

励起状態で構造緩和を示すチアンスレン含有イミド化合物 およびポリイミドの発光特性

東工大・物質理工

○山松 寛華・田淵 敦子・梁 乃強・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 (TA-MC) とそれに対応するポリイミド (TA-PI) に加え、かさ高い- CF_3 基を有する6FDAおよび青色蛍光を示すODPAとの共重合体 (FCoPI, OCoPI) を合成し、それらの構造変化および発光特性を計算と実測により調査した。TA-MC及びTA-DCは基底状態のV字型構造が励起状態で平面化することに起因して、ストークスシフト (SS) の大きな蛍光を示した。TA-DCは、凝集構造に起因する分子間の励起エネルギー移動により低温下において弱い燐光を示したが、FCoPIやOCoPIは共重合化により凝集構造の形成が抑制された結果、低温下で高効率の燐光発光を示した。以上の結果から、チアンスレン基はSSの大きな蛍光および燐光の実現に有用であることが明らかとなった。

【緒言】

高発光性ポリイミド (PI) は、耐熱性、透明性、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]。優れた太陽光波長変換膜には、太陽光発電素子が高い分光感度を有する可視域において、高い光透過性とストークスシフト (SS) の大きな長波長域の発光が要求される。燐光発光は、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、蛍光に比して長波長での発光を示す。チアンスレン基は、硫黄の有する重原子効果[2]だけでなく、基底状態でV字型構造を形成することで励起一重項状態が $n-\pi^*$ 特性を示す一方、励起三重項状態は $\pi-\pi^*$ 特性を示すため、スピノ-軌道相互作用 (SOC) が誘起され、固体状態において高い三重項生成率を有し、高効率の燐光発光が期待される[3,4]。そこで本研究では、チアンスレン基を主鎖に導入した酸二無水物を合成し、低分子イミド化合物 (TA-MC) 及びそれに対応する PI (TA-PI)、さらにかさ高い- CF_3 基を有する酸二無水物 (6FDA) 及び青色蛍光を示す酸二無水物 (ODPA) との共重合体 (FCoPI, OCoPI) を合成し、それらの発光特性を調査した (Fig. 1)。

【実験】

Fig. 1 に構造を示す低分子イミドモデル化合物 (PMMA 分散薄膜) および PI 薄膜は、以下の手順で調製した。TA-MC を PMMA に 1.0 wt% で分散したトルエン溶液を石英基板上にスピノコートし、窒素気流下、60 °C で 20 min, 100 °C で 30 min 乾燥した後、110 °C で 1 h 真空乾燥することで TA-MC の PMMA 分散薄膜を得た。一方、シリル化した DCHM ジアミンの DMAc 溶液に等量の TADA 酸二無水物を添加・攪拌することで、前駆体であるポリアミド酸溶液 (PAA) を得た。また、別種の酸二無水物である 6FDA / ODPA に対し 20, 5 mol% の TADA を用意し、シリル化した DCHM の DMAc 溶液に 6FDA

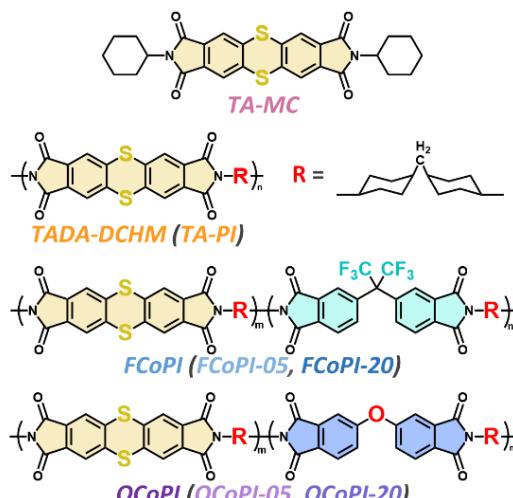


Fig. 1 Chemical structures of TA-MC, TA-PI, FCoPI, and OCoPI.

