

含窒素複素環を有するイミド化合物の超高压下における発光挙動の解析

東工大・物質理工 ○伊藤 有哉・磯田 隆一・土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】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。高分子固体材料の光学特性は、化学構造だけでなく高次構造に依存することが知られている。ポリイミド (PI) の凝集状態を制御する方法として、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 1) を用いた「静水圧」の印加が有効である。我々は高压印加による凝集状態の変化により、蛍光性 PI の発光強度が低下し、発光ピーク波長が長波長シフトすることを明らかにしている^{2,3}。また、かさ高い含窒素複素環を有するイミド化合物が高い蛍光量子収率を示すことを報告しており⁴、柔軟性の高い複素環を主鎖に有する PI は、高压印加により顕著な発光挙動の変化を示すと推測される。本研究では、含窒素複素環を主鎖に有する PI の発光特性解析の端緒として、ペリリジン環を有する 2 種の蛍光性イミド化合物 (Fig. 2) を合成、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 中に分散させた薄膜を作製し、これを DAC に封入して高压下における発光スペクトルを測定することで、凝集状態と発光特性の相関を解明することを目的とした。

【実験】蛍光性ペリリジン含有イミド化合物の 4-PiNPNI と 4-PiNHNI (Fig. 2) を PMMA 中に重量分率 1.0 wt% で分散させた薄膜を作製し、大気圧下において発光スペクトルと発光量子収率を測定した。また、薄膜を一辺約 0.2 mm の正方形に切り出し、DAC に圧媒 (出光興産, Daphne 7474)、ルビーとともに封入し、常圧～8.0 GPa の静水圧を印加した状態で発光スペクトルを得た。なお、セル内部の圧力は同封したルビーの蛍光波長により校正した。

【結果・考察】大気圧下において 4-PiNPNI は 505 nm、4-PiNHNI は 501 nm に蛍光ピークを示し、蛍光量子収率はそれぞれ 0.75、0.76 と高い値であった。Fig. 3,4 に各薄膜の発光スペクトルの圧力依存性を示す。いずれの薄膜も加圧に伴って蛍光強度が低下し、蛍光ピークは長波長にシフトした。蛍光強度の低下は、高压印加による分子間距離の減少にともない、分子間のエネルギー移動に起因する無輻射失活が増大したためと考えられる。一方、発光ピークの長波長シフトは、分子間の相互作用増大により励起状態のエネルギー準位が安定化したためと考えられる。これらの変化は 0.1 MPa～1.2 GPa の低压域で顕著なことから、低压域における自由体積の圧縮に起因して、PI 鎖の凝集状態が大きく変化したものと考えられる。また、2 種の分散薄膜の発光スペクトルの圧力依存性を比較すると、上記低压域での発光強度変化は、4-PiNHNI に比べ 4-PiNPNI が大きかった。これは後者の側鎖フェニル基がπ共役性を有するため、分子間距離の減少にともなって分子間の励起子エネルギー移動がより促進されたためと考えられる。以上の結果から、蛍光性ペリリジン含有イミド化合物への圧力印加は、分子間距離の減少による分子間エネルギー移動の活性化と励起状態の安定化をもたらし、その結果として発光強度の低下と蛍光ピークの長波長シフトを引き起こしたと考察できる。

【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. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764-4771 (2012). [3] E. Fujiwara, H. Fukudome, K. Takizawa, R. Ishige, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 8985-8997 (2018). [4] R. Orita, M. Franckevicius, A. Vysniauskas, V. Gulbinas, H. Sugiyama, H. Uekusa, K. Kanosue, R. Ishige, S. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 16033 (2018).

Analysis of luminescence properties of imide compounds having nitrogen-containing heterocycles induced by ultra-high pressure.

Yuya ITO, Ryuichi ISODA, Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ito.y.bt@m.titech.ac.jp

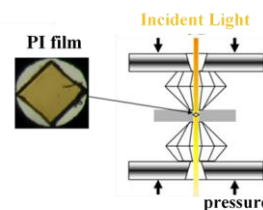


Fig. 1 Cross-sectional view of diamond anvil cell (DAC).

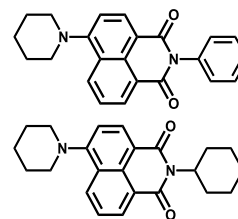


Fig. 2 Chemical structures of 4-PiNPNI (top) and 4-PiNHNI (bottom).

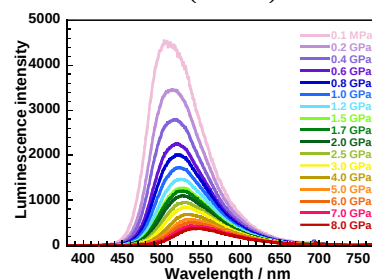


Fig. 3 Pressure dependence of the emission spectra observed for 4-PiNPNI dispersed in PMMA.

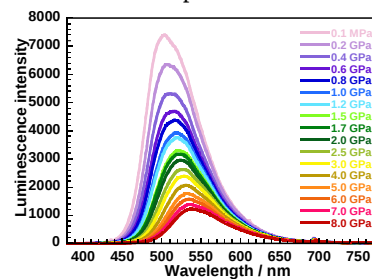


Fig. 4 Pressure dependence of the emission spectra observed for 4-PiNHNI dispersed in PMMA.