

チアンスレン基を有するイミド化合物および ポリイミドの蛍光・燐光特性

(東工大・物質理工)○山松 寛華・田淵 敦子・Naiqiang Liang・石毛 亮平・安藤 慎治

【要旨】

チアンスレン基を有する低分子イミド化合物およびポリイミド (PI) を新規に合成し、その発光特性を調査した。低分子イミド化合物は CHCl_3 溶液中において、励起状態での大きな構造変化に起因するストークスシフト (SS) の極めて大きな ($\nu=13184 \text{ cm}^{-1}$) 橙色蛍光を波長600 nmに示した。一方、PI薄膜は分子凝集に起因した黄色着色を呈し、紫外線照射にて橙色蛍光を示した。さらに低温下においては、650 nm付近にSSの大きな燐光を示すことが判明した。これらの結果より、チアンスレン基はSSの大きな蛍光および燐光の発現に有用な構造であることが明らかとなった。

【緒言】

蛍光・燐光発光性ポリイミド (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、太陽光波長変換膜への応用が期待されている[1,2]。高効率の波長変換膜には、太陽光素子が分光感度を有する可視域において、高い光透過性と長波長発光を示すことが要求される。燐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、蛍光と比較して吸収波長と発光波長の差であるストークスシフト (SS) の大きな長波長の発光を示す。また、項間交差はスピン軌道相互作用の大きな重原子の導入により促進されることが明らかとなっている。我々は先行研究[3]において、酸二無水物部にチオエーテル結合を有する含硫黄 PI が低温下において明るい燐光を示し、エーテル基を有する類似の PI と比較して項間交差量子収率が約 8 倍向上することを明らかにした。また、チアンスレンは $n-\pi^*$ 遷移によってスピン軌道結合が誘起されるため、固体状態で高い三重項生成確率と強い燐光発光を示すことが報告されている[4]。そこで本研究では、チアンスレン基を導入した酸二無水物 (TADA) を合成し、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DCHM) をジアミンとして用いた PI (TA-DC) と、その繰り返し単位に相当するモデル化合物 (TA-MC) の光学特性を調査した。

【実験】

低分子モデル化合物 (PMMA 分散薄膜) および PI 薄膜 (Fig. 1 に化学構造を示す) は、以下の手順で調製した。PMMA をトルエンに溶解し、次いで TA-MC を濃度 1.0 wt% で溶解した。この溶液をスピコート法により石英基板上に塗布し、窒素気流下、60 °C で 20 min 乾燥後、100 °C で 30 min 乾燥した。その後、110 °C で 1 h 真空乾燥することで溶媒を除去し、TA-MC の PMMA 分散薄膜を得た。一方、DCHM を窒素雰囲気下のDMAc 中でシリル化した後、等量の TADA を加えて攪拌し、前駆

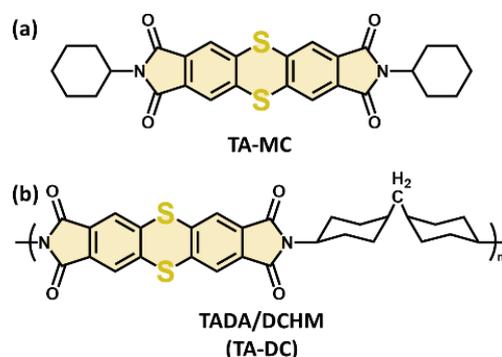


Fig. 1 Chemical structures of (a)TA-MC and (b)TADA-DCHM PI (TA-DC).

体であるポリアミド酸溶液を得た。この溶液を石英基板上にスピコートし、窒素気流下、70 °C で 50 min 乾燥後、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 の結晶状態における励起／発光スペクトルと外観写真，発光量子収率 (Φ)，温度可変発光スペクトル，蛍光・燐光減衰曲線を **Fig. 2** 示す。結晶状態では，強い π - π 相互作用による分子間凝集に由来した黄色の着色を呈し，波長 400 nm の紫外線照射にて 525, 585, 605, 632 nm に発光ピークを示した。525 nm の発光はナノ秒単位の短い寿命を有することから，蛍光に帰属した。一方，585, 605, 632 nm の発光はマイクロ秒単位の寿命を有し，また降温に伴って発光強度が大きく増加したことから，同一の励起三重項状態の異なる振動構造に対応した燐光に帰属した。溶液中や分散薄膜中と比較して結晶中では高い Φ を示したが，これは結晶中において π - π 相互作用や S...S 相互作用により局所的な分子運動が強く抑制されたためと考えられる。 **Fig. 3** (a) に TA-MC の CHCl₃ 溶液中 (5×10^{-5} M) における励起／発光スペクトルと外観写真， Φ を，(b) に CHCl₃ 溶液中の発光スペクトルの粘度依存性を示す。ここで，CHCl₃ 溶液中に PMMA を 0~3 wt% 添加することで溶液の粘度を調整した。CHCl₃ 溶液中では 335 nm の紫外線照射にて 395 nm と 600 nm に蛍光を示した。SS の小さな前者の蛍光は，フラン

