

高い電子供与性を有するジアミンから合成された 剛直棒状ポリイミドの光吸収/蛍光スペクトル

東京工業大学・大学院理工学研究科 佐藤 佳史・吉田 昌史・安藤 慎治
Tel 03-5734-2137, Fax 03-5734-2889, E-mail ysato@polymer.titech.ac.jp

ジアミン部分に電子供与性のメキシ基を導入した 4 種の剛直棒状ポリイミド (PI) を合成し、紫外・可視 (UV/Vis) 吸収スペクトル及び励起/蛍光スペクトルを測定した。P2FDA から合成される PI は約 520 nm に光吸収のショルダーを持ち、吸収端は 700 nm 以上に達した。蛍光スペクトルに関しては二種類の蛍光ピークを持ち、665 nm と 680 nm で励起した蛍光ピークは 720~730 nm と大きく長波長シフトした。これらの現象は、P2FDA 近傍における局所的な低い励起と電子親和力の高い P2FDA から生じた分子間、分子内電荷移動 (CT) 相互作用の増加に関係していると考えられる。

1. 緒言

PI の分子構造にフッ素を導入することにより透明性と非晶性が高められ、耐熱性光学材料として優れた特性を示すことが報告されている¹⁾。一方、種々の PI の光学測定が行われ、基底状態や励起状態における電子構造の理解が進みつつある^{2,3)}。本研究では、電子供与性の高いメキシ基を導入したジアミンを用いて CT 性の高い PI を分子設計・合成し、その置換位置による PI の電子構造の変化を、量子化学計算や光吸収及び励起/蛍光スペクトル等の手法を用いて考察した。

2. 実験

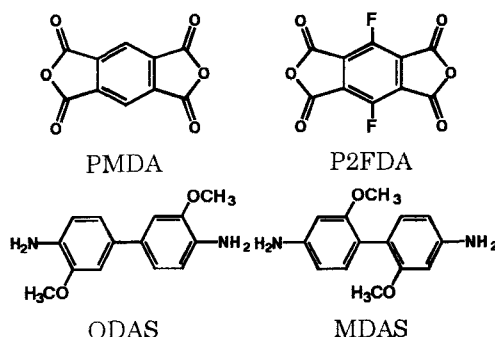
2.1 合成法

[PI の合成] Scheme 1 に示すように、酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 (PMDA) と 1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物 (P2FDA)、ジアミンとして 2,2'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル (MDAS) と 3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル (ODAS) を選択し、計 4 種類のポリアミド酸 DMAc 溶液を調製してスピンコート法で石英基板上に製膜し、350°C で熱イミド化した。

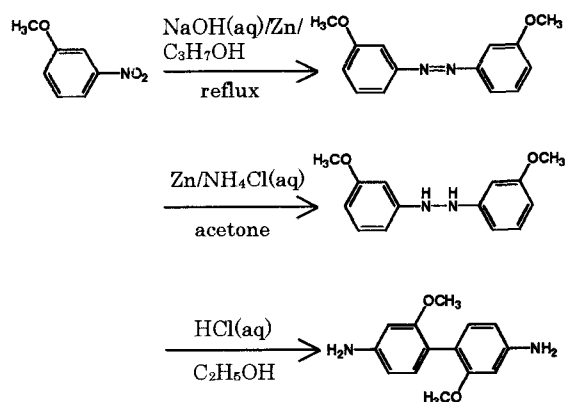
[MDAS の合成] Scheme 2 に示すように、亜鉛を触媒として水酸化ナトリウム水溶液中で 3-ニトロアニソールを原料とし、ベンジジン転位を経由して 2,2'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル (MDAS) を合成した⁴⁾。試料の同定には、¹H-NMR スペクトルを用いた。

2.2 測定法

UV/Vis 吸収スペクトルは JASCO V-530、励起/蛍光スペクトルは HITACHI F-4500 を用いて測定した。量子化学計算は、Gaussian 98 Rev. A.9 で B3LYP/6-31G(d,p) 基底を用いた。



Scheme 1 Source materials.



Scheme 2 Synthesis of MDAS.