/ ODPA, TADA の順に添加・攪拌することで PAA 共重合体を得た。これら PAA 溶液を石英基板上にスピンコートし, 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 CHCl_3 溶液, 多結晶状態, PMMA 分散薄膜の励起 / 発光スペクトルおよび外観写真, 発光量子収率 (Φ) を Fig. 2 に示す。 CHCl_3 溶液では, 335 nm の紫外線照射により 395, 600 nm に蛍光を示した。二重蛍光の起源を調査するため, TD-DFT 計算により TA-MC の基底状態および最低励起一重項状態における最安定構造を計算した (Fig. 3)。TA-MC は基底状態で V 字に折れ曲がった構造が最安定であるのに対し, 励起状態では平面型が最安定となった。これより SS の小さな 395 nm の蛍光は, Franck-Condon 状態付近の準安定構造からの蛍光, 一方 SS の極めて大きな 600 nm の蛍光 ($\nu = 13,184 \text{ cm}^{-1}$) は, 励起状態で平面構造へと大きく構造緩和 (コンホメーション変化) したことに起因する蛍光と考えられる。多結晶では強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用による凝集により黄色着色を呈し, 400 nm の紫外線照射により 525 nm に蛍光, 585, 605, 632 nm に励起三重項に対応した振動構造を伴う燐光を示した。SS の小さな 525 nm の蛍光は, 構造緩和が強く抑制される多結晶状態において励起状態での平面化が抑制された結果, V 字構造由来の蛍光を示したと考えられる。また, V 字構造に起因した項間交差の促進および分子振動由来の無輻射失活が抑制された結果, 長波長域に室温燐光を示したと考えられる。TA-MC の PMMA 分散薄膜は無色透明であり, 335 nm の紫外線照射により 550 nm に SS の大きな蛍光を示した ($\nu = 11,669 \text{ cm}^{-1}$)。これは溶液中と同様, 励起状態において大きな構造緩和が生じたためと考えられる。PMMA 分散薄膜では CHCl_3 溶液に比べ最大蛍光波長が 50 nm 短波長偏移したが, これは TA-MC 分子が非晶質の PMMA に囲まれるため, 溶液中に比べ平面型への構造緩和が抑制されたためと考えられる。また低温下 (< 240 K) では分子運動が抑制される結果, 575 nm に明るい燐光を示し, 77 K における Φ は $\Phi_{77\text{K}} = 0.77$ まで向上した。一方, ポリイミドである TA-PI は凝集構造に由来する黄色着色を呈し, 380 nm の UV 照射により 570 nm に橙色蛍光を示した (Fig. 4)。また低温下 (< 240 K) では励起エネルギー移動や分子運動が抑制され無輻射失活が低減した結果, さらに長波長の 650 nm

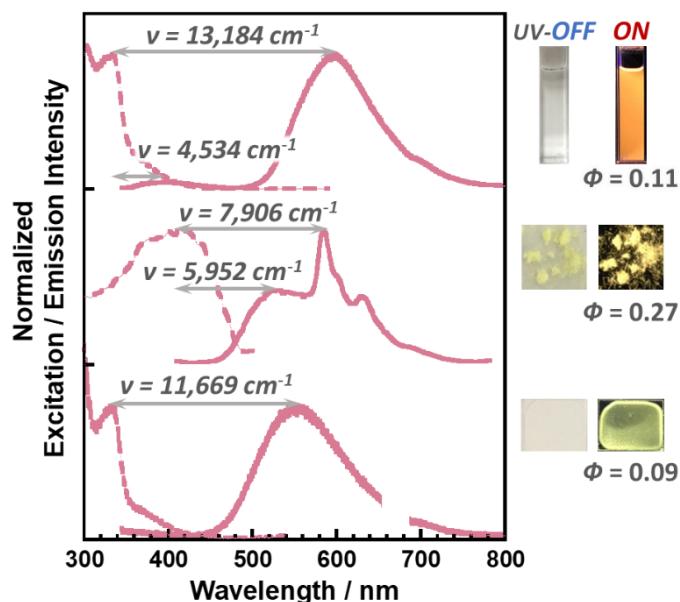


Fig. 2 Excitation / emission spectra and photographs of TA-MC in CHCl_3 solution state (5×10^{-5} M), polycrystalline state, and dispersed in PMMA film.

