

大きなストークスシフトを示すチアンスレン含有イミド化合物・ポリイミドの発光特性 Optical properties of thianthrene-containing imide compound and polyimides exhibiting large Stokes-shifted emission.

東京工業大学大学院 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・燐光発光性ポリイミド (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る[1,2]。高効率の波長変換膜には、対象とする素子が高い分光感度を有する長波長発光および可視域における高い光透過性が求められる。燐光は項間交差を伴うため、蛍光と比較してストークスシフト (SS) の大きな長波長発光を示し、重原子の導入によって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基を有する複数の PI が、エーテル基を有する類似の PI と比較して高効率の項間交差を示すことを明らかにした[3]。また、チアンスレンは $n-\pi^*$ 遷移によってスピン軌道結合が誘起されるため、固体状態で高い三重項生成率を示すことが知られている[4]。そこで本研究では、チアンスレン基を中央に導入した酸二無水物 (TADA) 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) の光学特性を調査した。さらに透明性を向上させるため、6FDA、ODPA との共重合体 (Fig.1) を合成し、その光学特性を調査した。

【結果と考察】TA-MC の結晶状態、溶液状態、PMMA 分散薄膜中における励起/発光スペクトルと試料の外観写真、発光量子収率 (Φ) を Fig.2 に示す。結晶中では強い $\pi-\pi$ スタッキングによる凝集により黄色を呈し、525 nm に蛍光、585, 632 nm に同一の励起三重項の異なる振動構造に対応した燐光を示した。また、結晶中において分子運動が強く抑制された結果、溶液中、PMMA 分散薄膜中と比較して高い Φ を示した。一方、溶液中では 395, 600 nm に蛍光を示した。前者は Franck-Condon 状態付近の局所的な安定構造からの蛍光、後者の SS の大きな蛍光は、励起状態において大きな構造緩和をとる蛍光と考えられる。一方、PMMA 分散薄膜は無色透明であり、UV 照射により 550 nm に SS のやや大きな蛍光を示した。これも励起状態において構造が変化したためと考えられる。Fig. 3(a) に TA-DC, (TADA₂-6FDA₈)-DCHM, (TADA₂-ODPA₈)-DCHM の紫外可視吸収スペクトルを示す。TA-DC は凝集構造に由来する黄色を呈し、UV 照射により 570 nm に橙色蛍光を示した。また低温条件下では、分子運動が抑制された結果、650 nm に燐光を示した (Fig. 3(b))。一方で 6FDA、ODPA との共重合体は、かさ高い置換基により TADA 部位のスタッキングが抑制された結果、凝集構造由来の吸収が低減した (Fig. 3(a))。特に 6FDA との共重合体においては無色透明の薄膜を得ることに成功した。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 15212–15224.
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.* **5** (2016) 1301–1305.
- [3] H. Yamamatsu, A. Tabuchi, L. Naiqiang, R. Ishige, S. Ando, *高分子討論会*, **70**, 1G12 (2021).
- [4] A. Arena, S. Campagna, A.M. Mezzasalma, R. Saija, G. Saitta, *Nuovo Cim. D* **15** (1993) 1521–1532.

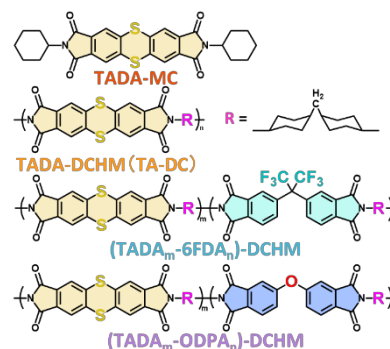


Fig. 1 Chemical structures of TA-MC, TADA-DCHM, and (TADA_m-6FDA_n)-DCHM, and (TADA_m-ODPA_n)-DCHM.

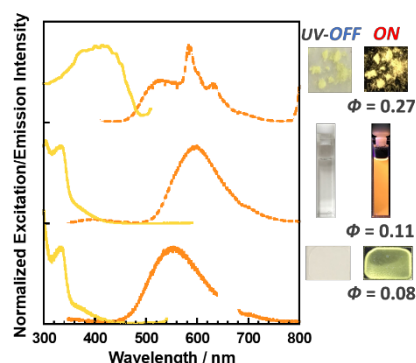


Fig. 2 Excitation / emission spectra of TA-MC in the polycrystalline state (upper), CHCl₃ solution (5×10^{-5} M, middle), and dispersed in PMMA matrix (bottom).

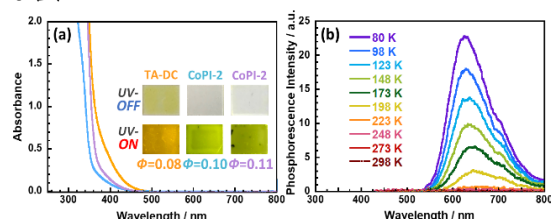


Fig. 3 (a) UV-vis absorption spectra of PI films of TA-DC, (TADA₂-6FDA₈)-DCHM, and (TADA₂-ODPA₈)-DCHM. (b) Variable temperature luminescence spectra of a PI film of TA-DC.