

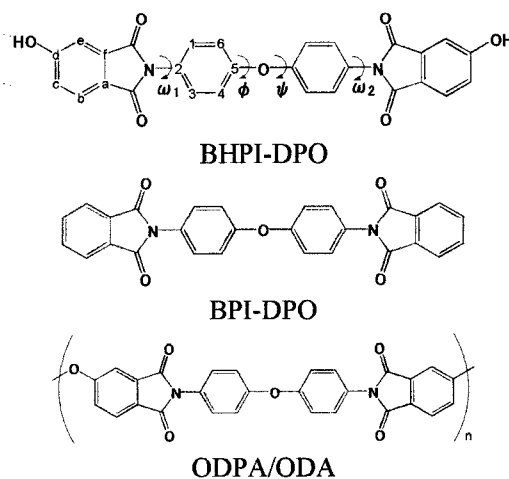
^{13}C NMRと計算化学を用いたビス(4-ヒドロキシフタルイミド)の立体化学構造解析

東京工業大学・大学院理工学研究科 相見敬太郎・藤原利宏・安藤慎治

Tel 03-5734-2880, Fax 03-5734-2889, E-mail kaimi@polymer.titech.ac.jp

1. 緒言

ポリエステルイミドの原料である Bis(4-hydroxyphthalimide) (以下 BHPI) は右図のような2つのイミド環を有する化合物である。耐熱性、絶縁性などに優れるポリイミドの物性には、二面角 ω_1 , ω_2 , ϕ , ψ が影響していると考えられる。本研究では ^{13}C NMR 化学シフトのコンホメーション依存性に着目し、固体 ^{13}C -NMR と量子化学計算を用いてこれらの二面角の推定を行った。



2. 実験

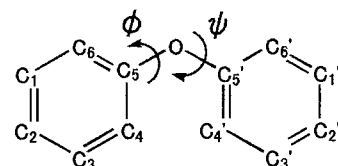
本研究では、中央の結合Xが-O-のBHPI (BHPI-DPO) と、BHPIのOH基の分子間相互作用への影響を調べるためにOH基のないBPI-DPO、さらに高分子への適用の可能性をさぐるため、BHPI-DPOの重合体と考えられるODPA/ODAを合成し、溶液及び固体 ^{13}C -NMR測定を行った。それぞれの試料は、すべて酸無水物とジアミンの化学的イミド化により合成した^[1]。

[固体 ^{13}C NMR測定]

固体 ^{13}C NMR測定には、日本電子製GSX-270 NMR分光器を用いた。パルスシーケンスには、 ^{13}C CP/MAS法で測定したスペクトルに現れるスピニングサイドバンドを除去するパルス系列であるTOSS (Total Suppression of Spinning Sideband) 法を、また、 ^1H と直接結合する ^{13}C を区別するために、TOSS法にDipolar Dephasing法を組み合わせでの測定を行った。

[量子化学計算]

量子化学計算では、モデル構造として中心部のジフェニルエーテル構造 (Scheme 1) をとりあげ、*ab initio* 法により、二面角 ϕ , ψ を 10° おきに変化させ、結合距離及び結合角を構造最適化した後、コンホメーションエネルギーと GIAO-CHF 法による ^{13}C -磁気遮蔽定数の



Scheme 1 Model structure for MO calculations. The dihedral angles of the shown conformation is $(\phi, \psi) = (0^\circ, 0^\circ)$.

計算を行った。なお、以下ではこのモデル構造をDPOと記す。まずB3LYP/6-31G(d)を基底関数として用いて構造最適化し、次いでRHF/6-31G(d)を用いて遮蔽定数計算を行った。これらの基底関数は、NMR遮蔽定数計算に最低限必要であるとされている組み合わせである^[2]。

[二面角 ω の評価方法]

イミド結合の二面角 ω の推定は、 C_1 炭素の固体化学シフトと溶液化学シフトの差(Δ)と ω の

間の相関関係^[3] (Fig.1)を用いて行った。これは ω の増加に伴って、NMR 化学シフト値の増加(低磁場シフト)傾向があるというもので、数種のイミド化合物についてNMR 測定を行い、*ab initio* 計算によって算出した C_1 及び C_3 炭素の遮蔽定数変化との比較を行っている。本研究では、溶液及び固体の ^{13}C -NMR 測定から C_1 炭素の化学シフトの差を求め、Fig.1の曲線と比較することにより ω を推定した。

