

チアンスレン基を主鎖に有するイミド化合物および ポリイミドの高圧印加に伴う発光特性変化

(東京科学大物質) 〇余 良康・山松 寛華・磯田 隆一・劉 浩男・安藤 慎治
(山形大院有機) 松田 萌実・東原 知哉

【緒言】含硫黄複素環であるチアンスレン (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) が変動し、それに伴い蛍光 (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) に圧力を印加することで構造変化が誘起され、発光 (PL) 特性が変化すると期待される^[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^[3]。この現象は、凝集した TA 部分間の強い分子間励起エネルギー移動 (IEET) に伴う無輻射失活により、PH が消光されることによる。一方、TADA をかさ高い非発光性の酸二無水物 (6FDA) と共重合した **FCoPI** と、回転自由度の高いチオエーテル結合を導入した **2STA-PI** は、TA の凝集を抑制することで燐光の発現が期待できる。そこで本研究では、TA 含有 MC および PI (**Fig. 1**) を合成し、高圧印加により誘起される構造変化と光物性への影響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% の濃度で分散させた薄膜を作製した。PI (**TA-PI**, **FCoPI**, **2STA-PI**) 薄膜は二段階熱イミド化法によって調製し、**FCoPI** は TADA と 6FDA のモル比を 5 mol% の TADA となるように設定して合成した。各薄膜試料をダイヤモンドアンビルセル内に封入し、8 GPa までの静水圧を印加した状態で 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 を示した (**Fig. 2a**)。圧力の上昇に伴い、1.8 GPa までは PH 強度が大気圧下の約 2.2 倍に増大したが、それ以上では減少傾向に転じた。1.8 GPa 以下の増加は、局所的な分子運動の抑制により無輻射失活が減少したこと、および TA 部がさらに屈曲した構造をとることで SOC が強まり、PH が促進されたためと考えられる。一方、1.8 GPa 以上では、分子間距離の短縮による IEET の増加が分子運動の抑制効果を上回り、TA 部のさらなる屈曲に伴って SOC が低下して、PH 強度が減少したためと推察される。

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徐々に減少し、8.0 GPa で完全に消光した (**Fig. 2b**)。これは凝集した TA 部分間の IEET が圧力によって増強されたためと考えられる。一方、TA 部の濃度を低く設定した **FCoPI-05** は、1.2 GPa 以下の圧力下で PL 強度が増加する傾向を示した (**Fig. 2c**)。これは、TA 部の濃度が十分に低いために均一な分散状態が保たれ、IEET が抑制されたためと考えられる。

さらに、TA 部位の凝集をより強く抑制することを目的として、回転自由度の高いチオエーテル結合を主鎖に導入した **2STA-PI** を設計した。**2STA-PI** は大気圧下では緑色の FL のみを示したが、加圧すると 0.9 GPa までに新たな黄色の PH が観測され、その強度も増強した (**Fig. 2d**)。これらの結果は、TA 部位の分子運動や凝集を抑制することで、加圧による PL の増強が可能となることを示している。

【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] 山松ら, *高分子学会予稿集*, 72 (1), 1G11 (2023).

High Pressure-induced Changes in the Photophysical Properties of Imide Compounds and Polyimides Containing a Thianthrene-Moiety in the Main Chain

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.ae@m.titech.ac.jp

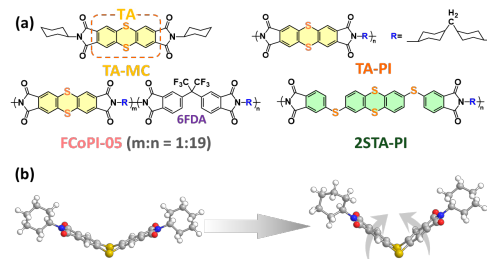


Fig. 1. (a) Chemical structure of TA-MC, TA-PI, FCoPI-05 and 2STA-PI. (b) A possible change of TA-MC conformation with applying pressure.

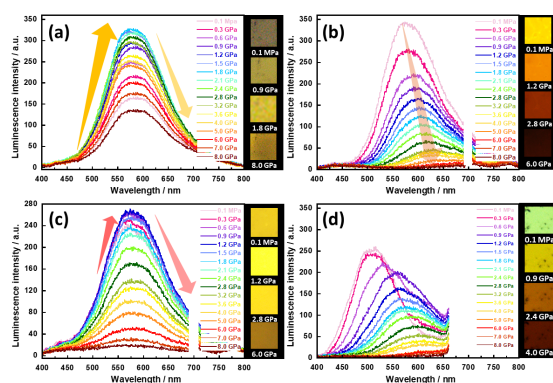


Fig. 2 Pressure-dependent emission spectra of (a) TA-MC, (b) TA-PI, (c) FCoPI-05, and (d) 2STA-PI.