

主鎖にクロモフォアを持つ脂環式交互共重合ポリイミドの合成と光挙動

(東大・生研) ○久保 聡宏, 工藤 一秋

1. 緒言

当研究室ではこれまでに、非対称脂環式二酸無水物 **DAn** の二つの酸無水物部位に大きな反応性の違いがあることを見出し、この性質を利用して **one-pot** で頭一頭型定序性ポリイミドが得られること、また、二種類のジアミンと段階的に反応させることで、主鎖定序性を持つ交互共重合ポリイミドが容易に合成可能であることを報告している¹⁾。

このことを利用すれば、交互共重合ポリイミドの構造異性体を調整して、それらの物性を比較することが可能となるため、脂環式ポリイミドの構造と物性の相関についての新たな知見を得ることが期待できる。

我々は今回、2種類のジアミンとして、蛍光性を有するものを用いて交互共重合体を作り分け、それぞれの蛍光挙動に

ついて検討を行なったので報告する。なお、蛍光性ジアミンとしては電界発光材料への展開をも視野に入れて、ホール輸送性の **4,4'-ジアミノトリフェニルアミン(TPA)**ならびに電子輸送性の **2,5-ビス(4-アミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(oxa)**(Fig.1)を用いた。

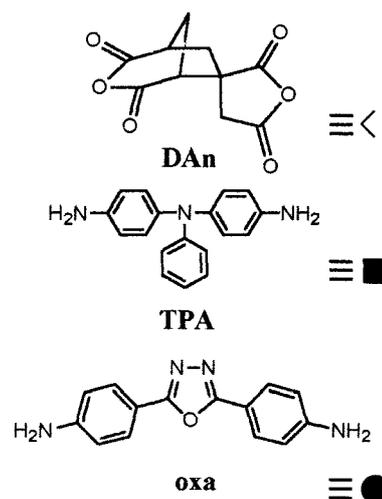


Fig. 1

2. 実験、結果、及び考察

2-1 ポリイミドの合成

DAn 1mmol の DMF 溶液 3ml 中に $\text{NH}_2\text{-Ar}^1\text{-NH}_2$ の 0.5mmol DMF 溶液 2ml を氷冷下で 20 分かけ滴下した。室温下で 8 時間攪拌後 $\text{NH}_2\text{-Ar}^2\text{-NH}_2$ の 0.5 mmol DMF 溶液 2ml を室温下で 20 分かけて滴下した。その後 50°C で 24 時間攪拌しポリアミド酸を得た。その溶液中に酢酸を 0.45g とトリエチルアミンを 0.15g 加え 80°C で 8 時間攪拌した。その溶液をメタノールで 3 回再沈殿を行ないポリイミドを得た (Fig.2)。

合成したポリイミドの交互共重合性の評価を行なった。¹H-NMR を測定し、ポリアミド酸の段階のスペクトルを比較した。7 PPM 付近のベンゼン環プロトンに由来する領域に特徴的なピークが見られたので詳細な比較を行なった (Fig.3)。

