

ルテニウム錯体を有するポリイミドの合成と発光特性

岩手大学工学部 佐藤裕樹・芝崎祐二・大石好行*

Tel/Fax: 019-621-6930 E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

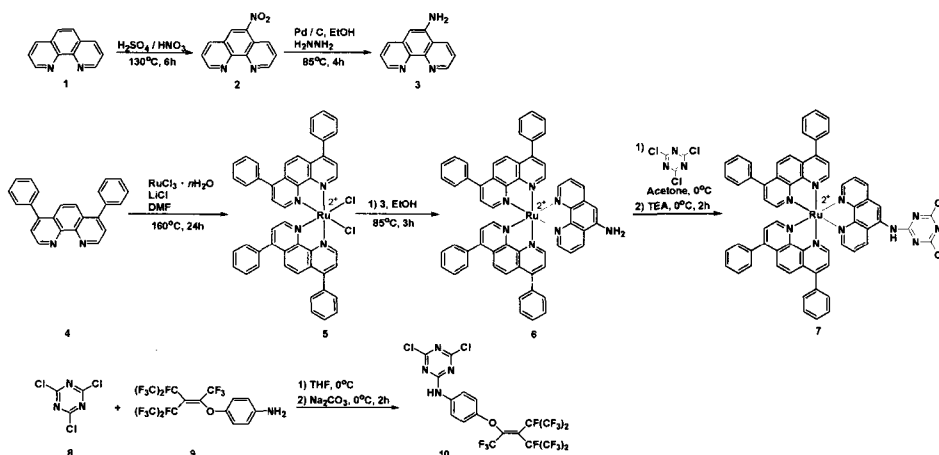
[要旨] ルテニウム錯体含有トリアジンジクロリドとペルフルオロノネニル基含有トリアジンジクロリドを合成し、*in site* シリル化法を用いて、含フッ素ジアミン、含フッ素テトラカルボン酸二無水物との重合により、ルテニウム錯体含有フッ素化芳香族ポリイミドを合成した。熱処理前のポリイミドは、溶液イミド化により、分子間相互作用が抑えられているため、有機溶媒に対して優れた溶解性を示した。一方、段階的に加熱し 300°C で 1 時間熱処理したポリイミドは、分子間相互作用が強く働くため多くの有機溶剤に室温で不溶であった。クロロホルム溶液によるキャスト法によって作製したフィルムガラス転移温度は 219-240°C、5%重量減少温度は 397-428°C となり高い値を示した。発光スペクトル測定では、酸素濃度の増大により、発光強度が減少し酸素応答性を示した。Stern-Volmer プロットから求めた Stern-Volmer 定数(K_{SV})は 0.016-0.04、 I_0/I_{100} は 2.85-3.62 を示した。サイクル特性においても、良好な繰り返し応答を示した。また、芳香族ポリイミドをフッ素化し気体透過性を改善したことによりルテニウム錯体分散型ポリスチレンよりも優れた酸素消光特性を示した。

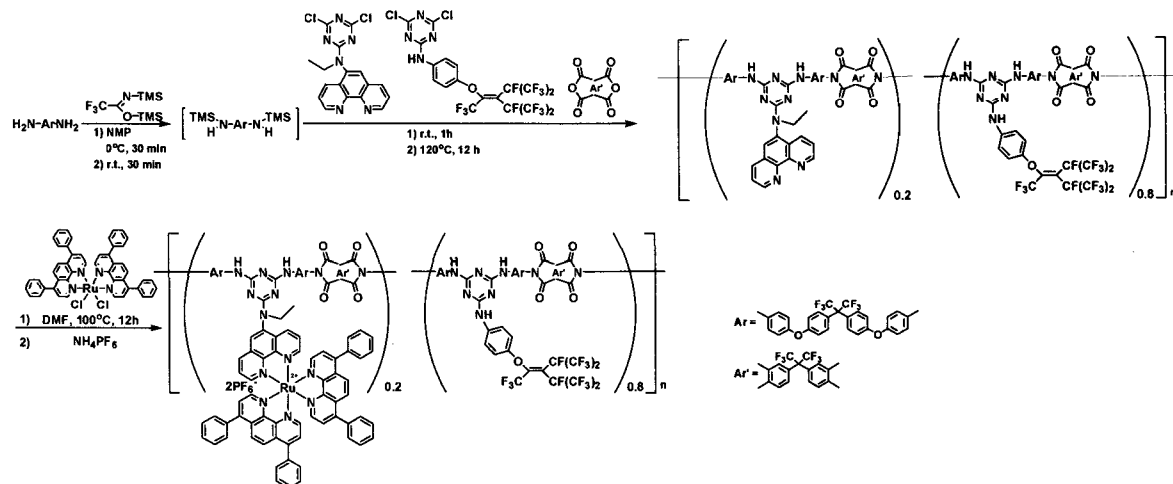
1. 緒言

光学酸素センサーは色素の酸素分子による消光現象を利用した測定法であるため、従来測定が困難であった引火性気体や液体中、あるいは電磁氣的障害がある条件下での測定が可能となる。また、センサー部分を微小化することが可能で、応答も迅速である等の特徴を有することから注目されている。

