

イミド結合における回転状態とNMR化学シフト

東京工大高分子工学科 安藤慎治・黒子弘道・安藤 勲

1. はじめに

ポリイミドは原料として用いる酸無水物とジアミン(またはそれらの誘導体)の組み合わせにより多種多様な分子構造を比較的容易に得ることができ、これがポリイミド研究の大きな魅力のひとつとなっている。ポリイミドを特徴づけるのはイミド環(5員環)の存在であるが、芳香族系の原料を用いて得られるポリイミドには、図1に示すようなN-C^φ結合(以下、イミド結合と呼ぶ)が存在し、フェニル基のo-位に置換基が存在しない場合、フェニル基は原理的に回転が可能となる。(イミド環とフェニル環が共平面にある場合を $\omega = 0^\circ$ 、直交する場合を $\omega = 90^\circ$ とする) $\omega = 90^\circ$ においてO...H間の立体障害が最も少なくなることは明らかであるが、共平面構造をとることによって π 電子が非局在化

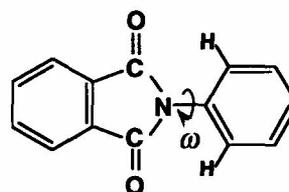


図1 N-フェニルマレイミドにおけるイミド結合

し安定化する効果も指摘されていることから、 ω は立体障害と π 電子系の共鳴効果という相反する2要素によって決まっている。イミド結合の回転状態についてはこれまでもX線回折[1-9]、分子力学・量子化学計算[4,10-16]、蛍光・発光スペクトル[17,18]、振動スペクトル[19]、光電子スペクトル[20]等によって検討されているが、本研究では、6-31G**までの大きな基底を用いた非経験的分子軌道法(ab initio法)計算によって、イミド結合周辺の最安定構造と回転ポテンシャルを評価するとともに、NMR化学シフトをイミド結合の回転状態の指標とすることを目的として、各原子の核磁気遮蔽定数の ω に対する依存性を評価した。

2. X線回折による二面角 ω の実測値

X線回折により測定されたイミド結合の二面角 ω の報告例を表1にまとめる。各単結晶試料における ω はdの 90° を除いて $38 \sim 80^\circ$ の範囲にあり、平均値 59° を中心に分布している。こ

表1 X線回折から得られたイミド結合の二面角

| | Molecular structure | Dihedral angle ; ω | Year | Ref. |
|---|---------------------|---------------------------|------|------|
| a | | 58° | 1974 | [1] |
| b | | 56° | 1974 | [2] |
| c | | 58° | 1976 | [3] |
| d | | 90° | 1976 | [4] |
| e | | 58° | 1981 | [5] |
| f | | 60° | 1985 | [6] |
| g | | 73° | 1991 | [7] |
| h | | 38° | 1991 | [7] |
| i | | 44° 80° | 1994 | [8] |
| j | | 60° | 1994 | [8] |
| k | | 65° | 1995 | [9] |

これはイミド結合における π 電子の非局在化エネルギーが決して大きくないことを意味しており、Kowalczykらの結果[20]とも対応している。最も簡単な構造を持つa~cとeの ω が、剛直な構造を持つポリイミドkの ω に近く、一方、複数のベンゼン環が柔軟な結合で結ばれているg~iの ω が上記の範囲から外れていることは、分子構造の柔軟性(自由度)がイミド結合の二面角に反映されることを示唆している。イミド結合を挟む2平面が一般にかなりね

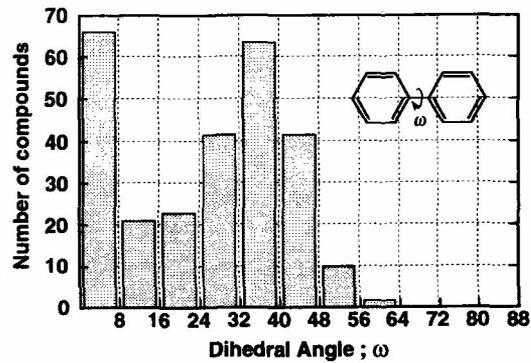


図2 結晶中で観測されたビフェニル結合の二面角(ケブリッジ結晶データベース[20]; 東工大大学院生 曾根正人氏による)

じれており、しかも共平面構造が一例も報告されていないことは、構造的に類似のビフェニルの内部回転角において共平面構造が多く報告されていること(図2)と対照的である。ビフェニル構造においては60°を超える観測例がほとんど無い。

