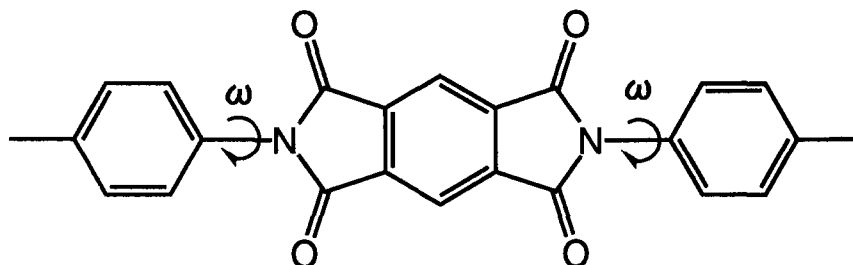


1. 緒言

ポリイミドはその優れた熱的、電気的、機械的特性のために、今後の研究が期待される高分子化合物である。しかしながら単結晶サンプルを作成するのが難しいため、X線による構造解析もわずかな例しか報告されていない。このような理由から、ポリイミドが持つ物性と大きな相関があると予想されるその構造に関しては、いまだ説明されていない部分も多い。そこで本研究では、ポリイミドの物性に大きな影響があると考えられるイミド環窒素とフェニル環とを結ぶ結合の二面角 ω (下図参照)を、固体¹³C-, ¹⁵N-NMR化学シフトを用いて決定する方法を確立することを目的とした。

二面角 ω の解析法を検討するにあたって、まずX線構造解析で構造が既知である低分子イミド化合物7種を合成し、それらの固体、溶液¹³C、¹⁵N-NMRスペクトルを観測、帰属した後、それぞれの核の等方平均化学シフトと二面角 ω との相関について検討した。また得られた相関を、非経験的分子軌道法(*ab initio*法)による磁気遮蔽定数の計算と比較することにより検証した。



2. 実験

2.1 低分子イミド化合物の合成

原料となるアミンを蒸留またはエタノールから再結晶し、細かく砕いた無水フタル酸とよく混合した後、試験管内でN₂バブリングしながら、アミンの融点で1時間、ついで約140℃で1時間、最後に約250℃で2時間ほど加熱した。その後、生成したイミド化合物をそれぞれの結晶解析の論文から得た再結晶法で結晶化した。測定に用いたサンプルはFigure 1に示した7種である。二面角 ω が56°~90°という範囲に偏っているのは、これまでに行われてきたX線構造解析で50°以下の二面角を持つイミド化合物が発表されていないためである。また合成の確認は溶液¹H、¹³C-NMRスペクトルにより行った。

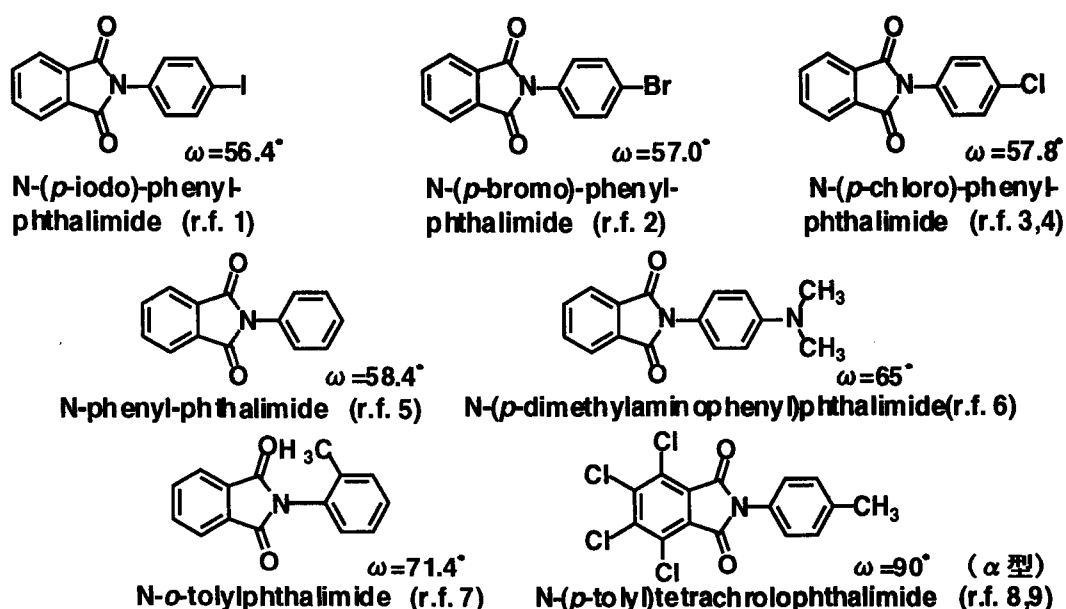


Figure 1 合成したイミド化合物 (X線解析から結晶構造が明らかになっているもの)

