

ESIPT 能を有する多色蛍光性ポリイミドの波長変換と環境センサー特性

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) [1–4]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吸収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。そこで我々は、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 ($SS = 9786 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) を高い蛍光量子収率 ($\Phi = 0.22$) で示し、さらに溶媒種に依存して溶液状態で紫色から赤色までの多色蛍光を示した。TD-DFT 計算に基づき、これらの現象は N^* 型, T^* 型に加えてアミド基の水素が解離したアニオン体 (A^*) に由来する蛍光が競合することで生じることを解明した (Fig. 2) [5]。本研究では可視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反応性基 3TsAPA (Fig. 1b) を青色蛍光性 PI の末端に導入した末端封止 PI (ODDC-3TsAPA, Fig. 1c) を合成し、その発光特性と雰囲気依存性を検討した。

【実験】3TsAPA の合成経路を Scheme. 1 に、末端封止 PI 薄膜の合成法を以下に記す。ODPA と DCHM を窒素雰囲気下、DMAc 溶液中にて 24 h 攪拌後、3TsAPA を ODPA に対し異なる末端基分率 ($r = 1.98, 3.96, 7.92, 14.8$) 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、窒素気流下、70 °C で 20 min 乾燥後、220 °C で 1.5 h 熱処理することで末端封止 PI (ODDC-TsA) 薄膜を得た。

【結果と考察】ODDC-TsA 薄膜の紫外可視 (UV-vis) 光吸収スペクトル／発光スペクトルと白色光または紫外光照射時の蛍光色の r 依存性および各薄膜の発光色の色度図を Fig. 3 に示す。いずれの PI 薄膜も白色光下で無色透明、紫外光を吸収し、紫色から橙色の多色蛍光を示した。発光スペクトル上で、400 nm に現れるピーク強度が r の増加に伴って減少したことから、これを主鎖の ODDC の蛍光に帰属した。一方、450 nm と 585 nm のピーク強度は r の増加に伴い増加したことから、これらの蛍光は PI 末端に修飾した 3TsAPA 由来の蛍光に帰属した。溶液状態における 3TsAPI の A^* 型と T^* 型の蛍光波長はそれぞれ約 500 nm と

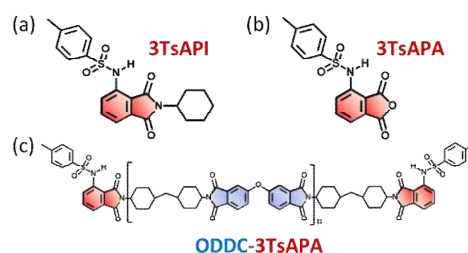


Fig. 1 Chemical structures of (a) imide compound (3TsAPI), (b) anhydride (3TsAPA), and (c) end-capped PI (ODDC-3TsAPA).

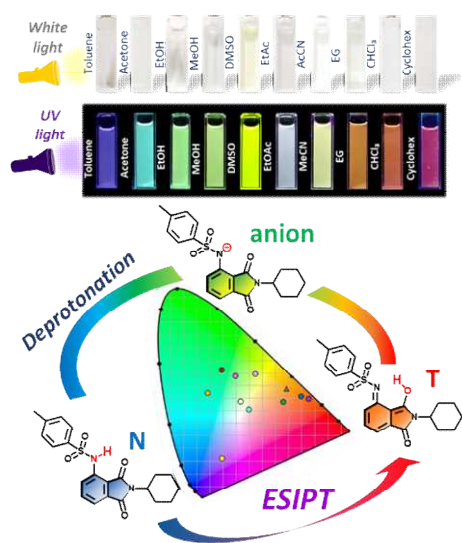
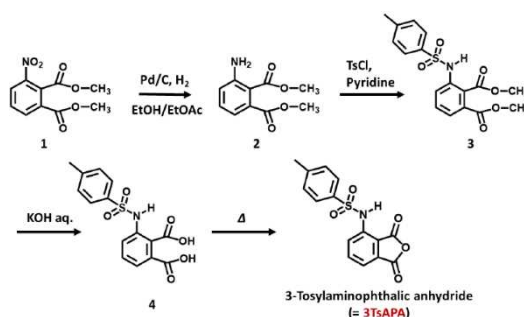


Fig. 2 Full-color fluorescent solvatochromism of 3TsAPI in various organic solvents.



Scheme. 1 Synthetic scheme of 3-tosylaminophthalic anhydride, 3TsAPA.

Spectral Conversion and Environmental Sensing Properties of Multi-color Fluorescent Polyimides with ESIPT Ability. Atsuko TABUCHI, Teruaki HAYAKAWA, Shigeki KUWATA, Ryohei ISHIGE and Shinji ANDO* (School of Mater. Chem. Technol., 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: ando.s.aa@m.titech.ac.jp)