3. 分子科学計算による ω の計算

分子力学計算及び量子化学計算により求められたイミド結合の最安定二面角; ω の報告例を表2にまとめる。l~sはフェニル基の σ -位とともに水素であるが、t~xは1つ以上の置換基を有している。l~sから明らかなように最安定の ω は実測値に比べてかなり小さめに評価されている。特に半経験的分子軌道法(AM1, CNDO/S3)や基底関数系のそれほど大きくないab initio計算(3-21G, STO-3G)では最安定二面角が30°となっており、 π 電子系の共鳴効果を過大評価している可能性がある。分子力学計算は一般に30°より大きな ω を与えるが、よく用いられるMM法やMMP2法にはイミド結合回りの力場関数(特に2次のねじれ定数: V_2)が用意されておらず、その値

表2 計算から得られたイミド結合の最安定二面角

| Molecular structure | Dihedral angle; ω | Method ^{*1)} | Year | Ref. |
|---------------------|--------------------------|---|------|------|
| | 50° | atom | 1976 | [4] |
| | 50° | MM (MM2) | 1987 | [10] |
| | 30° | UV spectra & semi (CNDO/S3) | 1989 | [11] |
| | 30° | semi (AM1) | 1990 | [12] |
| | 29° 59° 59° | ab initio (3-21G) (6-31G) (6-31G**) | 1992 | [13] |
| | 33° | ab initio (STO-3G) | 1994 | [14] |
| | 23° | FF (PCFF91) | 1995 | [15] |
| | 40° | MM (SYBYL) | 1995 | [16] |
| | 64° | MM (MM2) | 1987 | [10] |
| | 47° | FF (PCFF91) | 1995 | [15] |
| | ~70° | MM (SYBYL) | 1995 | [16] |
| | 75° | MM (MM2) | 1987 | [10] |
| | 73° | ab initio (STO-3G) | 1994 | [14] |

*1) atom : Atom-atom approximation (inter-atomic potential energy calculation)
FF : Force-field approximation, MM : Molecular mechanics calculation
semi : semi-empirical molecular orbital (MO) calc., ab-initio : non-empirical MO calc.

次第で計算結果は大きな影響を受ける(図3)。

信頼性の高い大きな基底関数系によるab initio計算はKendrickら[13]によって行われ、6-31Gや6-31G**を用いた場合、最安定二面角は約60°となって、X線の結果とよく一致することが報告されている。同様の計算を行うと、3-21Gと6-31G**が全く異なる形状のポテンシャル曲線を与えることがわかる。(図4, 用いたプログラムはGaussian Inc.のGaussian-94)。3-21Gと6-31G**では後者がより精密な基底関数系であることから、イミド結合を有する化合物のab initio計算を行う場合には6-31Gかそれ以上の基底関数系が必要である。一方、半経験的分子軌道法であるPM3法は6-31G**にかなり近いポテンシャル曲線を与える。同じMNDO系のAM1法による最安定二面角が30°であることを考えると、イミド結合回りの回転ポテンシャルは立体障害と π 電子非局在化の微妙なバランスの上に成り立っており、しかもPM3法がイミド結合周辺の電子構造をうまく記述できる方法であると言える。フェニル基の o -位にフルオロ基及びメチル基が結合した化合物を含め、計算結果を表3にまとめる。NPP-26FではPM3と6-31G**が異なる最安定 ω を与えるが、後者による $\omega = 90^\circ$ でのエネルギーは0.1 kcal/mol以下であり、PM3法もそこまでの再現性は有していない。NPP-26MeではPM3と6-31G**がともに $\omega = 90^\circ$ で最安定となる。3-21Gは3つの化合物すべてについて6-31G**と異なる結果を与える。

6-31Gを用いてビフェニルの内部回転ポテンシャルを計算した結果を図5に示す。構造の類似性を反映して、図4中の6-31G**とよく似た曲線形状となっている。計算上の最安定構造： $\omega = 45.4^\circ$ が気体状態での実験値： $\omega = 44.4^\circ$ [22]とよく一致することから、計算精度は高いと考えられるが、最もエネルギーの高い $\omega = 0^\circ$ に

