

芳香族ラダー化合物とラダーポリマーの化学構造と電子状態

東工大院理工 ○小林 純、安藤慎治

電話 03-5734-213 FAX 03-5734-2889 E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

1. 緒言

芳香族イミド化合物には、アミン部分から酸無水物部分への電荷移動が存在することが知られているが¹⁻²⁾、一般的にイミド結合回りの二面角 ω (Fig.1) が 60° 付近で大きくねじれた構造をとっているため、分子内の電荷移動は制限されていると考えられる。一方、ラダー化合物は二面角 ω が 0° で固定されたイミド化合物に類似した構造を持っているため、電荷移動が生じやすいことが期待される。そこでラダー構造を有するモデル化合物とポリマーを合成し、溶液/固体 ^{13}C NMR、紫外・可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルからその物性を知ることにより、電荷移動の制御のための知見を得ることを目的とした。

2. 実験

本研究で用いたモデル化合物とポリマーをFig.1に示す。モデル化合物の合成は、Ref.4の方法に従った。ポリマーは、前駆体のDMAc溶液をスピンコート法で製膜し、最終イミド化温度は 350°C とした。固体 ^{13}C CP/MAS NMRスペクトルは日本電子製GSX-270を、また光吸収スペクトルはJASCO model V-530を、励起/蛍光スペクトルは日立製F-4500形分光蛍光光度計を用いて測定した。溶媒は蛍光測定用のジクロロメタンを用いた。

3. 結果と考察

3.1 モデル化合物の電子状態

イミド化合物では、二面角 ω が減少するとともにC1炭素の固体 ^{13}C NMR化学シフト値が高磁

場シフトする傾向がある³⁾(Fig.2)。おもなイミド化合物のX線回折により決定された ω と化学シフト、及びIAQとIABにおいてC1炭素に相当する炭素の化学シフトを $\omega=0^\circ$ としてFig.2中にプロットした。ラダー化合物の化学シフトはイミド化合物に比べ大きく高磁場シフトしており、NPPIをモデルとして用いた*ab initio*法による計算結果(実線)における $\omega=0^\circ$ の場合に近い値となっている。この結果から、ラダー

