

励起状態分子内プロトン移動性発光体を有する 白色蛍光ポリイミドの開発

東工大・物質応化

○田淵 敦子・奈良 麻優子・石毛 亮平・早川晃鏡・安藤 慎治

【要旨】

長波長蛍光発光材料の開発を目的として、分子内水素結合を形成するイミド化合物に着目し、溶液状態、結晶粉末、PMMA母材中に分散した薄膜において励起状態分子内プロトン移動を介した黄色蛍光を発現する新規化合物の合成に成功した。さらに、このイミド化合物の設計指針を踏襲した酸無水物を新たに合成し、これを青色蛍光性ポリイミド(PI)の末端に導入することで、白色蛍光を示す末端修飾PI薄膜を得ることに成功した。

【緒言】

紫外光励起により白色光を発する有機高分子は、白色OLEDへの応用が期待される。可視全域の波長帯にスペクトルが広がる白色発光材料には、一般に青色と黄色発光を示す化合物の混合物が用いられるが、これを単一組成物で再現できれば、各成分の相分離が回避され、生産性向上ならびに発光の色ムラが改善される。さらに、単一波長の励起光により白色蛍光を得られれば、素子構成の簡易化にも貢献できる。初期の蛍光性PIは、高耐久性を有するものの、励起波長と蛍光波長の差(ストークスシフト, SS)が小さく、蛍光の長波長化が困難であった[1]。これに対して、励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)の機構を導入することにより、蛍光のSSを大幅に増加させることができる[2]。そこで、本研究では新規のESIPT性黄色蛍光酸無水物(3TfAPA, Scheme.)を設計し、これを青色蛍光PI(ODDCまたはODtDA)の末端に導入することで、紫外線励起により白色蛍光を示す末端修飾PI(ODDC-3TfAPA, ODtDA-3TfAPA, Fig. 1b)を合成し、その発光特性を検討した。

【実験】

蛍光性イミド化合物のPMMA分散薄膜および末端修飾PI薄膜は以下の手順で調製した。PMMAのトルエン溶液中に3TfAPI(Fig. 1a)をPMMAに対して濃度が1.0 wt%となるように加え攪拌した。この溶液をスピコート法により石英基板上に製膜後、窒素気流下、100℃で2h乾燥させ溶媒を除去し、PMMA分散薄膜を得た。一方、ODPAに対して小過剰のDCHMまたはtDACHを窒素雰囲気下、DMAc溶液中で1日重合後、異なる分率($r = 1.98, 3.96, 7.92, 14.8$)の3TfAPAを加えてさらに2日間反応させ、前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。これをスピコート法により石英基板上に製膜し、窒素気流下、70℃で20min乾燥後、220℃で1.5h熱処理することで末端修飾PI(PI-3TfAPA)薄膜を得た。

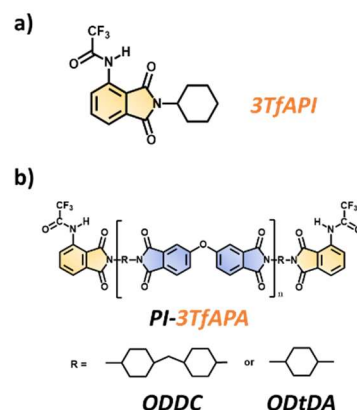


Fig. 1 Chemical structures of (a) 3TfAPI (model compound) and (b) end-capped PIs (ODDC-3TfAPA, ODtDA-3TfAPA).

【結果と考察】

3TfAPI は電子吸引性の強いトリフルオロ基がアミド結合のカルボニル基部に結合しているため、**Fig. 2a** に示す光物理過程にて励起状態でプロトン移動 (ESIPT) が期待される. TD-DFT 計算から予測した *3TfAPI* の UV-vis 吸収スペクトルと発光スペクトルを **Fig. 2b** に示す. 最も長波長の吸収が 341 nm の紫外域に, N* (通常体) に由来する蛍光が 432 nm に, ESIPT を介して生じる T* (互変異生体) の蛍光が 595 nm の位置に予測された.