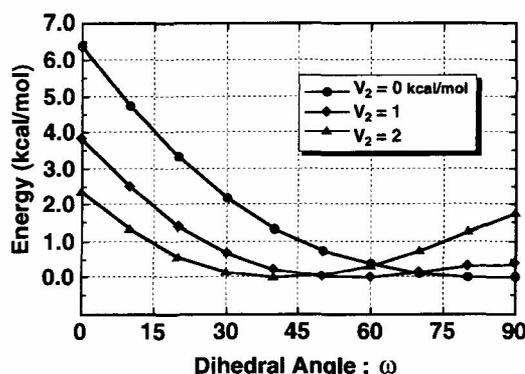


図3 MMP2計算において V_2 を変化させた場合のNPPの回転ポテンシャル

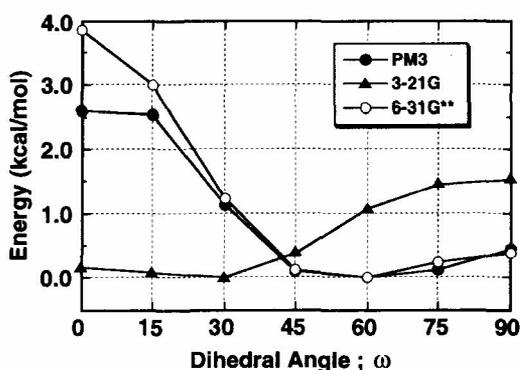


図4 NPPにおける回転ポテンシャル

表3 最安定 ω と回転障壁

| Molecular structure | Basis set | Dihedral angle ; ω | Rotation barrier (kcal/mol) | |
|---------------------|-----------|---------------------------|-----------------------------|---------------|
| | | | at 0° | at 90° |
| NPP | PM3 | 55° | 2.6 | 0.5 |
| | 3-21G | 29° | 0.2 | 1.5 |
| | 6-31G** | 59° | 3.9 | 0.4 |
| NPP-26F | PM3 | 90° | 9.6 | 0.0 |
| | 3-21G | 65° | — | 0.5 |
| | 6-31G** | 77° | — | 0.0 |
| NPP-26Me | PM3 | 90° | — | 0.0 |
| | 3-21G | 71° | — | 0.6 |
| | 6-31G** | 90° | — | 0.0 |

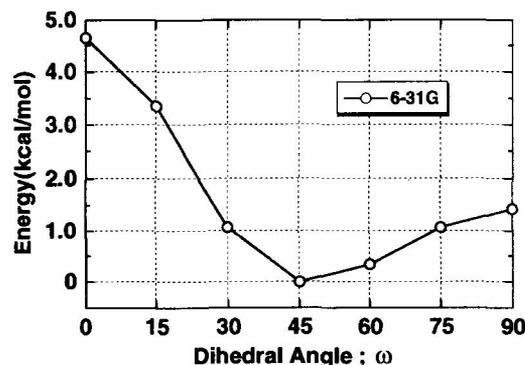


図5 ビフェニルの回転ポテンシャル

相当する構造が結晶中で多く観測されていることは、固体中においてビフェニルに共平面構造をとらせる分子間の相互作用が存在していることを示している。一方、イミド結合周辺の構造については計算から得られる最安定構造 $\omega = 59^\circ$ がX線回折から得られる ω の平均値 ($\omega = 59^\circ$) と一致し、加えて $\omega \approx 0^\circ$ がこれまで一例も観測されていないことから、ビフェニル構造に見られるような共平面構造を安定化させる分子間相互作用は存在しないか又は非常に弱いと考えられる。

4. PM3法を用いた磁気遮蔽定数(NMR化学シフト)の計算： ω に対する依存性

NMR化学シフトが分子の立体的な構造を反映して変化することは以前から知られていたが、近年、固体高分解能NMRの測定が容易になったことから、NMRを用いた高分子のコンホメーション解析法が確立しつつある [23]。既にポリオレフィンの ^{13}C 、ポリペプチドの ^{13}C 、 ^{15}N 化学シフトから、それらの主鎖コンホメーションをかなりの確度で同定することが可能となっている [24,25]。そこで、ポリイミドにおいてもNMR化学シフトが主鎖コンホメーションを反映して変化すると考え、上記のモデル化合物について、各原子の核磁気遮蔽定数 (σ ; 化学シフトと同義だが、負側が低磁場シフトに相当) を計算し、 ω との相関を求めた。用いた分子軌道法はPM3法 [26] であり、有限摂動法 (FPT) [27] により核磁気遮蔽定数を評価するプログラムを作製して使用した。

図6に示す結果から、 N^1 、 O^4 、 C^{13} の σ が ω を反映して大きく変化することが予想される。他の原子の σ の変化幅は5ppm以下であった。 N^1 と C^{13} の σ は置換基の種類に関係

