

固体¹⁵N 化学シフトテンソルを用いた ポリイミド及びイミドモデル化合物のコンホメーション解析

(東工大院理工¹、東工大院生命理工²)

○小宮山 孝¹・相見 敬太郎¹・浅川 直紀²・安藤 慎治¹

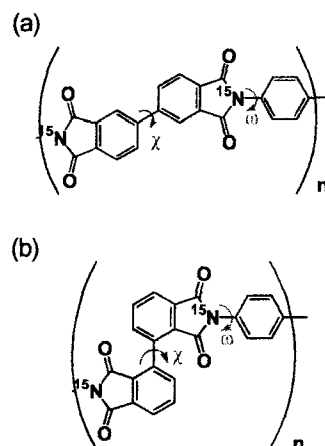
要旨 固体¹⁵N, ¹³C NMR スペクトルから得られた等方平均化学シフト、化学シフトテンソルの主値、及び密度汎関数法(DFT)を用いた磁気遮蔽定数計算を用いて、ポリイミド(PI)及びイミドモデル化合物の二面角の推定を行った。構造既知のイミドモデル化合物に対してはX線回折法によって決定された二面角との良い一致を持って推定できた。構造未知のPIに同様の方法を適用したところ、イミド化時における分子運動の自由度の異なる試料においてはその違いを反映して二面角の分布に違いが見られた。また、分子間パッキング、結晶化度の異なるサンプルにおいてはとりうる二面角に違いが見られ、結晶化度が高いPIは低いPIと比べてイミド-フェニル結合部の二面角がより大きくなり、一方ビフェニル部は共平面性が高くなること明らかになった。

1. 緒言

ポリイミド(PI)の物理的・機械的特性はPIの化学構造、コンホメーション、分子鎖間のパッキング形態と相関がある。PI(BPDA/PDA)は、その繰り返し単位中に1つのビフェニル結合と1つのイミド-フェニル結合を有している。2つの二面角で定義されるBPDA/PDAの構造をScheme 1に示す。X線回折法による構造解析は高結晶試料を必要とするが、PIの結晶作成は一般に困難であるため、高結晶試料を必要としないコンホメーション解析法の開発が求められている。

Aimiらは固体¹³C CP/MAS NMRとDFT計算(B3LYP/6-311+G(2d,p)基底)を用いて、bis(4-hydroxyphthalimide)sやbis(phenylphthalimide)sのコンホメーション解析を行った。中心原子がO, CO, S, SO₂, CH₂の5種のジフェニル構造について磁気遮蔽計算を行い、中心原子の両側のビフェニル二面角の対称性及びその二面角の値を、芳香環炭素の等方平均化学シフトから推定できることを報告している[1][2]。また、同様の手法をポリベンゾイミダゾールとポリベンゾオキサゾールに適用し、イミダゾール環とフェニル環の間の二面角、オキサゾール環とフェニル環の間の二面角をそれぞれ推定している[3][4]。

本研究では、固体NMR化学シフトのコンホメーション依存性をより強く反映する化学シフトテンソルの主値(δ_{11} , δ_{22} , δ_{33})を用いてPI及びそのモデル化合物の二面角の解析を行った。イミド化合物のコンホメーションを解析するために、固体¹⁵N, ¹³C NMRとともにDFTによる磁気遮蔽定数計算を用いた。まず構造既知のイミドモデル化合物 (Scheme 2) のイミド-



Scheme 1. Molecular structures of (a) *s*-BPDA/PDA and (b) *i*-BPDA/PDA.

フェニル結合の二面角(ω)を固体 ^{15}N NMRとDFT計算を用いて推定し、この方法の信頼性を確認した。次にこの方法を (a) 構造未知のPIに適用し、そのコンホメーションの推定と考察を行った。さらに、固体 ^{13}C NMRとDFT計算を用いてイミドモデル化合物及びPIのビフェニル結合部分の二面角(χ)も推定した。本研究に用いたPI(*s*-BPDA/PDA, *i*-BPDA/PDA)は高結晶試料の作成が困難であるため、X線回折法によるコンホメーション解析は行われていない。よって、この構造未知のPIに本研究の方法を適用することによりコンホメーションの情報が得られると期待される。