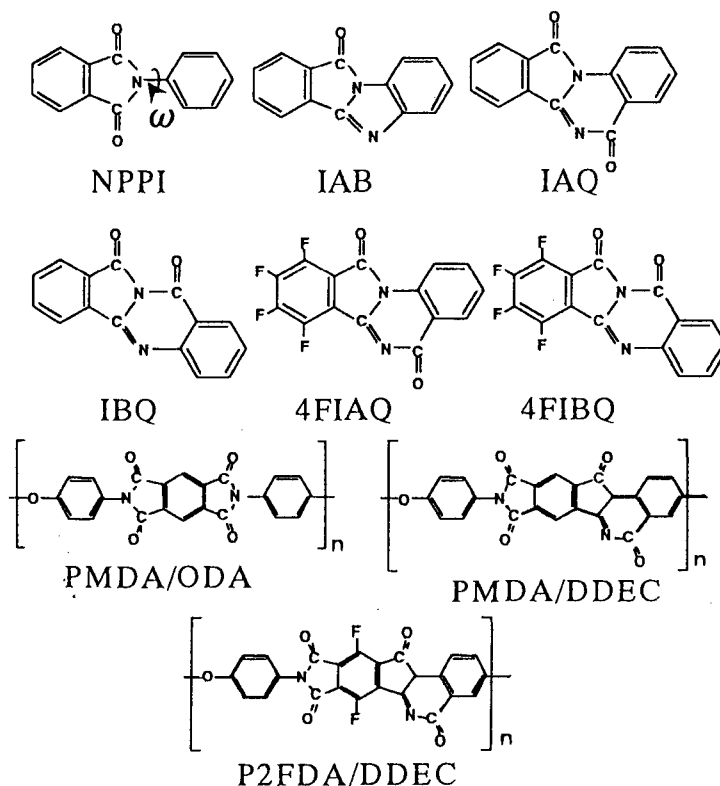


Figure 1.モデル化合物、ラダーポリマーの化学構造

化合物の電子構造は、 $\omega = 0^\circ$ をとった場合のイミド化合物のそれに類似していると考えられる。

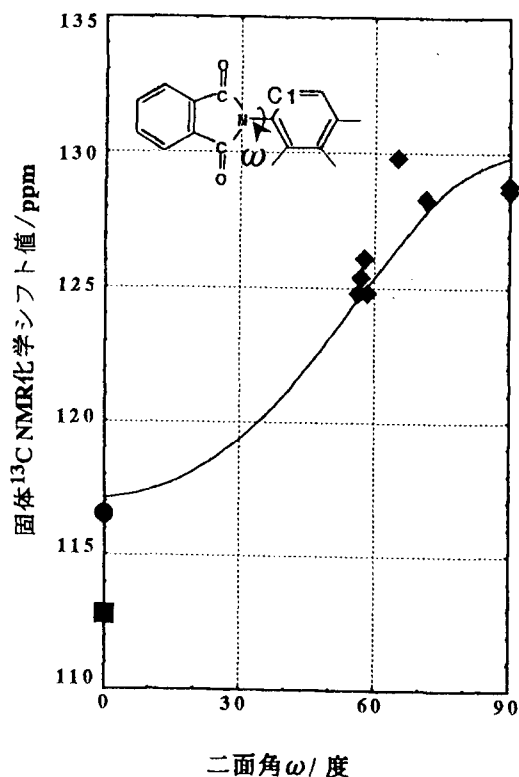


Figure 2. イミド結合の二面角 ω と固体¹³C NMR化学シフト値の関係

●:IAQ、■:IAB、◆:イミド化合物
実線:ab initio法(6-31G(d,p)基底)による計算結果

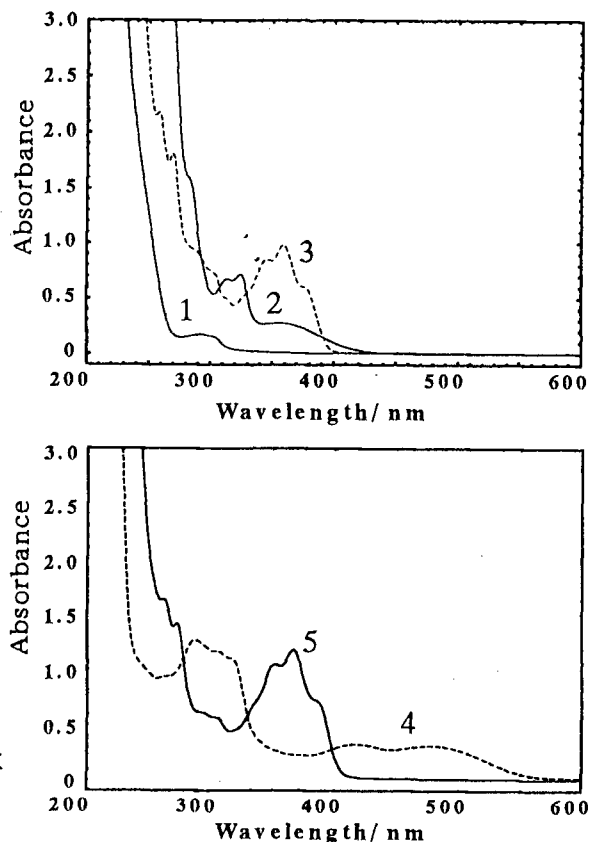


Figure 3. 溶液UV/VISスペクトル
1:NPPI、2:IAQ、3:IBQ、4:4FIAQ
5:4FIBQ ($1.0 \times 10^{-4}M$)

3.2 モデル化合物の電荷移動

次にN-フェニルフトルイミド(NPPI)とラダー化合物との溶液UV/VISスペクトルの比較を行った(Fig.3-1,2,3)。分子間の相互作用を排除するため、濃度は $1.0 \times 10^{-4}M$ とした。NPPIの吸収端が360nmであるのに対し、ラダー化合物の吸収端は420~600nmまで大きく長波長シフトし、吸収強度も増加している。これは、ラダー化合物は平面構造をとるためイミド化合物に比べてバンドギャップが低下し、電荷移動吸収が起こりやすいことを示している。

