

## 分子内・分子間電荷移動相互作用の制御を目的としたイミド化合物の分子設計と光物性

(東工大工) 中西 宏文, 安藤 慎治

### 1. はじめに

芳香族ポリイミドでは、ジアミン部分（ドナー部分）と酸二無水物部分（アクセプター部分）が交互に配列した構造のためにジアミン部分から酸二無水物部分への分子内・分子間電荷移動（CT）相互作用が存在することが知られている[1,2]。特にポリイミドの着色はこのCT相互作用によって説明され[3-5]、CT相互作用を減ずることによって無色透明のポリイミドが得られることが報告されている[4-10]。一方、われわれは複数の  $-CF_3$  基や  $-F$  基が芳香環骨格に直接結合した“全フッ素化酸無水物”から合成したポリイミドが強い着色を示すことを見出し、これがフッ素の強い電子陰性度によって引き起こされたCT相互作用によるものであると結論づけた[11]。分子内・分子間のCTが強く起こるポリイミドについては、可視短波長域での光透過性は低い、長波長域から近赤外域にかけては高い光透過性を示し、しかも従来のポリイミドに比べてバンドギャップが狭いことから、新しい光物性を発現する可能性がある。本研究では、ポリイミドの分子内・分子間電荷移動を増大させしかもそれを制御するための基礎的知見を得ることを目的として、電荷移動が強く起こるようなイミドのモデル化合物の分子設計を行い、紫外・可視吸収スペクトルと分子軌道計算により分子内電荷移動の様子を調べた。特に、酸無水物部分に複数のフッ素が導入された場合の効果について検討した。

### 2. 実験および計算

#### 2.1 サンプルの合成

等モルのアミンと酸無水物をDMAcまたはTHF中に溶解し24時間以上攪はんしてアミド酸とした。溶媒を除去後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で $250^\circ\text{C}$ または $180^\circ\text{C}$ まで昇温し、1.5時間一定温度に保って熱処理によりイミド化した。降温後、適当な溶媒からの再結晶により生成物を精製した。 $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMRにより合成物の確認を行った。

#### 2.2 紫外・可視吸収スペクトル測定

ベースライン補正を行った後、それぞれのサンプルに対して $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $10^{-4}\text{M}$ の濃度で測定を行った。ジクロロメタンを溶媒として用いた。

#### 2.3 アミンのイオン化ポテンシャルと酸無水物の電子親和力の評価

半経験的分子軌道計算(MNDO/PM3法)により、構造最適化を行ったアミン及び、酸無水物（中性分子）のエネルギーと、中性分子の構造を保ったカチオンとアニオンのエネルギーの差から、アミンのイオン化ポテンシャルと酸無水物の電子親和力を計算した。

イミド化合物の構造と略号をFigure.1に示す。

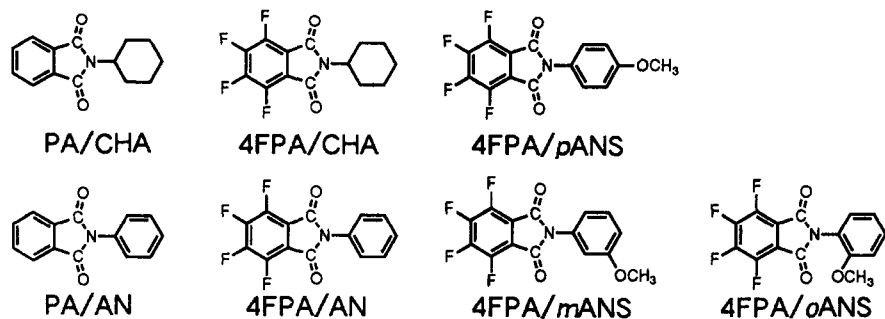


Figure.1 イミド化合物の構造と略号

### 3. 結果と考察

#### 3.1 吸収スペクトルの帰属

Figure.3の4FPA/CHAと4FPA/ANの比較から300nm付近の吸収帯が酸無水物部分の芳香環、255~280nm付近の吸収帯とFigure.2の化合物2~4の260~280nmの吸収帯がアミン部分の芳香環への $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収帯であると判断できる[12]。PA/ANとPA/CHA、および、4FPA/AN,4FPA/oANS,4FPA/mANS,4FPA/pANSと4FPA/CHAの吸収スペクトルの差をとることにより(Figure.4)、酸無水物部分の長波長側の吸収末端領域に分子内電荷移動(CT)による吸収帯が存在すると考えられる。

CTの起こるような系では、CT吸収帯の波数とドナー部分のイオン化ポテンシャルの間に直線関係が存在する[13]ことが知られている。アミンのイオン化ポテンシャルとFigure.4から求めた吸収帯の波数をプロットするとほぼ直線関係になる(Figure.5)ことから、Figure.3の吸収帯つまり酸無水物部分の長波長側の吸収末端が分子内電荷移動による吸収帯であることを支持している。