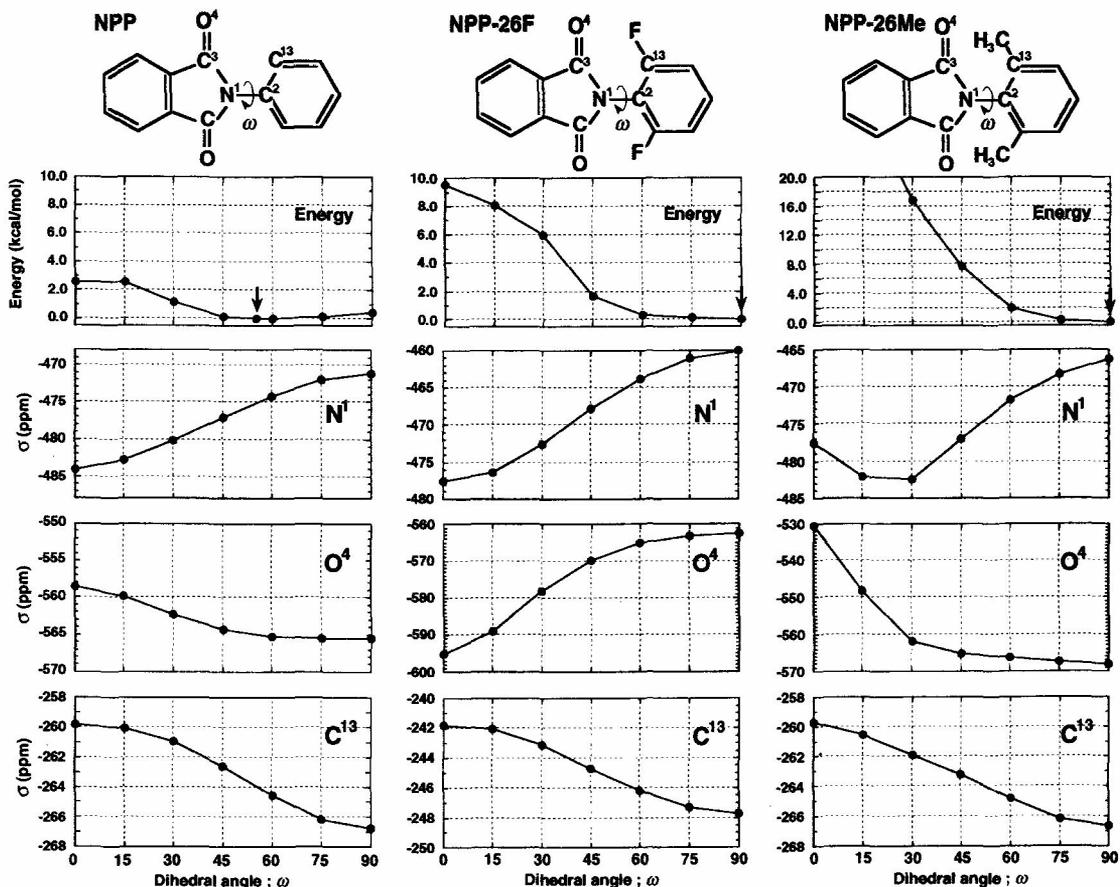


図6 計算 (FPT-PM3) から得られたイミド結合の回転ポテンシャルと化学シフト

なく ω の増加にともなって高磁場及び低磁場へシフトするが、 O^* の σ は置換基の電子の性質(電子吸引性基及び電子供与性基)に依存してシフトする方向が逆転している。フェニル基 *o*-位へのメチル基導入による最安定 ω の変化(6-31G**)とイミド化合物カルボニル酸素の溶液 ^{17}O NMR化学シフトの関係を図7に示す。 ^{17}O 化学シフトが ω の違いを反映して変化することはBaumstarkら[10]により指摘されており、上図に見るように

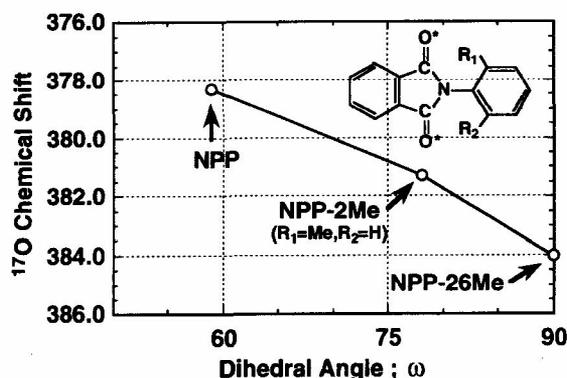


図7 6-31G**による最安定 ω とカルボニル酸素-NMR化学シフト [10] の関係

ω の増加にともなって低磁場シフトすることは、NPPやNPP-26Meにおける計算の傾向とも一致している。図6の結果からイミド化合物の ^{15}N や ^{13}C 化学シフトにもコンホメーション変化が現れると予想され、今後実験と計算を併用しながら、 ω の違いと ^{15}N , ^{17}O , ^{13}C NMR化学シフトの関係に関する知識を集積していくことによって、固体状態のポリイミドについてもそのコンホメーションに関する情報が得られるものと考えられる。