一般的に発光色素は物理的混合によってポリマーマトリックスに分散される。しかし、物理的混合では発光色素が凝集し、マトリックス内部で不均一な分散を導く。その結果として発光感度の低下を引き起こし、Stern-Volmer 消光曲線が非線形となり評価が困難となる。加えて、検体溶液への発光色素の溶出も生じ、シグナル安定性および寿命に関して深刻な問題を与える。それ故、上記で言及した欠点を回避するためには強い共有結合によって導入する必要がある。

そこで本研究では、ポリマーの主鎖に耐熱性のポリイミドを選定し、側鎖に酸素消光部位であるルテニウム錯体と酸素透過性部位であるペルフルオロノネニル基を共有結合によって導入した発光ポリイミドを合成し、その酸素応答性を評価した。





2. 実験

[Ru(dpphen)₂(phenNH)](PF₆)₂-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジクロリド：100ml のナスフラスコに塩化シアヌル(0.184 g, 1.0 mmol)及びアセトン(10 ml)入れ、氷浴により 0°Cに冷却しながら溶解させた。この溶液にアセトン(30 ml)に溶解させた[Ru(dpphen)₂(phenNH₂)](PF₆)₂(1.251 g, 1.0 mmol)の溶液を温度上昇に気をつけながら滴下した。その後、この溶液にトリエチルアミン(0.101 g, 1.0 mmol)水溶液を滴下し、2時間攪拌した。その後、反応溶液を攪拌しながらジエチルエーテルを加え、得られた橙色生成物をろ過によりろ別した。その後、クロロホルム：メタノール(10:1)の混合溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーによって橙色生成物を収率 25%で得た。

FABMS m/z 1253 ($\text{M}^+ \cdot \text{PF}_6^-$); **HRMS** Calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{PRu}$ (M^+); 1253.1499. Found (M^+); 1253.1494.

6-(*p*-ペルフルオロネニルオキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド：500ml の三口フラスコに塩化シアヌル(9.808 g, 100 mmol)及び THF (100 ml)入れ、氷浴により 0°Cに冷却しながら溶解させた。この溶液に THF(60 ml)に溶解させた *p*-ペルフルオロネニルオキシアニリン(53.91 g, 100 mmol)の溶液を温度上昇に気をつけながら滴下した。その後、この溶液に炭酸ナトリウム(6.36 g, 60 mmol)水溶液を温度上昇に気をつけながら滴下し、2時間攪拌した。その後、反応溶液を飽和食塩水で洗浄し、エバポレーターにより THF を留去し粗生成物を得た。粗生成物をトルエン溶媒で再結晶中し、昇華装置により昇華生成(150°C)することで白色針状晶を収率 25%で得た。

融点：185.7-186.5°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.97 (d, 2H, ArH), 7.56 (s, 1H, ArH), 7.61 (d, 2H, ArH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) d 117.1, 122.6, 133.2, 136.4; **FT-IR** (KBr method, cm⁻¹) 3305 (NH), 1547 (C=N), 1230, 1208, 1184 (C-F); **Anal.** Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{F}_7\text{N}_4\text{O}$: C, 31.46; H, 0.73; N, 8.15%. Found: C, 31.36; 0.93; N, 8.74%.

ポリイミドの合成：窒素気流下、芳香族ジアミン HFBAPP(2.0 mmol)を NMP(5.0 mL)に溶解させた。この溶液にペルフルオロネニル基含有トリアジンジクロリド(FN-TD)(0.97-0.99 mmol)及び [Ru(dpphen)₂(phenNH)](PF₆)₂-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジクロリド(Ru-TD)(0.01-0.03 mmol)とテトラカルボン酸二無水物 6FDA(1.0 mmol)を加え、120°Cで 12 時間反応させることでルテニウム錯体含有ポリイミドを得た。得られたポリイミドをクロロホルムに溶解させ、その溶液を石英板にキャストし、段階的に加熱し 300°Cで 1 時間熱処理することでフィルムを作製した。