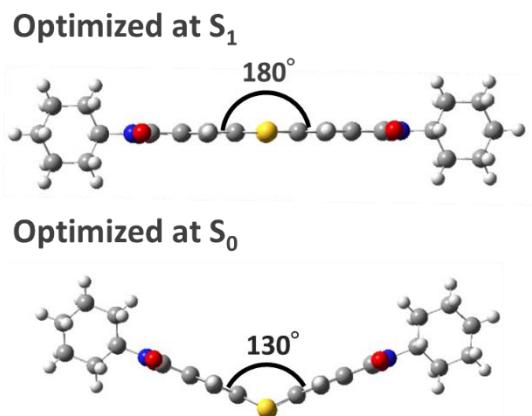


Fig. 3 Optimized structures of TA-MC optimized at ground state (S_0) and excited singlet state (S_1) by DFT calculations.

PMMA 分散薄膜では CHCl_3 溶液に比べ最大蛍光波長が 50 nm 短波長偏移したが, これは TA-MC 分子が非晶質の PMMA に囲まれるため, 溶液中に比べ平面型への構造緩和が抑制されたためと考えられる。また低温下 (< 240 K) では分子運動が抑制される結果, 575 nm に明るい燐光を示し, 77 K における Φ は $\Phi_{77\text{K}} = 0.77$ まで向上した。一方, ポリイミドである TA-PI は凝集構造に由来する黄色着色を呈し, 380 nm の UV 照射により 570 nm に橙色蛍光を示した (Fig. 4)。また低温下 (< 240 K) では励起エネルギー移動や分子運動が抑制され無輻射失活が低減した結果, さらに長波長の 650 nm

に赤色螢光を示した (Fig. 5(a))が、 $\Phi_{77K} = 0.15$ となり、TA-MC の分散薄膜に比べ Φ が低下した。これは TA-PI の凝集構造に起因して三重項励起子の励起エネルギー移動が促進されたためと考えられる。

TA-PI の凝集を抑制するため、かさ高い $-CF_3$ 基を有し、かつ最低エネルギー励起が $n-\pi^*$ 遷移であるため発光を示さない 6FDA との共重合体を合成した。6FDA の導入により光吸收スペクトルの吸収端が顕著に短波数偏移 (Fig. 4) したことから、TA-PI の凝集が効果的に抑制され、無色透明の薄膜を得ることに成功した。励起／発光スペクトルも同様に短波数偏移したが、これは TA-PI の凝集が抑制された結果、分子間 $\pi-\pi$ 相互作用も低下したためと考えられる。また、低温下において、励起エネルギー移動や分子運動が抑制された結果、高効率の螢光が観測され、FCoPI-05において Φ_{77K} が 0.72 と高い値を示した (Fig. 5(b, c))。

ここで、三重項励起子の無輻射失活過程について速度定数に基づく議論を行うため、Fig. 6(a) に示す励起三重項状態から基底状態への無輻射失活速度定数 (k_{TS}) を Fig. 6(b) にまとめた。 k_{TS} はいずれの試料においても降温に伴い減少したが、これは低温下において分子運動や励起エネルギー移動による無輻射失活が効果的に抑制されたためと考えられる。また、 k_{TS} は TA-PI の凝集が共重合化により抑制されることに伴い減少した。これよりかさ高い 6FDA の導入により TA-PI の凝集が抑制されるだけでなく、三重項励起子の励起エネルギー移動も抑制されることで無輻射失活が低減し、結果として高効率の Φ を示したと考えられる。また青色螢光を示す ODPA との共重合体 OCoPI も、FCoPI と同様に光吸収および螢光最大波長の短波長偏移が観測され、TA-PI の凝集が抑制されたことで無色透明の薄膜を得た (Fig. 7)。これ