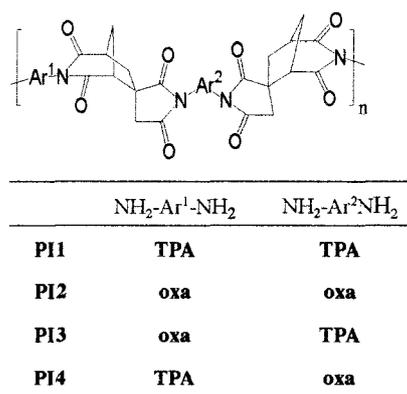


Fig.2 Structure of polyimides

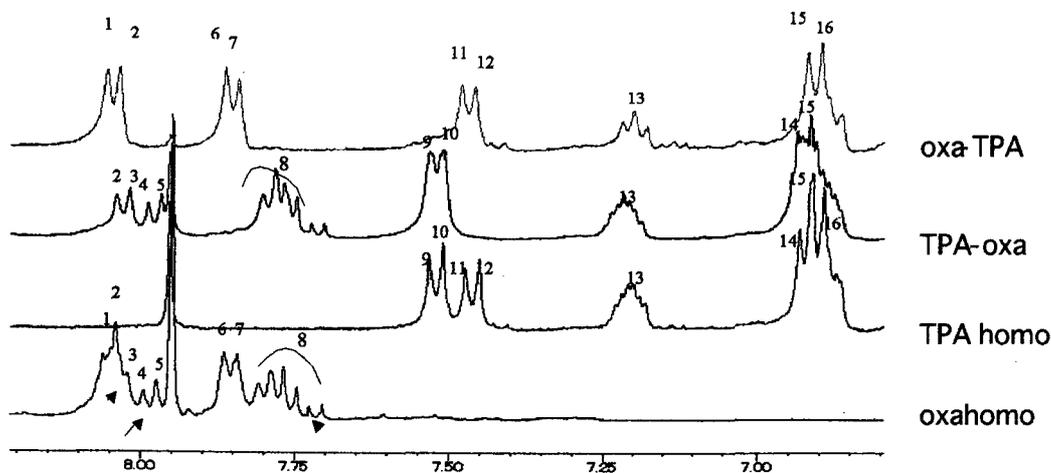


Fig.3 Ar-H parts of the $^1\text{H-NMR}$ spectra of polyamide acids

oxa のホモポリイミドのスペクトルから、7.7~8.1 ppm 付近のピークは oxa に由来するピークと考えられる。oxa のホモポリイミドでは oxa が DAN の酸無水物部位と頭—頭型と尾—尾型の二つの形式で結合していると考えられるので両方の結合形式に由来するピークが観察される。一方、oxa-TPA と TPA-oxa の交互共重合ポリイミドでは oxa がそれぞれ頭—頭型と尾—尾型で結合していると考えられ、それぞれ一方に由来するピークのみが観察される。

同様にして TPA のホモポリイミドのスペクトルから、6.8~7.5 ppm 付近のピークは TPA に由来するピークと考えられ、oxa と同様の考察が可能である。これらの考察から、交互共重合ポリイミドの合成に成功したことを確認した。

また、得られたポリイミドの分子量は $9.05 \times 10^3 \sim 1.15 \times 10^4$ であった。有機溶媒に対する溶解性を試験したところそれぞれ一定の溶解性を示した(Fig.4)。

	DMF	DMSO	Py	DIOX	THF
PI1	++	++	++	+	-
PI2	++	++	++	+	+/-
PI3	++	++	++	+	-
PI4	++	++	++	+	-

Fig.4 Solubility of polyimides

2-2 ポリイミドの溶液中の発光挙動

305 nm での UV 吸光度が同程度になるようにそれぞれのポリイミドの 1,4-ジオキサン溶液を調整し、蛍光スペクトルの測定を行なった(Fig. 5)。その結果、1)交互共重合ポリイミド PI3, PI4 の蛍光強度はホモポリイミド PI1, PI2 の蛍光強度の相加平均よりもはるかに小さいこと、2)主鎖中のクロモフォア配列の異なる PI3, PI4 間でも蛍光強度に違いがあることがわかった。1)は、二つのクロモフォアが近接しているために oxa の発光が TPA によって消光されたものと考えられ、2)は、交互共重合体

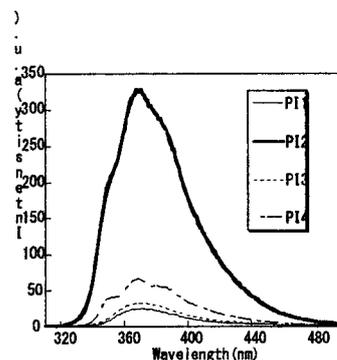


Fig. 5 Fluorescence spectra of polyimides in 1,4-dioxane ($\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$). conc.: PI1 $1.55 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$, PI2 $1.60 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$, PI3 $1.79 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$, PI4 $1.40 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$

間でもクロモフォアのポリイミド中での局所構造は異なっているに起因するものと思われる。

2-3 モデル化合物の合成

各ポリイミドの蛍光挙動の違いは二つのクロモフォアの局所構造の違いに起因すると考えられる。そこでクロモフォアのモノマー発光について調べるためモデル化合物の合成を行なった。

oxa0.1g(0.396mmol)の DMF 溶液 3ml 中に無水コハク酸 0.0792g(0.792mmol)の DMF 溶液 3ml を 20 分室温下で滴下した。50℃で 36 時間攪拌した後、トリエチルアミン 0.15g、無水酢酸 0.45g を加え 80℃で 10 時間攪拌した。その溶液を蒸留水で再沈殿して **oxa(5)**を得た。同様にしてグルタル酸無水物を用いて六員環モデル化合物 **oxa(6)**、また **TPA** のモデル化合物 **TPA(5)**と **TPA(6)**を合成した(Fig.6)。

