

ESIPT 能を有する多色蛍光性イミド化合物及び赤色蛍光性ポリイミドの光物理過程

東工大・物質理工 田淵 敦子・早川 晃鏡・桑田 繁樹・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】蛍光性ポリイミド(PI)は耐熱性や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ており、その実用化に向けて励起波長と蛍光波長の差であるストークスシフト(SS)のさらなる拡大と量子収率の向上が望まれている[1]。そこで、我々は分子内水素結合性のかさ高い置換基を有する励起状態分子内水素移動(ESIPT)性イミド化合物, 3TsAPI(Fig. 1a)を新たに合成した。ここで ESIPT とは光励起後の遷移状態が、分子内水素移動によるエナミン型(N*)からイミン型(T*)への互変異性により構造安定化することで、長波長蛍光を示す現象である。3TsAPI は紫外線照射により固体状態で橙色蛍光(SS = 9786 cm⁻¹, λ_{em} = 580 nm)を高い量子収率(Φ = 0.22)で示すこと、さらに溶媒種に依存して溶液状態で紫から赤色までの多色蛍光を示すことを見出し、N*, T*に加えてアミド基の水素が解離したアニオン体(A*)に由来する蛍光の競合により生じる現象であることを解明した(Fig. 2) [2]。本研究では、可視域で最長波長である赤色蛍光を示すPI 薄膜の開発を目指して 3TsAPI と同様の骨格をもつ 3TsAPA(Fig. 1b)を青色蛍光性PI の末端に修飾した末端封止PI(ODDC-3TsAPA, Fig. 1c)を合成し、その発光特性を検討した。

【実験】ODPA と DCHM を窒素雰囲気下、DMAc 溶液中にて 24 h 攪拌後、3TsAPA を ODDC に対し異なる分率(r = 1.98, 3.96, 7.92, 14.8)で加えて 48 h 反応させ、前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。この溶液を石英基板上にスピコートし、70°C で 20 min 乾燥後、220 °C で 1.5 h 熱処理することで ODDC-3TsAPA 薄膜を得た。

【結果・考察】ODDC-3TsAPA 薄膜の紫外可視(UV-vis)光吸収スペクトル/発光スペクトルと紫外光照射時の蛍光色の r 依存性を Fig. 3a に示す。いずれのPI 薄膜も無色透明であり、紫から橙色の蛍光を示した。発光スペクトルの比較より、400 nm の蛍光は ODDC 由来、460 nm と 580 nm の蛍光は 3TsAPA 由来の蛍光に帰属され、主鎖から末端へ高い効率(82%)でエネルギー移動が生じることが判明した。溶液状態の蛍光ピーク波長との比較から、580 nm の蛍光は T*, 460 nm の蛍光は A*由来の蛍光に帰属した。r = 14.8 のPI 薄膜を TFA 蒸気に曝すと、蛍光色が橙色から水色に変化した(Fig. 3b)。これは TFA と 3TsAPA 間に水素結合が形成され ESIPT が抑制されるためであると考えられる。さらに TEA 蒸気に曝すと蛍光色は緑に変化した。これはアニオン体の生成に起因する。以上より、発光色が周囲の雰囲気により幅広く変化する新規蛍光性PI 膜の作製に成功した。今後、センサー用途への展開が期待される。

【参考文献】[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).
[2] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **2**, 5629-5638 (2021).

Photophysical processes of a multicolor fluorescent imide compound and a red fluorescent polyimide having ESIPT ability.

Atsuko Tabuchi, Teruaki Hayakawa, Shigeki Kuwata, Ryohei Ishige, Shinji Ando

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

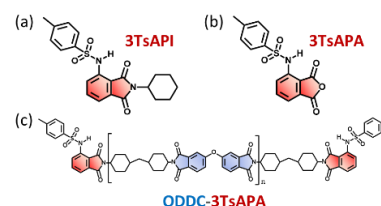


Fig. 1 Chemical structures of (a) the imide compound, 3TsAPI, (b) the anhydride, 3TsAPA, and (c) the end-capped PI, ODDC-3TsAPA.

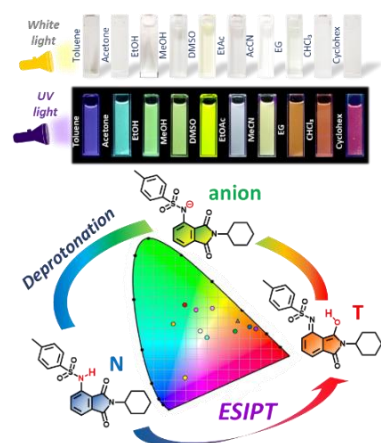


Fig. 2 Fluorescent solvatochromism of 3TsAPI in various organic solvents.

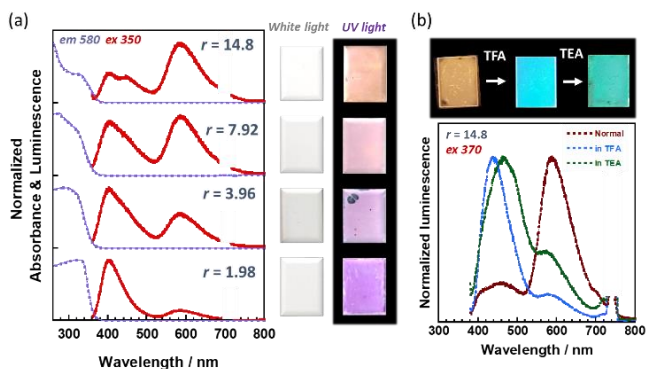


Fig. 3 UV-vis absorption and emission spectra of ODDC-3TsAPA (a) at r = 1.98, 3.96, 7.92, 14.8, and (b) under trifluoroacetic acid (TFA, blue) and triethylamine (TEA, green)