

# 高蛍光性含フッ素ポリイミド - 光吸収・蛍光特性のジアミン依存性 -

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 ○脇田 潤史・安藤 慎治

われわれは、1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物(P2FDA)を用いて合成したポリイミド(P2-PI)において、イミド環の局所的な電子遷移(LE遷移)と電荷移動遷移(CT遷移)が観測されることを報告している。今回、低分子モデル化合物及び脂肪族ジアミンを用いて合成したP2-PIの光吸収・励起/蛍光スペクトル測定を行い、分子間相互作用が光物性に及ぼす影響について検討した。その結果、LE・CT遷移はP2-PI分子鎖の凝集体に起因することが明らかとなった。その凝集構造はジアミンの立体構造に強く依存し、立体障害の大きなDCHMを用いるとP2FDA部の分子間スタッキング構造が乱れるため分子間CT錯体が形成されるが、立体障害の小さなAPMDSを用いるとP2FDA部のスタッキング構造が促進されるため分子間CT錯体が形成されにくいことが示された。このことから、P2-PIの特徴的な電子遷移が分子鎖の凝集体構造に由来し、ジアミンの立体構造の違いを用いた凝集構造の制御がP2-PIの光吸収/蛍光特性制御に有効であることが明らかとなった。

## 1. 緒言

われわれは、脂環式ジアミンを用いて合成した半芳香族ポリイミド(PI)では電荷移動(CT)相互作用の抑制により高効率の蛍光が得られ、その蛍光特性は酸二無水物の化学構造に強く依存することを報告している<sup>[1][2]</sup>。酸二無水物にP2FDAを用いたPI(P2-PI)では波長500,650 nmにLE及びCT性の吸収帯、600,700 nmにLE及びCT蛍光が観測される(Figure 1)。しかし、これらの電子遷移の詳細は明らかになっていない。そこで本報では、P2-PIの光吸収・蛍光特性に及ぼす分子間相互作用の解明を目的とし、低分子モデル化合物溶液の光吸収スペクトル及び脂肪族ジアミンを用いたPIの常圧下・高圧下における光吸収・蛍光スペクトル測定を行った。

## 2. 実験

本研究で用いたモデル化合物及びPIの分子構造をScheme 1に示す。Difluoropyromellitic dianhydride(P2FDA)はNTT(株)から提供されたものを無水酢酸/脱水トルエンで再結晶後、110℃で1時間真空乾燥した。*N*-Cyclohexylamine(CHA)は(株)関東化学から購入したものを蒸留より精製した。4,4'-Diaminodicyclohexylmethane(DCHM)は(株)東京化成工業より購入したものをヘキサンで再結晶後、昇華精製を行った。Bis(3-aminopropyl)dimethylsilyl ether(APMDS)は(株)信越化学工業から提供されたものを、減圧蒸留により精製した。P2FDA/CHAはプロピオン酸を溶媒に用いてア

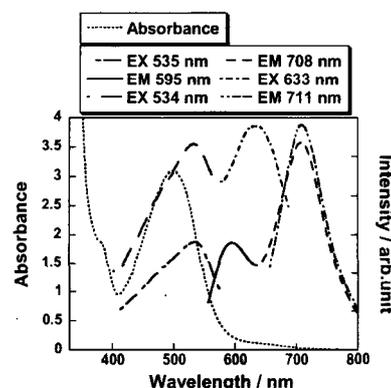
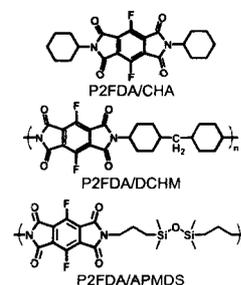


Fig.1 UV-Vis and fluorescence spectra of P2FDA/DCHM thin film



Scheme 1 Structures of PIs and model compound

ミド酸溶液を調製し、150°Cでの還流熱イミド化により得た。精製は DMAc からの再結晶で行い、構造の同定は固体  $^{19}\text{F}$  MAS NMR と FT-IR スペクトル測定により行った。PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸シリルエステル(PASE)をドライボックス中、窒素雰囲気下で *in situ* シリル化法<sup>[3]</sup>を用いて合成し、加熱イミド化により得た。イミド化条件は P2FDA/DCHM : 300°C/90分, P2FDA/APMDS : 220°C/90分である。高静水圧下での紫外/可視光吸収は分光器 (Hitachi U3500) に取り付けられた高圧光学セル (テラメックス社 PCI-400) に石英基板上 PI 薄膜試料を挿入し、高圧ハンドポンプ (テラメックス社 TP-501-DG)を用いて 400 MPa (約 4,000 気圧)まで加圧した。セルの内圧は歪みゲージ (ミネピア製 STD-500MPa)により計測し、圧力媒体には蒸留水を使用した。溶液の光吸収スペクトル測定には、クロロホルム ((株)和光純薬, 分光グレード)を溶媒として使用した。密度汎関数(DFT)計算には Gaussian03 を使用し、構造最適化には B3LYP/6-311G(d), イオン化ポテンシャル, 振動子強度計算には B3LYP/6-311++G(d,p)を用いた。