2. 実験

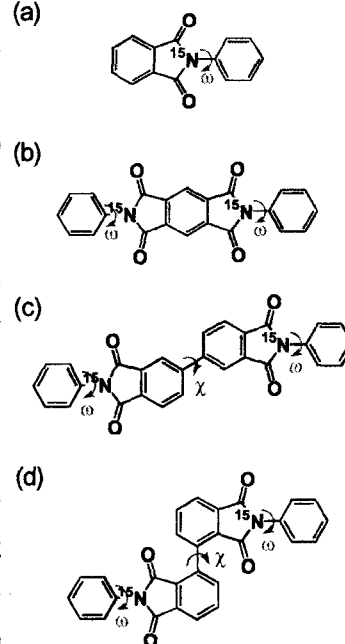
イミド窒素を ^{15}N で10%ラベルした4種のイミドモデル化合物(Scheme 2)、異なる加熱イミド化過程による2種(PI粉体とスピコートフィルム)の*s*-BPDA/PDA、*i*-BPDA/PDAをそれぞれ調製した。*i*-BPDAは、(株)JSRから提供されたものを精製せずに用いた。PI粉体はポリアミド酸のDMAc溶液を 180°C で2~3時間還流した後析出した粉体を濾過し、洗浄・乾燥後、さらに 400°C で1時間加熱して得た。この方法で*s*-BPDA/PDAを作成すると、高結晶性の試料が得られることが報告されている[5]。フィルムはポリアミド酸のDMAc溶液をシリコン基板上にスピコートし、 400°C まで段階的に加熱して得た(膜厚: 約 $10\mu\text{m}$)。

磁気遮蔽計算は、NPPIのイミド-フェニル結合の二面角(ω)を 0° から 90° まで、 10° 刻みに変化させて行った。構造パラメータ(結合長、結合角)をB3LYP/6-31G(d)の理論レベルを用いてそれぞれのコンホメーションで最適化した後、磁気遮蔽定数を計算した。計算はHF法やDFT法を様々な基底関数と組み合わせで行い(Fig.1)、二面角の推定に適切な組み合わせと考えられるB3LYP/6-311+G(2d,p)の理論レベルとGIAO法を用いた。量子化学計算はGaussian-98パッケージを用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 化学シフトテンソルの決定

イミド-フェニル結合部の二面角(ω)の推定には、 ^{15}N CP/MAS NMRスペクトルのスピニングサイドバンド(SSB)の強度



Scheme 2. Molecular structures of (a) NPPI, (b) NDPI, (c) *s*-BNPPI and (d) *i*-BNPPI.

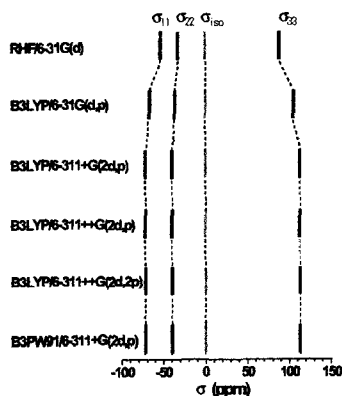


Figure.1 Comparison of the nitrogen-15 isotropic shielding and principal components for NPPI ($\omega=0^\circ$) calculated at different levels of theory and basis set.

比を解析[6][7]することにより決定したイミド窒素の化学シフトテンソルの主値の差($\delta_{11}-\delta_{33}$, $\delta_{22}-\delta_{33}$)及び異方性パラメータ $\eta=(\delta_{11}+\delta_{22})/2-\delta_{33}$ と ω の相関関係を用いた(Fig. 2)。このグラフにSSB解析から得られたそれぞれの実測値を当てはめ、 ω の値を読み取った。Fig.3にイミドモデル化合物と試料形状の異なるPIの固体 ^{15}N CP/MAS NMRスペクトルを示す。等方平均化学シフトとSSBの強度比は信号の積分によって求めた。