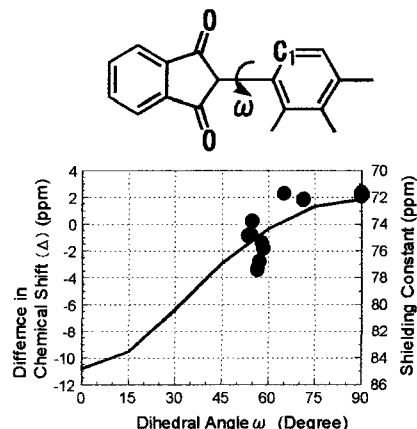


Fig. 1 Dependence of chemical shifts difference (Δ) on dihedral angle ω . (—: calculated, ●: experimental)

3. 結果と考察

3.1 コンホメーションエネルギーマップ

B3LYP/6-31G(d)基底を用いて計算した DPO のエネルギーマップを Fig.2 に示す。最安定構造は $(\phi, \psi) = (40^\circ, 40^\circ)$ となっている。また、モデル構造に置換基のついたいくつかの構造について、このマップ上にX線回折により決定された二面角^{[3][6]}をプロットしたところ、ジフェニル化合物の結晶構造は、 $\phi = \psi$ (case A)と $\phi + \psi = 90^\circ$ (case B)の線上に多く分布している傾向が見出された。

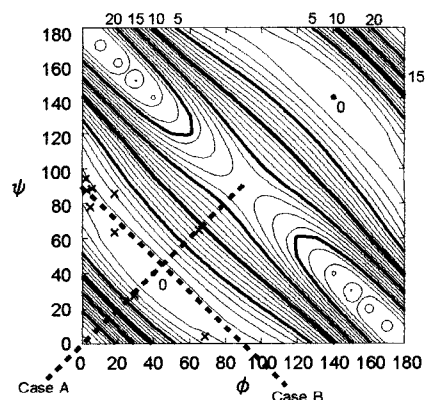


Fig.2 Conformation energy surface of diphenyl ether (DPO). The difference of two lines is 1 kJ/mol. This surface is already reported by T. Straßner.^[4]

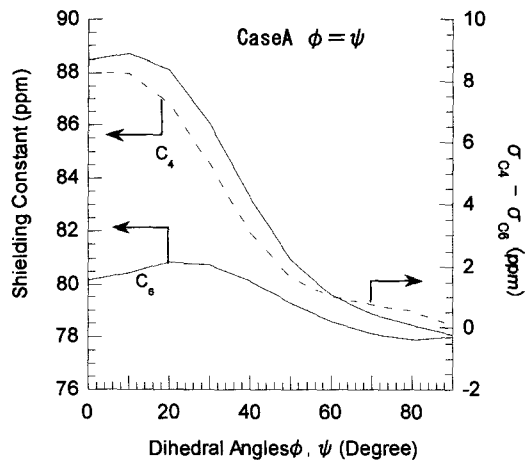
3.2 遮蔽定数計算

DPO の各炭素の遮蔽定数計算よりすべての炭素について、case A の場合は C_1 と C_1' や C_2 と C_2' のように左右の環の対応する炭素の遮蔽定数は同じ値を取り、それ以外の場合にはすべての炭素で異なる値をとることがわかる。遮蔽定数はNMR スペクトルにおける化学シフトに対応する。従って、NMR スペクトルで C_1 と C_1' や C_2 と C_2' などに帰属できるピークが1本であれば $\phi = \psi$ 、2本であれば $\phi \neq \psi$ であると判断できる。

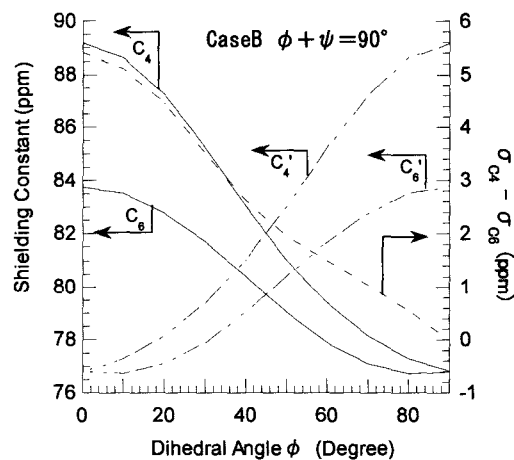
ϕ と ψ の推定には、これらの二面角の影響を受けやすく、かつイミド部分の置換基効果の影響が少ない C_4 と C_6 炭素の化学シフトが利用できると考えられる。そこで、 C_4 と C_6 の遮蔽定数及びそれらの差の値を ϕ 、 ψ に対してプロットし、遮蔽定数マップを作成した (Fig.3a-e)。