長波長蛍光の発現が予測された *3TfAPI* を合成し, その溶液, 結晶, 及び PMMA 分散薄膜の光学物性を測定した (**Fig. 3**). いずれの状態でも紫外域の光を吸収し, 550 nm 付近 ($\lambda_{em} = 549 \sim 556$ nm) に長波長の黄色蛍光を示した. この蛍光は *SS* が大きく ($SS = 8947 \sim 12317$ cm⁻¹), さらにピーク位置は T* 蛍光の波長計算値 ($\lambda_{em} = 595$ nm, **Fig. 2**) と一致したことから, ESIPT を介して生じる T* の蛍光に帰属される. また, 溶液状態と PMMA 分散薄膜にて 380 nm に観測された蛍光は *SS* が小さく ($SS = 3714 \sim 3987$ cm⁻¹), さらにピーク位置は N* の蛍光波長の計算値 ($\lambda_{em} = 432$ nm, **Fig. 2**) と一致したことから, N* の蛍光に帰属される. 量子収率 Φ の順列は, CHCl₃ 溶液 < PMMA 分散薄膜 < 結晶試料であった. この Φ の差異は *3TfAPI* の局所運動と関連付けられる. 結晶中では分子の局所運動が抑制されることに加え, かさ高い置換基によって $\pi - \pi$ 相互作用を介したエネルギー移動が抑制されるために無輻射失活の速度が減少し, 高い Φ を示したと考えられる. PMMA 分散薄膜では, 結晶試料と比較して局所運動の制限が小さく, また溶液では自由な分子回転・振動運動が可能のため, 結晶試料と比較して Φ が低下すると考えられる. 以上より, *3TfAPI* は紫外域の光を吸収し, 黄色蛍光を示すことが明らかとなった.

さらに白色蛍光 PI の開発を目指し, PI の末端に導入可能な黄色蛍光性低分子 (*3TfAPA*) の合成を試みた (**Scheme 1**). 合成途中, アミン塩酸塩である *3APA-HCl* を経由することでアミノ基とカルボキシル基の副反応を効果的に抑制できることを見出し, 簡易かつ高収率 (80 %) に *3TfAPA* を得る合成経路の開発に成功した.

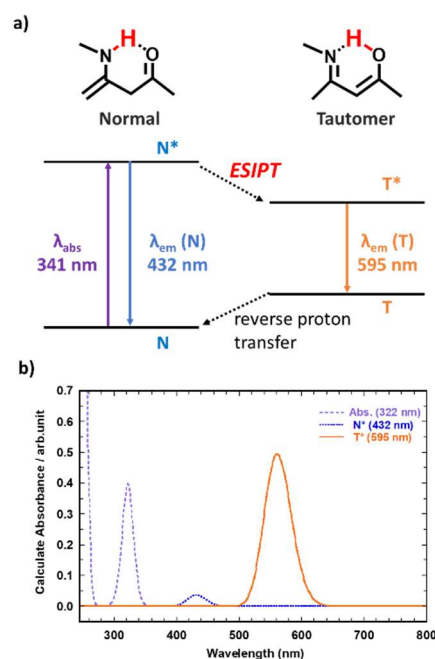


Fig. 2 (a) Photophysical process of ESIPT and (b) calculated UV-vis absorption (dotted line) and emission (solid line) spectra of *3TfAPI* in Normal form (N*, blue) and Tautomer form (T*, orange).

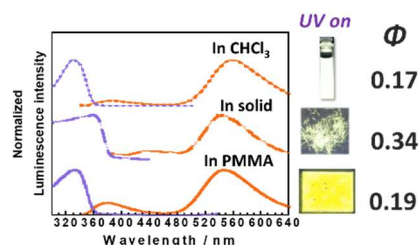
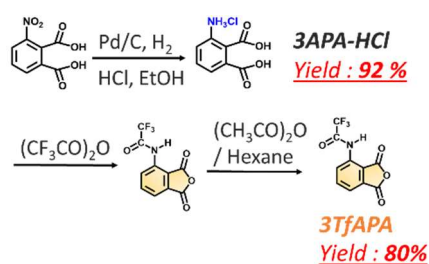


Fig. 3 Excitation / emission spectra of *3TfAPI* dissolved in CHCl₃, in the crystalline state, and dispersed in PMMA matrix.



Scheme 1 Synthesis route of *3TfAPI*.