また、酸無水物部分に電気陰性度の高いフッ素を導入した化合物(4FIAQ、4FIBQ)について考察を行った(Fig.3-4,5)。IAQ、IBQともにフッ素を導入することによって、吸収端はそれぞれ150nm、20nm、吸収ピークは120nm、15nm長波長側シフトし、吸収強度も増加している。これは、フッ素の導入により酸無水物部分の電子受容性が向上してバンドギャップがさらに低下し、電荷移動吸収がさらに起こりやすくなったことを示している。

3.3 ラダーポリマーの化学構造

IAQは熱処理(188°C)によってIBQへ構造異性化することが報告されている⁴⁾。

そこでラダー型ポリマーPMDA/DDECのフィルムを調製し、その固体¹³C CP/MAS NMRスペクトルの測定を行った(Fig.4)。IAQとIBQとのスペクトルの大きな相違点としては、IBQでは145ppm付近にピークがあり、IAQではそのピークが存在していない。PMDA/DDECのスペクトルでは、IAQと同様に145 ppm付近に目立ったピークが観測されなかったことから、このポリマーにおいては350°Cの熱処理によってもIBQ型への異性化は起きておらず、IAQ型のラダー構造を有していることが分かる。PMDA/DDECのUV/VISスペクトルにおいて、吸収端は550nm付近まで延びており、Fig. 3のIAQの結果に類似している。また、蛍光スペクトルでは発光強度、発光ピーク位置がIAQ、4FIAQに類似している。これらの結果もこのラダーポリマーがIAQ型の構造を有していることを支持している。

3.4 ラダーポリマーの電荷移動

ラダーポリマーフィルムのUV/VISスペクトルをFig.5に示す。PMDA/DDECの吸収端は580nm、PMDA/ODAは440nm、P2FDA/DDECは650nmである。これはPMDA/ODA>PMDA/DDEC>P2FDA/DDECの順にバンドギャップが小さいことを示している。また、熱処理温度を変えたPMDA/DDECフィルムを調製し、そのUV/VISスペクトルを測定した(Fig.5-1,2)。熱処理温度の上昇とともに400nm付近の吸収帯の吸収強度が増加することから、これが分子間の相互作用を反映する吸収帯であることが示唆され、パッキングの向上とともに電荷移動吸収がさらに起こりやすくなったと考えられる。