2.2 NMRスペクトルの測定

溶液 ^1H 、 ^{13}C -NMR測定には日本電子製GSX-500を用い、 ^1H (観測周波数500.0MHz) 及び ^{13}C (125.7MHz) のスペクトルを観測した。溶液 ^{15}N -NMRスペクトルにはBruker社製MSL-400 (40.5MHz) を用いた。溶液測定での重水素化溶媒は、すべてクロロホルムをもちいた。また固体の測定では、Bruker社製DSX-300を用い、 ^{13}C (75.5MHz) 及び ^{15}N (30.4MHz) のスペクトルを ^{13}C CP/MAS, ^{13}C CP/MAS+Dipolar Dephasing (遅延時間は40 μsec), ^{15}N CP/MASの三つの方法で観測した。スペクトル例をFigure 2、3に示す。

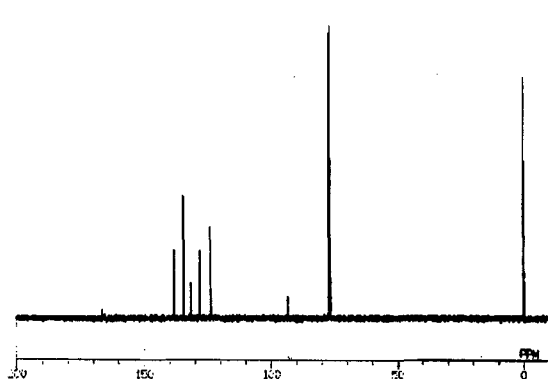


Figure 2 *p*-iodo-phenyl-phthalimide
の溶液 ^{13}C -NMRスペクトル

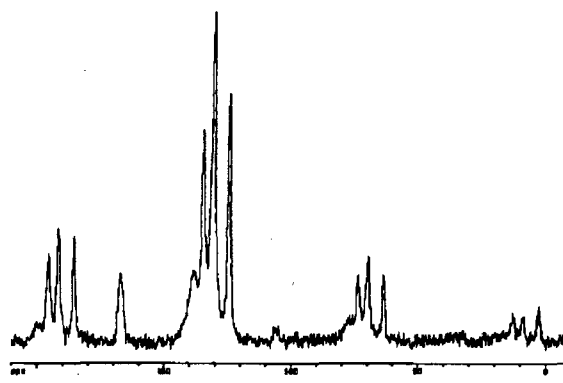


Figure 3 *p*-iodo-phenyl-phthalimide
の固体 ^{13}C CP/MAS NMRスペクトル

2.3 *ab initio* 法による計算

N-phenyl-phthalimideをモデル化合物として *ab initio*法による量子化学的計算 (基底関数: 6-31G*) を用いて、二面角 ω を $0^\circ \sim 90^\circ$ まで 15° ずつ変化させた場合の分子の全エネルギー及び各炭素及び窒素の磁気遮蔽定数(単位ppm)を計算した。計算ソフトには Gaussian-94を用いた。

3. 結果と考察

3.1 ^{13}C -NMR 化学シフトについて

観測された固体 ^{13}C 化学シフトには置換基の効果が含まれているため、それが障害となって二面角の違いによる化学シフトの有為な変化を見ることが出来なかった。そこで置換基の効果を取り除く二つの方法を考えた。まず、原料アミンにおけるアミノ基の σ 位に置換基が無い場合、すべてのイミド化合物は溶液中で等しい回転異性状態を持ち、従って二面角 ω の平均値も等しいと考えることができる。従って、固体 ^{13}C 化学シフトから溶液 ^{13}C 化学シフトを引くことにより、固体と溶液中での ω の差の効果のみを引き出すことができる。一方、フェニル環上の炭素だけに適用範囲が限定されるが、置換基効果を加算則 (文献10) により算出し、そこから得られた ^{13}C 化学シフトを固体 ^{13}C 化学シフトから引く方法も考えられる。この二つの方法で算出した値と二面角 ω をプロットしたところ、C2炭素 (Figure 4) の化学シフトの差に二面角との相関が得られた (Figure 5、6)。予想通り、この二つの結果は良く似ている。

以上の結果を *ab initio*法により検証することを試みた。まず基準となる溶液状態の化学シフトを計算から予測するために、*ab initio*法で得られた全エネルギー (Figure 7) を用いてボルツマン分布を仮定した時の各二面角の占有率を算出し、*ab initio*法によるC2炭素の遮蔽定数の加重平均を求めた。ついで各コンホメーションにおけるC2炭素の遮蔽定数からこの加重平均を引いた値と二面角 ω との相関をプロットしたのが Figure 8 である。

