

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電子状態・凝集状態制御を基盤とした大きなストークスシフトを示す高透明性発光ポリイミド材料の開発
Title(English)	
著者(和文)	鹿末健太
Author(English)	kenta kanosue
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10438号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,腰原 伸也,植草 秀裕,小西 玄一,河合 明雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10438号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

電子状態・凝集状態制御を基盤とした 大きなストークスシフトを示す高透明性発光ポリイミド材料の開発

鹿末 健太 (指導教員 安藤 慎治 教授)

【緒言】

ポリイミド (PI) は、高い熱物性や機械特性を有することから幅広い分野で応用されており、近年ではその優れた特性を活かし、光学材料としても利用されている。特に、新たな光学特性として発光特性を付与した発光性 PI は、他の高分子では達成できない耐熱性を有する新しい光学材料として様々な場面における応用が可能になると考えられる。発光性 PI は、短波長の光を長波長の光に変換する波長変換材料 (ダウンコンバーター) への応用が提案されており、太陽電池の光電変換効率向上などに寄与できると期待される。しかし、ダウンコンバーターに望まれる特性である『可視域における高い光透過性と大きな Stokes shift の発光特性を同時に達成する PI』はこれまでに得られておらず、現状での実用化は未だ困難である。そこで本研究では、これらを同時に達成する革新的な解決策として、①励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT)、②重原子効果に基づく室温燐光 (RTP) の2つに着目し、新規 PI の分子設計・開発を行った (Figure 1)。

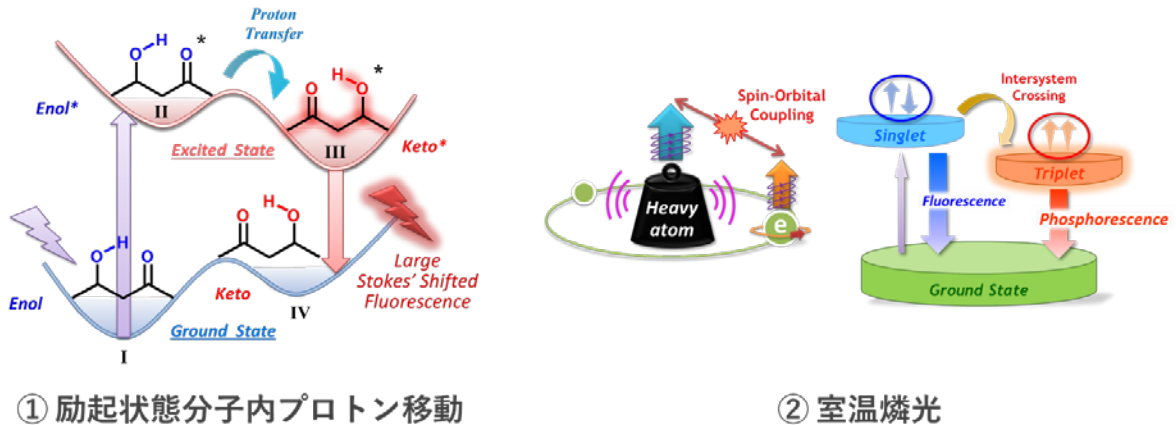


Figure 1. 励起状態分子内プロトン移動と重原子効果に基づく室温燐光。

【第2章 2つの水酸基及び分子内水素結合を有するフタルイミド化合物の蛍光特性】

有機分子の蛍光特性は、水素結合の形成により多彩に変化することが知られている。したがって、PI における水素結合の導入と蛍光特性への影響を解明することは、新しい高蛍光性 PI の分子設計指針の獲得に有効と考えられる。本章では、PI のモデル化合物として、2つの水酸基を有するイミド化合物 DHNHPI を合成し、蛍光特性の評価を行うことにより、水酸基の導入及び分子内水素結合の形成が蛍光特性に及ぼす影響の解明を試みた。

