

(東京科学大物質) 〇余 良康・山松 寛華・劉 浩男・安藤 慎治
(山形大院有機) 松田 萌実・東原 知哉

【緒言】含硫黄複素環のチアンスレン (TA) は、V 字型構造の二面角に応じてスピン軌道相互作用 (SOC) が変化し、蛍光 (FL) と燐光 (PH) の強度比が変化することが報告されている^[1]. そのため、TA 含有イミド化合物 (MC) やポリイミド (PI) では圧力印加によって構造変化が誘起され、発光 (PL) 特性が変化すると予想される^[2]. 最近我々は、TA 含有酸二無水物 (TADA) から合成した TA-PI が蛍光のみを示すことを報告したが、これは凝集した TA 部分間の強い分子間励起エネルギー移動 (IEET) を介した無輻射失活により PH が消光されるためである. 一方、TADA を非発光性酸二無水物である 6FDA と共重合した FCoPI では凝集体の形成が抑制され、PH を示すことが期待される^[3]. そこで本研究では、TA 含有 MC および PI (Fig. 1) を合成し、圧力によって誘起される構造変化と光物性の関係を明らかにすることを目的とした.

【実験】TA 含有 MC (TA-MC) を合成し、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に 1 wt% で分散した薄膜を作成した. PI (TA-PI, FCoPI) 薄膜は 2 段階熱イミド化法により調製し、FCoPI は TADA と 6FDA の比率を変えた 2 種類 (TADA:20 mol%, 5 mol%) を調製した. 得られた薄膜をダイヤモンドアンビルセル中に封入し、静水圧を印加した状態で高圧下における PL スペクトルを測定した.

【結果と考察】TA-MC の PMMA 分散膜は 575 nm に黄色の PH 発光を示した (Fig. 2). 加圧に伴い、1.8 GPa 以下では PH 強度は大気圧下の 2.2 倍まで増大したが、1.8 GPa 以上では減少傾向に転じた. 低圧域では、局所的な分子運動による無輻射失活が加圧により抑制されたことに加え、TA 部がより折れ曲がった構造をとることで SOC が増強され、PH に有利になったと考えられる. 一方、高圧域では、分子間距離が減少することで IEET が顕著になるとともに TA 部がさらに屈曲することで SOC が低下し、PH 強度が減少した.

次に、TA-PI は 580 nm に黄色の FL のみを示し、その強度は圧力の上昇に伴って減少し、8.0 GPa で完全に消光した. これは凝集した TA 部間の IEET が加圧によって増強されたことを示唆している. また、FCoPI20 は非発光 6FDA と共重合したにも関わらず、高圧下で PL 強度の減少を示し (Fig. 3), TA 部が依然として凝集していると考えられる. 一方、TA 部濃度の低い FCoPI05 は、1.2 GPa 以下で加圧にともない PL 強度が増加した (Fig. 3). この事実から、TA 部濃度を十分に低減することで PI 内に TA 部が分散し、IEET が抑制されることが明らかとなった.

【参考文献】[1] H. Liu, *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2, 1853-1858 (2018). [2] Z. Yang, *et al.*, *Chem. Sci.*, 14, 2640-2645 (2023). [3] S. Ando, *et al.*, *Polymer Preprints*, 72, 1G11 (2023).

Photophysical Properties of Thianthrene-Containing Imide Compounds and Polyimides under High Pressure

Liangkang Yu¹, Hiroka Yamamatsu¹, Megumi Matsuda², Haonan Liu¹, Tomoya Higashihara², Shinji Ando¹, (Dept. Chem. Sci. Eng., Institute of Science Tokyo, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan, ²Grad. Sch. Org. Mater. Sci., Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan)

¹Tel&Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: yu.l.ac@m.titech.ac.jp

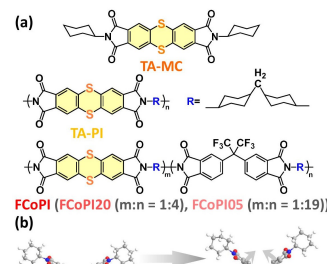


Fig. 1 (a) Structures of TA-MC, TA-PI and FCoPI, (b) a possible conformational change of TA-MC.

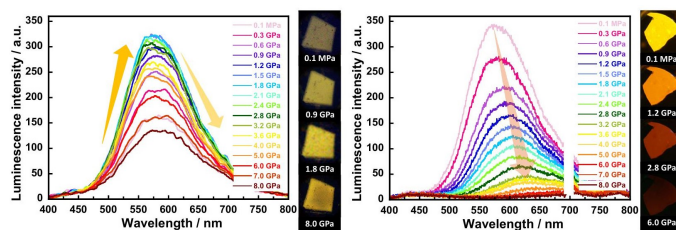


Fig. 2. Pressure-dependent PL spectra of TA-MC/PMMA film (left) and TA-PI (right).

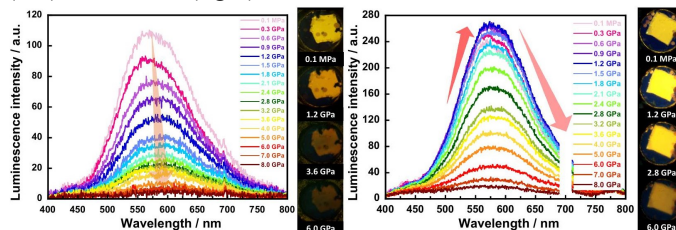


Fig. 3. Pressure-dependent PL spectra of FCoPI20 film (left) and FCoPI05 (right).