3.2 二面角 ω , χ の推定

Fig.3(a)のピークの強度比からNPPIのイミド窒素の化学シフトテンソルの主値を決定した。これらの値から磁気遮蔽定数計算の結果との比較に用いるパラメータを計算し、Fig.2にそれぞれを当てはめて二面角(ω)を読み取ると、NPPIでは $\omega = 62^\circ \pm 5^\circ$ と推定された。これはX線回折法により得られた $\omega = 58.4^\circ$ [8]とほぼ一致する。同様の方法によってNDPIでは $\omega = 68^\circ \pm 5^\circ$ と推定されX線回折法により得られた $\omega = 62.8^\circ$ とほぼ一致し、またs-BNPPIでは $\omega = 57^\circ \pm 5^\circ$ と推定されX線回折法により得られた $\omega = 61.5^\circ$ [9]とほぼ一致した。*i*-BNPPIのスペクトル(Fig.3(b))では、等方平均化学シフト及びSSBがそれぞれ2本に分裂して観測された。これは*i*-BNPPIのイミド窒素の環境が2種類存在することを示しており、2つの二面角(ω)が異なる値をとる可能性を示唆している。前述の方法により、148.0 ppmの等方平均ピーク及びそのSSBからは $\omega = 55^\circ \pm 5^\circ$ 、150.3 ppmの等方平均ピーク及びそのSSBからは $\omega = 48^\circ \pm 5^\circ$ と推定された。X線回折法により得られた値は $\omega = 41^\circ$, 51.5° [10]であった。

次にこの方法をPIに適用した。まず、s-BPDA/PDAの高結晶性粉体とフィルムの二面角(ω)の推定を行ったところ、高結晶性粉体では $\omega = 72^\circ \pm 5^\circ$ 、フィルムでは $\omega = 56^\circ \pm 10^\circ$ となった。フィル

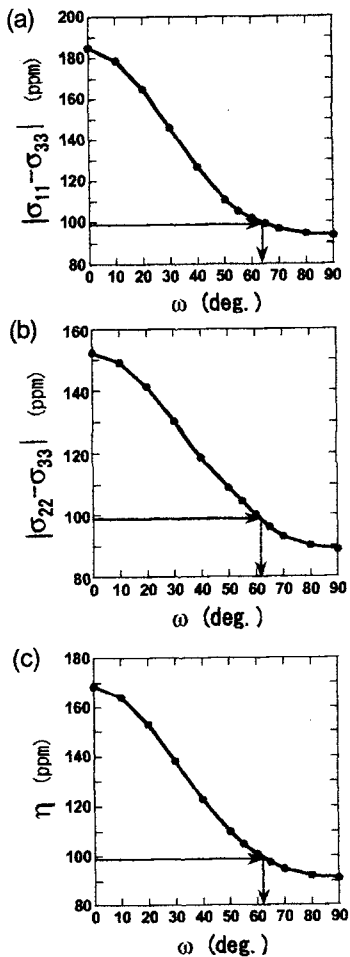


Figure.2 Dihedral angle ω dependence of the (a) $|\sigma_{11}-\sigma_{33}|$, (b) $|\sigma_{22}-\sigma_{33}|$, (c) η for NPPI.

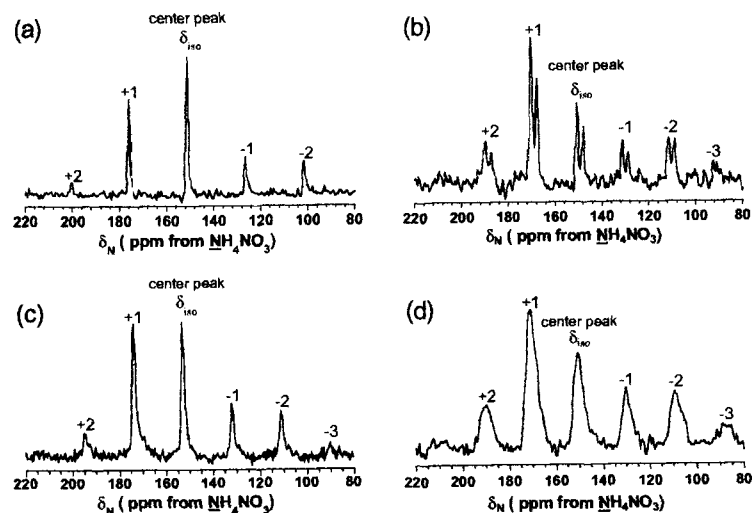


Figure.3 ^{15}N CP/MAS NMR spectra of (a) NPPI, (b) *i*-BNPPI, (c) PI powder of s-BPDA/PDA and (d) spin-coated film of s-BPDA/PDA.