DHNHPI は、分子内水素結合に由来する $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の大きな振動子強度 (0.1498) のため、 CHCl_3 溶液は強い青色蛍光 ($\lambda_{em} = 427 \text{ nm}$, $\Phi = 0.507$) を示した。また、DHNHPI は塩基性条件下では水酸基の脱プロトン化により anion 体を生成し、蛍光色が緑色 ($\lambda_{em} = 522 \text{ nm}$, $\Phi = 0.640$) に変化することが明らかとなった (Figure 2)。

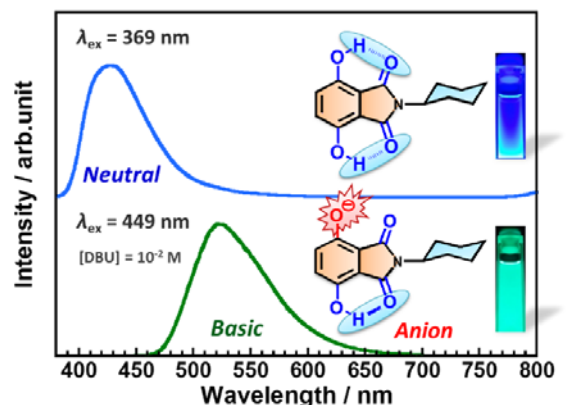


Figure 2. DHNHPI の中性/塩基性条件下における蛍光特性。

【第3章 励起状態分子内プロトン移動に基づく大きなストークスシフトを示す高蛍光性ポリイミド】

ESIPT 蛍光を示す分子は、大きな Stokes shift のため、太陽電池などに利用可能なダウンコンバーターへの応用が期待されている。PI も繰り返し構造にプロトンアクセプター性官能基である C=O 基を有することから、水素結合が形成可能な位置にプロトンドナー性官能基を導入することで、Stokes shift の大きな蛍光特性が期待できる。本章では、可視域での光透過性を向上させ、ESIPT を利用した長波長蛍光を示す PI 薄膜を得るために、水酸基を導入したピロメリット酸二無水物を用いて半芳香族 PI (3H-DC, 3H-6F) を合成し、薄膜状態における蛍光特性の評価を行った。

3H-DC 薄膜は、Stokes shift の極めて大きな橙色の ESIPT 蛍光 ($\nu = 10,448 \text{ cm}^{-1}$, $\Phi = 0.068$) を示すものの、凝集体由来の可視吸収により強い黄色着色を呈した。超高速時間分解分光法を用いた解析から、3H-DC 薄膜中では光励起後、凝集体への励起エネルギー移動が ESIPT の過程と競合していることが明らかとなった。一方、ジアミン部にかさ高いトリフルオロメチル基を有する 3H-6F は、凝集体形成が抑制され、可視域における高い光透過性を示し、かつ Stokes shift の極めて大きな ESIPT 蛍光 ($\nu = 10,316 \text{ cm}^{-1}$, $\Phi = 0.075$) を示すことが明らかとなった (Figure 3)。