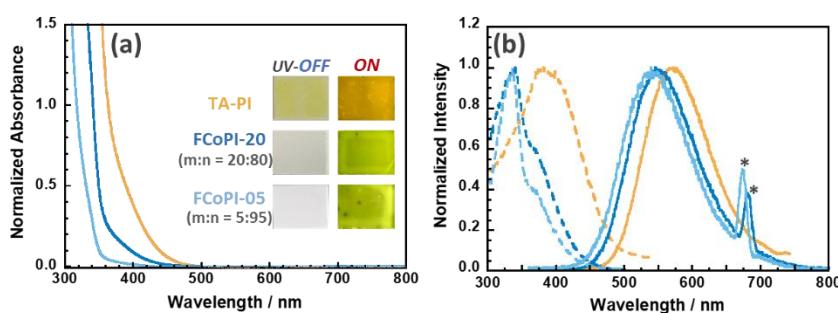


Fig. 4 (a) Normalized absorbance, photographs and (b) excitation / emission spectra of TA-PI, FCoPI-20, and FCoPI-05.

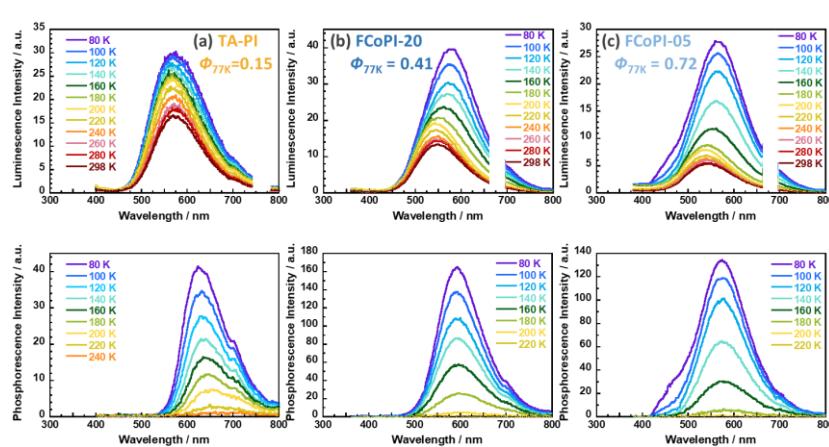


Fig. 5 Variable temperature luminescence (upper) and phosphorescence (bottom) spectra of (a) TA-PI, (b) FCoPI-20, and (c) FCoPI-05.

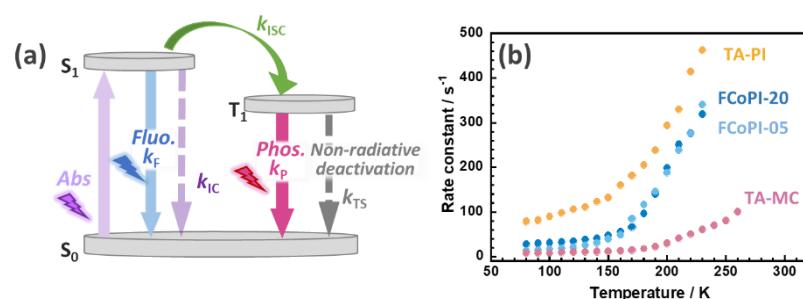


Fig. 6 (a) Photophysical process and (b) non-radiative deactivation rate constants (k_{TS}) of TA-MC, TA-PI, FCoPI-20 and FCoPI-05.

