

P6 励起状態分子内プロトン移動性発光体を有する白色蛍光ポリイミドの開発

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】紫外光励起により白色光を発する有機高分子は白色 OLED への応用が期待される。可視全域に広がる白色発光スペクトルの実現には複数の発光体の混合物が用いられるが、これを単一組成物で再現できれば、各成分の再吸収や相分離が回避され、生産性と描画特性が向上する。高耐久性を有する初期の蛍光性 PI は、励起波長と蛍光波長の差（ストークスシフト, SS ）が小さく、蛍光の長波長化が困難であった[1]が、我々はモデル化合物（**3TfAPI**, **Fig. 1a**）の結晶や溶液が励起状態分子内プロトン移動（ESIPT）を介して SS の大きな蛍光を示すことを報告した（**Fig. 1b**）[2]。ESIPT は励起状態において分子内プロトン移動による N 型から T 型への互変異性を介して輻射失活する現象であり、その特性は周囲の環境に強く依存する[3]。本研究では新規の ESIPT 性イミド化合物（**3TfAPA**, **Fig. 1c**）を設計し、これを青色蛍光 PI（**ODDC** または **ODtDA**）に修飾した新規の蛍光性 PI（**Fig. 1d**）を合成して、その発光特性を検討した。

【実験】**ODPA** と **DCHM** または **iDACH** を窒素雰囲気下、DMAc 溶液中にて 1 日攪拌後、異なる分率（ $r=1.98, 3.96, 7.92, 14.8$ ）の **3TfAPA** を加えて 2 日間反応させ、前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。この溶液を石英基板上にスピンコートし、70°C で 20 min 乾燥後、220 °C で 1.5 h 熱処理することで末端修飾 PI 薄膜を得た。

【結果・考察】**ODDC-3TfAPA** 薄膜の UV-vis 光吸収スペクトル／発光スペクトルの r 依存性を **Fig. 2a** に示す。いずれの PI 薄膜も無色透明であり、紫外線照射により青から水色の蛍光を示した。発光スペクトルの比較より、400 nm のピークを **ODDC** 由来、440 nm と 550 nm のピークを **3TfAPA** 由来の蛍光に帰属した。 SS の大きな 550 nm の蛍光（ $SS=10888\text{ cm}^{-1}$ ）は T^* の蛍光に対応し、440 nm の蛍光は少量の酸添加（0.5 当量の硫酸）でピーク強度が減少したため（**Fig. 2b**）アニオン体に帰属した。アニオン蛍光の抑制により $r = 7.92$ で白色光が得られた。また、局所運動が拘束された **ODtDA** をジアミンに用いると、無輻射失活の抑制により、量子収率は 1.7 倍に増加した。以上の結果から青色蛍光 PI の末端への ESIPT 性黄色蛍光分子の導入により単一高分子系で強い白色蛍光を室温下で得ることに成功した。さらに新規のモデル化合物

（**3TsAPI**, **Fig. 1a**）の溶液は溶媒種に依存してきわめて多様な発光色を示した。この知見を基に今後は多色蛍光 PI の開発を目指す。

【参考文献】[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009), [2] T. Kambara, K. Kanosue, S. Ando, *Abst. Annual Meet. Photochem.* 1P109 (2014), [3] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules*, **48**, 1777-1785 (2015).

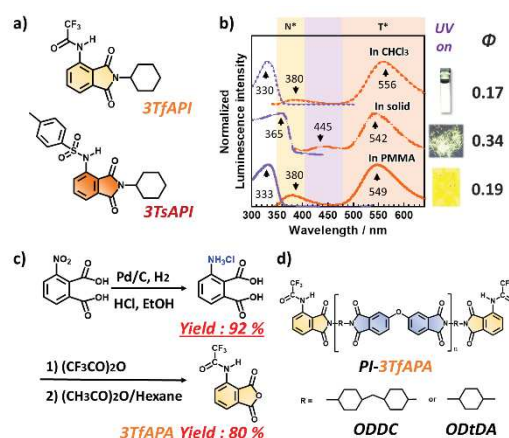


Fig. 1 (a) Chemical structures of the imide compounds (**3TfAPI**, **3TsAPI**). (b) Excitation / emission spectra of **3TfAPI** in solution, in crystalline state, in PMMA matrix. (c) Synthetic scheme of the new ESIPT anhydride (**3TfAPA**). (d) Chemical structures of the end-capped PIs (**ODDC-3TfAPA**, **ODtDA-3TfAPA**).

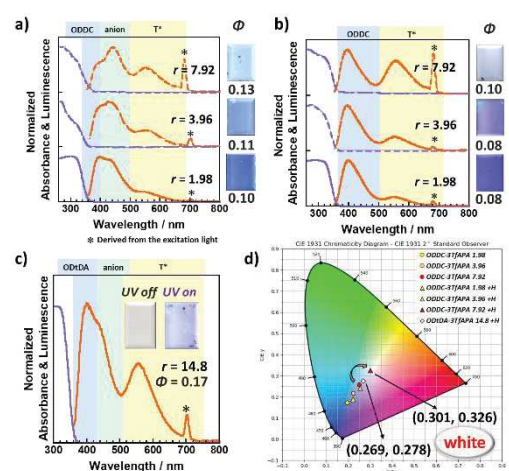


Fig. 2 UV-vis absorption and luminescence spectra of (a) **ODDC-3TfAPA**, (b) **ODDC-3TfAPA** with 0.5eq. H_2SO_4 , (c) **ODtDA-3TfAPA** with 0.5eq. H_2SO_4 . (d) CIE(1931) chromaticity coordinates of the end-capped PIs.



Fig. 3 Fluorescent solvatochromism of **3TsAPI** in various solvents.

Development of a white-color fluorescent polyimide end-capped with a luminophore undergoing excited state intramolecular proton transfer

Atsuko Tabuchi, Mayuko Nara, Teruaki Hayakawa, Ryohei Ishige, Shinji Ando

(¹Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: tabuchi.a.aa@m.titech.ac.jp