

遠赤外吸収分光法を用いたイミド化合物とポリイミド薄膜の コンホメーション解析

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

[要旨]

ポリイミド(PI)分子鎖の局所的なコンホメーション解析を目的として、イミドモデル化合物の二面角の変化にともなう遠赤外吸収(Far-IR)スペクトルの変化に着目し、密度汎関数法(DFT)計算を用いて Far-IR スペクトルを予測することで、PI 分子鎖のコンホメーション解析を試みた。DFT 計算によりイミド化合物の Far-IR スペクトルにおける $600\sim 200\text{ cm}^{-1}$ の領域には、ビフェニルの二面角 (ϕ) およびイミド環-ベンゼン環の二面角 (ω) に敏感な吸収ピークが予測された。また 200 cm^{-1} 以下の低波数領域における吸収ピークは分子内の構造だけでなく分子間距離にも敏感となり、結晶構造を仮定した 3 分子の計算スペクトルが 1 分子のスペクトルよりも実測の吸収ピークを精度よく再現した。sBPDA から合成した 3 種の PI 薄膜の Far-IR スペクトルを測定し、モデル化合物と DFT 計算から得た知見を基にビフェニルの二面角を推定したところ、固体 PI フィルム中では共平面でかつ伸びきった構造 ($\phi \simeq 180^\circ$)であることが示された。

[緒言]

我々はこれまで、PI 分子鎖の凝集状態がその蛍光挙動や超高压下での秩序構造と密接な相関にあることを示してきた[1-3]。一方、PI の凝集状態は分子鎖の局所的なコンホメーションとも相関があると予想される。高分子の局所的な二次構造の評価法として X 線回折や固体 NMR が知られるが、どちらも高結晶性試料と高価な設備が必要となる。一方、波数 600 cm^{-1} 以下の遠赤外領域(Far-IR)の吸収分光法を用いて含フッ素高分子(PVDF)の構造転移による立体配座変化が観測されている[4]。FT-Far-IR 分光法は、低結晶性や非晶質の試料でも測定は容易だが、スペクトルの解析が複雑なためあまり用いられてこなかった。本研究では IR 吸収ピークを高い精度で予測することができる密度汎関数法(DFT)を用い、PI のモデル化合物の Far-IR スペクトルと二面角及び分子間相互作用の相関を得ることで、非晶性高分子である PI 薄膜のコンホメーション解析を試みた。

[実験]

Far-IR スペクトル測定と DFT 計算に用いたモデル化合物 (sBPDA-An)の構造式を Fig.1 に示す。sBPDA-An は酸二無水物と 2.1 等量のアニリンを DMAc 中で一晚攪拌させた後、真空乾燥により DMAc を蒸発させ、プロピオン酸中、4 h 還流させることで得た。Far-IR 測定に用いた PI 薄膜の繰り返し構造を Fig.2 に示す。PI 薄膜は前駆体であるポリアミド酸の DMAc 溶液をスピンドーターで製膜後、窒素雰囲気下 350°C 、1.5 h の熱処理により得た。膜厚は $7\sim 30\ \mu\text{m}$ であった。

Far-IR スペクトルの観測には日本分光(株) FT/IR-6100 を用い、室温・脱気下、分解能 4 cm^{-1} 、積算 128 回で測定した。sBPDA-An の測定には錠剤法を用い、PI 薄膜の測定では表面反射による干渉を防ぐため、入射光を p 偏光とし Brewster 角で入射させた。

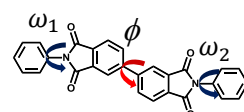


Fig.1 Structure of imide model compound : sBPDA-An.

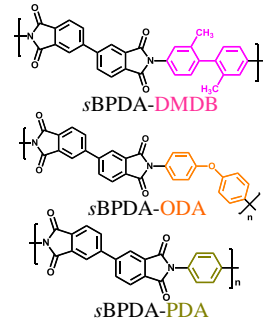


Fig. 2 Structures of aromatic PIs derived from sBPDA.

DFT 計算は Gaussian-09 [6]を用い, 汎関数: B3LYP, 基底関数系: 6-311G(d)を採用した. 計算から得られたピーク波数に経験因子である 0.98 を乗じ, 半値幅 4 cm^{-1} のローレンツ関数を重畳することで計算スペクトルを得た.

