

## イミド化合物分散薄膜への紫外光連続照射により誘起される遅延発光の解析

東工大・物質理工 ○土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】長寿命発光材料は、応力や光などの外部刺激を受けた後、発光現象が数秒から数日間持続し、バイオイメージングや非常用標識等に利用されている。現在、実用化されている無機系長寿命発光材料は、重金属の使用と高温処理が必要なことから、合成が簡便で加工性に優れた有機・高分子材料を用いた長寿命発光の達成が求められる<sup>[1]</sup>。有機化合物が示す発光のうち燐光 (PH) は、 $10^{-6}$ – $10$  s の長い発光寿命を有することから長寿命発光材料への応用が期待される<sup>[2]</sup>。しかし、PH を示す励起三重項状態 ( $T_1$ ) は分子運動、周囲の酸素、分子間のエネルギー移動によって容易に無輻射失活し、室温かつ大気中で PH を観測することは一般に困難である<sup>[3]</sup>。最近我々は、低分子イミド化合物 (IC) を透明高分子母材に分散した薄膜が、紫外光 (UV) の連続照射により特異な長寿命遅延発光 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を示すことを見出した<sup>[4]</sup>。本研究では、紫外 (UV) 光照射中の発光スペクトル測定に基づき PIDL の機構解明を目的とした。

【実験】ビフェニル骨格を有するイミド化合物 (sBP-IC) を合成し、透明高分子母材のポリメタクリル酸メチル (PMMA) に重量分率 0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 4.0 wt% で分散させた薄膜を調製し (Fig. 1), UV 照射中の発光スペクトルの時間変化を計測した。

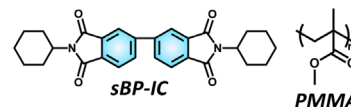


Fig. 1 Chemical structures of IC and host matrix.

【結果と考察】sBP-IC を 0.2 wt% で分散した薄膜は、数秒間の UV 光 (340 nm) 照射では青色蛍光 (384 nm) を示した。一方、UV 光を 15 min 連続照射すると 510 nm に新たな発光ピークが出現し、その強度は照射時間に伴い増大した (Fig. 2(a)). この新たな発光 (PIDL) は、真空中における短時間の UV 照射で観測される燐光とピーク波長が同一のため燐光発光に帰属できる。UV 光照射中の発光スペクトルを蛍光と PIDL の成分に分離し、その面積比を時間に対して図示すると (Fig. 2(b)), PIDL 発現までに蛍光のみを示す誘導時間 ( $\tau_{ID}$ ) が存在することが明らかとなった。周囲の酸素濃度を 0–27 % で調節すると、酸素濃度増大に伴い  $\tau_{ID}$  が線形に増大し、PIDL の発現機構

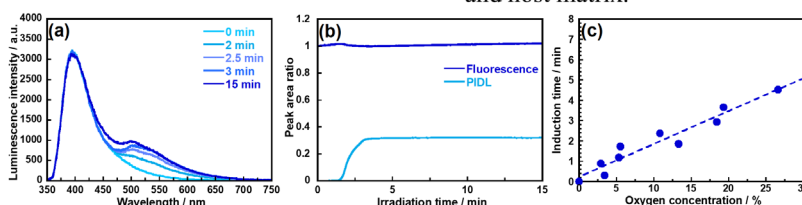


Fig. 2 (a) Time evolution of emission spectra, and (b) peak area ratio of the peaks during UV irradiation. (c) Induction time with various oxygen conc.

に酸素が強く関与することが示唆された (Fig. 2(c)). 以上の結果から考えられる PIDL の発光機構を Fig. 3 に示す。 $\tau_{ID}$  の間、IC の励起三重項 ( $T_1$ ) から基底状態酸素 ( $^3O_2$ ) へのエネルギー移動 (OQ) により IC は燐光を示さないが、 $^3O_2$  は励起されて拡散または PMMA と反応するため、膜中の  $^3O_2$  は徐々に減少する。 $^3O_2$  が十分に減少すると  $T_1$  からの発光過程が許容となり、PIDL が発現する。Fig. 4 に、IC の分散濃度が異なる場合の膜内の模式図を示す。(a) IC が低濃度で分散する場合、IC を中心とした半径 X の範囲内 (励起範囲) に存在する  $^3O_2$  が、OQ を介して全て励起されると、OQ が生じなくなり IC は PIDL を示す。(b) 一方、IC が高濃度で分散し、IC 間距離が X より小さい場合、各 IC の励起範囲が重なり合うことから  $^3O_2$  は (a) より速く励起されて減少し、誘導時間は短縮する。Fig. 4 において、 $\tau_{ID}$  が IC 濃度増大に伴い徐々に減少したことから、0.2–4.0 wt% の濃度範囲では IC の励起範囲が相互に重なり合っており、膜中の  $^3O_2$  を全て励起した後に PIDL が発現したと考えられる。

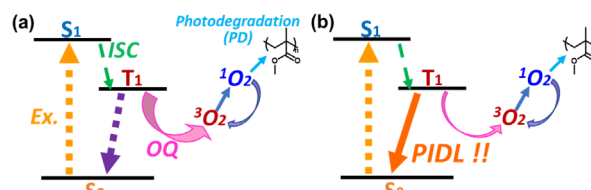


Fig. 3 Photophysical processes of the emissions via  $T_1$  with (a) short-time and (b) long-time UV irradiation.

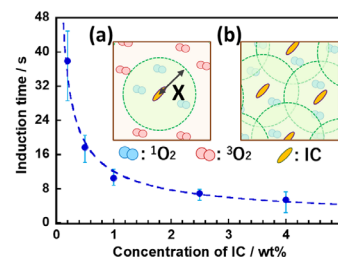


Fig. 4 Induction time with various concentrations of ICs.

【文献】 [1] J. Botterman, et al., *Opt. Express*, **23**, A868–A881 (2015). [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301 (2016). [3] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017). [4] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, DOI:10.1002/cptc.202200310 (2023).

### Analysis of Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence of Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrix

Marina Doi, Ryohei Ishige, Shinji Ando (Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: [doi.m.ai@m.titech.ac.jp](mailto:doi.m.ai@m.titech.ac.jp)