

温度可変条件下における高発光性ポリイミドの蛍光・燐光特性解析

東工大・物質理工 奈良 麻優子・藤原瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】我々はこれまでに一次構造の制御に基づき、様々な発光色を示す蛍光・室温燐光性ポリイミド (PI) を開発してきた[1-3]. また、酸二無水物部に形態自由度の高いエーテル結合を導入することで PI 分子鎖の凝集状態が疎になり、発光量子収率が增大することを報告している ($\Phi = 0.11 \sim 0.20$) [1]. 一方、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DCHM) をジアミンとして用いた 4 種類の蛍光性 PI の検討から、DCHM 部の局所的な分子運動性によって無輻射失活が促進されることが示唆された[4]. 本研究では、DCHM に比べて剛直な骨格を有する *trans*-シクロヘキサンジアミン (CHDA) の 1,3 体と 1,4 体を用いた二種類の PI (Fig.1) を新規に合成し、各 PI 薄膜の温度可変発光スペクトルおよび発光寿命測定に基づき、励起状態からの失活機構を詳細に検討した.

【結果と考察】OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の UV-vis 光吸収スペクトル/発光スペクトルを Fig. 1 に示す. いずれの PI 薄膜も吸収帯は紫外域にあるため無色透明であり、UV 照射下で青色蛍光を示したが、OD-14CH, OD-13CH の室温での発光量子収率 (Φ) は OD-DC と比較して、2 倍以上に増大した. 蛍光寿命 (τ_F) と、発光スペクトルのピーク面積から算出される各温度での相対発光量子収率 (Φ_F) を用いて、励起一重項からの無輻射速度定数 (k_{nr}) を評価したところ (Fig. 2), 全温度域で k_{nr} の順列は OD-13CH $\leq$ OD-14CH $<$ OD-DC となった. これは OD-DC, OD-14CH, OD-13CH の順に無輻射失活の頻度が小さいことを示す. PI の無輻射過程は、おもに分子鎖間の励起エネルギー移動にともなう失活と分子鎖の局所運動に起因すると考えられる. そこで PI 分子鎖の凝集状態を評価したところ、OD-14CH, OD-13CH, OD-DC の順に疎であった. また、DFT 計算に基づき CHDA の 1,4 体と 1,3 体の分子内回転の自由度を比較したところ、1,3 体がより高い回転障壁をもつことが明らかとなり、OD-DC, OD-14CH, OD-13CH の順にジアミン部の運動性は低下する. したがって、OD-PI 薄膜と比較すると OD-14CH, OD-13CH 薄膜では励起エネルギー移動を介した失活が促進されるものの、ジアミン部の局所運動性が顕著に低下する結果、高い Φ を示したと考えられる. また、これらの PI と低分子モデル化合物 (ODPA-MC, Fig. 3) の Φ 値を比較すると、OD-14CH, OD-13CH 薄膜は ODPA-MC と比較して高い Φ を示した. 蛍光速度定数 $k_F (= \Phi/\tau_F)$ が PI と ODPA-MC でいずれも同程度であったことから、OD-14CH, OD-13CH では無輻射失活が抑制され、 $k_{nr} (= 1 - \Phi/\tau_F)$ が減少したためと結論づけた. 以上より、分子内の回転自由度が抑制されたジアミンを用いて高分子化することで、分子間での励起エネルギー移動と分子の局所運動性の双方が抑制され、高発光性材料が得られることを実証した.

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS. Macro. Lett.*, **5**, 1301-1305, (2016).
- [3] K. Kanosue, S. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **3**, 39-49 (2019).
- [4] M. Nara, E. Fujiwara, R. Ishige, S. Ando, *The abstract of Annual Meeting on Photochemistry 2019*, 1A01 (2019).

Analysis of Fluorescence and Phosphorescence Properties of Highly Luminescent Polyimides under Variable Temperature.

Mayuko NARA, Eisuke FUJIWARA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO

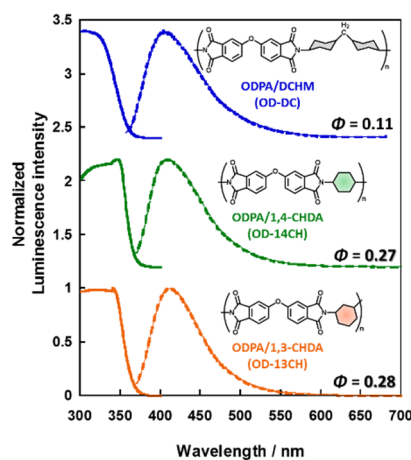
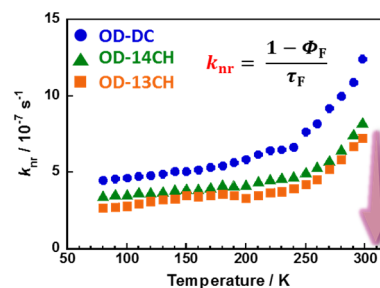
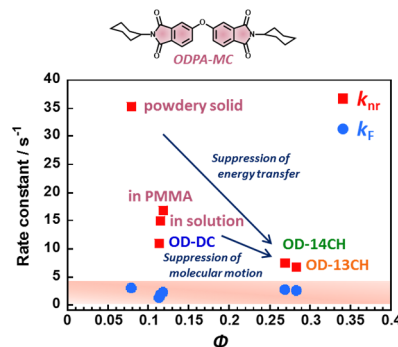
Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

Fig. 1 Absorption / emission spectra of PI films at 298 K.

Fig. 2 Temperature dependence of k_{nr} of PI films from 80 to 298 K.Fig. 3 Relationships between the rate constants (k_F , k_{nr}) and Φ of PIs and ODPA-MC at 298 K.