3.結果と考察

密度汎関数法(B3LYP/6-31G(d,p))によって計算したジ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 Table 1 に示す。酸無水物へのフッ素の導入によって、P2FDA は PMDA より大きな電子親和力(強い電子求引性)を持つことがわかる。一方、ジアミンについては、MDAS が ODAS より小さなイオン化ポテンシャル(強い電子供与性)を有する。以上のことから、最も CT 性の高い酸無水物とジアミンの組み合わせは P2FDA/MDAS、また CT 性の低い組み合わせは PMDA/ODAS と考えられる。このことは、量子化学計算から得られた HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップ(Table 3)とも符合している。

Table1 Calculated electronic properties of monomers.

diamide	ODAS	MDAS	dianhydride	PMDA	P2FDA
Ionization potential (eV)	6.34	6.20	Electron affinity (eV)	2.13	2.48

3.1 UV/Vis 吸収スペクトル

4種類の PI フィルム(膜厚:約 4 μm)の光吸収スペクトルを Fig.1 に示す。P2FDA から合成される2種の PI は約 520 nm にショルダーピークを持ち、吸収端は 700 nm 以上に達する。520 nm 付近に位置するピークについては、このピーク位置がジアミンの種類に依存しないことから P2FDA の局所的な励起に関する吸収と考えられる。堀江ら⁵⁾により PMDA の $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収ピークは 310~320 nm に現れることが報告されている。一方、PI の CT 吸収は、その吸収端と深い関係にあるとされているが⁶⁾、本研究においても酸無水物とジアミンの種類に依存して変化している。ODAS を原料とする PI の吸収端は MDAS を原料とする PI より常に短波長側にシフトしている。これは、Table 2 に示した計算結果と併せて考えると、ODAS から合成された PI ではイミド環とメトキシ基との間に立体障害が生じ分子内の CT 性が低下したためと考えられる。P2FDA から合成された PI に見られる吸収端の大幅な長波長シフトは、酸無水物部分にフッ素置換基を導入したことにより LUMO の軌道エネルギーが低下し、エネルギーバンドギャップが減少したためと考えられる。Table 3 に非経験的分子軌道法(B3LYP/6-31G**)を用いて計算したそれぞれのモデル化合物における軌道エネルギーの計

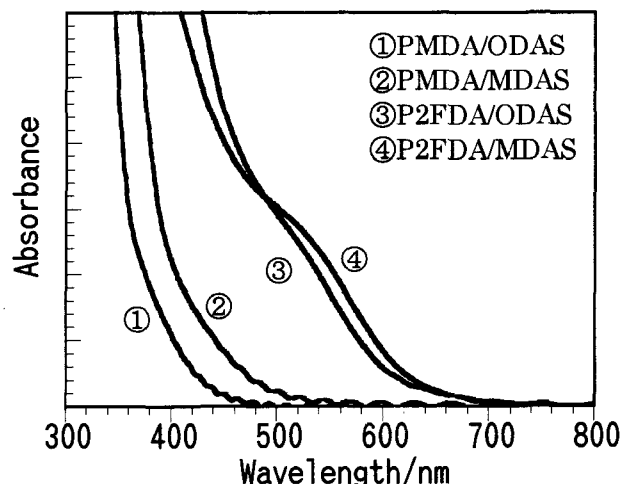
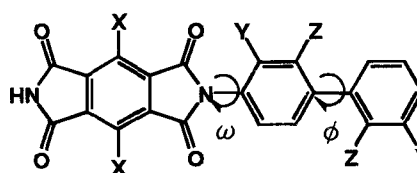


Figure1 Absorption spectra of polyimides.



Scheme3 Model compounds(X=-H:PMDA, X=-F:P2FDA, Y=-OCH₃:ODAS, Z=-OCH₃:MDAS).

Table2 Optimized structures of model compounds.