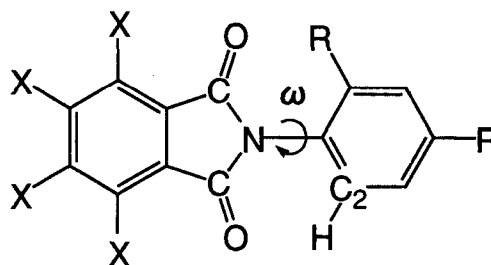


Figure 4 イミド中に定義したC2炭素の位置 (X=H、Cl) (R=CH₃、Cl、I、Br、N(CH₃)₂)

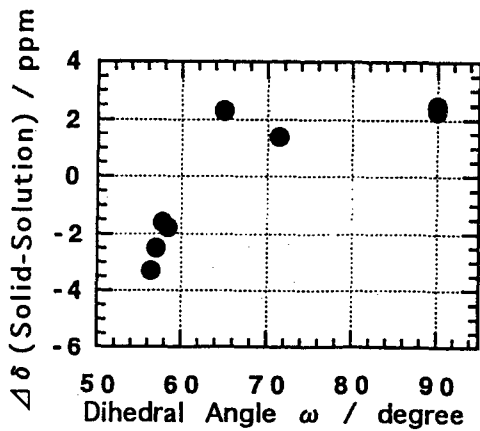


Figure 5 C2炭素の固体¹³C-NMR 化学シフトと溶液¹³C-NMR 化学シフトの差 vs 二面角 ω

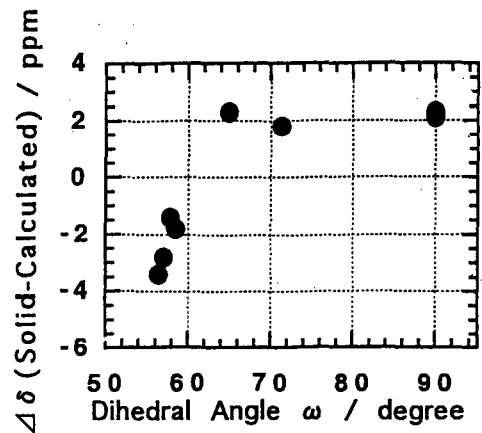


Figure 6 C2炭素の固体¹³C-NMR 化学シフトと加算則で予想される 化学シフトの差 vs 二面角 ω

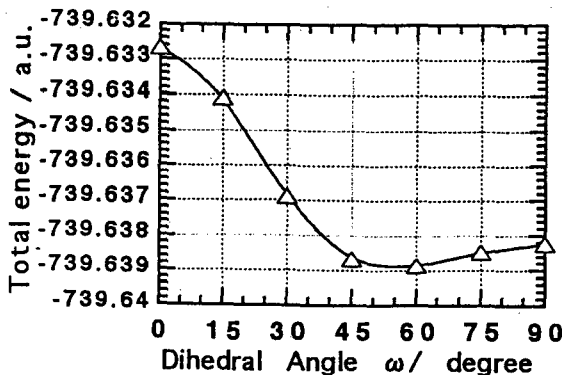


Figure 7 *ab initio*法により算出された N-phenyl-phthalimide の Total energy vs 二面角 ω

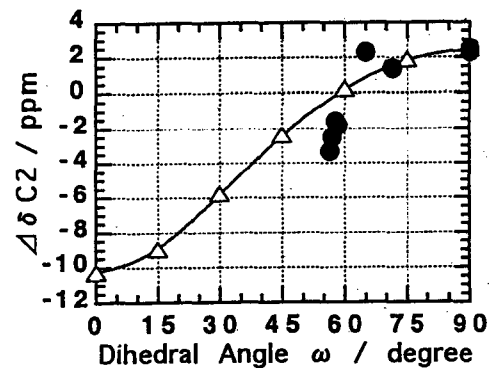


Figure 8 *ab initio*法により予測される、C2炭素の化学シフトの固体と溶液の差 vs 二面角 ω (△) (比較のために実測のプロット (●) も載せた。)

Figure 8の二つのプロットを比べてみても、実験値と*ab initio*法による計算値はかなり近い値をとっている。その他の核の実測¹³C化学シフトについても同様の解析を行ったが、そこから二面角が予測できるほどの有為な相関はえられなかった。*ab initio*法の結果からも、二面角 ω が45°~90°の範囲でのC2炭素以外の¹³C化学シフトの変化はせいぜい1ppmほどであり、二面角が予測できるほどの有為な変化はないことが示されている。