### 3. 結果と考察

P2FDA/CHA の  $\text{CHCl}_3$  溶液の光吸収スペクトルでは、340 nm 付近の強い吸収 (Figure 2a) 及び 500 nm 付近の弱い吸収(Figure 2b)が観測された。Hasegawa らはイミド環の LE 吸収が320 nm 付近に観測されると報告していることから<sup>[4]</sup>, 340 nm 付近の吸収は P2FDA/CHA 単体の LE 吸収に帰属される。一方、500 nm 付近の吸収には 2 種の濃度依存性が観測された。(i) 400~500 nm の吸収ピークは  $5 \times 10^5 \text{ M}$  以上の高濃度溶液では観測されるが、それ以下の低濃度溶液では観測されない。(ii) ピーク形状が溶液濃度によって変化し、 $10^4 \text{ M}$  までは 460 nm にピークが観測されるが、 $5 \times 10^4 \text{ M}$  では 460 nm と 510 nm にピーク (Peak 1, Peak 2)が観測された。P2FDA/CHA 単体の吸収と考えられる 340 nm のピーク形状には濃度依存性が観測されないことから、もし 400~500 nm の光吸収が P2FDA/CHA 単体に起因するならば、ピーク形状に濃度依存性は観測されないと予想される。そこでこの光吸収に対する凝集体の寄与を検証するために、密度汎関数法(DFT)を用いてジアミン部を H にした P2FDA/2H の単体及び二量体の一電子遷移の振動子強度計算を行った(Figure 3)。その結果、P2FDA/2H 単体では可視域に吸収(電子遷移)は出現しないが、二量体では 400 nm 以上に吸収が出現した。さらに、その遷移波長はイミド N-N 間の距離が減少するにつれ長波長側にシフトした。この二量化による遷移波長の変化は Kasha の "molecular exciton model"<sup>[5]</sup>で説明が可能である<sup>[5]</sup>(Figure4)。2 分子がスタックすると分子間相互作用によりエネルギー準位が分裂し、単体のエネルギー準位よりも低エネルギー側と高エネルギー側に 2 つの準位が生じる。これらのどちらが許容遷移になるかは会合状態に強く依存し、またスタックによ

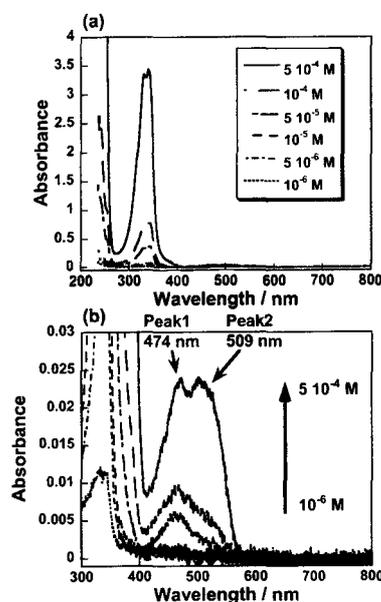


Fig.2 (a)UV-vis and fluorescence spectra of chloroform solution of P2FDA/CHA (b) magnified representation around 500 nm

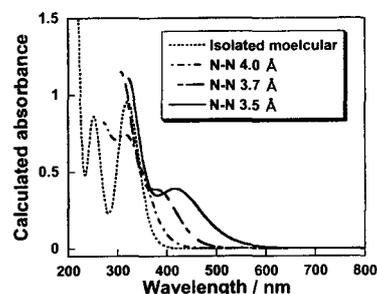


Fig.3 Calculated optical absorption spectra of P2FDA/2H dimer

る遷移エネルギー変化は分子間距離が短いほど大きくなる。したがって、低エネルギーの準位が許容遷移の場合は、稠密な凝集体ほど凝集体由来の吸収ピークが長波長側に観測されると考えられる。以上のことから、400 ~ 500 nm に観測される光吸収は P2FDA/CHA の凝集体に起因し、Peak2 は Peak1 よりも稠密な凝集体に起因すると考えられる。この吸収波長は P2FDA/DCHM 薄膜の LE 性吸収波長(500 nm)と一致することから、P2FDA/DCHM の LE 遷移は分子鎖の凝集体に起因すると考えられる。