ODDC-3TfAPA 薄膜の UV-vis 光吸収スペクトル／発光スペクトル，及び UV 照射下での発光色の r 依存性を Fig. 4 に示す．いずれの PI 薄膜も白色光下で無色透明，紫外域の光を吸収し，青から水色の蛍光を示した．発光スペクトル上で，400 nm に現れるピークの強度が末端基分率の増加に伴って減少したことから，これは主鎖の ODDC の蛍光に，一方，440 nm と 550 nm のピーク強度は末端基分率の増加に伴い増加したことから末端の 3TfAPA の蛍光にそれぞれ帰属した．さらに主鎖の寿命を測定し，主鎖から末端へのエネルギー移動効率 (E_{FRET}) を式(1)より評価した (Table 1)．なお $\tau_{\text{ODDC-3TfAPA}}$ は ODDC-3TfAPA 薄膜における ODDC の寿命， τ_{ODDC} は ODDC ホモポリマーの寿命である．

$$E_{\text{FRET}} = \frac{\tau_{\text{ODDC-3TfAPA}}}{\tau_{\text{ODDC}}} \quad (1)$$

末端基分率の増加に従い，FRET 効率は増大した．これは末端基濃度が増加したことで，ドナー (ODDC) とアクセプター (3TfAPA) の空間的な距離が短くなり，エネルギー移動が促進されたためと考えられる．末端の蛍光において，550 nm の蛍光は SS が大きく ($SS = 10888 \text{ cm}^{-1}$)，さらに 3TfAPI の T* 蛍光の計算ピークと一致したことから，ESIPT を介した T* の蛍光に帰属される．ESIPT 分子の構造は周囲の環境に敏感であり，水素原子 (H^+) が脱離したアニオン体が形成される可能性がある[3]．440 nm に観測された蛍光は少量の酸添加 (0.5 ~ 1.0 当量の硫酸) で強度が減少したことから (Fig. 5)，3TfAPA のアミド基から H^+ が脱離したアニオン体 (Fig. 6a) の蛍光に帰属した．以上の結果より，ODDC-3TfAPA での光物理過程を Fig. 6 にまとめた．主鎖と末端が紫外光を吸収し，それぞれの蛍光を示すことに加え，主鎖から末端基へのエネルギー移動が生じる．このため， r が小さいにも関わらず，末端基は主鎖と同程度の発光強度を示したと考えられる．各薄膜の発光色を色度図 (Fig. 7) にまとめた．酸を加えアニオン体の生成を効果的に抑制したことにより， $r = 7.92$ の ODDC-3TfAPA 薄膜で CIE 色度座標 (0.301, 0.326) の白色蛍光を達成した．Fig. 5 に示す紫外線照射下の写真からも，明るい白色光の発現が確認できる．

また Φ の増加を目指して，局所運動性がさらに抑制された ODiDA をジアミンに選定した．さらに青色発光を示すアニオン体の生成を抑制するため，少量の酸 (0.5 当量の硫酸) を添加した ODiDA-3TfAPA を調製した．その UV-vis 光吸収スペクトル／発光ス

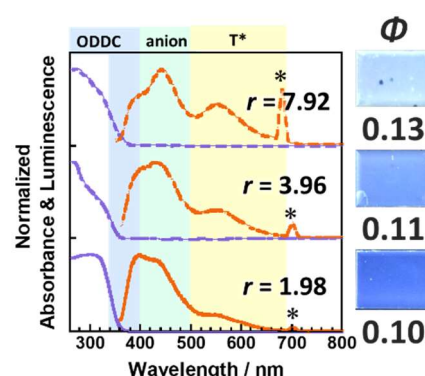


Fig. 4 UV-vis absorption and luminescence spectra of ODDC-3TfAPA, and their photo images under UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) irradiation.

Table 1 Fluorescence life times (τ) and FRET efficiencies (E_{FRET}) of ODDC-3TfAPA prepared with variable r values and $r = 7.92$ with 0.5 eq. H_2SO_4 .

r	0	1.98	3.96	7.92	7.92 (+H ⁺)
τ (ns)	10.10	6.54	5.04	4.29	4.16
E_{FRET}	-	0.35	0.50	0.58	0.59

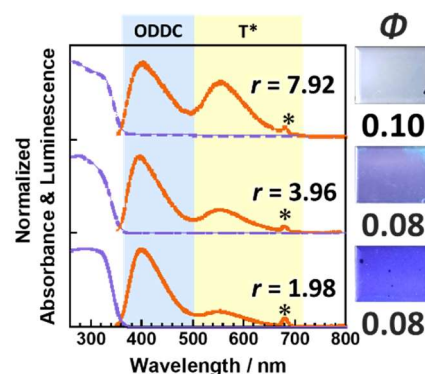


Fig. 5 UV-vis absorption and photoluminescence spectra of ODDC-3TfAPA doped with 0.5 eq. H_2SO_4 , and their photo images under UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) irradiation.

