

励起状態で構造緩和を示すチアンスレン含有イミド化合物およびポリイミドの発光特性

東工大・物質理工 ○山松 寛華, 田淵 敦子, 梁 乃强, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【緒言】高発光性ポリイミド(PI)は、耐熱性、耐光性、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ている[1]。太陽光波長変換膜には、受光素子が高い分光感度を有する可視長波長域の発光と可視域における光透過性が要求される。燐光発光は項間交差を伴うため、蛍光に比して長波長の発光を示す。チアンスレン基は硫黄の有する重原子効果[2]だけでなく、V字型構造を形成することで $n-\pi^*$ 遷移を有し、スピン軌道結合が誘起されるために、固体状態において高い三重項生成率を示すことが報告されている[3]。そこで本研究では、チアンスレン基を導入した酸二無水物を合成し、PIとその繰り返し単位に相当するモデル化合物(TA-MC)、さらにかさ高い $-CF_3$ 基を有する酸二無水物(6FDA)および青色蛍光を示す酸二無水物(ODPA)との共重合体(FCoPI, OCoPI)を合成し、それらの発光特性を調査した(Fig. 1)。

【実験】PMMA に対して TA-MC を 1.0 wt% の濃度で分散したトルエン溶液を石英基板上にスピコートし、60 °C で乾燥後、110 °C で真空乾燥することでモデル化合物の PMMA 分散薄膜を得た。また、シリル化した DCHM の DMAc 溶液に等量の TADA を添加・攪拌することで前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。次いで、6FDA(ODPA)、TADA の順に添加・攪拌することでポリアミド酸共重合体を得た。これらの溶液を石英基板上にスピコートし、220 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い、PI 薄膜を得た。

【結果と考察】TA-MC は結晶状態で強い $\pi-\pi$ 相互作用を有するため、凝集に起因する黄色着色を呈し(Fig. 2), 525 nm に蛍光, 585, 605, 632 nm に振動構造の異なる励起三重項に対応する燐光を示すと同時に、分子運動抑制効果により高い発光量子収率を示した。一方、TA-MC の $CHCl_3$ 溶液は 395, 600 nm に蛍光のみを示した。ストークスシフト(SS)の小さな前者の発光は、Frank-Condon 状態付近の準安定構造からの蛍光と考えられ、一方、SS の大きな後者の発光は、励起状態において V 字型構造から平面型へと大きく構造緩和(コンホメーション変化)したことに起因する蛍光と考えられる。また、TA-MC の PMMA 分散薄膜は無色透明であり、励起状態での構造緩和により、溶液と同様に SS の大きな蛍光を示した。一方、PI の TA-DC は凝集構造に由来する黄色着色を呈し(Fig. 3), 励起状態での構造緩和に起因する橙色蛍光を示した(Fig. 4)。6FDA や ODPA と共重合させることで TADA の凝集が抑制された結果、吸収端が短波数に遷移し、無色透明の薄膜が得られた。発光スペクトルもわずかに短波長遷移したが、これは凝集の抑制によって TADA 間の $\pi-\pi$ 相互作用が弱くなったためと考えられる。また OCoPI では、ODPA から TADA へ Förster 共鳴エネルギー移動が生じていることが明らかとなった。特に OCoPI-05 では、ODPA 由来の青色蛍光と TADA の黄色蛍光が適度な割合となり、白色の蛍光発光を実現した。

【参考文献】[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 15212–15224. [2] H. Yamamatsu, A. Tabuchi, L. Naiqiang, R. Ishige, S. Ando, *高分子学会予稿集*, 70, 1G12 (2021). [3] A. Arena, S. Campagna, A.M. Mezzasalma, R. Saija, G. Saitta, *Nuovo Cim. D* **15** (1993) 1521–1532.

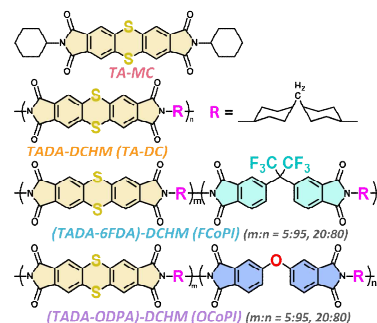


Fig. 1 Chemical structures of TA-MC, TA-DC, FCoPI, and OCoPI.

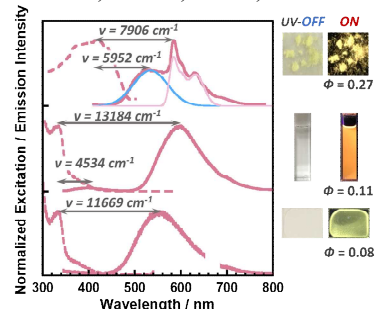


Fig. 2 Excitation / emission spectra and photographs of TA-MC in polycrystalline state, $CHCl_3$ solution state (5×10^{-5} M), and dispersed in PMMA film.

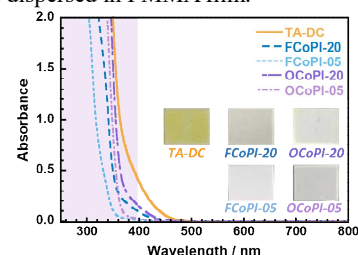


Fig. 3 UV-vis absorption spectra and photographs of TA-DC, FCoPI, and OCoPI under white light.

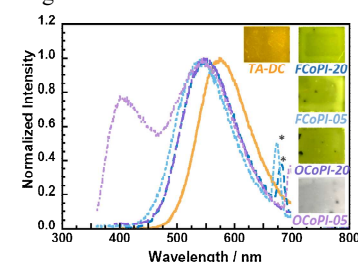


Fig. 4 Emission spectra and photographs of TA-DC, FCoPI, and OCoPI under UV irradiation.

Optical Properties of Thianthrene-containing Imide Compounds and Polyimides which Exhibit Conformational Change in the Excited State.

Hiroka Yamamatsu, Atsuko Tabuchi, Naiqiang Liang, Ryohei Ishige, Shinji Ando*

Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: yamamatsu.h.aa@m.titech.co.jp