次に、PI の凝集状態に及ぼすジアミン構造の影響について検討する。P2FDA/APMDS 薄膜の光吸収、励起/蛍光スペクトルを Figure5 に示す。P2FDA/DCHM の光吸収スペクトルとは異なり、CT 性吸収帯に帰属される 600 nm 付近の”すそ構造”が観測されなかった。また励起/蛍光スペクトルにおいても CT 蛍光は観測されず、700 nm 付近に CT 蛍光に由来すると考えられるすそ構造が見られるのみであった。この原因としては、「CT 相互作用の強さの違い」と「凝集状態の違い」の2つが可能性として挙げられる。P2FDA/DCHM と P2FDA/APMDS の CT 相互作用の強さを比較するため、DFT を用いて DCHM と APMDS のイオン化ポテンシャル( $I_p$ )を計算すると、DCHM (8.21 eV), APMDS (8.12 eV)であった。 $I_p$ 値が小さいほど電子供与性が高いことから、APMDS の電子供与性は DCHM のそれよりも高く、CT 錯体が形成された場合には P2FDA/APMDS の CT 相互作用のほうが強いと推定される。ゆえに、P2FDA/APMDS 薄膜において CT 遷移が明確に観測されない原因は「CT 相互作用の強さの違い」ではなく、両者の「凝集状態の違い」と考えられる。

ジアミンの分子構造がペリレンビスイミドの凝集状態に及ぼす影響については既に報告があり<sup>6)</sup>、アミン末端が2級炭素の場合は3級炭素と比較してアミノ基周辺の立体障害が小さいため、酸二無水物同士のスタッキングが促進され、凝集体由来の光吸収/蛍光が観測される。このことから、2級アミン末端を有する APMDS では立体障害が小さく、P2FDA 同士のスタッキング (すなわち Preferred layer packing : PLP) が促進されるため P2FDA と APMDS 間での分子間 CT 錯体が形成されにくいと考えられる(Scheme 2a)。また、3級アミン末端を有する DCHM では分子間の立体障害が大きく、P2FDA 同士のスタッキング構造が乱れ、部分的に P2FDA と DCHM 同士の重なりが生じるため (Mixed layer packing : MLP に相当) 分子間 CT 錯体が形成されると考えられる(Scheme 2b)。

最後に P2FDA/DCHM と P2FDA/APMDS の圧力印加による吸収スペクトル変化を議論する。P2FDA/DCHM 薄膜の圧力印加による吸収スペクトルおよび常圧下との差スペクトルにおける

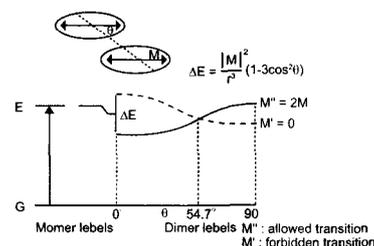


Fig.4 Schematic diagram of excitation model

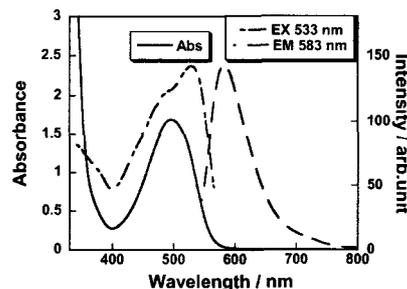
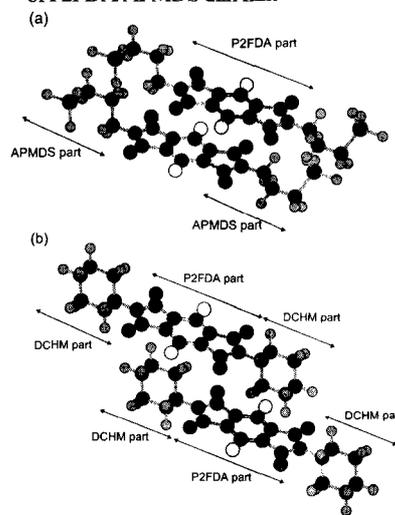


