

低分子イミド化合物分散膜の紫外光連続照射で誘起される長寿命発光現象

東工大・物質理工 ○土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】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ている。現在、実用化されている長寿命発光材料の多くは無機化合物である¹。既存の無機長寿命発光材料には高価なレアメタルが使用され、高温処理が必要となり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、これらの発光は分子運動や大気中の酸素により失活しやすい励起三重項状態 (T^*) を介する現象であるため、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。最近われわれは、ナフタレン骨格、ビフェニル骨格、オキシジフタル酸骨格を有する低分子イミド化合物 (IC) 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: PIDL) を発現することを見出した⁴。本研究では各種分光法に基づき、この PIDL の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)⁵、4,4',5,5'-ビフェニル酸二無水物 (sBP)、4,4'-オキシジフタル酸無水物 (OD) を用いて、IC (NT-IC, sBP-IC, OD-IC) (Fig. 1) を合成し、それらを母材である透明高分子の PMMA 中に重量分率 0.2 wt% で分散させた薄膜を調製した。これらの薄膜に対し、励起光照射中の発光スペクトル測定、発光寿命測定を行い、PIDL 特性を評価した。

【結果と考察】Fig. 2 に NT-IC, sBP-IC, OD-IC の発光スペクトルを示す。各試料は、紫外光の照射時間が数分の場合 400 nm 付近に蛍光ピークのみを示したが、照射時間が数分を超えると、それぞれ 500, 510, 480 nm 付近に新たな発光ピークを示し、その強度は照射時間とともに増大した。これらの発光のピーク波長は、各試料に対し極低温下 (77 K) で観測された燐光の波長域と一致したことから T^* 状態を経由した室温燐光発光と考えられる (以下 PIDL)。紫外線照射中の各時間で取得した発光スペクトルを蛍光および PIDL のスペクトルを用いてフィッティングし (Fig. 3 (a)), 各発光のピーク面積比を時間に対してプロットした (Fig. 3 (b))。蛍光スペクトルは紫外線照射開始直後に、一方 PIDL スペクトルは照射停止直後に測定した。いずれの薄膜も、PIDL を発現するまでに蛍光発光のみを示す誘導時間を示し、この誘導時間は試料周囲の酸素濃度に比例して増加した (Fig. 3 (c))。PIDL の発光機構の予想図を示す (Fig. 4)。短時間の紫外光照射では、IC の三重項励起子から酸素へエネルギー移動が生じるため、IC の燐光は消光される⁶。一方、長時間の紫外線照射では膜中の酸素が消費され、酸素へのエネルギー移動に比べ PIDL の発光過程が優位になることで長寿命の燐光が生じたと推察される。以上より、PMMA に分散させた NT-IC, sBP-IC, OD-IC は、室温かつ大気中で長時間励起することで T^* からの燐光に基づく長寿命の PIDL を発現することが明らかとなり、実用的な長寿命発光材料の開発に資する知見が得られた。

【参考文献】[1] T. Matsuzawa, Y. Murayama, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2670 (1996). [2] W. Li, R. Kabe, C. Adachi, et al. *Adv. Mater.*, **32**, 2003911 (2020). [3] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett*, **5**, 1301 (2016). [4] 土井, 武藤, 奈良, 梁, 石毛, 安藤, 光化学討論会予稿集, 3C14 (2021). [5] M. Doi, K. Muto, M. Nara, N. Liang, K. Sano, H. Mori, R. Ishige, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. and Tech.*, **34**, 423 (2021). [6] M. Louis, S. Reineke et al. *Adv. Mater.*, **31**, 1807887 (2019).

Long-lived luminescence induced by continuous UV irradiation of imide compounds dispersed in films. Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)
Tel& Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: doi.m.aj@m.titech.ac.jp

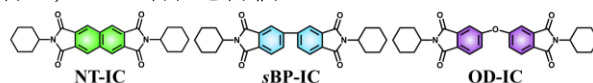
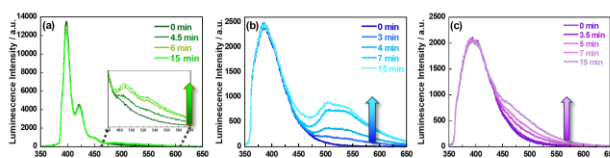
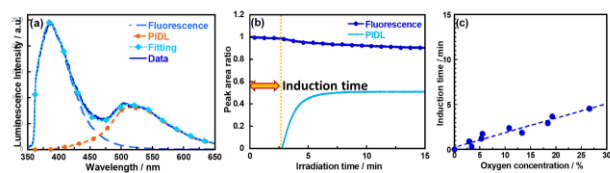
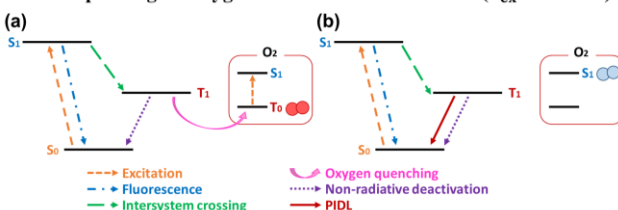


Fig. 1 Chemical structures of ICs.

Fig. 2 Time evolution of emission spectra during UV irradiation for (a) NT-IC ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm), (b) sBP-IC and (c) OD-IC ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm).Fig. 3 (a) Emission spectrum fitted by fluorescence and PIDL spectra, (b) emission peak ratio change, (c) induction time depending on oxygen concentration of sBP-IC ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm).Fig. 4 Photophysical processes of the emissions via T^* with (a) short-time and (b) long-time UV irradiation.