3.3 二面角 ω の推定

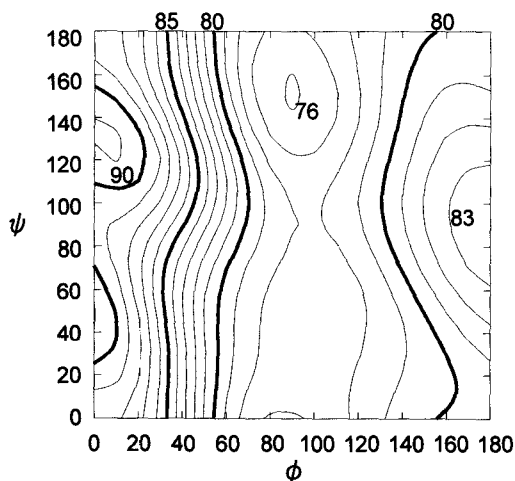
BHPI-DPO, BPI-DPO, ODA/ODA の溶液及び固体 ^{13}C NMR スペクトルを Fig.4 に示す。BHPI-DPO では、 C_1 の化学シフトは固体で 127.1ppm、溶液で 129.0ppm となった (Fig.4a,b)。従って、その差 $\Delta = -1.9\text{ppm}$ から $\omega = 50^\circ$ と推定された。BPI-DPO では、Fig.4d を TOSS&DD のスペクトルを満足するようにピークフィッティングした結果、 C_1 の化学シフトは固体で 125.2ppm と 130.6ppm、溶液で 129.0ppm となり、異なる2つの ω ($\omega_1=45^\circ, \omega_2=90^\circ$)をとっていると推定さ



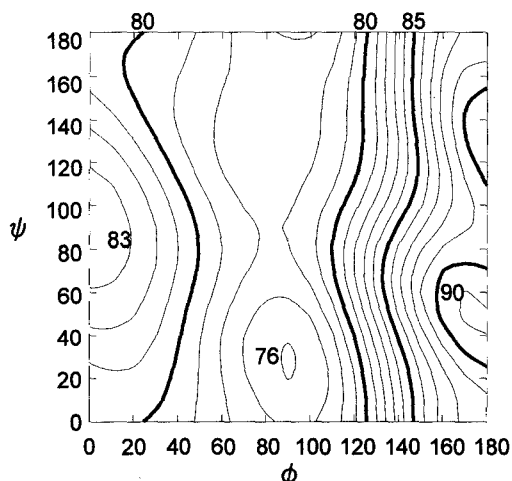
(a) Dependence of nuclear shielding constant on the dihedral angles. (A)



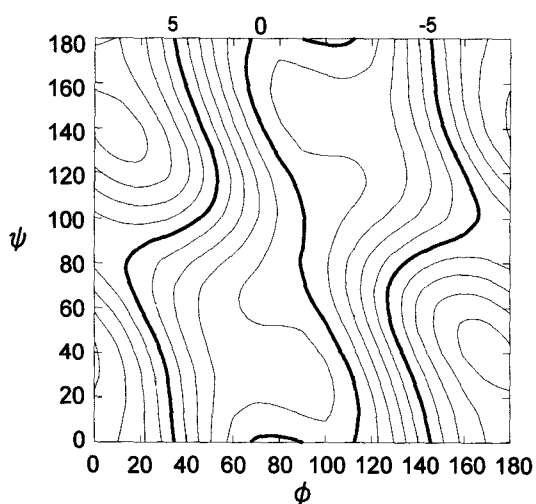
(b) Dependence of nuclear shielding constant on the dihedral angles. (B)



(c) Shielding constant surface for C_4 of DPO.



(d) Shielding constant surface for C_6 of DPO.



(e) Shielding constant surface for the difference in shielding constants of C_4 and C_6 (Δ).

Fig.3 Shielding constant surfaces of C_4 , C_6 and their difference for diphenyl ether (DPO).

- (a) Slice of the surfaces at $\phi = \psi$ Case (A).
 (b) Slice of the surfaces at $\phi + \psi = 90^\circ$ Case (B).
 Both (a) and (b) are shown for $0 < \phi < 90^\circ$.
 (c)(d)(e) The difference of two lines is 1ppm.