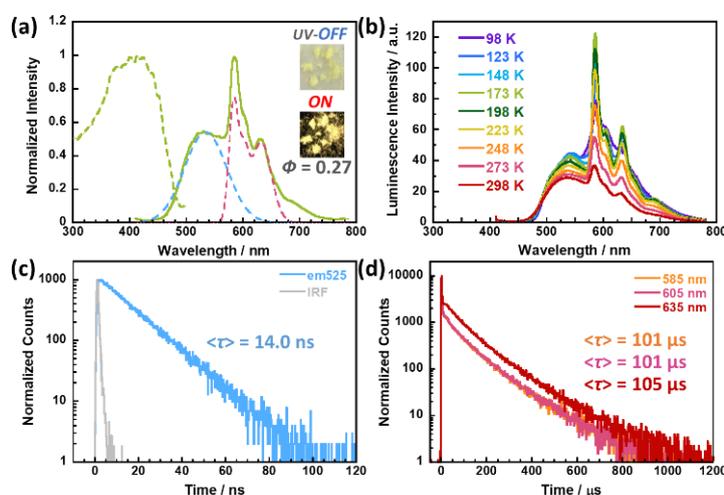


Fig. 2 (a) Excitation / emission spectra and photographs, (b) variable temperature luminescence spectra, and (c) fluorescence and (d) phosphorescence lifetime decay profiles of TA-MC in the crystalline state.

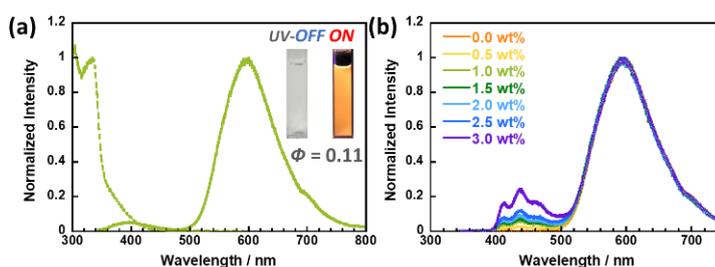


Fig. 3 (a) Excitation / emission spectra and photographs of TA-MC in CHCl₃ solution (5×10^{-5} M) and (b) viscosity dependence of luminescence spectra of TA-MC.

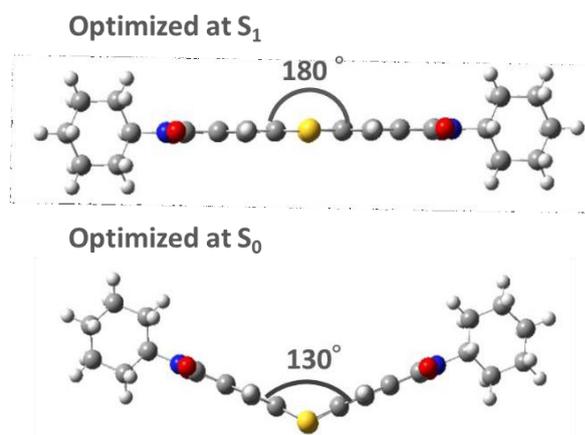


Fig. 4 Optimized structures of TA-MC at the ground state (S_0) and excited singlet state (S_1) by DFT calculation.