[結果・考察]

1. モデル化合物の二面角と Far-IR スペクトル

sBPDA 骨格を有するモデル化合物 sBPDA-An は, DFT 計算の最適化構造を用いてスペクトルを計算した場合, 実測のスペクトルを概ね再現するが, 吸収強度の小さなピークは再現しない(Fig. 3, 中段). 一方, X 線回折法より得られた sBPDA-An の結晶構造, すなわちビフェニルの二面角(ϕ)= 180° , イミドとベンゼン環の二面角(ω)= 61° [5]とした計算スペクトルは, 実測スペクトルを高精度で再現することが明らかとなった(Fig.3, 下段). Gauss-View による振動構造の視覚化から, 550 cm^{-1} , 360 cm^{-1} 付近に Fig. 4 のような sBPDA 骨格に特徴的な吸収が存在することが示され, これらのピークは PI の実測スペクトルにおいても観測されている.

Fig. 3 において, Fig. 4(a)の振動構造を持つ 550 cm^{-1} のピーク波数は, ϕ の変化を反映してシフトしている. そこで, ϕ によるピーク波数の変化を解析するため $\phi=0^\circ\sim 180^\circ$ として計算したところ, Fig. 5 に示すように ϕ の変化に応じてピーク波数が 70 cm^{-1} 近くもシフトすることが明らかとなった. よってこの吸収ピークを用いて PI 薄膜のビフェニルの二面角 ϕ の推定が可能になると考えた. また, Fig. 3 では二面角 ω に敏感な吸収ピークは得られなかったが, ϕ を 180° に固定して ω を変化させ, ω の変化に敏感な吸収ピークを特定した.

Fig. 6 において明らかなように, $375\sim 355 \text{ cm}^{-1}$, $295\sim 255 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークは, ω の変化を反映して吸収波数が変化する. 特に前者のピークは, 吸収波数のシフトが最大で 25 cm^{-1} 程度と小さいが, Fig. 4(b)に示した“sBPDA 骨格に特徴的な振動”でもあることから, ϕ と同様に,

$375\sim 355 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークを用いることで PI 薄膜のイミド環とベンゼン環の二面角 ω も推定が可能だと考えられる.

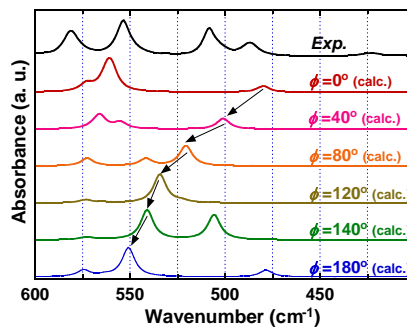


Fig.5 Calculated Far-IR spectra of sBPDA-An with variable dihedral angle ϕ .

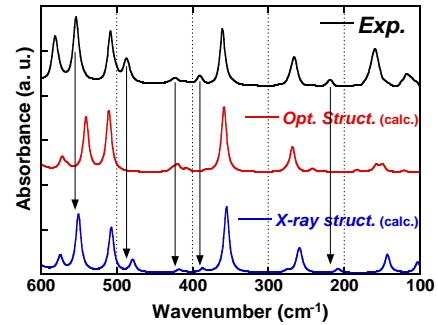


Fig. 3 Far-IR spectra of sBPDA-An experimental (top), calculated with optimized structure (mid), and that with crystalline structure (bottom).

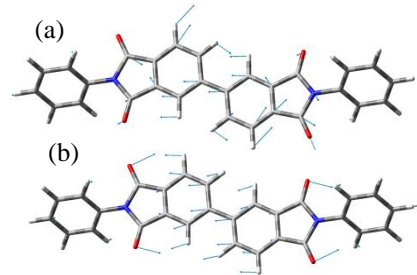


Fig. 4 Skeletal vibration of sBPDA-An resonated at (a) 550 cm^{-1} , (b) 360 cm^{-1} .

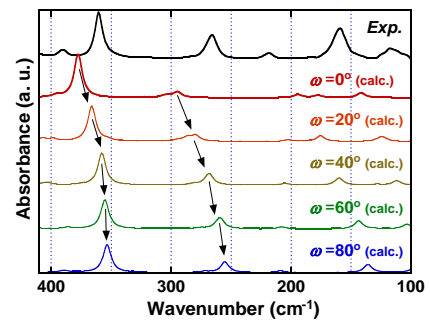


Fig.6 Calculated Far-IR spectra of sBPDA-An with variable dihedral angle ω .

2. 分子間距離と Far-IR スペクトル

Far-IR スペクトルにおける低波数領域では、重元素や骨格振動・格子振動などの大きな振動構造による吸収ピークが現れるため、隣接する分子の影響を受けることが示唆される。そこで、sBPDA-An の DFT 計算の際に、X 線回折法から得られた隣接する分子間の距離に3つの分子を置くことで、分子間距離と Far-IR スペクトルの相関を解析した。なおここで用いた ϕ , ω の値はそれぞれ 180° , 61° とした。3分子を用いて計算したスペクトル(Fig. 7 下段)では、 200 cm^{-1} よりも低波数領域では1分子のスペクトル(Fig. 7 中段)より高波数側に吸収ピークが現れ、その振動モードが隣接する分子との相互作用により高波数シフトすることが明らかとなった。一方、 200 cm^{-1} よりも高波数領域においては、3分子を用いた場合も計算ピーク波数にはほとんど変化が見られなかった。そのため sBPDA から合成されるモデル化合物及び PI 薄膜においては、 200 cm^{-1} より低波数の領域でのみで分子間の相互作用によるスペクトル変化が現れると考えられる。よって、sBPDA から合成される PI 薄膜においても、 ϕ に敏感な 550 cm^{-1} 付近の吸収ピーク、 ω に敏感な 360 cm^{-1} 付近の吸収ピークは、分子鎖の凝集状態によって基本的に波数が変化せず、sBPDA-An と同様に二面角の決定が可能と考えられる。

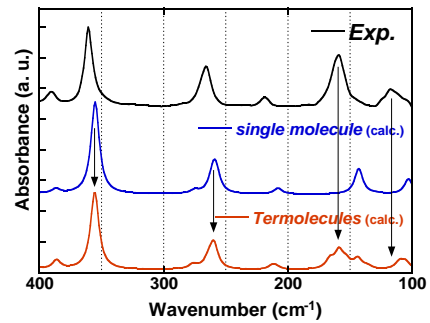


Fig. 7 Experimental (top), and calculated Far-IR spectra of sBPDA-An with single molecule (mid) and termolecules (below).

3. PI 薄膜における Far-IR スペクトルと二面角

3種のPI薄膜(膜厚 $7\sim 30\ \mu\text{m}$)を調製し、Fig. 8 に示す Far-IR スペクトルを得た。これらのPI薄膜では 550 cm^{-1} 付近に同程度の強度を持つ吸収ピークが観測され、さらに Fig. 9 のようにモデル化合物の DFT 計算において $\phi=180^\circ$ と仮定した場合の sBPDA-An のピーク波数とよく一致することから、PI 薄膜においてもその

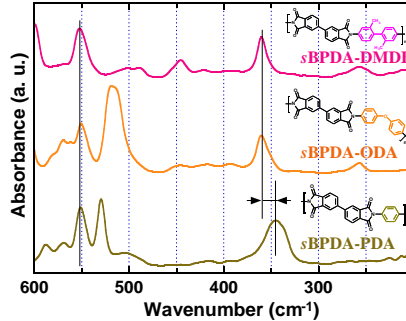


Fig. 8 Experimental Far-IR spectra of PIs derived from sBPDA.

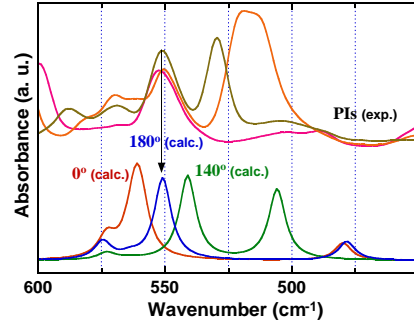


Fig. 9 Experimental Far-IR spectra of PIs (above) and dihedral angle dependence of calculated Far-IR spectra of sBPDA-An.

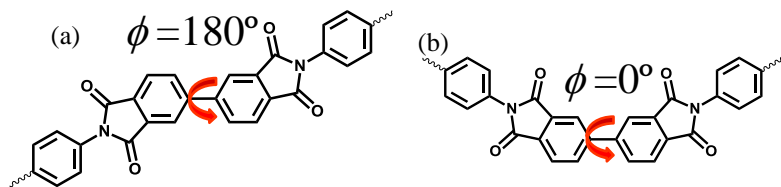


Fig. 10 Conformational structure of (a) anti-form and (b) syn-form.

