

含硫黄ポリイミドの蛍光・燐光特性における重原子効果の検証と分子運動性の制御

東工大物質理工¹ 山松 寛華, 田淵 敦子, Naiqiang Liang, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【緒言】蛍光性ポリイミド (PI) は剛直な一次構造に起因して耐熱性, 耐光性, 透明性, 化学的安定性, 機械的強度に優れることから, 太陽光波長変換膜への応用が期待される[1]. 太陽光波長変換膜には, 可視域における高い光透過性と励起光と発光の波長の差であるストークスシフト (SS) の大きな長波長の発光が求められる. 燐光は励起三重項から励起三重項状態への項間交差を伴うため, 蛍光と比較して SS の大きな発光を示し, これは重原子の導入により促進される. われわれは重ハロゲンである臭素を導入した PI が, 室温燐光を示すことを報告している[2]. また先行研究において, 酸二無水物部に酸素を導入した PI は真空や低温下で比較的強い燐光を示し, ジアミンの運動性を抑制した PI では発光量子収率が高くなることが報告されている[3]. そこで本研究では重原子として硫黄を導入した酸二無水物と脂環式ジアミン (14CH) からなる PI 群 (S-PIs) の蛍光・燐光特性を検討した (Fig. 1). さらに分子運動性の抑制による無輻射失活の低減を企図し, 剛直なアダマンタンジアミン (1,3-Adm) を用いた PI を調製した.

【結果と考察】OD-14CH, SD-14CH の PI 薄膜は無色透明であり, 紫外線照射下において青色蛍光を示した. 一方, 2S-14CH, 3S-14CH の PI 薄膜は淡黄色を呈し, 紫外線照射下において緑色蛍光を示した (Fig. 2). S-PIs の発光スペクトルは OD-14CH と比較して長波長シフトした. 硫黄原子は酸素原子と比較して電子雲の広がりが大きく π 共役系が拡張されるため, 遷移エネルギーが減少するとともに, 励起状態におけるコンホメーション変化が生じ, 長波長蛍光を示したと考えられる. いずれの S-PIs も室温の大気圧下, 真空下ともに顕著な燐光は示さなかった (SD-14CH のみ室温真空下で 550 nm 付近に弱い燐光発光を示した). これより無輻射失活における酸素へのエネルギー移動の寄与は小さいと考えられる. 一方, 低温ではすべての S-PIs で 550 nm 付近に燐光が観測され, その強度は降温とともに増大した. 室温と 77 K における光学測定より, 無輻射失活速度定数 (k_{nr}), 項間交差の量子収率 (Φ_{ISC}), 項間交差速度定数 (k_{ISC}) を評価した (Fig. 3). S-PIs の Φ_{ISC} , k_{ISC} が OD-14CH と比較して大きいことから, 硫黄の重原子効果により項間交差が促進され k_{nr} が増加したと考えられる. 特に SD-14CH は励起三重項状態から基底状態への項間交差速度定数である k_{TS} が S-PIs の中で最小であった. この結果から SD-14CH は 2S-14CH, 3S-14CH と比較して分子運動が抑制され, 室温真空下で弱いながらも燐光を発現したと考えられる. また, SD-13Adm, 2S-13Adm, 3S-13Adm の発光量子収率はそれぞれ $\Phi = 0.06, 0.09, 0.07$ となり 14CH をジアミンとする S-PIs に比べてわずかに高い値を示した. これは剛直な構造を有するアダマンチル基の導入により分子運動を介した無輻射失活が抑制されたためと考えられる. しかし, その増加量はわずかであり, SD-13Adm に関しては SD-14CH に比べ Φ が小さくなった. かさ高いアダマンタンの導入により分子鎖周辺の自由体積が増加し, 分子運動の抑制効果が緩和された可能性が考えられる.

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*. **113** 15212–15224 (2009).
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.* **5** 1301–1305 (2016).
- [3] M. Nara, E. Fujiwara, R. Ishige, S. Ando, *Polymer Preprints*, Japan 1Pb046 (2020).

Verification of the heavy atom effect and control of molecular motion on the fluorescence and phosphorescence properties of sulfur-containing polyimides

Hiroka Yamamatsu, Atsuko Tabuchi, Naiqiang Liang, Ryohei Ishige, Shinji Ando

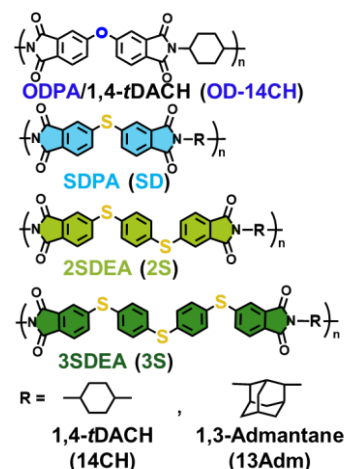
(1Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)¹Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: yamamatsu.h.aa@m.titech.ac.jp

Fig. 1 Chemical structures of photoluminescent polyimides (PIs).

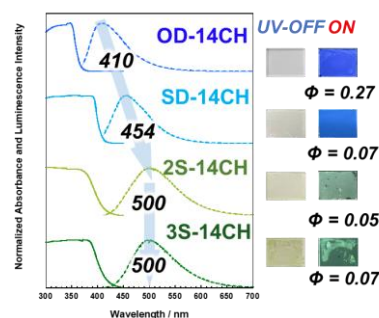
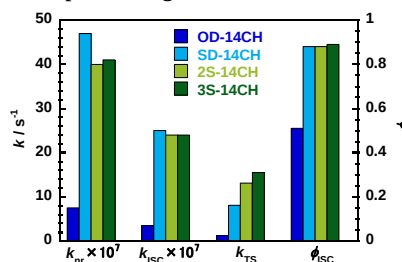


Fig. 2 Absorption / emission spectra and photo images of the PI films.

Fig. 3 Rate constants of nonradiative deactivation (k_{nr}), intersystem crossing (k_{ISC}) and internal conversion (k_{TS}), and quantum yield of ISC (Φ_{ISC}) for PI films.