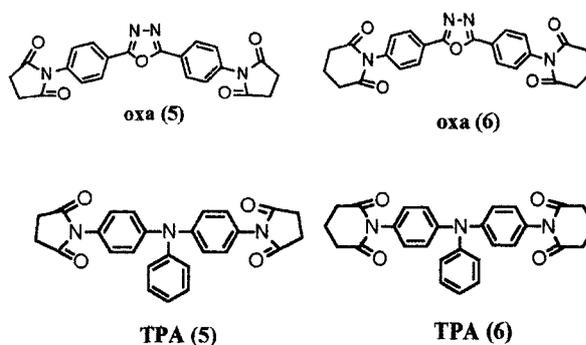


Fig.6 structure of model compounds

2-4 モデル化合物の発光挙動

305 nm での UV 吸光度が同程度になるようにそれぞれのモデル化合物の 1,4-ジオキサソラン溶液を調整し、蛍光スペクトルの測定を行なった(Fig. 7)。305nm で励起したところどちらの化合物も 370nm 付近にピークを持つスペクトルが得られた。また、**oxa**、**TPA** どちらのモデル化合物においても、両端が五員環イミドである方が、両端が六員環イミドであるときより強い発光が得られることがわかった。しかしこの結果だけでは二つの交互共重合ポリイミド間の発光挙動の差異は説明できなかった。

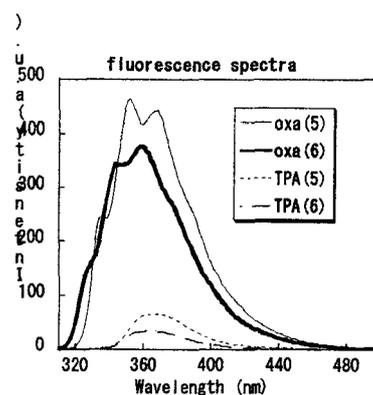


Fig.7 Fluorescence spectra of model compounds ($\lambda_{ex}=305\text{nm}$) Conc.**oxa(5)** $2.03 \times 10^{-5}\text{M}$, **oxa(6)** $2.12 \times 10^{-5}\text{M}$, **TPA(5)** $1.82 \times 10^{-5}\text{M}$, **TPA(6)** $1.14 \times 10^{-5}\text{M}$

2-5 フィルムの発光挙動

合成したポリイミドの固体状態の発光挙動を観測するためフィルムを作製した。最初に石英基板をクロロホルムとアセトンで超音波洗浄を行なった。次に各ポリイミドの 0.1 wt% DMF 溶液を石英板上にキャストし、50℃で 12 時間真空乾燥をしてフィルムを得た。

続いて、蛍光スペクトルの測定を行なった(Fig.8)。470nm 付近に、いずれのポリイミドでも溶液中では見られなかった発光ピークを示した。その傾向は **TPA** を含むポリイミドで顕著であった。

PI3 のフィルムについて 180℃で 8 時間真空中で

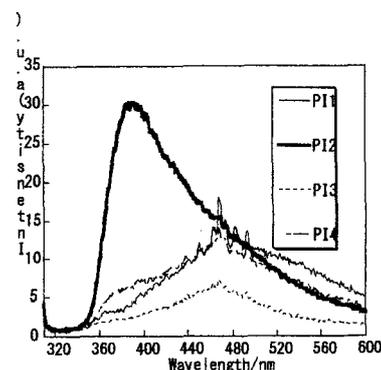


Fig. 8 Fluorescence spectra of PI films($\lambda_{ex} = 305 \text{ nm}$)

加熱した後、蛍光スペクトルを観測したところ、470 nm 付近のスペクトルの強度が増加したことを確認した。(Fig.8)。これらのことから固体状態で分子同士が近接した状態では、クロモフォア間に励起錯体が形成されていることが示唆された。

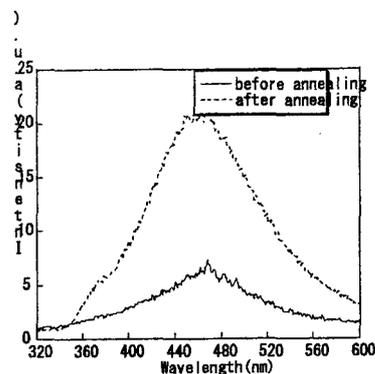


Fig. 9 Fluorescence spectra of PI3 film ($\lambda_{ex} = 305$ nm)

1)K. Kudo, J. Li, D. Nonokawa, T. Yoshizawa, Y. Kishida, T.Takayama, S. Shiraishi., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **15**(2002) 215-218

Synthesis and characterization of alternating copolyimides containing two chromophore units in main chains

Akihiro KUBO, Seiji SAKAMOTO, Toshio TAKAYAMA, and Kazuaki KUDO¹ (¹Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku Tokyo 153-8505, Japan)

Tel:+81-3-5452-6357, Fax:+81-3-5452-6359, Email:kkudo@iis.u-tokyo.ac.jp