

[緒言] 我々はこれまでポリイミド(PI)分子鎖の凝集状態が、その蛍光挙動と密接な相関があることを示してきた[1]. PI の凝集状態は分子鎖の局所的コンホメーションとも相関があると考えられる. 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)の構造転移における立体配座変化が観測されている[2]. そこで本研究では、密度汎関数法(DFT)を用いPIのモデル化合物(Fig.1)についてFar-IRの実測スペクトルと二面角及び分子鎖間相互作用の相関を得ることで、PI 薄膜(Fig.2)中におけるPI 分子鎖のコンホメーション解析を行った.

[実験] 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. モデル化合物 (*s*BPDA-An)の測定には錠剤法を用いた. 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. DFT 計算は Gaussian-09 を用い、汎関数として B3LYP、基底関数系として 6-311G(2d,p)を採用した. 計算から得た吸収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して計算スペクトルを得た.

[結果・考察] *s*BPDA 骨格を有するモデル化合物(Fig.1)において、DFT 計算による最適化構造を用いた場合、DFT 計算から得られた Far-IR スペクトルは実測スペクトルを概ね再現するが、細部のピークは再現しない(Fig.3, 中段). *s*BPDA-An の結晶構造は X 線回折法によりビフェニルの二面角(ϕ)= 180° 、*s*BPDA 部とベンゼン環の二面角(ω)= 61° と決定されており[3], この結晶構造を用いた場合の計算スペクトルは実測スペクトルを高精度で再現する(Fig.3, 下段). このことから $550, 360\text{ cm}^{-1}$ 付近には *s*BPDA 骨格に特徴的なピークが現れ、それぞれ二面角 ϕ, ω の変化を敏感に反映してシフトすることが明らかとなった. また、複数分子を用いた計算から、一分子計算では分子間距離の効果を加味されないため、低波数域($< 200\text{ cm}^{-1}$)において吸収ピークが低波数側に計算されることが明らかとなった.

次いで、3 種の PI 薄膜 (Fig.2, 膜厚 $7\sim 30\text{ }\mu\text{m}$)を調製し、Far-IR スペクトルを比較したところ、 550 cm^{-1} 付近に同程度の強度のピークが観測された(Fig. 4). *s*BPDA-An の DFT 計算からこのピークは ϕ の変化に敏感であることから、PI 薄膜においても *s*BPDA 部分は $\phi=180^\circ$ の共平面構造 (*anti*-form)を有していると考えられる. ここで、同じビフェニルの共平面構造でも $\phi=0^\circ$ (*syn*-form)の計算スペクトルは $\phi=180^\circ$ と明確に異なっており、PI の立体構造を評価する上で重要である. また *s*BPDA-DMDB, *s*BPDA-ODA では 360 cm^{-1} 付近に吸収ピークが観測されたことから、*s*BPDA-An と同様、 $\omega=40\sim 60^\circ$ の構造を有していることが示された. 一方、*s*BPDA-PDA は Gauss 関数に似た幅広の吸収ピークを持つため、*s*BPDA-PDA における ω は 40° 周辺に広い分布を持つと示唆される.

[参考文献] [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **26**, 113, (2009). [2] K. Tashiro, Y. Itoh, S. Nishimura, M. Kobayashi, *Polymer*, **32**, 1017 (1991). [3] K. Okuyama, I. Rozhanskii, K. Goto, *Acta Cryst.* **C55**, 424 (1999).

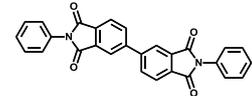


Fig.1 Structure of imide model compound : *s*BPDA-An.

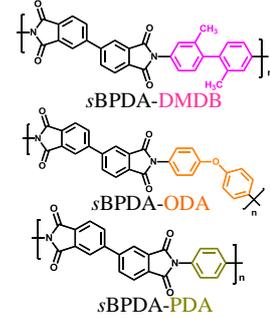


Fig.2 Structures of polyimides (PIs).

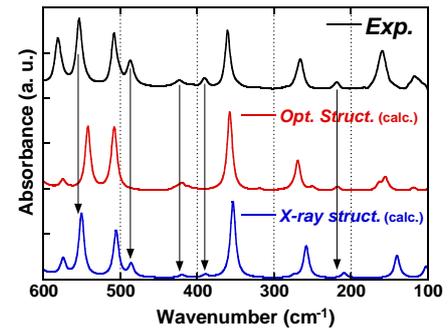


Fig.3 Experimental Far-IR spectrum of *s*BPDA-An (above), and calculated spectra with optimized structure (mid, red), and crystalline structure (below, blue).

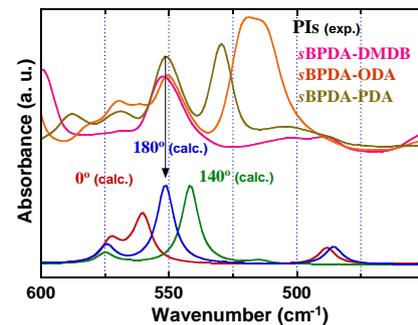


Fig.4 Experimental Far-IR spectra of PI s (above) and dihedral angle dependence of calculated Far-IR spectra of *s*BPDA-An.