

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	鹿末 健太		指導教員 (主)： 教授 安藤 慎治
			指導教員 (副)：
			Academic Advisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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用いられており、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蛍光特性を付与した蛍光性 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期待されている。特に蛍光性 PI 薄膜は太陽電池や作物栽培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。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、現状の材料では実用化は困難である。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) 重ハロゲン基導入に基づく室温燐光に着目し、新規 PI の分子設計・開発を行った。

第 1 章では、固体高分子材料の発光特性が分子鎖の一次構造のみならず、凝集状態にも強く依存することを示すとともに、PI の発光特性に関するこれまでの研究について概説し、本論文の目的と意義を示した。

第 2 章では、水酸基 (OH 基) の導入とそれに伴う分子内水素結合の形成がイミド化合物の蛍光特性に及ぼす影響を考察するために、2 つの OH 基を有するイミドモデル化合物 (DHNHPI) を合成し、蛍光特性の解明を試みた。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 ( $f = 0.1498$ ) のため、 $\text{CHCl}_3$  溶液中では高いモル吸光係数 ( $\epsilon = 5091 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) と蛍光量子収率 ( $\Phi = 0.507$ ) を示すことが明らかとなった。また DHNHPI は、DBU (有機塩基) を用いた塩基性条件下では、OH 基の脱プロトン化により生成した anion 体由来する強い可視吸収 ( $\lambda_{\text{abs}} \approx 440 \text{ nm}$ ) 及び緑色蛍光 ( $\lambda_{\text{em}} \approx 520 \text{ nm}$ ) を示すことが明らかとなった。

第 3 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 薄膜を開発するために、OH 基を 1 つ導入したピロメリット酸二無水物を新たに合成し、立体障害の異なる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 群の蛍光特性の解明を試みた。ジアミン部に立体障害を持たない PI 薄膜 (3H-DC) は、Stokes shift の極めて大きな ESIPT 蛍光 ( $\nu = 10,448 \text{ cm}^{-1}$ ) を示すものの、分子鎖の密なパッキングにより形成される「凝集体」に由来する可視吸収により黄色着色を呈することが明らかとなった。ジアミン部に立体障害としてトリフルオロメチル基を有する 3H-6F 薄膜は、立体障害による凝集体形成の抑制する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 ( $\nu = 10,316 \text{ cm}^{-1}$ ) を示すことが明らかとなった。

第 4 章では、酸二無水物部への重ハロゲン基の導入が PI の発光特性に及ぼす影響を考察することを目的として、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) の発光特性の評価を行った。3Br-PI, 3I-PI 薄膜は Stokes shift の極めて大きな室温燐光 ( $\nu > 9,900 \text{ cm}^{-1}$ ) を示すものの、凝集体由来の可視吸収を有し、濃い黄色着色を呈することが明らかとなった。また PI 薄膜の室温燐光は、真空中において大気中に比べ長い発光寿命を示すことから、薄膜表面及び内部に存在する酸素に強く依存することが明らかとなった。

第 5 章では、可視域における高い透明性を有する室温燐光性 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テトラカルボン酸二無水物部に臭素を導入した半芳香族 PI (DBr-PI) の薄膜の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、凝集体形成が抑制され、可視域における高い光透過性を示した。また、DBr-PI 薄膜は Stokes shift が極めて大きく、発光寿命の長い室温燐光 ( $\nu = 12,215 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau = 0.2 \text{ ms}$ ) を示すことが明らかとなった。さらに、DBr-PI 薄膜の燐光特性は、分子鎖の運動性及び酸素に強く影響を受け、低温下及び真空中で燐光強度が大きく増大することが明らかとなった。

第 6 章「総括」では、本研究において得られた成果を総括するとともに、今後の展望を述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	鹿末 健太		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	教授 安藤 慎治	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes new molecular design guidelines for “highly colorless polyimides (PIs) exhibiting photoluminescence with large Stokes shifts” based on 1) excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) and 2) room-temperature phosphorescence (RTP) in a series of six chapters.

Chapter 1 provides the backgrounds of photoluminescent polymer materials and the relationships between their photoluminescence properties and chemical structures as well as aggregation states. It also provides reference studies on the photoluminescence properties of PIs.

In Chapter 2, for clarifying the effects of intramolecular hydrogen bonding on the fluorescence properties of imide compounds, a low-molecular-weight imide compound (DHNHPI) having two hydroxy (OH) groups was synthesized. A  $\text{CHCl}_3$  solution of DHNHPI exhibited strong blue fluorescence ( $\Phi = 0.507$ ) owing to the high oscillator strength of the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition associated with intramolecular hydrogen bonding.

In Chapter 3, for developing highly colorless and transparent PI films exhibiting long-wavelength fluorescence via ESIPT, a pyromellitic dianhydride having an OH group was newly synthesized, and several PI films were prepared by using diamines with or without steric hinderance. In particular, a thin film of the PI prepared from the diamine having bulky trifluoromethyl groups shows high colorlessness owing to the suppression of the aggregation formation and exhibits large Stokes shifted fluorescence via ESIPT ( $\nu = 10,316 \text{ cm}^{-1}$ ).

In Chapter 4, for clarifying the effects of introduction of heavy halogen atoms on the photoluminescence properties of PIs, pyromellitic dianhydrides having a bromine (Br) or iodine (I) atom were newly synthesized, and semi-aromatic PI (3Br-PI, 3I-PI) films were prepared by reacting them with an alicyclic diamine. Both the 3Br-PI and 3I-PI films exhibit RTP with very large Stokes shifts ( $\nu > 9,900 \text{ cm}^{-1}$ ), and their RTP lifetimes were significantly enhanced under vacuum condition due to the suppression of the triplet-triplet energy transfer to the surrounding oxygen. However, the PI films show strong visible absorption and yellowish coloration due to the PI aggregates in the film.

In Chapter 5, for developing highly colorless PI films exhibiting large Stokes shifted RTP, a semi-aromatic PI (DBr-PI) was synthesized from a biphenyl tetracarboxylic dianhydride having Br atoms. A thin film of DBr-PI exhibits high colorlessness due to the suppression of aggregation formation owing to the steric effect of the twisted dianhydride moiety. In addition, the DBr-PI film exhibits large Stokes shifted RTP ( $\nu = 12,215 \text{ cm}^{-1}$ ) with a long lifetime of 0.2 ms under atmospheric condition. Furthermore, the RTP properties were significantly enhanced under very low-temperature and vacuum conditions.

Chapter 6 summarizes the major findings and conclusions of this study as well as suggestions for future perspectives.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).