れた。ODPA/ODA(Fig.4e)では、固体で126.7ppm、溶液の化学シフトはBHPI-DPOの値129.0ppmを用い、 $\Delta = -2.3\text{ppm}$ から $\omega = 45^\circ$ と推定された。

3.4 二面角(ϕ , ψ)の推定

BHPI-DPOのTOSS&DDスペクトル(Fig.4c)では、 C_2 と C_5 のピークが1本ずつしか観測されていないことから $\phi = \psi$ であることがわかる。さらにTOSSスペクトル(Fig.4b)より C_4 (122.2ppm)と C_6 (119.0ppm)の化学シフト差は3.2ppmとなり、これをFig.3aに当てはめると、 $\phi = \psi = 40^\circ$ と推定された。PI-DPOおよびODPA/ODAについては、スペクトルのピークの本数から $\phi = \psi$ であることはわかるが、 C_4 と C_6 のピーク位置が近く化学シフトを正確に決定できないため、可能性のある範囲($\phi = \psi = 75^\circ \sim 90^\circ$)を推定した。

以上の考察から推定された二面角 ω , ϕ , ψ をTable 1にまとめて示す。

この方法では、計算にモデル構造を用いているが、試料には置換基効果や結晶中でのパッキングなどの影響もあり、計算値との誤差が含まれる。またグラフの読みとり誤差も考えられる。したがって、推定された値は $\pm 5^\circ$ 程度の誤差があると考えられる。

参考文献

- 1) S. Sasaki, Y. Hasuda, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **25**, 377(1987)
- 2) J. R. Cheeseman et al, *J. Chem. Phys.*, **104**, 14(1996)
- 3) H. Ishii, S. Ando (*To be submitted*)
- 4) T. Straßner, *Can. J. Chem.*, **75**, 1011(1997)
- 5) M. P. Makowski, *Comp. Polym. Sci.*, **3**, 1(1993)
- 6) M. Feigel, *J. Mol. Struct.*, **366**, 83(1996)

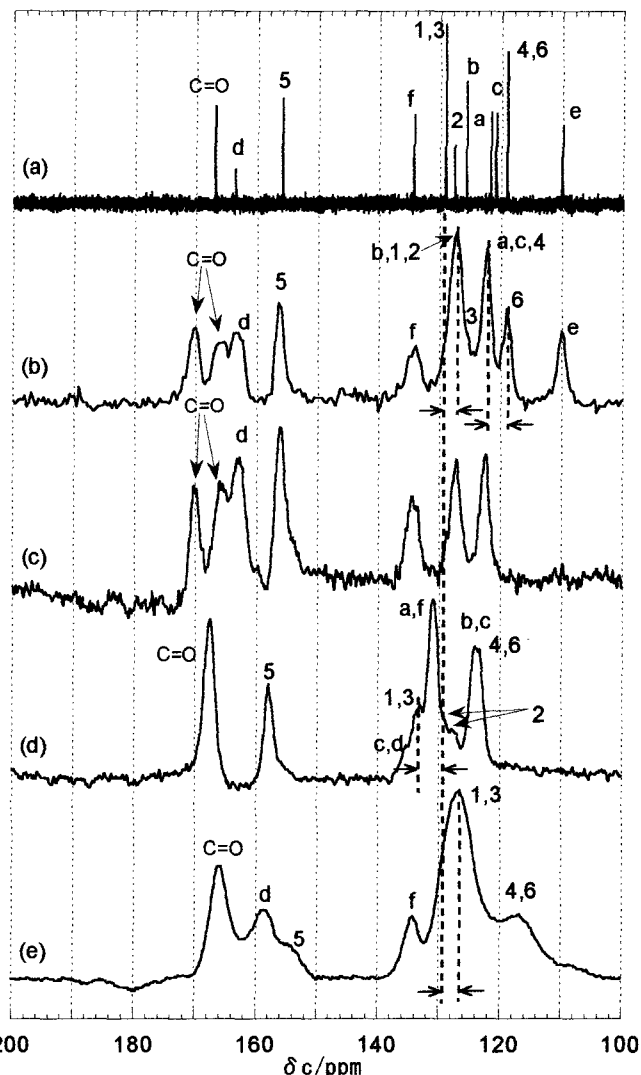


Fig.4 ^{13}C NMR spectra of BHPI-DPO, BPI-DPO and ODPA/ODA. (a) Solution spectrum of BHPI-DPO (b) TOSS spectrum of BHPI-DPO (c) TOSS&DD spectrum of BHPI-DPO (d) TOSS spectrum of BPI-DPO (e) TOSS spectrum of ODPA/ODA. The dotted lines show the chemical shift difference used for estimating the dihedral angles.

Table 1 Estimated dihedral angles, ω , ω_2 , ϕ and ψ .

Samples	ω	(ϕ , ψ)
BHPI-DPO	$50^\circ \pm 5^\circ$	($40^\circ \pm 5^\circ$, $40^\circ \pm 5^\circ$)
BPI-DPO	$40^\circ \pm 5^\circ$, $90^\circ \pm 5^\circ$	$75^\circ \sim 90^\circ$
ODPA/ODA	$45^\circ \pm 5^\circ$	$75^\circ \sim 90^\circ$