Fig.5 UV-Vis and fluorescence spectra of P2FDA/APMDS thin film



Scheme 2 Schematic structure of (a) PLP in P2FDA/APMDS, (b) MLP in P2FDA/DCHM

600 nm 付近の変化を Figure 6(a),(b) に示す。また P2FDA/APMDS の高圧下における吸収スペクトル及び差スペクトルの変化を Figure 7(a),(b) に示す。P2FDA/DCHM では LE 性吸収帯の吸光度のわずかな減少と CT 性吸収帯の吸光度の増大が観測された。一方、P2FDA/APMDS 薄膜では LE 性吸収帯の吸光度の大幅な減少と 650 nm 付近の吸光度のわずかな増大が観測された。モデル化合物の検討から LE 性吸収帯の吸収種は P2FDA 同士の凝集体由来と考えられることから、LE 性吸収帯の吸光度の減少は、圧力印加による凝集体の破壊や乱れを示唆していると考えられる。P2FDA/APMDS の場合は、P2FDA/DCHM よりも均一な PLP 構造をとっていることから、圧力印加によりスタッキング構造の大規模な破壊や乱れが生じ、大きなスペクトル変化が観測されたと考えられる。また、CT 性吸収帯の吸光度がわずかに増大することから、圧力印加により MLP 構造 (分子間 CT 錯体) が形成されたとの推測が可能である。一方、P2FDA/DCHM の場合は、MLP 構造が散在する乱れた PLP 構造を有することから、圧力印加によるスタッキング構造の破壊・乱れが小さく、LE 性吸収帯のスペクトル変化が小さいと考えられる。また CT 性吸収帯の吸光度変化は、凝集状態が大きく変化する P2FDA/APMDS のそれよりも大きいことから、MLP 構造の増加が原因ではなく、圧力印加による分子間距離の減少に起因する分子間 CT 相互作用の強化が原因と考えられる。

#### 4. まとめ

以上のことから、P2-PI の特徴的な光吸収/蛍光特性は P2-PI 分子鎖の凝集体に由来し、かつ凝集状態に強く依存すると結論できる。また、その凝集構造は P2FDA に隣接するジアミン部分の立体構造の影響を強く受け、イミド窒素周辺の立体障害が小さい場合は PLP 構造をとり、立体障害が大きい場合は部分的に MLP 構造が形成されると考えられる。また翻って、ジアミンの立体構造の違いを利用した凝集構造の制御が P2-PI の光吸収/蛍光特性の制御に有効であることがこれらの考察から示された。

#### 5. 参考文献

- [1] Y. Urano, Y. Oishi, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **52**, 3480 (2003). [2] H. Sekino, Y. Urano, K. Uetake, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **54**, 1335 (2004). [3] Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001). [4] M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, I. Mita, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **31**, 1617 (1993). [5] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965). [6] E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 217 (2004).

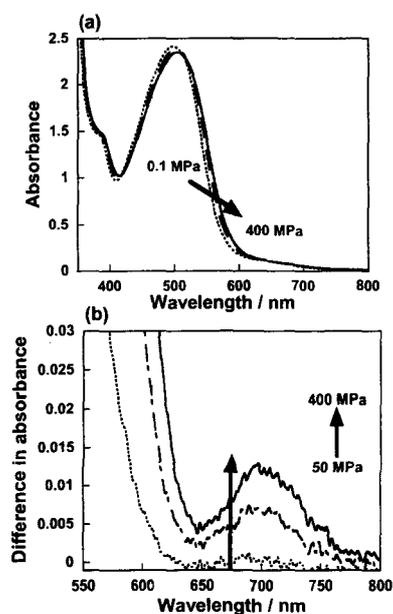


Fig.6 Variations in (a)UV-vis,(b) absorption difference spectra of P2FDA/DCHM under pressures

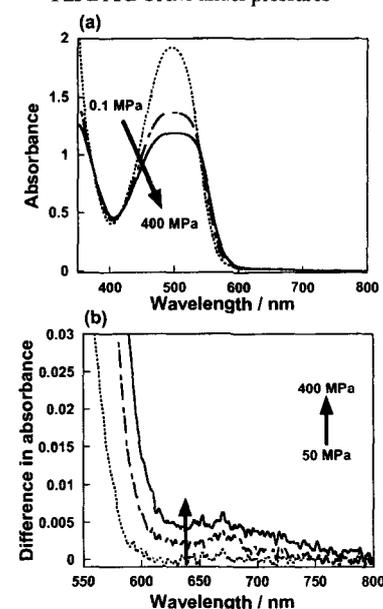


Fig.7 Variations in (a)UV-vis,(b) absorption difference spectra of P2FDA/APMDS under pressures