

燐光性含臭素ポリイミドの高圧印加による凝集状態と発光特性変化の相関解析

東工大物質理工¹ ○磯田 隆一¹・武藤 江一朗¹・土井 真里奈¹・石毛 亮平¹・安藤 慎治¹

【緒言】我々はこれまでに、脂環式ジアミンと芳香族酸二無水物からなる半芳香族 PI が蛍光特性を示すことを報告してきた。さらに、半芳香族 PI への重ハロゲン(Br, I)の導入により、室温燐光を示す PI の開発に成功した[1-2]。PI の光学特性は、その化学構造のみならず、分子鎖の凝集状態にも強く依存することが知られている。PI の凝集状態を変化させる手法として「静水圧印加」が有効であり、これまでに高圧印加による分子間距離の減少にともなう励起エネルギー移動の促進により、蛍光性 PI の蛍光強度が減少することを報告している[3-4]。一方、燐光過程は分子運動による三重項励起子の熱失活（無輻射失活）と競合するため、加圧による分子運動の抑制は燐光強度を増大させ得る。本研究では、室温燐光を示す臭素化イミド化合物と臭素化 PI の高圧下における発光スペクトルに基づき、圧力印加による凝集状態の稠密化と燐光発光特性の相関を、分子の運動性と励起エネルギー移動の観点から明らかにすることを目的とした。

【実験】測定試料として、燐光発光を示す臭素化イミド化合物:DBrBPDA-ch (DBr-MC, Fig. 1 left) をポリメチルメタクリレート (PMMA) 中に 濃度 1.0 wt% で分散させた薄膜、および臭素化 PI : DBrBPDA/DCHM (DBr-PI, Fig. 1 right) の薄膜を用いた。加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2) に各薄膜を圧媒（出光興産, Daphne 7474）、ルビー片とともに充填し、常圧～8.5 GPa の静水圧を印加した状態で発光スペクトルを測定した。試料室内の圧力は、同封したルビー片の蛍光ピーク波長により計測した。

【結果と考察】DBr-MC の分散薄膜と DBr-PI 薄膜の発光スペクトル（励起波長 365 nm）の圧力依存性をそれぞれ Figs. 3, 4 に示す。両試料は 430 nm 付近に蛍光発光ピークを、500–570 nm 付近に燐光発光ピークを示した。DBr-MC の燐光ピーク強度は、8.0 GPa の圧力下において大気圧下のそれと比較して約 10 倍に増大した。DBr-MC の分散薄膜では DBr-MC は PMMA 中で孤立した分子として振る舞うため同種分子間の励起エネルギー移動に起因する無輻射失活が十分に抑制されており、高圧印加による分子運動の抑制により燐光強度が増大したと考えられる。一方 PI 薄膜では、燐光ピーク強度は 0.9 GPa までは増大したが、それ以上の高圧域では減少に転じた。これは 0.9 GPa までの圧力域では分子運動抑制による無輻射失活抑制の寄与が大きく、0.9 GPa 以上の圧力域では分子鎖間距離の短縮に伴う分子鎖間の励起エネルギー移動を介した無輻射失活の寄与が分子運動抑制の効果を上回ったためと考えられる。以上の結果より、燐光性 PI への圧力印加では「分子運動抑制に伴う無輻射失活の低減」と「分子鎖間距離の減少による無輻射失活の増大」の相反する効果をもたらし、燐光強度はある圧力域において極大を示すことを明らかにした。

【参考文献】[1] Kanasue, K., Augulis, R., Peckus, D., Karpicz, R., Tamulevičius, T., Tamulevičius, S., Gulbinas, V., Ando, S. *Macromolecules*, **49**, 1848–1857(2016). [2] Kanasue, K., Hirata, S., Vacha, M., Augulis, R., Gulbinas, V., Ishige, R., Ando, S. *A Mater. Chem. Front.*, **3**, 39–49(2019).[3] Takizawa, K., Wakita, J., Sekiguchi, K. & Ando, S. *Macromolecules* **45**, 4764–4771 (2012). [4] Fujiwara, E., Fukudome, H., Takizawa, K., Ishige, R. & Ando, S. *J. Phys. Chem. B* **122**, 8985–8997 (2018).

Correlation Analysis of High Pressure Induced Changes in Aggregated States and Optical Properties of a Phosphorescent Bromine-Containing Polyimide.

Ryuichi ISODA¹, Koichiro MUTO¹, Marina DOI¹, Ryohei ISHIGE¹, Shinji ANDO¹ (¹Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

¹Tel& Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: isoda.r.aa@m.titech.ac.jp

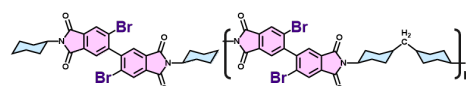


Fig. 1 Chemical structures of DBr-MC (left) and DBr-PI (right).

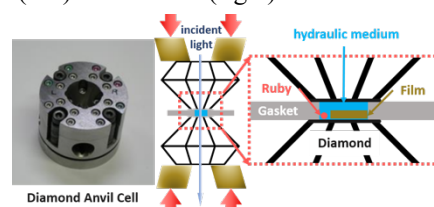


Fig. 2 Photo images and cross-sectional drawings of diamond anvil cell (DAC).

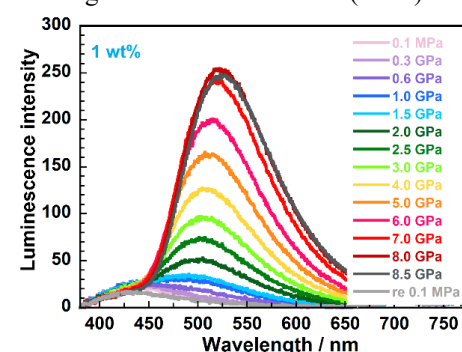


Fig. 3 Pressure dependence of the emission spectra observed for the DBr-MC film.

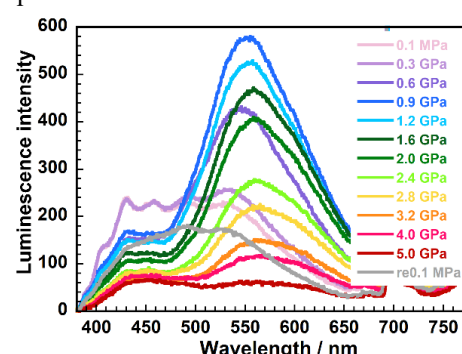


Fig. 4 Pressure dependence of the emission spectra observed for the DBr-PI film.