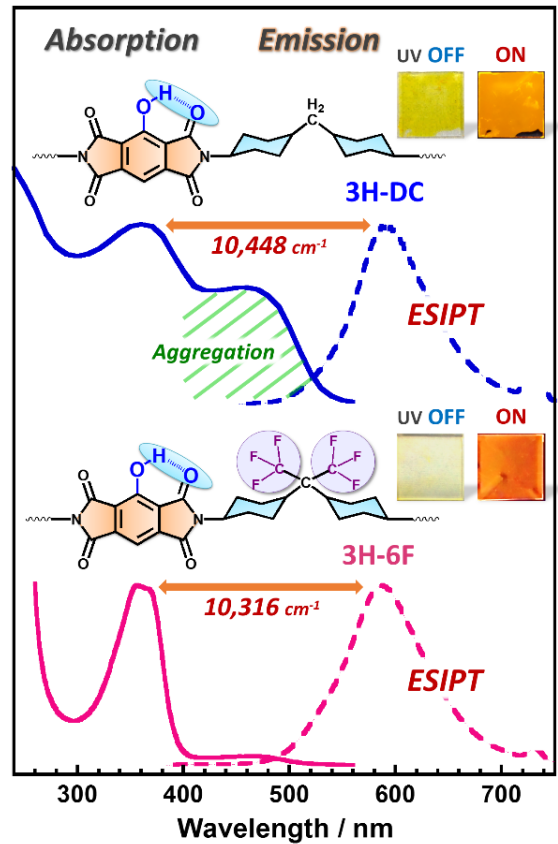


Figure 3. 3H-DC, 3H-6F 薄膜の蛍光特性.

【第4章 酸二無水物部に重ハロゲン基を有するイミド化合物及びポリイミドの発光特性】

燐光を示す材料は、発光の大きな Stokes shift や長い発光寿命などの特徴を有することから、ディスプレイ、LED、バイオイメージングなどへの応用が期待されている。最近では、重ハロゲン基を含む有機カルボニル化合物において室温付近での燐光発光 (RTP) が報告されており、様々な分子において RTP の発現が確認されている。PI は繰り返し構造に C=O 基を有することから、重ハロゲン基の導入により、高効率な項間交差による高強度の RTP が得られると期待できる。本章では、PI への重ハロゲン基導入が発光特性に及ぼす影響を考察するために、臭素またはヨウ素を導入したピロメリット酸二無水物を新たに合成し、脂環式ジアミンと組み合わせて得られる新規半芳香族 PI (3Br-PI, 3I-PI) の薄膜状態における発光特性を評価した。

3Br-PI, 3I-PI 薄膜は、凝集体由来の可視吸収により濃い黄色の着色を呈するが、Stokes shift の極めて大きな橙色の RTP ($\nu > 9,900 \text{ cm}^{-1}$, $\Phi \sim 0.02$) を示すことが明らかとなった (Figure 4)。

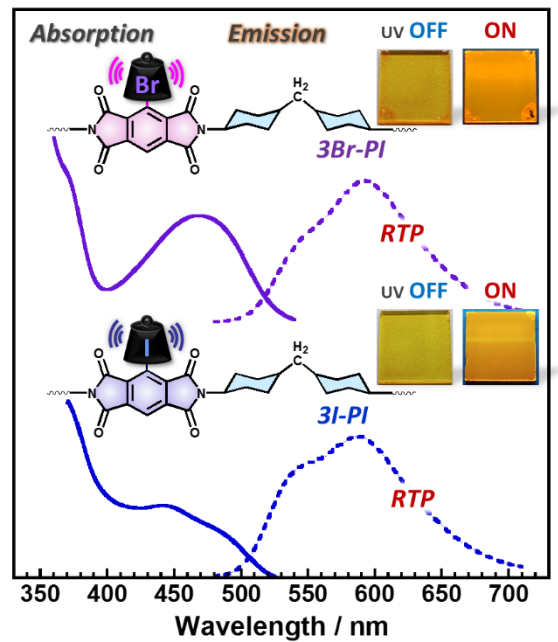


Figure 4. 3Br-PI, 3I-PI 薄膜の発光特性.

【第5章 酸二無水物部の立体効果に基づく高透明性を示す室温磷光性ポリイミド】

第4章で記したように、ピロメリット酸二無水物部に重ハロゲン基を導入した半芳香族 PI は、Stokes shift の極めて大きな ($\nu > 9,900 \text{ cm}^{-1}$) RTP を示すものの、凝集体由来の強い吸収を可視域に有するため濃い黄色着色を呈していた (Figure 4). 本章では、ダウンコンバーターへの応用に適した高透明性を有する RTP 性 PI 薄膜を得るために、内部回転可能な立体効果を有するビフェニルтетラカルボン酸二無水物部に臭素を導入した新規半芳香族 PI (DBr-PI) を合成し、その薄膜状態における発光特性の評価を行った. DBr-PI 薄膜は、臭素の立体障害に起因するビフェニル部の二面角の広角化により、凝集体形成が効果的に抑制され、可視域での高い光透過性を示し、かつ Stokes shift の極めて大きな ($\nu = 12,215 \text{ cm}^{-1}$) 緑色 RTP を示すことが明らかとなった.