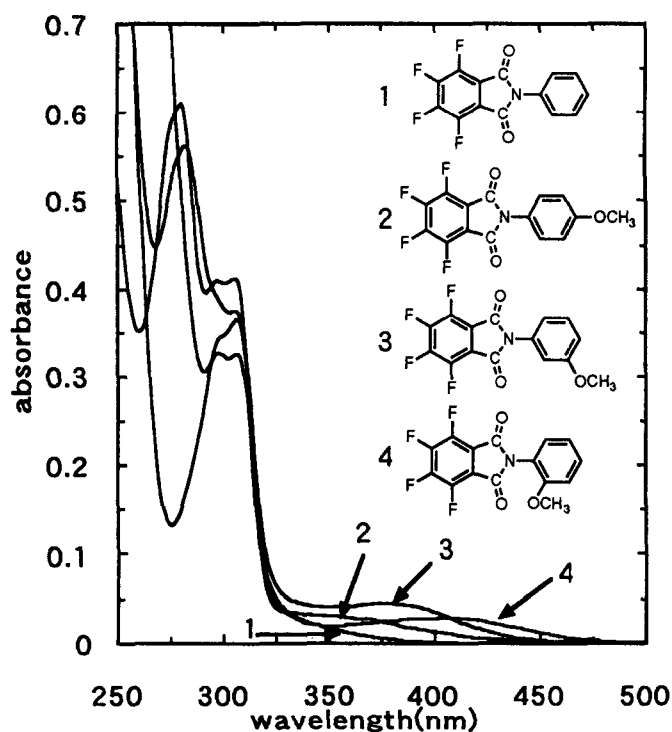


Figure.2 イミド化合物の吸収スペクトル  
濃度 $10^{-4}$ M, 溶媒:ジクロロメタン

### 3.2 酸無水物部分のフッ素化の効果

半経験的分子軌道計算の結果から酸無水物のフッ素化により電子親和力が大きくなり、酸無水物部分をフッ素化したイミド化合物ではCTがより強く起こることが予想されるが、figure.2の4FPA/ANとPA/ANのCT吸収帯のピーク波長の比較から酸無水物のフッ素化はCTを強める方向に機能していることがわかる。また、4FPA/ANではCT吸収帯の吸収強度が増加することもわかる。

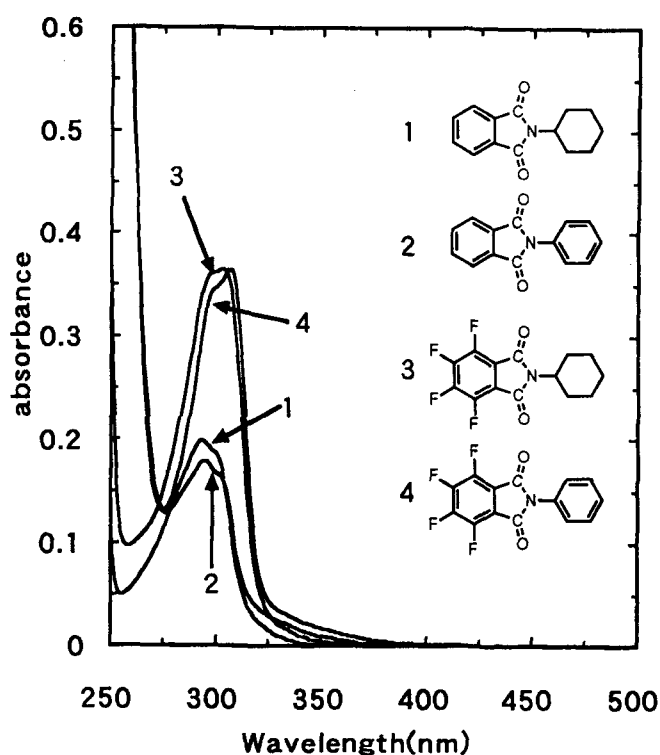


Figure.3 イミド化合物の吸収スペクトル  
濃度 $10^{-4}$ M, 溶媒:ジクロロメタン

### 3.3 アミン部分への-OCH<sub>3</sub>基導入の効果

アミン部分の*o*-, *m*-, *p*-位へ-OCH<sub>3</sub>基を導入するといずれも置換基のないものに比べ *p*-<*m*-<*o*-の順にCTは強く起こるようになる(Figure.4)。この結果はアミンのイオン化ポテンシャルから見積もられるドナー性と一致している(Figure.5)。置換基として-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>などのアルキル基を導入した場合、イミド部分とアミン部分の振じれが大きくなるほどCTは起こりにくくなることが知られているが[12], -OCH<sub>3</sub>基の場合は*o*-位でCTが最も強く起きた。これは-OCH<sub>3</sub>基の酸素原子とアクセプター部分であるイミドカルボニル基あるいは窒素原子との距離が比較的近く、分子内CTに関する軌道間の重なりが大きくなることと立体障害によるドナー部分のHOMOのエネルギーレベル上昇によるものと思われる。