	ω	ϕ
PMDA/ODAS	64.6°	39.1°
PMDA/MDAS	40.6°	61.5°
P2FDA/ODAS	65.1°	39.5°
P2FDA/MDAS	43.7°	61.8°

算値を示す。エネルギーギャップが最も大きいものは PMDA/ODAS、一方、小さいものは P2FDA/MDAS であり、吸収端の順序と符合している。

3.2 励起/蛍光スペクトル

4種類のPIフィルム(膜厚:約10 μm)の励起/蛍光スペクトルをFigs.2,3に示す。励起波長と蛍光波長の順序はFigure 1に示した吸収端の順序と同じで、PMDA/ODAS < PMDA/MDAS < P2FDA/ODAS < P2FDA/MDASの順に短波長側から長波長側へシフトしている。P2FDAから合成されたPIは、1対1対応の二種類の独立した励起/蛍光ピークを持ち、P2FDA/ODASを665 nmで、P2FDA/MDASを680 nmで励起した光ピークは、720~730 nmと大きく長波長へシフトした。一般に長波長側の励起バンドは分子間CTに起因する励起バンドといわれている⁷⁾。P2FDA/ODASを560 nmで、P2FDA/MDASを566 nmで励起した蛍光ピークは、吸収スペクトルに見られる肩と同様の理由で酸無水物部分の局所的な励起を引き起こすと考えられる。P2FDAを原料とするPIとPMDAを原料とするPIを比較すると、ジアミンの種類に関係なく、P2FDAからなるPIの方が励起、蛍光波長ともに長波長側に位置している。これは、酸無水物部分にフッ素を導入することによりLUMOの軌道エネルギーが低下したことと関係している。また、

ODASを原料とするPIはMDASを原料とするPIより、励起、蛍光波長ともに短波長側に位置している。このことは吸収端の結果と同様に、イミド環とメトキシ基との間に立体障害が生じCT性が低下したためと考えている。この傾向は、Table 1に示した電子親和力とイオン化ポテンシャルの計算値とも符合している。Fig.3において分子間CTに由来すると考えられる蛍光ピークは、長波長側ほどその強度が低下していることがわかる。このことは、CT性が高くなると蛍光強度が弱くなり無輻射遷移が増えるという長谷川らの報告⁸⁾と一致している。

Table3 Calculated MO energies, absorption edges, emission and excitation peaks of polyimides.

Polyimide	Energy gap(eV)	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LOMO} (eV)	Absorption edge(nm)	Emission peak(nm)	Excitation peak(nm)
PMDA/ODAS	2.83	-5.92	-3.09	483	540	470
PMDA/MDAS	2.47	-5.68	-3.21	559	610	560
P2FDA/ODAS	2.55	-5.97	-3.42	755	615, 720	560, 665
P2FDA/MDAS	2.21	-5.74	-3.53	768	630, 733	566, 680

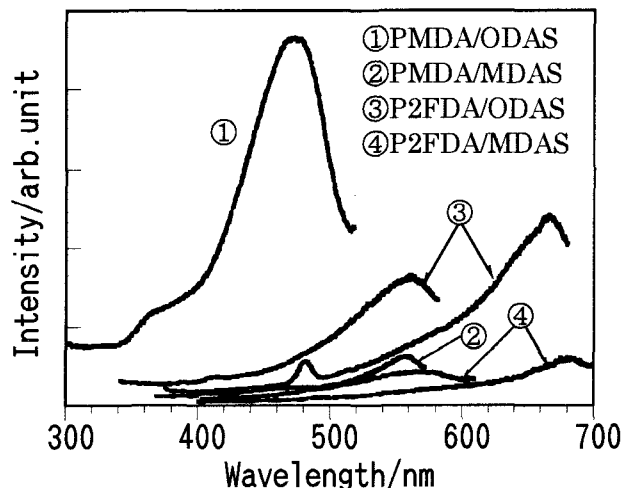


Figure2 Excitation spectra of polyimides.

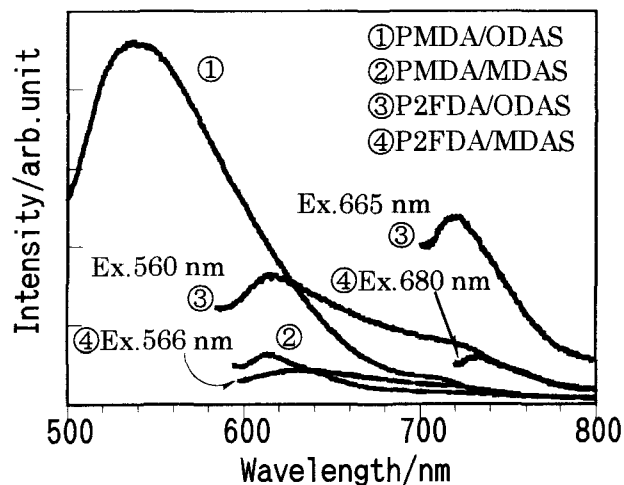


Figure3 Emission spectra of polyimides.