より側鎖を有さないODPAであっても、その導入がTADAの凝集を抑制するに効果的であることが明らかとなった。また、ODPA由来の青色蛍光の寿命測定より、ODPAからTADAへ効率的なFörster共鳴エネルギー移動(FRET)が生じていることが明らかとなった。OCoPI-

20, OCoPI-05のFRET効率(E_{FRET})はそれぞれ85, 56%と高い値を示した。OCoPI-20がOCoPI-05と比較して高い E_{FRET} 値を示したのは、ドナーであるODPAとアクセプターであるTADAの平均分子間距離がOCoPI-05と比較して短いためと考えられる。またOCoPI-05では、ODPA由来の青色蛍光とTADA由来の黄色蛍光が適度な割合となるため、白色の蛍光発光を実現した。

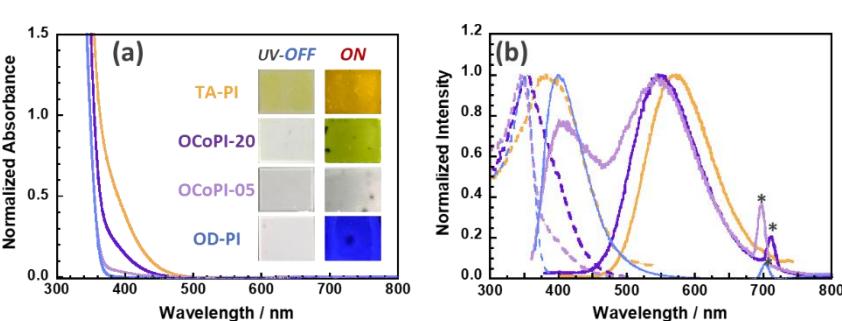


Fig. 7 (a) Normalized absorbance, photographs and (b) excitation / emission spectra of TA-PI, OCoPI-20, OCoPI-05, and OD-PI.

【結論】

チアヌスレン基を有する低分子イミド化合物(TA-MC)およびポリイミド(TA-PI)に加え、かさ高い- CF_3 基を有する6FDAとの共重合体(FCoPI)、青色蛍光を示すODPAとの共重合体(OCoPI)を合成し、その励起・発光特性を調査した。TA-MCは CHCl_3 溶液において基底状態のV字型構造から励起状態における平面型構造への構造緩和に起因してストークスシフト(SS)の極めて大きな($\nu = 13,184 \text{ cm}^{-1}$)蛍光を示した。一方、多結晶状態では強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用に起因した凝集により黄色着色を呈し、分子振動が抑制された結果、V字構造由来のSSの小さな蛍光と振動構造を有する室温燐光を示した。PMMA分散薄膜では分子間凝集が抑制された結果、無色透明の薄膜となり、励起状態においては平面型構造への緩和が生じ、SSの大きな蛍光を示した、また低温下においては、分子運動による無輻射失活が抑制された結果、575 nmに燐光発光を示し、77 Kにおける発光量子収率(Φ)は0.77と高い値を示した。一方、ポリイミドであるTA-PIは分子間の凝集構造に起因した黄色着色を呈し、励起状態において平面構造由来のSSの大きな蛍光を示した。しかし、凝集構造に起因した三重項励起子の励起エネルギー移動の促進により77 Kにおける Φ は0.15に留まった。6FDAやODPAと共に重合体を形成させることで、TADAの凝集構造形成が抑制されるだけでなく、三重項励起子の励起エネルギー移動も抑制されて、低温下におけるTADAの燐光特性が向上した。また、OCoPIはODPAからTADAへFörster共鳴エネルギー移動を示し、特にOCoPI-05において白色蛍光を実現した。上記のようにチアヌスレン構造を有する酸二無水物から得られるモデル化合物およびポリイミドは、特異的な構造緩和の有無や励起状態におけるエネルギー移動により、極めて特異的な発光特性を示すことを明らかにした。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 15212–15224.
- [2] H. Yamamoto, A. Tabuchi, L. Naiqiang, R. Ishige, S. Ando, 高分子学会予稿集 **70, 1G12** (2021) 8552.
- [3] A. Arena, S. Campagna, A.M. Mezzasalma, R. Saija, G. Saitta, *Nuovo Cim. D* **15** (1993) 1521–1532.
- [4] H. Liu, Y. Gao, J. Cao, T. Li, Y. Wen, Y. Ge, L. Zhang, G. Pan, T. Zhou, B. Yang, *Mater. Chem. Front.* **2** (2018) 1853–1858.