>> 文 献

- [1] B.L. Farmer and J.B. Lando, *Z. Naturforsch.*, **29b**, 769 (1974)
- [2] B. Riber, S. Stankovic, R. Herak, R. Harasi, and S. Djuric, *Cryst. Struc. Comm.*, **3**, 769 (1974)
- [3] B. Riber, S. Stankovic, and R. Harasi, *Cryst. Struc. Comm.*, **5**, 919 (1976)
- [4] Y.G. Baklagina, I.S. Milevskaya, N.V. Lukasheva, V.V. Kudryavtsev, T.A. Maricheva, A.V. Sodorovich, M.M. Koton, *Vysokomol. Soedin.*, **A18**, 1235 (1976)
- [5] N.S. Magomedova, M.G. Neigauz, V.E. Zavodnik, and V.K. Bel'skii, *Kristallografia*, **26**, 841 (1981)
- [6] N. Takahashi, D.Y. Yoon, and W. Parrish, *Macromolecules*, **17**, 2583 (1984)
- [7] C.A. O'Mahoney, D.J. Williams, H.M. Colquhoun, and R. Mayo, *Macromolecules*, **24**, 6527 (1991)
- [8] H.M. Colquhoun, C.A. O'Mahoney, D.J. Williams, A. Askari, and R. Mayo, *Polymer*, **35**, 2265 (1994)
- [9] Y. Kitano, I. Usami, Y. Obata, K. Okuyama, and T. Jinda, *Polymer*, **36**, 1123 (1995)
- [10] A.L. Baumstark, M. Dotrong, M.G. Oakley, R.R. Stark, and D.W. Boykin, *J. Org. Chem.*, **52**, 3640 (1987)
- [11] J.P. LaFemina, G. Arjavalingham, and G. Hougham, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5154 (1989)
- [12] S.A. Kafafi, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 561 (1990)
- [13] S.A. Kafafi, J.P. LaFemina, and J.L. Nauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8742 (1990)
- [14] J. Kendrick, E. Robson, and S. McIntyre, *J. Comp. Chem.*, **13**, 408 (1992)
- [15] Y. Tokita, Y. Ino, A. Okamoto, M. Hasegawa, Y. Shindo, and N. Sugimura, *Kobunshironbunshu*, **51**, 250 (1994)
- [16] H.R. Kricheldorf and V. Linzer, *Polymer*, **36**, 1893 (1995)
- [17] T.M. Yu, S. Chvalun, J. Blackwell, S.Z.D. Cheng, Z. Wu, and F.W. Harris, *Polymer*, **36**, 2123 (1995)
- [18] R. Hayashi, S. Tazuke, and C.W. Frank, *Macromolecules*, **20**, 983 (1987)
- [19] M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, I. Mita, *J. Polym. Sci., Part B*, **31**, 1617 (1993)
- [20] H. Ishida, S.T. Wellinghoff, E. Baer, and J.L. Koenig, *Macromolecules*, **13**, 826 (1980)
- [21] S.P. Kowalczyk, S. Stafström, J.L. Brédas, W.R. Salaneck, and J.L. Jordan-Sweet, *Phys. Rev.*, **41**, 1645 (1990)
- [22] F.H. Allen and O. Kennard, *Chem. Design Autom. News*, **8**, 31 (1993)
- [23] A. Almendinger, O. Bastiansen, L. Fernholt, B.N. Cyvin, S.J. Cyvin, and S. Samdal, *J. Mol. Struc.*, **128**, 59 (1985)
- [24] 例えば、安藤 勲 編, 『高分子の固体NMR』, 講談社サイエンス (1994)
- [25] A. Shoji, S. Ando, S. Kuroki, I. Ando, and G.A. Webb, *Ann. Rep. NMR Spectr.*, **26**, 55 (1993)
- [26] H. Kurosu, S. Ando, H. Yoshimizu, and I. Ando, *Ann. Rep. NMR Spectr.*, **28**, 189 (1994)
- [27] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989)
- [28] J.A. Pople, J.W. McIver, Jr., and N.S. Ostlund, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2960 (1968)