ク・コンドン励起状態付近にある局所的な安定構造からの蛍光と考えられる。一方、SSの極めて大きな後者の蛍光 ($\nu = 13184 \text{ cm}^{-1}$) は、励起状態において分子構造がV字型から直線型へと変化 (Fig. 4) したことに由来する蛍光と考えられる。Fig. 3(b)より、溶液の粘度増加に伴い構造変化が抑制された結果、短波長の発光が増加したが、その変化幅は小さい。これはTA-MCの励起状態における構造変化の活性化エネルギーが小さいためと考えられる。

Fig. 5にTA-MCのPMMA分散薄膜における励起/発光スペクトルと外観写真、 Φ 温度可変燐光スペクトルを示す。分散薄膜は無色透明で、335 nmの紫外線照射により550 nmに黄色蛍光を示した。このSSの大きな蛍光は溶液中と比較して短波長に遷移した。これは周囲のPMMA分子鎖によりTA-MCの構造緩和が抑制されたためと考えられる。また、分散薄膜中では室温燐光が観測されなかったが、低温下 (<248 K) では無輻射失活が抑制されたことで575 nm付近に燐光を示した。

Fig. 6にTA-DCの室温・大気圧下における励起/発光スペクトルと外観写真、 Φ 真空条件下における燐光スペクトル、温度可変発光スペクトルおよび温度可変燐光スペクトルを示す。TA-DCは凝集構造に由来する黄色着色を呈し、

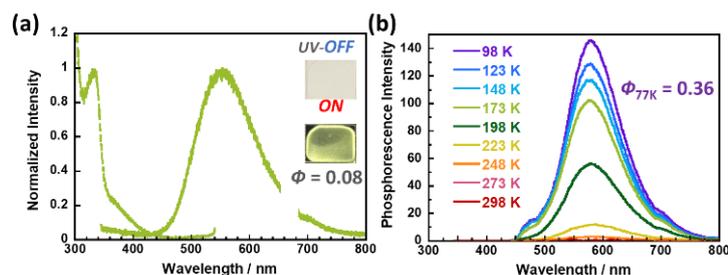


Fig. 5 (a) Excitation / emission spectra and photographs, and (b) variable temperature phosphorescence spectra of TA-MC dispersed in PMMA.

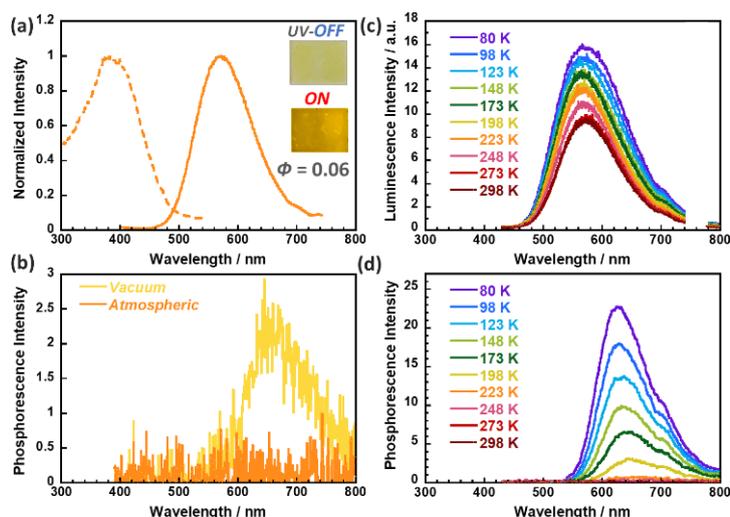


Fig. 6 (a) Excitation / emission spectra and photographs, (b) phosphorescence spectra under vacuum, variable temperature (c) luminescence and (d) phosphorescence spectra of TA-DC.

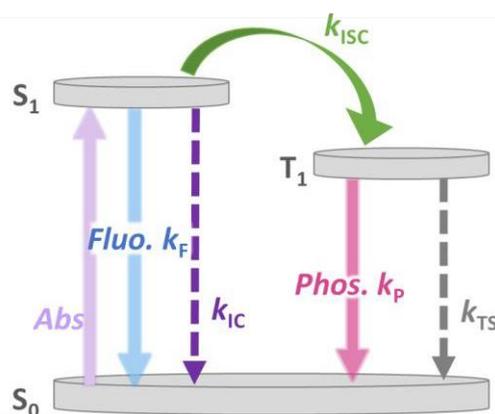


Fig. 7 Photophysical process of TA-DC at lower temperatures. Rate constants: $k_F = \Phi_F / \tau_F$, $k_{ISC} = (1 - \Phi_F) / \tau_F$, $k_{IC} = 1 / \tau_F - k_F - k_{ISC}$, $k_{nr} = k_{ISC} + k_{IC}$, $k_P = \Phi_P / \Phi_{ISC} \tau_P$, $k_{TS} = \Phi_{TS} / \Phi_{ISC} \tau_P$.