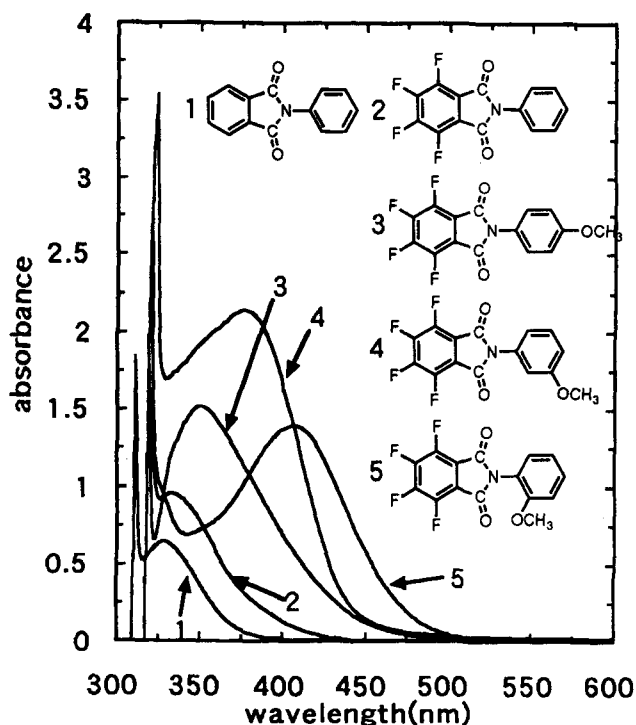


Figure.4 CT性の化合物とCTのほとんど起こらない化合物との差スペクトル  
濃度 $5 \times 10^{-3}$ M, 溶媒:ジクロロメタン

#### 4. 結論

イミド化合物の酸無水物部分のフッ素化により分子内C Tが強く起こり、吸収強度も大幅に増加した。アミン部分に-OCH<sub>3</sub>基を導入した場合、*p*-<*m*-<*o*-の順にC Tが強くなり、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基で報告されているような二面角とC T強度の間の相関は見られなかった。

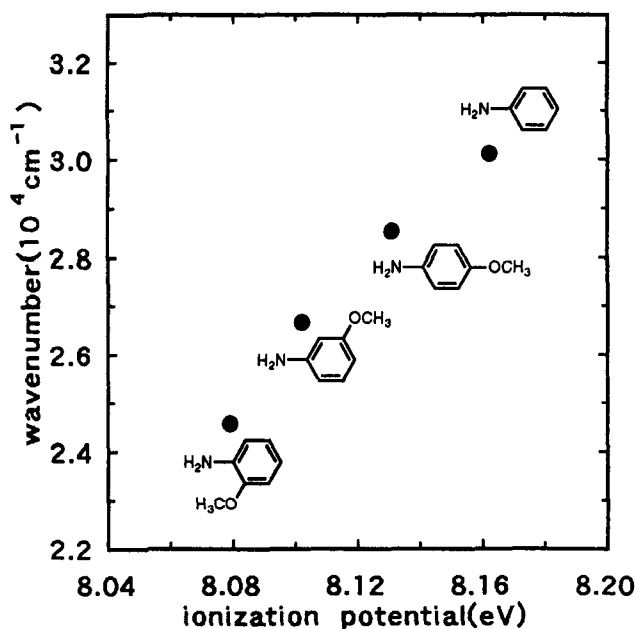


Figure.5 C T吸収帯の波数とイオン化ポテンシャルの関係

- [1] R.A. Dine-Hart, and W.W. Wright, *Makromol.Chem.*, 143, 189 (1971).
- [2] J. M. Salley, and C. W. Frank, Chap.11 in 'Polyimides, fundamentals and applications', Eds. M.K. Ghosh, K. L. Mittal, Merce Dekker, Inc. New York (1996)
- [3] B.V. Kotov, T.A. Gordina, V.S. Voishchev, O.V. Kolninov, and A.N. Pravednikov, *Vysokomol Soyed.*, A19, 614 (1977).
- [4] A.K. St. Clair and T.L. St. Clair, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, 51, 62 (1984).
- [5] A.K. St.Clair, T.L. St.Clair, W.S. Slemp, and K.S. Ezzell., *Proc. 2nd. Int. Conf. Polyimides*, Ellenville, N.Y., 333 (1985).
- [6] T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and N. Yamada, *Macromolecules*, 24, 5001 (1991).
- [7] T. Matsuura, M. Ishizawa, Y. Hasuda, and S. Nishi, *Macromolecules*, 25, 3540 (1992).
- [8] Q. Jin, T. Yamashita, K. Horie, I. Mita, and R. Yokota, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 31, 2345 (1993)
- [9] S. Itamura, M. Yamada, S. Tamura, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, *Macromolecules*, 26, 3490 (1993)
- [10] K. Itoya, Y. Kumagai, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, 27, 4101 (1994)
- [11] S. Ando, T.Matsuura, and S. Sasaki, *Polymer J.*, 29, 69 (1997)
- [12].M.Hasegawa,Y.Shindo,T.Sugimura,S.Ohshima,K.horie,M.Koichi,R.Yokota,I.Mita, *J.Polym.Sci, B, Polym.Phys.*,31,1617(1993)
- [13].R.S.Mulliken, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 811(1952)