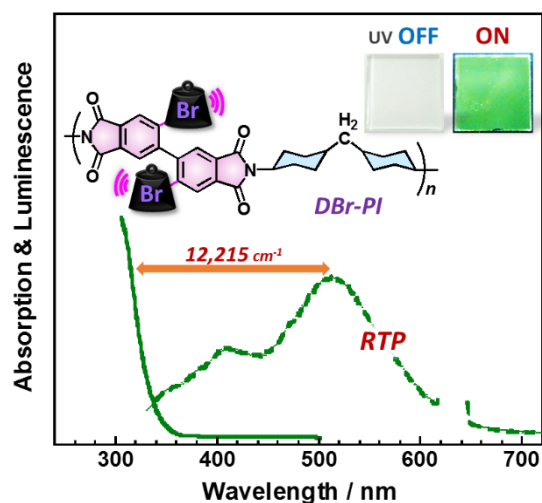


Figure 5. DBr-PI 薄膜の発光特性.

【総括】

本研究では、ダウンコンバーターへの応用に適した『可視域における高い光透過性と大きな Stokes shift の発光特性を同時に達成する PI』を開発するために、ESIPT、及び重原子効果に基づく RTP に着目し、新規 PI の分子設計・開発を行った. 酸二無水物部に分子内水素結合または重ハロゲン基 (Br, I) を有する半芳香族 PI は、それぞれ ESIPT または RTP に基づく Stokes shift の大きな発光 ($\nu > 10,000 \text{ cm}^{-1}$) を示した. また、立体障害を有する酸二無水物またはジアミンを用いて合成した PI は、薄膜中で分子鎖が形成する凝集体由来の着色が抑えられ、高透明性を示すことが明らかとなった. これらの発光性 PI は波長変換応用に適した特性を有する.

【報文目録】

1. Kenta KANOSUE, Takamichi SHIMOSAKA, Junji WAKITA, Shinji ANDO, 'Polyimide and Imide Compound Exhibiting Bright Red Fluorescence with Very Large Stokes Shifts via Excited-State Intramolecular Proton Transfer', *Macromolecules*, **48**(6), 1777-1785 (2015).
2. Kenta KANOSUE, Shinji ANDO, 'Fluorescence Emissions of Imide Compounds and End-Capped Polyimides Enhanced by Intramolecular Double Hydrogen Bonds', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 30659-30669 (2015).
3. Kenta KANOSUE, Ramūnas AUGULIS, Domantas PECKUS, Renata KARPICZ, Tomas TAMULEVIČIUS, Sigitas TAMULEVIČIUS, Vidmantas GULBINAS, Shinji ANDO, 'Polyimide and Imide Compound Exhibiting Bright Red Fluorescence with Very Large Stokes Shifts via Excited-State Intramolecular Proton Transfer II. Ultrafast Proton Transfer Dynamics in the Excited State', *Macromolecules*, **49**(5), 1848-1857 (2016).
4. Kenta KANOSUE, Shinji ANDO, 'Polyimides with Heavy Halogens Exhibiting Room-Temperature Phosphorescence with Very Large Stokes Shifts', *ACS Macro Letters*, **5**, 1301-1305 (2016).

【講演目録】

Kenta KANOSUE, Shinji ANDO, 'Highly Phosphorescent Polyimides for Wavelength Converting Applications', 4th Intl. Educ. Forum Environ. Energy Sci., Hawaii, USA, Dec., 2015. 他, 計 15 件.