

ジアミン部の局所運動性を制御した含硫黄ポリイミドの蛍光・燐光特性

Fluorescence and Phosphorescence Properties of Sulfur-containing Polyimides with Controlled Local Molecular Motion at the Diamine Moiety.

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 安藤・石毛研究室

○山松 寛華・田淵 敦子・Liang Naiqiang・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、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]。燐光は励起一重項から励起三重項状態への項間交差を伴うため、蛍光と比較して長波長の発光を示し、より高性能の波長変換膜の実現に有用である。また燐光は、重原子の導入により促進されることが明らかとなっている。我々は先行研究において、酸二無水物部にチオエーテル結合をもつ含硫黄ポリイミド (S-PIs) が低温下で燐光を示し、エーテル基をもつ類似の PI と比較して高い項間交差量子収率を示すことを明らかにしている[2]。また、PI の無輻射失活過程はジアミン部の分子運動性に強く依存し、分子内の形態自由度が抑制されたジアミンの導入によって PI の発光量子収率が增大することを報告している[3]。本研究では、1,4-*t*-シクロヘキサジアン (14CH) とさらに剛直な 1,3-アダマンタンジアン (13Adm) を用いた S-PIs (Fig. 1) を新規に合成し、定常状態、真空中、低温下における発光スペクトルおよび発光寿命測定、発光量子収率測定に基づき、それらの発光特性と分子運動性の関係を検討した。

【結果と考察】SD-13Adm の PI 薄膜は無色透明であり、紫外光照射下において青色発光を示した。一方、2S-13Adm、3S-13Adm の PI 薄膜は淡黄色を呈し、紫外光照射下において緑色発光を示した (Fig. 2)。また 2S-13Adm、3S-13Adm の発光スペクトルは、ジアミンに 14CH を用いた S-PIs と比較して、それぞれ 15, 27 nm 長波長偏移した。いずれの S-PIs も弱い室温燐光を示した結果から、蛍光と燐光の発光ピークが重なった結果、ピークが見かけ上、長波長偏移したと考えられる。2S-13Adm、3S-13Adm の発光量子収率 (Φ) は 14CH をジアミンとして用いた S-PIs と比較してそれぞれ 0.037, 0.003 だけ増加した (Fig. 3)。また、無輻射失活速度定数 (k_{nr}) は 2S-13Adm、3S-13Adm において減少した。これは 14CH よりもさらに剛直な 13Adm の導入により、局所的な分子運動が抑制され、無輻射失活が減少したためと考えられる。しかし、 k_{nr} の減少による Φ の増加はわずかであり、SD-13Adm では SD-14CH と比較して k_{nr} が増加し、 Φ は減少した。SD-13Adm の励起スペクトルが SD-14CH に比べ 15 nm ほど短波長偏移したことから、かさ高い 13Adm の導入による分子間相互作用の減少が示唆された。つまり 13Adm の導入により分子間の自由体積が増加することで、発光部位である酸無水物部の局所分子運動性が増大したと考えられる。本研究により、局所運動の抑制には剛直性のみならず、凝集状態が重要であることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **113** 15212–15224 (2009).
- [2] H. Yamamatsu, A. Tabuchi, L. Naiqiang, R. Ishige, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn*, **70**, 1G12 (2021).
- [3] M. Nara, E. Fujiwara, R. Ishige, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn*, **69**, 1Pb046 (2020).

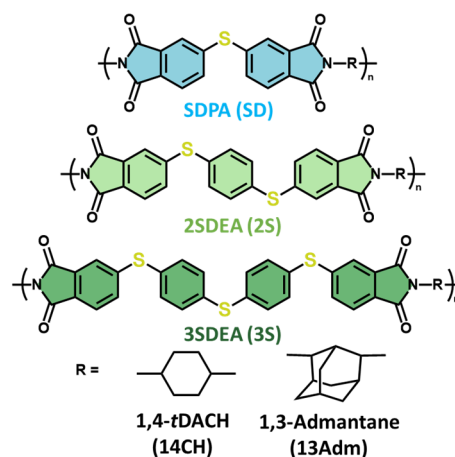


Fig. 1 Chemical structures of photoluminescent polyimides (PIs).

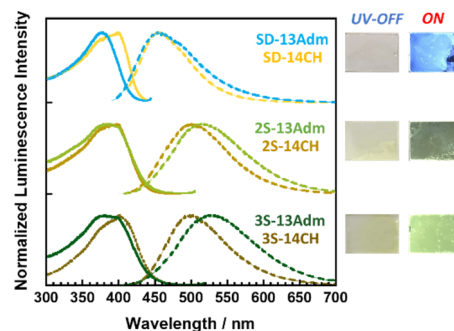


Fig. 2 Excitation / emission spectra and photo images of the S-PI films.

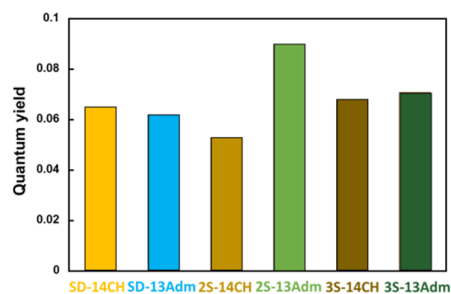


Fig. 3 Luminescence quantum yields of S-PI films.