優子・石毛 亮平・早川 晃鏡・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、太陽光波長変換膜等への応用が期待される。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) が小さく、変換効率も十分ではない [1]。一方、分子内水素結合を形成するイミド化合物 (3TfAPI, Fig. 1) は、CHCl₃ 溶液中および結晶状態において、励起状態プロトン移動 (ESIPT) 由来の SS の大きな蛍光を示すことが報告されている [2]。ESIPT は光励起直後の分子内プロトン移動により分子構造 (N 型) が互変異生体 (T 型) へ変化し、エネルギー安定化することで長波長蛍光を示す現象である。本研究では、ESIPT の発現が期待される新規化合物 3TfAPI を PMMA に対して 1.0 wt% の比率で分散した膜 (PMMA 分散膜)、および 3TfAPI を末端に有する PI 膜の試料について発光特性を検討した。末端を修飾する PI には青色蛍光性 PI (ODPA/CHDA) を用い、末端基分率 r が異なる 3 種の PI ($r = 1.98, 3.96, 7.92$) を調製して比較した。

【結果と考察】Fig. 1 に 3TfAPI の励起/蛍光スペクトルを示す。PMMA 分散膜は CHCl₃ 溶液および多結晶状態と同様に、ESIPT を経由した T 型由来の SS の大きな蛍光を示し、紫外線照射下で黄色蛍光を示した。その蛍光量子収率 (Φ) は溶液中と比較して、結晶試料および PMMA 分散膜が高い値を示した。これは、分子の局所運動に由来する無輻射失活が抑制されたためと考えられる。さらに、かさ高い置換基の導入によりエネルギー移動に伴う無輻射失活の原因となる分子凝集が抑制された結果、結晶試料においても高い Φ 値 ($=0.34$) を示したと考えられる。さらに Fig. 2 に示すアミン塩酸塩を原料とする経路により副反応を防ぎ、高純度の 3TfAPA が簡易に得られることを見いだした。3TfAPA を末端に導入した PI (3TfAPA-PI) 膜は、無色透明かつ紫外線照射下で ODPA/CHDA とは異なる水色蛍光を示した (Fig. 3)。但し、蛍光スペクトルには 400 nm に主鎖由来の蛍光、442 nm と 460 nm に 3TfAPA 由来の蛍光が観測されたものの、ESIPT 蛍光のピークは観測されなかった。これは基底状態において 3TfAPA のアミド基から H⁺が脱離し、アニオン体になったためと考えられる。以上より、3TfAPI は ESIPT を介した長波長蛍光を示し、局所分子運動と密な凝集の抑制が高い蛍光性につながることを明らかにした。一方、3TfAPA-PI では ESIPT 蛍光が認められず、基底状態での H⁺脱離が示唆されたことから、今後は酸性条件における光学特性評価等を進める。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).
[2] 神原武彦・鹿末健太・安藤慎治, 光化学討論会予稿集, 1P019 (2014).

Development of synthetic pathways of terminal-modified polyimides showing ESIPT fluorescence and optical properties of thin films.

Atsuko TABUCHI, Mayuko NARA, Ryohei ISHIGE, Teruaki HAYAKAWA, and Shinji ANDO (Sch. of Mat. and Chem. Tech., Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: tabuchi.a.aa@m.titech.ac.jp)

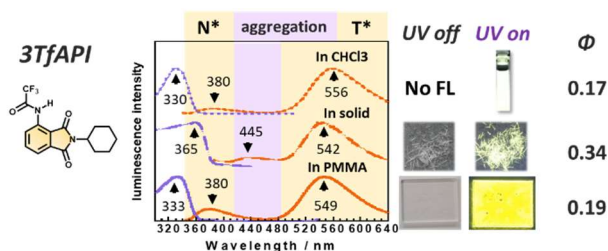


Fig.1 Chemical structure of an imide model compound and its excitation / emission spectra in solution (top), in crystalline state, and in PMMA matrix (bottom).

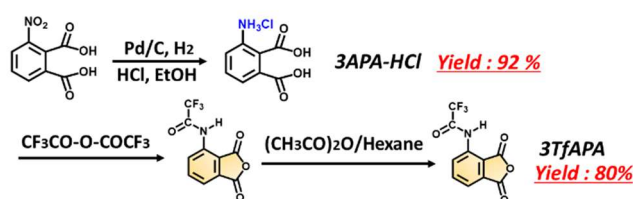


Fig.2 Synthetic scheme of the new ESIPT anhydride (3TfAPA).

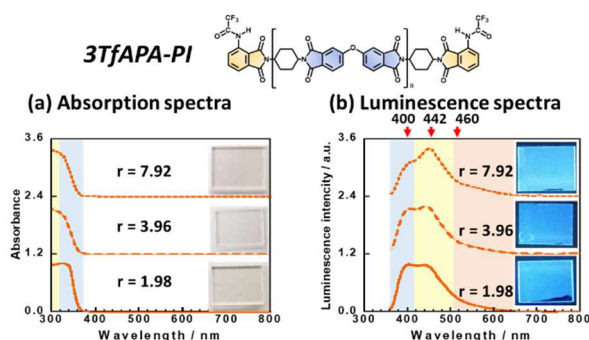


Fig.3 Chemical structure, and (a) UV/vis absorption and (b) luminescence spectra of 3TfAPA-PI.