

東工大・物質理工 ○土井真里奈・武藤江一郎・奈良麻優子・梁乃強・藤原瑛右・石毛亮平・安藤慎治
JFE ケミカル 佐野浩介, 森 浩章

【諸言】我々はこれまで半脂環式ポリイミド (PI) を基盤として、高い耐久性を兼ね備えた新規の光機能材料を報告してきた¹。量子収率や発光寿命など光学特性のさらなる向上が期待される中で、燐光発光過程は蛍光発光と比較して分子運動による無輻射失活の寄与が大きく、低温下 (77 K) では分子鎖の局所運動の抑制により発光強度が顕著に増大する²。すでに蛍光発光性 PI と燐光発光性 PI の共重合による白色発光性 PI の開発に成功しているが³、発光性 PI の骨格に π 共役系を伸張した酸二無水物を用いた場合には、強い π - π スタッキングによる分子運動の抑制により燐光特性のさらなる向上が期待できる。そこで本研究では、ナフタレン骨格を有する酸二無水物とシクロヘキシルジアミン (DCHM) から新規の PI を合成し、それらの燐光強度や燐光寿命を評価した。また、波長範囲の広い紫外光を燐光発光に変換することを目的として、異なる励起波長を有する酸二無水物からなる共重合 PI を合成し、発光スペクトルの比較に基づいて酸二無水物間のエネルギー移動過程について検討した。

【実験】2,3,6,7-ナフタレン骨格を有する酸無水物 (NT) および NT に臭素を導入した化合物 (DBrNT) とシクロヘキシルジアミンからなる低分子イミド化合物 (NT-MC, Br-MC) を合成し、PMMA 中に分散した薄膜を調製した。また、DCHM と二種の酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA) および 4,4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) を共重合した PI (N6-PI, Br6-PI および NO-PI, BrO-PI) を合成して (Fig. 1), 薄膜を調製した。なお、NT および DBrNT と DCHM からなるホモポリイミド酸は溶剤溶解性に乏しく製膜が困難であったことから、これらの発光特性に関与せずに溶解性の向上が見込まれる 6FDA との共重合体を合成した。また NT, DBrNT とは励起波長が異なる酸無水物として ODPA を用い、これらの PI 薄膜の発光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】NT-MC と N6-PI, Br-MC と Br6-PI の発光スペクトル (Fig. 2) は類似の形状を示し、6FDA との共重合がこれらの発光特性に影響しないことを確認した。特に、Br-MC では剛直なナフタレン骨格と臭素による重原子効果に起因する明確な室温燐光が観測され、Br6-PI においても蛍光強度に比べはるかに強い室温燐光が観測された (Fig. 2(b))。次に、BrO-PI を異なる紫外光波長で励起した発光スペクトルを示す (Fig. 3)。DBrNT と ODPA は励起波長がそれぞれ 390 nm、340 nm と異なることから、励起波長を調節することでそれぞれの酸二無水物部を選択的に励起することが可能となる。ODPA-PI は 340 nm 励起により 400 nm 付近に蛍光を示すが、BrO-PI は ODPA 部を選択的に励起しても 400 nm 付近に発光ピークを示さなかった。このことは、励起状態の BrO-PI において ODPA 部から DBrNT 部への高効率エネルギー移動が生じていることを示している。この結果より、異なる励起波長を有する複数の酸二無水物から合成した共重合 PI 膜を基盤として、広い波長範囲の紫外線を吸収し、そのエネルギーを効率よく可視光に変換することが可能であることが示された。

【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. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **3**, 39-49 (2019). [3] M. Nara, R. Orita, R. Ishige, S. Ando, *ACS Omega*, **5**, 14831-14841 (2020).

Optical Properties of Luminescent Copolyimides Containing Naphthalene Core. Marina DOI¹, Koichiro MUTO¹, Mayuko NARA¹, Naiquiang LIANG¹, Eisuke FUJIWARA¹, Ryohei ISHIGE¹, Shinji ANDO¹, Kosuke SANO², Hiroaki MORI² (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Inst. Technol., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan, ²JFE Chemical Corp., Chem. Lab. Chuo-ku Kawasaki 1, Chiba, 260-0835, Japan) Tel: 03-5734-2889, Fax: -2889, E-mail: doi.m.aj@m.titech.ac.jp

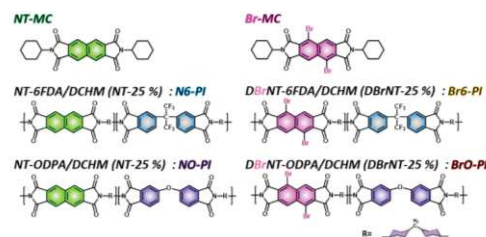


Fig. 1 Chemical structures of imide compounds and PIs

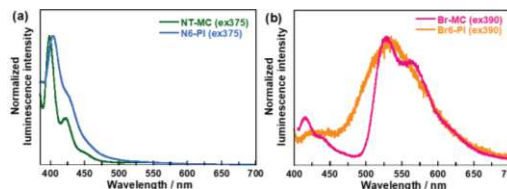


Fig. 2 Emission spectra of (a) NT-MC and N6-PI, (b) Br-MC and Br6-PI

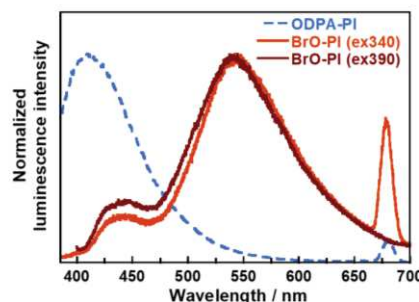


Fig. 3 Emission spectrum of ODPA-PI and BrO-PI irradiated at 340 and 390 nm