3.3 屈折率と複屈折

Fig.4 に 4 種の PI フィルム(膜厚：約10 μ m)の屈折率を示す(n_{TE} : フィルム面に平行方向の屈折率、 n_{TM} : フィルム面に垂直方向の屈折率、 \bar{n} : 平均の屈折率)。PMDA と P2FDA を原料とする PI の屈折率と複屈折はその剛直な分子構造を反映して、ジアミンの種類によらず類似の値を示している。これらの剛直な構造を有する PI の屈折率楕円体は、負の一軸性を示し従来の PI に比べ複屈折が大きく、正の複屈折を有することより、PI 鎖が石英基板の平面方向に強く配向していることがわかる。屈折率と複屈折は、酸無水物部分にフッ素を導入することにより減少していることが確認できる。これは、フッ素の効果による分極率異方性の低下と分子内相互作用の低下により PI 鎖内の配向の相関が弱まったためと考えられる。

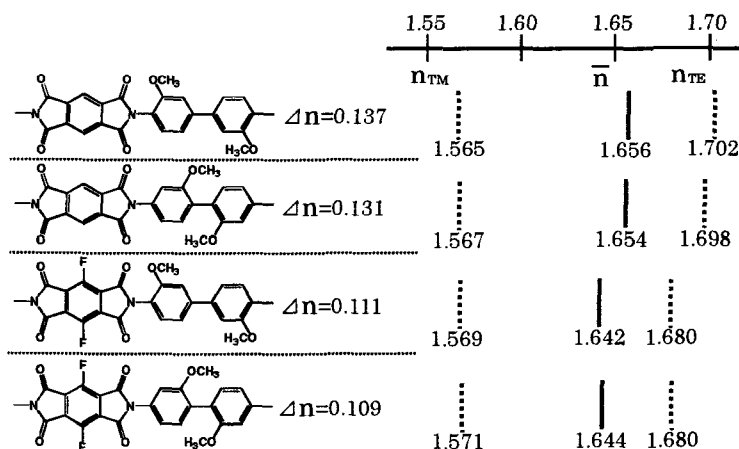


Figure4 Refractive indices of polyimides.

4. 結論

ジアミン部分にメトキシ基、酸無水物部分にフッ素を導入した剛直な構造を有する PI を合成し、UV/Vis 吸収スペクトル、励起/蛍光スペクトル、屈折率測定を行い、量子化学計算の結果を併用して解析を行った。MDAS を原料とした PI は、ODAS を原料とした PI より吸収端、励起/蛍光波長ともに長波長シフトし、蛍光強度は減少した。この傾向は量子化学計算の結果と符合している。一方、酸無水物部分へのフッ素の導入により、吸収端、励起/蛍光波長ともに長波長シフトし、520 nm 付近に酸無水物の局所的な励起によると思われる新たな吸収ピークが出現した。以上の結果は、ジアミン部分への電子供与性基の導入によって HOMO の軌道エネルギーが上昇し、また、酸無水物部分へのフッ素基の導入によって LUMO の軌道エネルギーが低下して、分子内及び分子間の CT 性が向上したことを示している。

[参考文献]

- 1) R. Reuter, H. Franke, and C. Feger; *Appl. Opt.*, 27 45, (1988)
- 2) M. Hasegawa, and K. Horie; *Prog. Polym. Sci.*, 26, 259, (2001)
- 3) 吉田昌史, 安藤慎治; ポリイミド最近の進歩 2001, 95, (2001)
- 4) S. M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, Y. H. Park, and M. Ree; *J. Polym. Sci. Part A Polym. C.* 37, 937, (1999)
- 5) M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita, and R. Yokota; *Eur. Polym. J.*, 25, 349, (1989)
- 6) S. A. Lee, T. Yamashita, and K. Horie; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 36, 1433, (2000)
- 7) H. Tang, H. Feng, H. Luo, H. Dong, and Z. Feng; *Eur. Polym. J.* 33, (4), 519, (1997)
- 8) M. Hasegawa, J. Ishii, and Y. Shindo, *J. Polym. Sci. Part B Polym. J.* 36, 827, (1998)