3.2 固体¹⁵N-NMR化学シフトについて

上記の3.1.¹³C化学シフトの場合と同様に、置換基の化学シフトに対する効果を排除するため、固体¹⁵N化学シフトから溶液¹⁵N化学シフトを引いた値と二面角 ω との相関を調べた。しかしながら、二面角 ω との間に明確な相関は見られなかった。また、Figure 8と同様の方法を使って算出した*ab initio*法による計算結果 (Figure 9) を見ても分かる通り、*ab initio*法で予想される二面角 ω によるシフトは最大で2ppmほどと大変小さく、実測ではそれ以外の効果が大きく影響してしまうため、¹⁵N化学シフトによる ω の評価は困難と思われる。

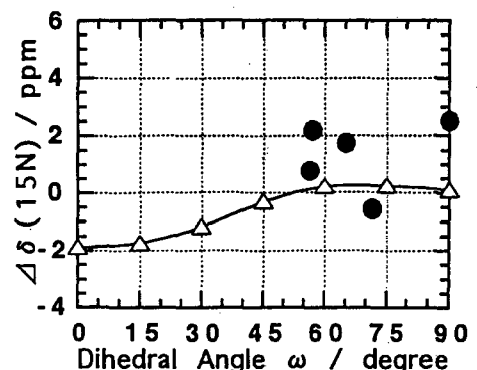


Figure 9 固体¹⁵N化学シフトと溶液¹⁵N化学シフトの差 vs 二面角 ω (実測は ●、*ab initio*計算の結果は△であらわした。)

4. 結 論

X線解析より構造が既知である7種の低分子イミド化合物について、固体及び溶液¹³C、¹⁵N-NMRスペクトルを観測し、それらのイミド環の間の二面角 ω と化学シフトとの相関を調べ、以下の結果を得た。

- ① 特定の位置にある炭素 (C2) の固体¹³C化学シフトと溶液¹³C化学シフトの差に、二面角 ω との有為な相関が見られた。二面角 ω が大きくなるほどC2核における化学シフト差は正の方向に増加していく(固体の化学シフトが低磁場側へ移動する)。
- ② 特定の位置にある炭素 (C2) の固体¹³C化学シフトと加成則を用いて算出した¹³C化学シフトの差に、二面角 ω との有為な相関が見られた。その相関は①とほぼ同様で、二面角 ω が大きくなるほど化学シフト差は正の方向に増加していく(固体の化学シフトが低磁場側へ移動する)。
- ③ ①と②で得られた結果は6-31G*基底を用いた*ab initio*計算で得られた結果とも良く符合しており、信頼性のある結果と考えられる。
- ④ 固体¹⁵N化学シフトと溶液¹⁵N化学シフトとの差には、二面角 ω との有為な相関は見られなかった。
- ⑤ 実験及び*ab initio*計算から、C2炭素以外の¹³C、¹⁵Nの化学シフト(遮蔽定数)は二面角 ω の違いによる変化の幅は小さいという結果を得た。

①と②の結果より、特定の位置にある炭素 (C2) の化学シフトが固体及び溶液¹³C-NMRにより正確に決定が出来れば、ポリイミドについてもその ω を決定できると考えられる。

References

- 1) B. Riber, S. Stankovic, R. Herak, R. Halasi, S. Djuric, *Cryst. Struct. Comm.*, 3, 669 (1974)
- 2) B. Riger, S. Stankovic, R. Halasi, *Cryst. Struct. Common.*, 5, 919 (1976)
- 3) B. L. Fatmer, J. B. Lando, *Naturforsch., Teil B*, 29, 769 (1974)
- 4) J.-P. Mornon, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 266, 319 (1968)
- 5) N. S. Magomedova, M. G. Neigauz, V. E. Zvonik, V. K. Bel'skii, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 26, Jul.-Aug. (1981)
- 6) N. S. Magomedova, A. V. Dzyabchenko, V. E. Zavodnik, V. K. Bel'skii, *Cryst. Struct. Commun.*, 9, 713 (1980)
- 7) G. Bocelli, A. Cantoni, *Acta Cryst., C (Cr. Str. Comm.)*, 45, 1658 (1989)
- 8) F. H. Herbstain, M. Kaftory, *Z. Kristallogr.*, 157, 1 (1981)
- 9) M. Kaftory, *Acta Crystallogr. sect. B*, 34, 471 (1978)
- 10) D. F. Ewing, *Organic magnetic Resonance*, 12, 499 (1979)