ムにおいては、Fig.2のグラフから読み取れる ω の値の範囲が広がったために $\pm 10^\circ$ とした。s-BPDA/PDAの高結晶性粉体とフィルムのスペクトルの線幅には明らかな違いが見られた。これは二面角(ω)に分布があり、center peakが異なる化学シフト異方性を有するいくつかの等方平均化学シフトのピークの足し合わせになっているためと考えられる。その結果、求めた化学シフトテンソルの主値には二面角の分布の影響が含まれ、図から読み取れる ω の値にも分布が見られたと考えられる。高結晶性粉体とフィルムの二面角が異なるのは、イミド化時における分子運動の自由度に違いがあるためと考えられる。高結晶性粉体のイミド化は溶媒中で進行するために自由度が高く、最安定なコンホメーションを取ることができるのに対し、フィルムではイミド化が完結する前に溶媒が蒸発するためPIのコンホメーションが制限され、また分子間のパッキングも一様でなくなるために二面角に分布が生じたと考えられる。

次に、i-BPDA/PDAの粉体とフィルムの二面角(ω)を推定したところ、粉体においては $\omega = 70^\circ \pm 5^\circ$ 、フィルムにおいては $\omega = 69^\circ \pm 5^\circ$ とほぼ等しい値となった。i-BPDAでは立体障害によりビフェニル部分が大きくねじれており[10]、密なパッキングを形成しにくいために分子鎖は結晶化せず、結果として粉体とフィルムのコンホメーションに違いが見られなかったと考えられる。

s-BPDAの磁気遮蔽計算と ^{13}C CP/MAS NMRから得られた等方平均化学シフト値を用いて、ビフェニル結合部分の二面角(χ)(Fig.4)の推定を試みた。s-BPDAの磁気遮蔽計算の結果から $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_3)$ が最も大きく変化し、 $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_1)$ 、 $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_5)$ 、 $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_6)$ はあまり変化しないことがわかった。そこで $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_3)$ と、 $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_1)$ 、 $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_5)$ 、 $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_6)$ の中で最も正確に化学シフトを決定できる $\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_5)$ との差($\Delta(\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_5) - \sigma_{\text{iso}}(\text{C}_3))$)をFig.4に示した。初めに、X線回折法によりビフェニル部分の二面角(χ)の値が知られているs-BNPPIについて推定を行った。Fig.5(a)より、 $\Delta(\sigma_{\text{iso}}(\text{C}_5) - \sigma_{\text{iso}}(\text{C}_3)) = 16.2\text{ppm}$ で、その値をFig.4の図に当てはめると、 $\chi = 3^\circ \pm 5^\circ$ と推定できる。これはX線回折法による値、 $\chi = 0.1^\circ$ [9]とよく一致する。次に χ の値が未知のs-BPDA/PDAの高結晶性粉体(Fig.5(b))とフィルム(Fig.5(c))に対して、同様の方法を用いて推定を行っ

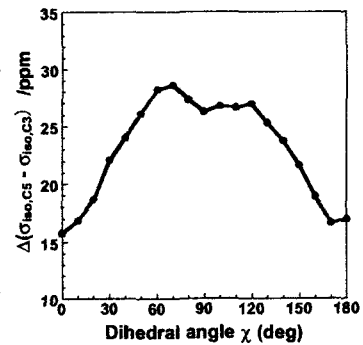
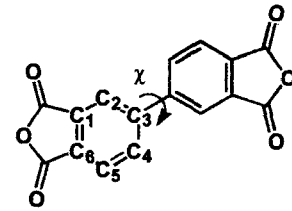


Figure.4 Dihedral angle χ dependence of the difference in isotropic shielding between C_3 and C_5 .