600 nmであることを踏まえると、450 nmと585 nmの蛍光はそれぞれ3TsAPAのA*型とT*型に由来する蛍光と考えられる。さらに主鎖 ODDC 部の蛍光寿命を測定し、主鎖から末端への Förster 型共鳴エネルギー移動 (FRET) 効率 (E_{FRET}) 評価したところ、末端基分率 r の増加に従い E_{FRET} は増大した。これは末端基濃度が増加したことで、ドナー (ODDC) とアクセプター (3TsAPA) の空間的な距離が短くなり、エネルギー移動が促進されたためと考えられる。末端基分率が最も大きい $r = 14.8$ の薄膜において E_{FRET} は 82% に達し、このため 3TsAPA が鎖末端にのみ存在するにも関わらず、主鎖である ODDC 由来の青色蛍光に比べ大きな強度の橙色蛍光を得ることができた。薄膜に照射する UV 波長を 330~400 nm の範囲で 10 nm ずつ変化させて得た蛍光スペクトルの色度図を Fig. 4 に示す。スペクトルの形状および発光色が励起波長に依存して顕著に変化した。短波長励起では ODDC の最適励起波長に近いことから、a) ODDC 蛍光、b) ODDC から 3TsAPA の A* 型への FRET を介した A* 型蛍光、c) N* 型への FRET とそれに次ぐ ESIPT を介した T* 型蛍光の 3 つが競合する。中程度の励起波長は 3TsAPI の励起波長に近いので、a) ODDC 蛍光に加えて、d) 末端の 3TsAPA が直接励起され、T* 型蛍光が強まったと考えられる。最後に長波長励起では、ODDC や T* 型は励起されず、e) A 型が直接励起され A* 型蛍光を示したと考えられる。これらの結果から、ODDC-TsA 薄膜において、 r や励起波長を調節することで、ODDC、T* 型、A* 型の三者の蛍光の混合比が変化し、広範囲の発光色が得られることを実証した。この波長範囲は、類似の ESIPT 能を有する末端基であるトリフルオロアセトアミノ基を用いた場合[6]よりも広く、さらに $r = 14.8$ の PI 薄膜をトリフルオロ酢酸 (TFA) 蒸気に曝すと、蛍光色が橙色から薄青色に変化した (Fig. 5)。これは TFA と 3TsAPA 間に水素結合が形成され、ESIPT が抑制されたためと考えられる。さらにトリエチルアミン蒸気に曝すと蛍光色は緑色に変化した。TGA 測定の結果、すべての PI 薄膜において 5 wt% 重量減少温度は 430 °C 以上であり、高い熱安定性を有していることが判明した。以上より、発光色が周囲の雰囲気 (環境) に応じて幅広く変化する新規蛍光性 PI 膜の作製に成功した。今後、高耐熱性の環境センサー用途への展開が期待される。

【文献】 [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 15212-15224. [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43** (2010) 3594-3605. [3] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules*, **48** (2015) 1777-1785. [4] N. Liang, E. Fujiwara, M. Nara, R. Ishige, S. Ando, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3** (2021) 3911-3921. [5] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Adv.*, **2** (2021) 5629-5638. [6] A. Tabuchi, T. Hayakawa, S. Kuwata, R. Ishige, S. Ando, *Polymers (Basel)*, **13** (2021) 4050.

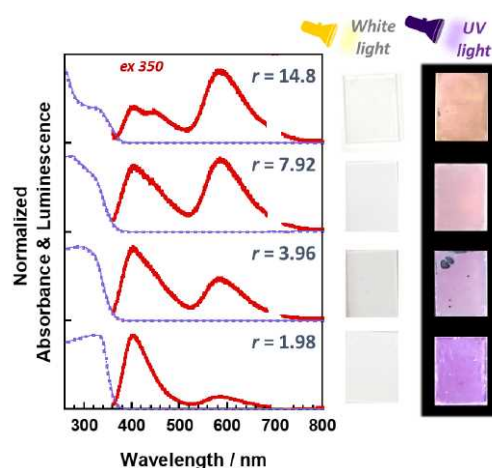


Fig. 3 UV-vis absorption and emission spectra of ODDC-3TsAPA ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm) prepared with variable r values, and their photos under white (UV off) and UV ($\lambda = 365$ nm) irradiation (UV on).

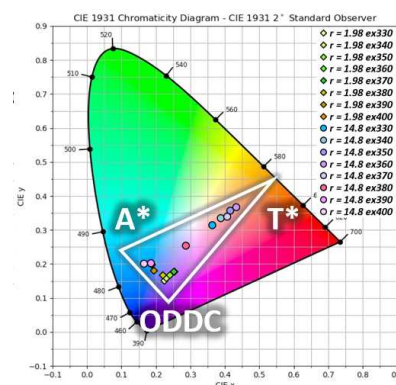


Fig. 4 CIE coordinates of the fluorescence colors of ODDC-3TsAPA with $r = 1.98, 14.8$ irradiated at different wavelengths.

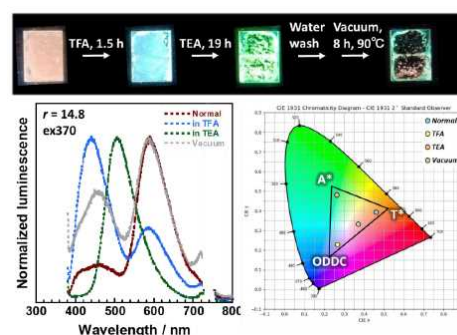


Fig. 5 Photographs of ODDC-3TsAPA PI films irradiated by UV light ($\lambda = 365$ nm) prepared with $r = 14.8$ (top left) → exposed to TFA → followed by exposure to TEA → finally washed with water, the normalized fluorescence spectra (bottom left), and the CIE coordinates (right).