

ナフタレンおよびビフェニル骨格を有する発光性イミド化合物の遅延発光特性

東工大物質理工¹・JFE ケミカル² ○土井 真里奈¹・武藤 江一朗¹・奈良 麻優子¹・梁 乃強¹
・森 浩章²・石毛 亮平¹・安藤 慎治¹

【諸言】長寿命発光材料は、バイオイメージングや非常用標識等への応用が期待されるが、現在実用化されている長寿命発光材料のほとんどは無機系材料である[1]。既存の長寿命発光材料にはレアメタルが使用され、高温処理が必要かつ原料価格や製造費用も高いため、安価かつ簡便な方法で製造可能な有機化合物による長寿命発光材料の開発が求められている。有機化合物の長寿命発光の代表例に熱活性化遅延蛍光[2]や重ハロゲンの導入による室温燐光[3]が挙げられるが、これらの発光は励起三重項状態 (T^*) を介する現象であり、分子運動や大気中の酸素によって無輻射失活しやすい。一般に室温・大気中で有機化合物の長寿命発光を達成することは困難であるが、最近われわれは、ナフタレン骨格およびビフェニル骨格を有する低分子イミド化合物 (MC) を透明高分子母材に分散させた薄膜が、室温・大気中において、紫外線の長時間照射により長寿命の発光 (遅延発光: DL) を発現することを見出した。本研究ではこの DL の発光挙動と発現機構の解明を目的とした。

【実験】2,3,6,7-ナフタレン酸二無水物 (NT) および 4,4',5,5'-ビフェニル酸二無水物を用いて、MC (NT-MC および sBP-MC) (Fig. 1) を合成し、それらを PMMA 中に重量分率 0.2 wt% で分散させた薄膜 (NT-MC および sBP-MC 分散薄膜) を調製した。これらの薄膜に対し、発光スペクトル測定、発光寿命測定を行い、DL 特性を評価した。

【結果と考察】Fig. 2 に NT-MC および sBP-MC の発光スペクトルを示す。両試料のスペクトルは、紫外光の照射時間が短い間は 400 nm 付近に蛍光ピークのみを示したが、照射時間が 1.5 分および 4 分を超えると、それぞれ 530, 525 nm 付近に新たな発光ピークが現れ、その強度は照射時間の増加とともに増大した。これらの発光のピーク波長は、各試料において極低温下 (77 K) で観測される燐光と波長域が一致したことから T^* 状態からの燐光発光に帰属した。紫外光を 15 min 照射した後に暗状態とし、燐光のピーク波長における DL 発光強度の減衰挙動を評価した (Fig. 3)。発光強度の減衰曲線を $I(t) = A \times \exp(-t/\tau)$ によりフィッティングし、DL の発光寿命 τ を算出した。ここで、 $I(t)$ は時間 t における発光強度、 A は定数である。DL の発光寿命は NT-MC で $\tau = 1.30$ s、sBP-MC で $\tau = 0.66$ s であり、両分散薄膜が長寿命の DL を示すことを見出した。これらの試料の DL の発光機構の模式図を Fig. 4 に示す。NT-MC および sBP-MC は励起一重項 (S^*) 状態と T^* 状態のエネルギーギャップが大きいことから項間交差の効率が低く、平衡状態では燐光をほとんど示さない。一方、紫外光が長時間照射されると、 T^* 状態に近いエネルギー準位を持つトラップ準位に電子が蓄積され、この電子が徐々に T^* 状態へ遷移 (拡散) し、その後に燐光過程を経て基底状態に遷移することで長寿命の DL が生じたと推察される。以上より、PMMA 中に分散された NT-MC および sBP-MC が室温・大気中において、トラップ準位を経由した燐光発光に基づく長寿命 DL を発現することを見出し、実用的な長寿命発光有機材料の開発に資する知見を得た。

【参考文献】[1] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2670 (1996). [2] W. Li, Z. Li, C. Si, M.Y. Wong, K. Jinnai, A.K. Gupta, R. Kabe, C. Adachi, W. Huang, E. Zysman-Colman, I.D.W. Samuel, *Adv. Mater.*, **32**, 2003911 (2020). [3] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301 (2016).

Delayed Luminescence Properties of Imide Compounds having Naphthalene and Biphenyl Core Structures

Marina DOI¹, Koichiro MUTO¹, Mayuko NARA¹, Naiqiang LIANG¹, Ryohei ISHIGE¹, Hiroaki MORI², Shinji ANDO¹ (¹Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan ²Chem. Res. Lab., JFE Chem. Co., Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0835, Japan)

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

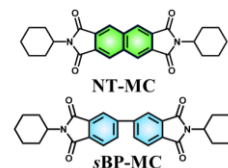


Fig. 1 Chemical structures of NT-MC and sBP-MC

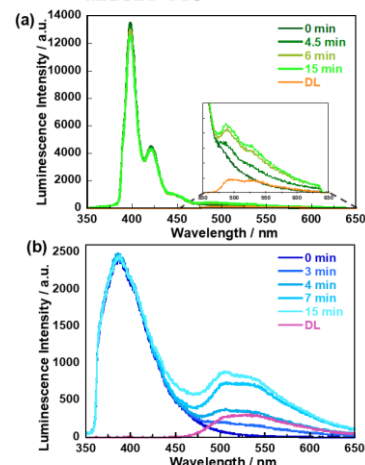


Fig. 2 Emission spectra of (a) NT-MC ($\lambda_{ex} = 365$ nm) and (b) sBP-MC ($\lambda_{ex} = 340$ nm) (x min: elapsed time from start of UV irradiation)

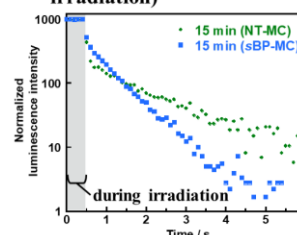


Fig. 3 Emission lifetime of NT-MC ($\lambda_{ex} = 365$ nm) and sBP-MC ($\lambda_{ex} = 340$ nm)

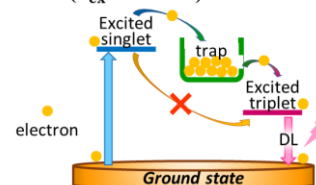


Fig. 4 Scheme of mechanism of DL