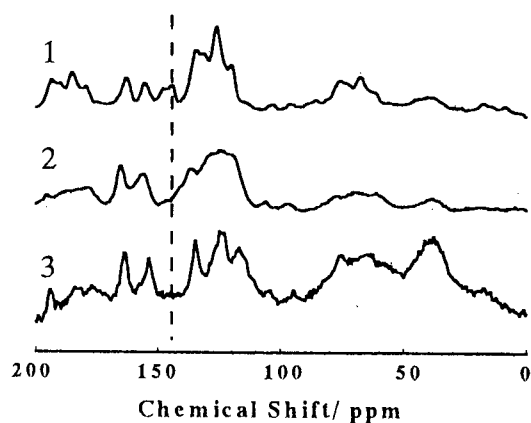


Figure 4. 固体¹³C NMRスペクトル
1:IBQ、2:PMDA/DDEC、3:IAQ

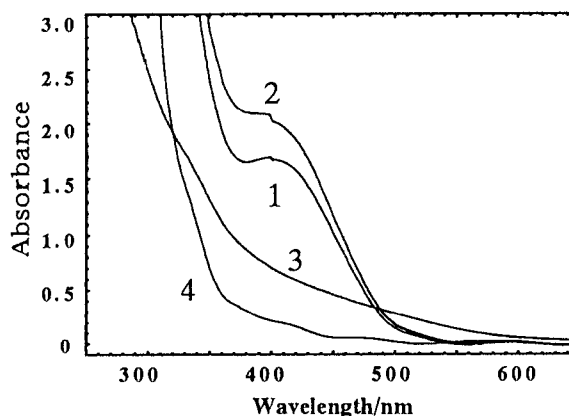


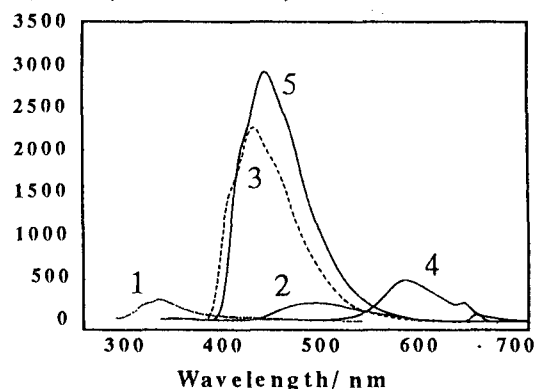
Figure 5. UV/VISスペクトル
1:PMDA/DDEC(350°C処理)、
2:PMDA/DDEC(450°C処理)、
3:P2FDA/DDEC、4:PMDA/ODA

3.5 発光スペクトル

モデル化合物の溶液 (1.0×10^{-4} M) および固体 (結晶粉末) の発光スペクトルの解析を行った(Fig.6, Table 1)。ラダー化合物では溶液、固体のピークの差 (溶液-固体) は-4~49nmであるのに対し、NPPIの発光ピークは溶液で

325nm、固体では468nmと140nmも長波長シフトしている。これは、溶液中ではNPPIのイミド結合がかなり自由に回転することができるが、固体中では ω が固定され、しかも分子の凝集(結晶化)にともなって形成される電荷移動性の分子軌道からの発光が現れるためと考えられる。一方、ラダー化合物では溶液と固体でコンホメーションに変化がなく、しかも分子間相互作用の寄与が相対的に小さいため変化が小さいと考えられる。発光ピークからHOMO-LUMO間の遷移エネルギーはNPPI>IBQ>4FIBQ>IAQ>4FIAQの順となっていることが示唆される。

A) 溶液($1.0 \times 10^{-4} M$)



| | 溶液 | 固体 | 差 |
|---------|-----|-----|-----|
| 1 NPPI | 326 | 468 | 142 |
| 2 IAQ | 483 | 479 | -4 |
| 3 IBQ | 422 | 471 | 49 |
| 4 4FIAQ | 574 | 609 | 35 |
| 5 4FIBQ | 435 | 462 | 27 |

B) 固体(結晶粉末)

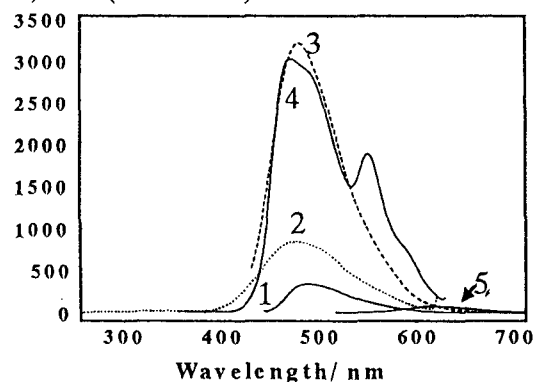


Table 1. 溶液、固体での蛍光ピーク (nm)
差: 固体と溶液のピーク波長差

Figure 6. 発光スペクトル

1: NPPI, 2: IAQ, 3: IBQ, 4: 4FIAQ, 5: 4FIBQ

4. 結論

- (1) ラダー化合物の電子構造は、イミド化合物の二面角 ω が 0° をとった場合のものに類似しており、イミド化合物に比べて強い電荷移動性の光吸収/発光を示す。
- (2) ラダー型ポリマーPMDA/DDECは、IAQ型のラダー構造をとっている。
- (3) ラダー化による二面角 ω の制御とフッ素導入による酸無水物部の電子受容性の制御によって、イミド化合物のバンドギャップや分子内・分子間電荷移動に関わる光の吸収と発光を制御することができる。

謝辞)

DDECをご提供いただいた日立製作所 三輪崇夫氏に感謝いたします。

文献)

- 1) R.A. Dine-Hart and W.W. Wright, *Makromol.Chem*, **143**, 189 (1971)
- 2) J.M. Salley and C.W. Frank, in *POLYIMIDE*, Marcel Dekker, Inc., New York, 279 (1996)
- 3) 石井張愛、東京工業大学、修士論文(1999)
- 4) M. Kurihara and Y. Yoda, *J. Polym. Sci. Part B*, **6**, 875 (1968)