

## チアンスレン含有イミド化合物およびポリイミドの 励起状態の構造と発光特性の関係

<sup>1</sup>東工大物質理工・<sup>2</sup>山形大院有機 山松 寛華<sup>1</sup>・石毛 亮平<sup>1</sup>・安藤 慎治<sup>1</sup>  
松田 萌実<sup>2</sup>・松田 直樹<sup>2</sup>・東原 知哉<sup>2</sup>

【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、波長変換膜への応用が期待され [1], これには可視域での高い光透過性とストークスシフト (SS) の大きな長波長域の発光が要求される. 燐光発光は、励起一重項状態から励起三重項状態への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励起一重項状態は  $n-\pi^*$  特性を示す一方、励起三重項状態が  $\pi-\pi^*$  特性を示すため、スピン-軌道相互作用 (SOC) が誘起され、固体状態において高い三重項生成率を示し [3], 高効率の燐光発光が期待される. そこで本研究では、チアンスレン基を主鎖に導入した低分子イミド化合物およびそれに対応する PI, さらにかさ高い  $-CF_3$  基を有する酸二無水物 (6FDA) との共重合体 (FCoPI) を合成して、それらの発光特性を調査した (Fig. 1).

【実験】TA-MC 及び 2STA-MC を PMMA に 1.0 wt% 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イミド化合物の分散薄膜を得た. 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 (PAA) を得た. 次いで、6FDA, TADA の順に添加・攪拌することで PAA 共重合体を得た. これらの PAA 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 及び 2STA-MC は  $CHCl_3$  溶液中で二重蛍光を示した (Fig. 2). SS の小さな短波長の蛍光は、Frank-Condon 状態付近の準安定構造からの蛍光、一方 SS の大きな長波長の蛍光は励起状態において V 字構造から平面構造へと大きく構造緩和したことに起因する蛍光と考えられる. TD-DFT 計算より、TA-MC は励起状態で平面化が生じる一方、2STA-MC は V 字構造を維持すると予測されたが、分子運動が活発な溶液中では平面化に必要な活性化エネルギーを有する分子が存在し、SS の大きな蛍光を示したと考えられる. 結晶状態では、強い凝集構造に起因して分子振動が抑制された結果、いずれも V 字構造に由来する短波長の蛍光を示し、かつ TA-MC は 600 nm 付近に振動構造を有する室温燐光 (RTP) を示した. TA-MC の PMMA 分散薄膜は平面構造由来の蛍光を示す一方、2STA-MC は V 字構造由来の弱い蛍光を示すとともに、SOC 増強による明確な RTP を示した. 高分子である TA-PI は、凝集構造に由来する黄色着色を呈し、励起状態における平面型への構造緩和に起因する橙色蛍光を示した (Fig. 3). この TA-PI を 6FDA と共重合させることで TADA の凝集が抑制され、無色透明の薄膜が得られるとともに、吸収端・蛍光ピークともに短波数偏移し、蛍光の量子収率 ( $\Phi$ ) が増大した.

【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) 8552.  
[3] A. Arena, S. Campagna, A.M. Mezzasalma, R. Saija, G. Saitta, *Nuovo Cim. D* **15** (1993) 1521–1532.

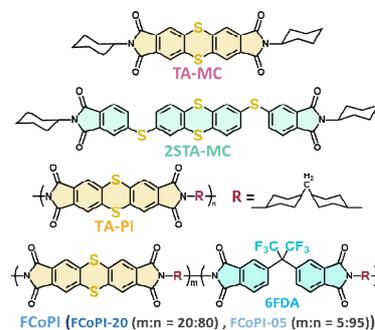


Fig. 1 Chemical structures of TA-MC, 2STA-MC, TA-PI and FCoPI.

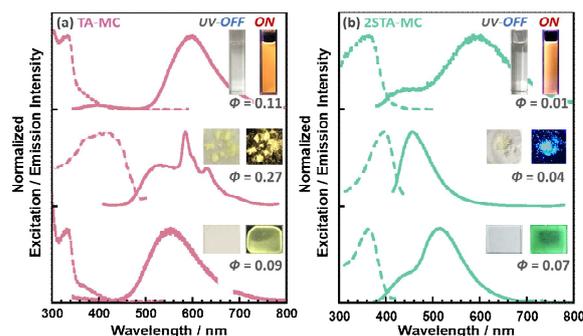


Fig. 2 Excitation / Emission spectra and photographs of (a) TA-MC and (b) 2STA-MC in crystalline state,  $CHCl_3$  solution state ( $5 \times 10^{-5}$  M), and dispersed in PMMA film.

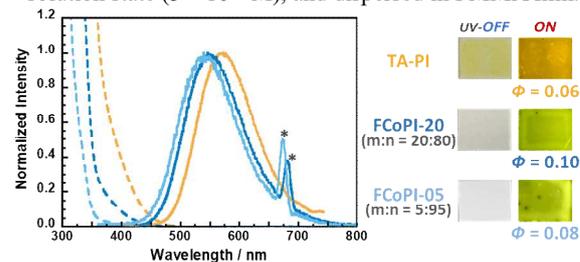


Fig. 3 UV-vis absorption / Emission spectra and photographs of TA-PI and FCoPI.

### Relationship between Structures in the Excited States and Optical Properties of Thianthrene-containing Imide Compounds and Polyimides

Hiroka Yamamatsu<sup>1</sup>, Naoki Matsuda<sup>2</sup>, Megumi Matsuda<sup>2</sup>, Ryohei Ishige<sup>1</sup>, Tomoya Higashihara<sup>2</sup>, Shinji Ando<sup>1</sup>, (<sup>1</sup>Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan, <sup>2</sup>Grad. Sch. Org. Mater. Sci., Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan)

<sup>1</sup>Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp