

水酸基を有する高蛍光性ポリイミドの光学特性

東工大院理工 ○下坂 鷹典・脇田 潤史・安藤 慎治

[要旨]

イミド及びポリイミドの酸二無水物部への水酸基導入による光吸収・蛍光特性制御を目的として、ジヒドロキシピロメリット酸無水物を合成し、それを用いたイミドモデル化合物とポリイミドを調製した。アミン部には脂環式のシクロヘキシルアミンと4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンを用い、電荷移動(CT)相互作用を抑制することで、蛍光特性の向上を試みた。イミドモデル化合物においては特異な光物理過程である励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)が観測され、その光吸収・蛍光挙動は溶媒の極性に対して大きく変化することが明らかとなった。またポリイミド薄膜中においてもESIPTが観測されるとともに、水酸基のプロトン/脱プロトン化にともなう光吸収スペクトルの顕著な変化が確認された。

1. 緒言

ポリイミド(PI)は、その優れた耐熱性や機械特性、耐放射線特性から電気電子産業や航空宇宙産業などで幅広く用いられている。本研究室ではそれらの優れた特性に新たに光学特性として蛍光特性を付与することで、耐熱性の新規光学材料の開発を行っており、従来のPIに比べて高い蛍光量子収率を持つ高蛍光性PIを報告している[1]。近年、Wakitaら[2]は分子内で水素結合を有するイミド化合物について、特異的な光物理過程である励起状態分子内プロトン移動(Excited-State Intramolecular Proton Transfer: ESIPT)の発現を確認し、その化合物をPIの高分子鎖末端に導入することで種々の蛍光色を示すPI群を報告している。PIは一般に不融・不溶であるため、光学特性の解析には低分子モデル化合物による検討が重要である。本研究では、イミド及びPIの酸二無水物部への水酸基導入による光吸収・蛍光特性の制御を目的として、ジヒドロキシピロメリット酸無水物(PMDA2OH)を合成し、それを用いたイミドモデル化合物(PMDA2OH/Ch)とPI(PMDA/DCHM)の光学特性の解析を行った。

2. 実験

[PMDA2OH] PMDA2OH/Chの合成スキームをFigure 1に示す。ジフルオロピロメリット酸(P2FDA)のMeOH溶液に濃硫酸を加え、48 h 還流することで化合物Iを得た。Iと2.5当量のNaOMeをDMAcに溶解させ、140°C 4 h 加熱することにより-Fを-OCH₃に置換した化合物IIを得た。IIを臭化水素酸と酢酸中に溶解させ、100°C 36 h 加熱することで化合物IIIを得、これを真空下180°C 6 h 加熱し、ジカルボン酸を開環させることでPMDA2OHを得た[3]。

[PMDA2OH/Ch] PMDA2OH/Chの合成スキームをFigure 2に示す。PMDA2OHと1当量のシクロヘキシルアミン、0.5当量のシリル化剤(BSTFA)を

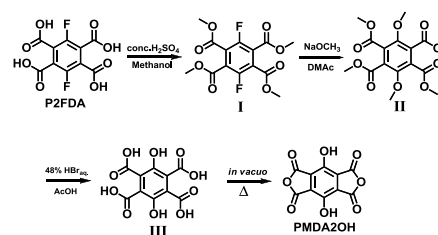


Figure 1 Synthetic scheme of PMDA2OH

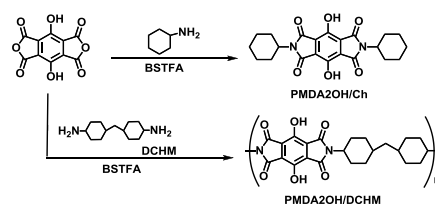


Figure 2 Synthetic scheme of PMDA2OH/Ch and PMDA2OH/DCHM

DMAc 中で一晩冷却攪拌することでアミド酸溶液を得た。DMAc を留去後、プロピオン酸中で還流し MeOH に再沈殿させることで PMDA2OH/Ch を得た。精製は *o*-xylene を用いた再結晶により行った。構造の同定は、 ^{13}C -NMR, FT-IR, 元素分析, 質量分析で行った。

[PMDA2OH/DCHM] PMDA2OH/DCHM の合成スキームを Figure 2 に示す。PMDA2OH と 1 当量の DCHM, 0.5 当量の BSTFA を DMAc 中で一晩冷却攪拌することでポリアミド酸溶液を調製し, 溶液をスピコート法により石英基板上に塗布後, 220°C で熱イミド化することにより PMDA2OH/DCHM の PI 薄膜を得た。

3. 結果と考察

単結晶 X 線構造解析により得られた PMDA2OH/Ch の結晶構造を Figure 3 に示す。空間群は P-1 で, 分子中央を中心として点対称構造であった。水酸基の水素 H1 の位置は差電子密度マップより算出した。PMDA2OH/Ch の水酸基に着目すると, 水酸基とカルボニル基を含む擬六員環 (H1-O2-C3-C4-C5-O6) で共鳴支援水素結合 (Resonance-Assisted Hydrogen Bond : RAHB) を形成していることが確認された。これは擬六員環中で π 電子が非局在化することにより, 水素結合による電荷の偏りが緩和され, 比較的安定な水素結合が形成される現象である。そのため, 擬六員環中の C-O (O2-C3), C-C (C4-C5) 結合が二重結合性を帯びるとともに C=O (C5-O6), C=C (C3-C4) 結合が単結合性を帯びている。さらに, 水酸基は隣接分子のカルボニル基とも水素結合を形成しており, シート構造を形成していることが明らかとなった (Figure 3(b,c))。また, 赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Figure 4(a)) のイミド環カルボニル基逆対称伸縮振動について, 水素結合をもたないイミド化合物 *N,N*-dicyclohexyl-pyromellitimide (PMDA/Ch) と比較すると, PMDA2OH/Ch が 27 cm^{-1} 低波数シフトしていることが観測された。これは分子内・分子間で水素結合を形成したことにより C=O 結合が単結合性を帯びたことに起因している。密度汎関数法 (DFT) を用いた計算でも PMDA2OH/Ch のイミド環カルボニル基逆対称伸縮振動の方が PMDA/Ch より 27 cm^{-1} 低波数シフトしており, 実測と良い一致が見られる (Figure 4(b))。

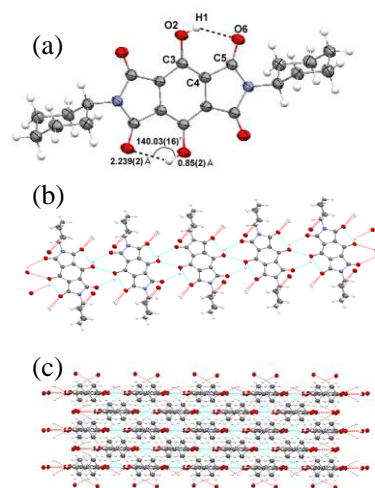


Figure 3 Crystal structure of PMDA2OH/Ch (a) single molecule and (b,c) crystal packing ((b) top view (c) side view)

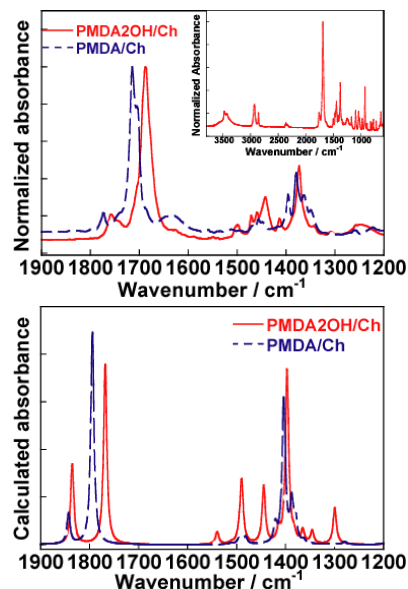


Figure 4 FT-IR spectra of PMDA2OH/Ch and PMDA/Ch (a) Expl. (b) Calc.

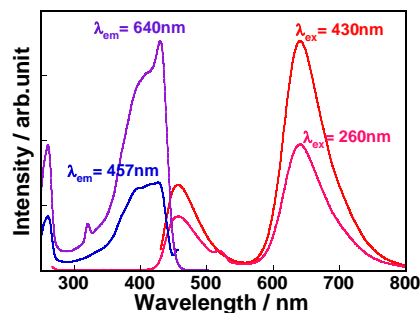


Figure 5 Excitation and fluorescence spectra of PMDA2OH/Ch in a CHCl_3 solution

Figure 5 に CHCl_3 溶液中の PMDA2OH/Ch の励起・蛍光(FL)スペクトルを示す. DFT 計算から, 溶液中でも固体状態と同様に熱力学的に安定な点対称の Enol 構造を有していると考えられ, 430 nm 付近の励起ピークはこの Enol 体の LE(π - π^*)遷移と考えられる. また, 457 及び 640 nm に蛍光ピークが観測され, これらのピークの励起スペクトルが同様の形状を示すことから, ESIPT の発現が示唆された. 457nm のピークは Enol 体, 640 nm は Keto 体由来のピークと考えられる. 特に, 吸収と Keto 体由来の蛍光の Stokes shift は約 8000 cm^{-1} と非常に大きく, ESIPT を示す化合物でこれまで報告されている Stokes shift と同等の値である. PMDA2OH/Ch は水酸基を二つ有することから, プロトンが移動したケト体には二つの構造が考えられる. 一方はプロトンが一つ移動したモノケト体で, 他方はプロトンが二つ移動したジケト体である. PMDA2OH/Ch において, ジケト体は DFT 計算を行った範囲では, 基底状態・励起状態ともに安定構造を求めることができず, ESIPT による構造変化は, 片方の水酸基のみで生じる可能性が高い. 以上の結果から予測される CHCl_3 溶液中での PMDA2OH/Ch 光物理過程を Figure 6 に示す.

MeOH 溶液中での FL スペクトルを Figure 7 に示す. CHCl_3 溶液中とは異なり, エノール体由来する 440 nm 付近の吸収に加えて 530 nm 付近に新たな吸収帯が観測された. Figure 8 に MeOH と CHCl_3 の組成比を変化させた溶媒中での光吸収スペクトルを示す. 組成比を変化させた際, 等吸収点が観測されたことから, MeOH 中では二成分の平衡が成り立っていると考えられる. MeOH 中, 526 nm で励起すると, 634 nm に蛍光ピークが観測され, この値が CHCl_3 中の Keto 体由来の蛍光ピークとほぼ同波長であることから, MeOH 中で新たに観測された吸収帯は, 基底状態における Keto 体由来すると推測される. Keto 体の吸収スペクトルを DFT 計算により見積もると, Enol 体より長波長側に吸収ピークが予測される(Figure 9). また, MeOH 及び CHCl_3 中で DFT 計算により構造最適化された Keto 体のエネルギーは, CHCl_3 中より MeOH 中の方が安定であった. このことから, MeOH 中で実測される 530 nm 付近の吸収ピークは, Keto 体由来に由来すると考えられる. 以

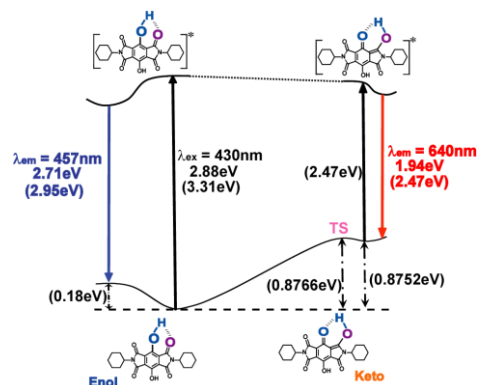


Figure 6 Expected ESIPT scheme of PMDA2OH/Ch (Calculated values are in parentheses.)

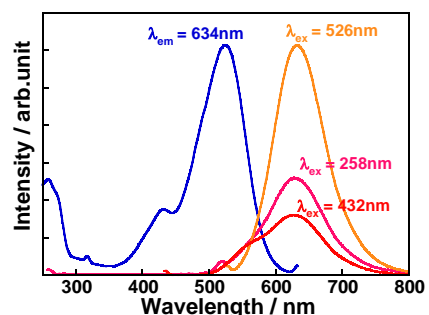


Figure 7 Excitation and fluorescence spectra of PMDA2OH/Ch in a MeOH solution.

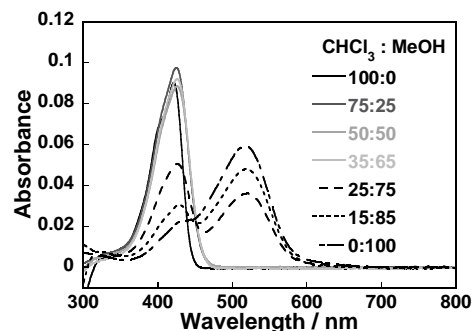


Figure 8 UV-vis spectra of PMDA2OH/Ch in a mixed solution of chloroform and methanol.

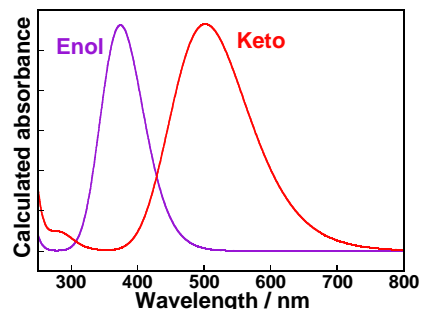


Figure 9 Calculated absorption spectra of Enol and Keto form of PMDA2OH/Ch.

上より, PMDA2OH/Ch の MeOH 中では基底状態において Keto 体と Enol 体が平衡状態にあると考えられる[4].

PMDA2OH/Ch はフェノール性水酸基を有することから, そのプロトン化/脱プロトン化に伴う吸収スペクトルの変化が観測される. CHCl_3 溶液に有機塩基である 1,8-diazabicyclo (5,4,0) undec-7-ene(DBU)を添加し, 吸収スペクトルを測定した(Figure 10). $[\text{DBU}] = 10^{-3}\text{M}$ では, 530 nm 付近に吸収ピークが観測され, $[\text{DBU}] = 1\text{M}$ では 640 nm 付近に吸収ピークが観測された. これらのピークはそれぞれ, PMDA2OH/Ch のモノアニオン/ジアニオン体の吸収に由来するピークと考えられる[5]. 中性体がアニオン体/ジアニオン体になるにつれて吸収ピークが長波長化することは DFT 計算から予測される結果と一致する.

最後に, ポリイミド (PMDA2OH/DCHM)の光吸収/蛍光スペクトルを Figure 11 に示す. 420 nm 付近に吸収ピークが観測されるとともに, 640 nm 付近に蛍光ピークを示した. 420 nm 付近に吸収ピークが観測され, そのピークより長波長側に吸収帯が存在しないことから, 固体状態で Enol 体の構造をとっていると考えられる. また, 640 nm 付近のピークは Stokes shift が約 8000 cm^{-1} と非常に大きいことから Keto 体由来の蛍光と考えられ, 固体薄膜中でも ESIPT が発現していることが示唆された.

4. 結論

イミド化合物及びポリイミド(PI)の酸二無水物部への水酸基導入により, 分子内 RAHB を形成する化合物で観測される ESIPT の発現が示唆された. イミド化合物では溶媒によって基底状態で Keto / Enol 互変異性が確認された. さらに, 塩基性条件とすることにより水酸基プロトンの脱プロトン化に伴う吸収波長の変化及び色調の変化が観測された. これらの光学特性変化は DFT 計算によって予測可能であった. また, 適切なモデル化合物による検討と DFT 計算から, 一般に不融・不溶で光学特性の解析が困難な PI の光学特性の予測と検証が可能であることを示した.

5. 参考文献

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, 19, 15212, **2009**. [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, 43, 3594, **2010**. [3] S. J. Lee, J. C. Jung, S. W. Lee, M. Ree, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42, 3130, **2004**. [4] S. J. Anderson, W. T. Hopkine, C. T. Wigal, *J. Org. Chem.*, 57, 4304, **1992**. [5] A. Fin, I. Petkova, D. A. Doval, N. Sakai, E. Vauthey, S. Matile, *Org. Biomol. Chem.*, 9, 8246, **2011**.

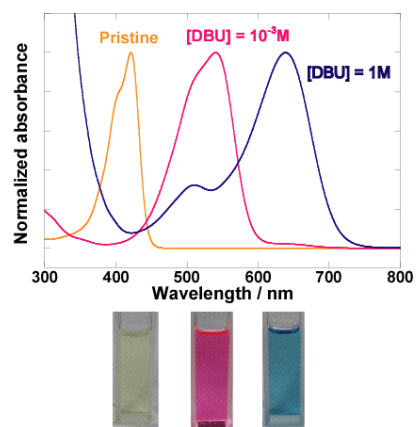


Figure 10 UV/Vis absorption spectra of PMDA2OH/Ch under basic conditions.

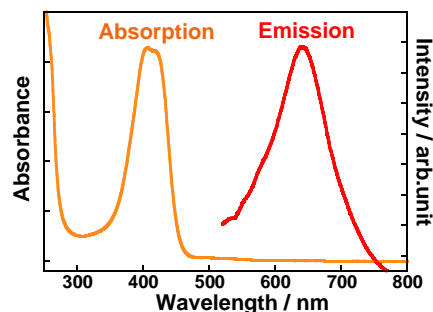


Figure 11 UV/Vis absorption and fluorescence spectra of PMDA2OH/DCHM PI.