紫外線照射下で 570 nm に橙色蛍光を示した。また、真空・低温 (< 223 K) 条件下で無輻射失活が抑制された結果、650 nm に燐光を示し、発光スペクトルは幅広となった。77 K における Φ は分子運動の抑制により $\Phi = 0.15$ まで向上した。TA-DC の光物理過程に

ついて速度定数に基づく議論を行うため、各温度において測定した蛍光量子収率 (Φ_F)、燐光量子収率 (Φ_P)、蛍光寿命 (τ_F)、燐光寿命 (τ_P) を用いて、**Fig. 7** に示す蛍光速度定数 (k_F)、無輻射失活速度定数 (k_{nr})、内部転換速度定数 (k_{IC})、項間交差速度定数 (k_{ISC})、燐光速度定数 (k_P)、励起三重項から基底状態への無輻射失活速度定数 (k_{TS}) を算出し、**Fig. 8** にまとめた。ここで、剛直な PI では 77 K において内部転換が迅速な項間交差と競合しないと考え、内部転換の量子収率 (Φ_{IC}) を 0 と仮定して k_{ISC} を求めた。また、 k_{ISC} は一般に温度依存性を示さないことから、80 K ~ 298 K の温度域において k_{ISC} は一定と仮定した。**Fig. 8** より、蛍光および燐光速度定数がいずれの温度においても一致したことから、低温下における発光の増大は無輻射失活が抑制されたためと考えられる。223 K で燐光が観測されたのは、項間交差と競合する k_{IC} が大きく抑制され、項間交差が見かけ上、促進されたためと考えられる。また、燐光と競合する k_{TS} は降温に伴って大きく減少し、分子運動の抑制効果が示された。しかし、77 K においても k_{TS} は依然として大きく、TA-MC の PMMA 分散薄膜と比較しても大きな値を示したことから、スタッキング構造に由来する励起エネルギー移動に伴う無輻射失活過程が存在すると考えられる。即ち、77 K においても三重項励起子のエネルギー移動が十分に抑止されなかったために、 Φ が十分に大きな値を示さなかったと考えられる。

【結論】

チアンスレン基を有する低分子イミド化合物および PI を合成した。TA-MC は固体状態において分子運動が抑制された結果、蛍光と燐光の二重発光を示した。CHCl₃ 溶液中では励起状態における構造変化に起因して SS の大きな蛍光を示した。分散薄膜中では 550 nm に蛍光を示し、低温下で 575 nm に燐光を示した。TA-DC は 570 nm に蛍光を示し、低温下で 650 nm 付近に燐光を示すことが判明した。しかし PMMA 分散薄膜との速度定数の比較により、PI 薄膜ではスタッキング構造に起因して 77 K においても三重項励起子のエネルギー移動が生じていると考えられ、77 K における発光量子収率は $\Phi = 0.15$ にとどまった。今後は異なる酸二無水物との共重合により分子鎖間の凝集を抑制することなどで、さらなる透明性の向上および高い発光量子収率の実現を目指す。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 15212–15224.
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.* **5** (2016) 1301–1305.
- [3] H. Yamamatsu, A. Tabuchi, L. Naiqiang, R. Ishige, S. Ando, *高分子討論会*, **70**, 1G12 (2021).
- [4] A. Arena, S. Campagna, A.M. Mezzasalma, R. Saija, G. Saitta, *Nuovo Cim. D* **15** (1993) 1521–1532.

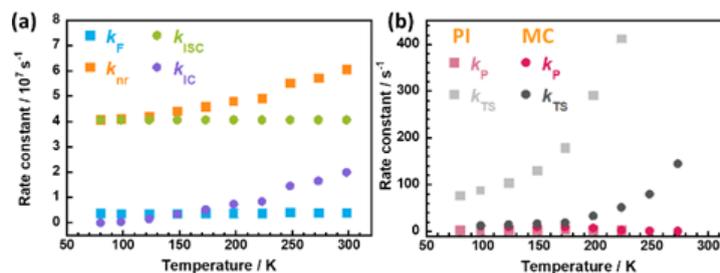


Fig. 8 Relaxation rate constants from (a) the singlet and (b) triplet states of TA-DC and TA-MC dispersed in PMMA.