ペクトル, UV 照射下での発光色, 及び Φ を Fig. 8 に示す. アニオン体の生成を抑制することで, より明確な白色蛍光 (CIE 座標 (0.269, 0.278)) が達成された. さらに, Φ は *ODDC-3TfAPA* の 1.7 倍に増加した. これは剛直な *ODtDA* の導入により局所運動性が低下し, 無輻射失活が抑制されたためと考えられる. 以上から, 青色蛍光 PI の末端への *ESIPT* 性の黄色蛍光分子の導入により単独重合体系で強い白色蛍光を室温下で得ることに成功した.

【結論】

分子内水素結合を形成するイミド化合物 *3TfAPI* を合成し, 溶液状態, 結晶粉末, PMMA 母材中に分散した薄膜の発光特性を比較した. すべての状態において励起状態分子内プロトン移動 (*ESIPT*) を介した長波長の黄色蛍光が観測された. 結晶試料と分散薄膜の蛍光量子収率 (Φ) は, 溶液状態と比較して大きな値を示した. これは分子の局所運動性の低下に伴う無輻射失活の抑制に起因すると考えられる. さらに, このイミド化合物の設計指針を踏襲した酸無水物 *3TfAPA* を新規に合成した. これを青色蛍光性 PI である *ODDC* の末端に導入し, 末端基分率 (r) を調整することで明確な白色蛍光を示す末端修飾 PI 薄膜 (*ODDC-3TfAPA*, $r = 7.92$) を得ることに成功した. さらに, Φ の増大を目指して局所運動性がより小さいと考えられる脂環式ジアミン: *ODtDA* を用いて PI 薄膜 (*ODtDA-3TfAPA*) を調製した. この結果, 無輻射失活がさらに抑制され, *ODDC* 系に比べ, Φ は 1.7 倍に増加した. 以上の結果より, 単独重合系で高強度の白色蛍光を室温下, 単一波長の励起により得ることに成功した. この結果は, 電子機器の小型軽量化や回路構成の簡易化へ貢献する基盤技術になると考えられる.

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).
- [2] T. Kambara, K. Kanosue, S. Ando, *Abst. Annual Meet. Photochem.* 1P109 (2014),
- [3] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules*, **48**, 1777-1785 (2015).

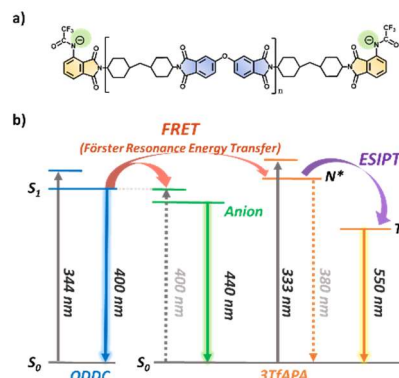


Fig. 6 Photophysical processes for *ODDC-3TfAPA* in the film state.

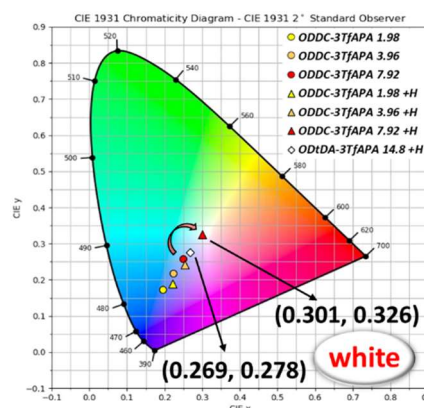


Fig. 7 CIE coordinates for the fluorescence colors of *PI-3TfAPA*.

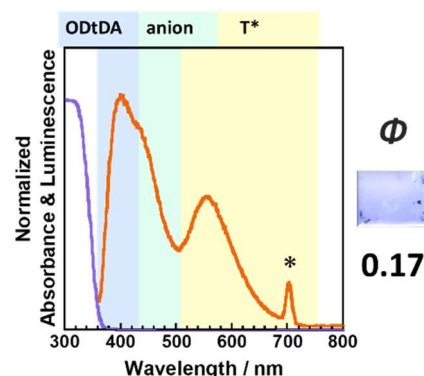


Fig. 8 UV-vis absorption and luminescence spectra of *ODtDA-3TfAPA* doped with 0.5 eq. H_2SO_4 , and its photo image under UV ($\lambda_{ex} = 365$ nm) irradiation.