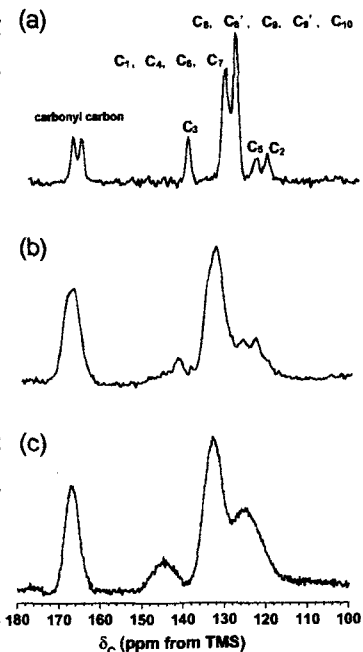


Figure. 5 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of (a) s-BNPPI, (b) s-BPDA/PDA highly crystalline powder and (c) s-BPDA/PDA spin-coated film.

たところ、高結晶性粉体では $\chi = 0^\circ \pm 8^\circ$ 、フィルムでは $\chi = 18^\circ \pm 15^\circ$ となった。誤差の $\pm 8^\circ$ と $\pm 15^\circ$ は、ピークの半値幅から推定した二面角の分布を表している。これらの結果は、結晶化したイミドやPIにおいては s-BPDA 部のビフェニルが共平面となるが、結晶化しにくい条件ではねじれたコンホメーションをとることを示している。

s-BPDA/PDA の 2 種(PI 粉体とフィルム)の試料を 400°C でさらに 6 時間加熱した試料について上記の手法を用いてコンホメーションを解析したところ、イミド-フェニル結合部の二面角(ω)に変化が見られた。PI 粉体では $\omega = 90^\circ \pm 5^\circ$ 、フィルムでは $\omega = 65^\circ \pm 5^\circ$ と推定され、加熱前の試料より ω がよりねじれたコンホメーションを取っていることが明らかとなった。同様にビフェニル部の二面角(χ)についても解析を行ったところ、 χ に変化は見られなかった。これらの結果は s-BPDA/PDA のガラス転移温度($T_g=354^\circ\text{C}$)以上では分子運動の自由度が向上し、コンホメーション変化が起こること、そしてその際にはビフェニル部分よりもイミド-フェニル結合部分のコンホメーションがより変化しやすいことを示している。

4. 結論

固体 ^{15}N 化学シフトテンソル、固体 ^{13}C 等方平均化学シフト、及び量子化学計算を用いて PI およびイミドモデル化合物のコンホメーションの推定を行った。イミド化合物の磁気遮蔽定数を計算する際には B3LYP/6-311+G(2d,p)の理論レベルが適当であることを明らかにした。構造既知のイミドモデル化合物において、推定された二面角(ω , χ)の値は X 線回折法によって得られた値とよく一致した。この方法を構造未知のポリイミドに適用し、s-BPDA/PDA の高結晶性粉体とスピンコートフィルムを比較したところ、粉体はフィルムより ω がねじれ、 χ はより平面性が高いコンホメーションをとっていることが明らかとなった。これら 2 種の試料をガラス転移温度以上で長時間過熱すると、それぞれ加熱前の試料より ω がねじれたコンホメーションをとるが、一方で χ は変化しないことが明らかとなった。同様の手法を用いて i-BPDA/PDA の粉体とフィルムを比較したところ、コンホメーションの違いは見られなかった。

[参考文献]

- [1] K. Aimi, T. Fujiwara, S. Ando, *J. Mol. Struct.*, **602-603**, 405 (2002)
- [2] K. Aimi, A. Yamane, S. Ando, *J. Mol. Struct.*, **602-603**, 417 (2002)
- [3] K. Aimi, S. Ando, 第 39 回 NMR 討論会講演要旨集, 342
- [4] K. Aimi, S. Ando, *Polymer Preprints, Japan*, **50(3)**, 447 (2001)
- [5] Y. Nagata, Y. Ohnishi, T. Kajiyama, *Polymer J.*, **28**, 980 (1996)
- [6] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.*, **73(12)**, 6021 (1980)
- [7] D. Fenzke, B. Maeb, H. Pfeifer, *J. Magn. Reson.*, **88**, 172 (1990)
- [8] N. S. Magomedova, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **26(4)**, 475 (1981)
- [9] K. Okuyama, I. Rozhanskii, K. Goto, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **55**, 424 (1999)
- [10] I. Rozhanskii, K. Okuyama, K. Goto, *Polymer*, **41**, 7057 (2000)