sBPDA 部分は Fig. 10(a)に示すような共平面かつ伸びきった構造($\phi=180^\circ$, anti-form)を有していることが示唆される。ここで、同じビフェニルの共平面構造でも屈曲した構造($\phi=0^\circ$, syn-form, Fig.10(b))の計算スペクトルは $\phi=180^\circ$ とは明確に異なっていることから、PI の立体構造を評価する上でこの2つの構造の判別は重要である。

sBPDA-PDA の Far-IR スペクトル(Fig. 8)では, sBPDA-DMDB, sBPDA-ODA とは異なり ω に敏感な吸収ピークが 360 cm^{-1} 付近に観測されない. これは sBPDA-PDA のジアミン部の構造がベンゼン環 1 つであることと, IR 振動を抑制するメチル基などの置換基が存在しないため, ベンゼン環を挟んだ二つのフタルイミドでの協同的な変角振動が強められるため, 吸収ピークが低波数側に現れることによると考えられる. Fig. 11 に示すモデル化合物 (PDA-PhI) の計算スペクトル(Fig. 12)において特徴的なピークは, sBPDA-PDA で得られた 345 cm^{-1} 付近の吸収ピークと一致する. このピークの振動移モーメントの方向は, 分子鎖軸方向 (Fig. 13 中の矢印) であり, 隣り合うフタルイミド構造のベンゼン環を挟んだ協同的な振動によって, 吸収がシフトしかつ強められている.

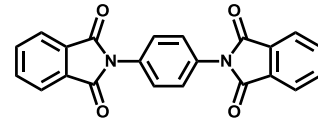


Fig. 11 Structure of imide model compound : PDA-PhI.

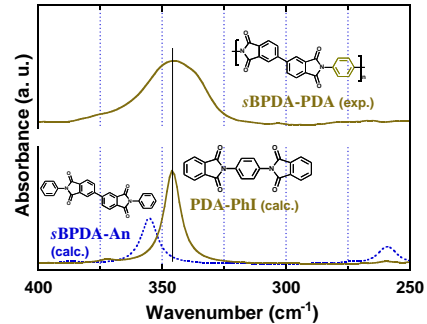


Fig. 12 Calculated Far-IR spectrum of PDA-PhI (below, solid).



Fig. 13 Dipole derivative unit vector of PDA-PhI peak at 355 cm^{-1} .

一方、二面角 ω に敏感な Far-IR 吸収ピーク(360 cm^{-1} 付近)はシフト幅が小さいため, ピークが広幅化した PI 薄膜において ω の値を厳密に決定することは難しい.

しかし sBPDA-DMDB と sBPDA-ODA の両 PI では, モデル化合物 sBPDA-An の実測の吸収波数と近いことから, イミド環とベンゼン環がねじれた構造 ($\omega=40\sim 60^\circ$) を有していることが示唆される. 一方, sBPDA-PDA の 345 cm^{-1} 付近の吸収ピークは, Gauss 関数に似た幅広の吸収ピークである. 一般に IR の緩和型吸収ピークは, Lorentz 型の形状となるため, sBPDA-PDA の ω に敏感な吸収ピークは広い分布を持っていることが示唆されるが, そのピーク波数は PDA-PhI を用いた DFT 計算(最適化構造)のピーク波数と一致していることから, $\omega=41^\circ$ 周辺の構造を有していると考えられる.

[まとめ]

芳香族イミドモデル化合物及び芳香族 PI 薄膜の Far-IR スペクトルが, 主鎖二面角に代表される分子の立体構造を強く反映しており, DFT 計算と組み合わせることで分子構造の推定と予測に有効な手段となることを示した. また低波数領域($< 200\text{ cm}^{-1}$)のスペクトルは, DFT 計算に分子間の相互作用を考慮することで予測精度の向上が可能となることを明らかにした. モデル化合物で観測された Far-IR 領域の基本振動は高分子(PI フィルム)でも同様の吸収波数位置に観察され, Far-IR スペクトルによる立体構造解析が低分子・高分子の双方で可能であることを示すことができた.

[参考文献]

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **26**, 113, (2009). [2] K. Takizawa, J. Wakita, M. Kakiage, H. Masunaga, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 2115 (2010). [3] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). [4] K. Tashiro, Y. Itoh, S. Nishimura, M. Kobayashi, *Polymer*, **32**, 1017 (1991). [5] K. Okuyama, I. Rozhanskii, K. Goto, *Acta Cryst.* **C55**, 424 (1999). [6] Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09, Revision A.0.2*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.