3. 結果と考察

ルテニウム錯体含有ポリイミドの合成

in site シリル化法を用いて、ルテニウム錯体含有トリアジンジクロリド、含フッ素トリアジンジクロリド、含フッ素ジアミン、含フッ素テトラカルボン酸二無水物の重合により、ルテニウム錯体含有フッ素化芳香族ポリイミドを合成した。得られたPIsの対数粘度は、**0.70-0.79 dL/g**で、NMP溶液からのキャスト法によって赤褐色透明なフィルムを作製可能であった。ポリイミドの構造の確認はFT-IRにより行った。重合温度が120°Cの高温溶液法のため、アミド酸由来のピークは観察されず、イミド由来の1775 cm⁻¹と1719 cm⁻¹のイミド環C=O伸縮振動の吸収が観察されたことから、イミド化の進行を確認した。

Table 1. Synthesis of PIs

Ru-TD [mol%]	FN-TD [mol%]	η_{inh} [dL/g]
1	99	0.72
2	98	0.70
3	97	0.79

a) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

ルテニウム錯体含有ポリイミドの性質

Table 2.にポリイミドの溶解性を示した。熱処理前は、溶液イミド化により、分子間相互作用が抑えられているため、クロロホルム、THF、アミド系溶媒に室温で可溶であり、有機溶媒に対して優れた溶解性を示した。熱処理後は、分子間相互作用が強く働くため試験したすべての溶媒に不溶となった。このことから今回合成したポリイミドは優れた成形加工性と耐溶剤性を有したポリマーであるといえる。

Table 3.にポリイミドの熱特性を示した。ガラス転移温度は219-240°C、5%重量減少温度は空气中で397-428°C、10%重量減少温度は435-448°Cと高い値を示した。このことから十分に耐熱性を有したポリイミドである。

Table 2. Solubility of PIs

Ru-TD [mol%]	FN-TD [mol%]	Thermal treatment	solvent					
			CHCl ₃	THF	DMF	DMAc	DMSO	NMP
1	99	As-made	++	++	++	++	±	++
2	98		++	++	++	++	±	++
3	97		++	++	++	++	±	++
1	99	Cured at 300°C for 1h	-	-	-	-	-	-
2	98		-	-	-	-	-	-
3	97		-	-	-	-	-	-

Polyamic acid or polyimide 10mg / solvent 5 mL.

++: soluble at room temperature, +: soluble after heating, ±: partially or swelling, -: insoluble

Table 3. Thermal Properties of PIs

Ru-TD [mol%]	FN-TD [mol%]	T _g ^{a)} [°C]	T _{5%} ^{b)} [°C]		T _{10%} ^{c)} [°C]	
			Air	N ₂	Air	N ₂
0	100	227	428	428	446	446
1	99	219	397	428	435	446
2	98	237	411	404	447	460
3	97	240	410	430	448	456

a) Obtained by DSC in nitrogen at a heating rate of 20°C / min.

b) 5% weight loss temperature by TG measurement at a heating rate of 10°C / min.

c) 10% weight loss temperature by TG measurement at a heating rate of 10°C / min.

ルテニウム錯体含有ポリイミドの発光特性

Figure 1.にルテニウム錯体含有ポリイミドフィルムの各酸素濃度における発光スペクトルを示した。励起光には、色素の最大吸収波長である464 nmの光を用いた。酸素濃度の増加と共に蛍光強度が段階的な減少が観察された。ルテニウム錯体の含有量を変化させたPIにおいても同様に蛍光強度の減少が観察され、酸素によって消光していることが確認された。

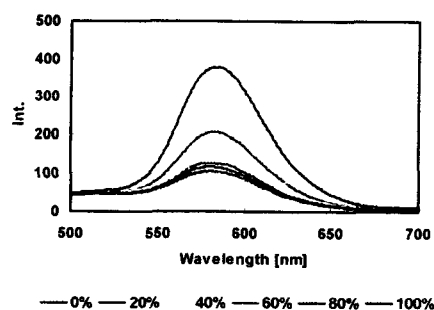


Figure 1. Luminescence spectra of PI film excited at 464nm (Ru-TD = 1mol%).

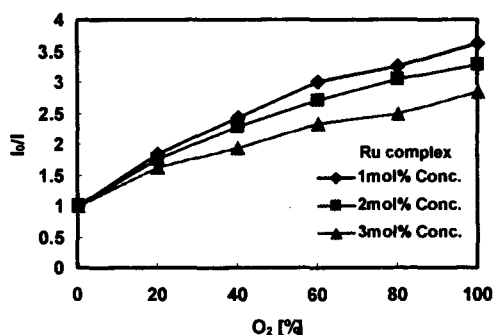


Figure 2. Stern-Volmer plot

Figure 2 に Stern-Volmer プロットを示し、Stern-Volmer プロットから求めた K_{sv} と I_0/I_{100} を Table 4 に示した。ルテニウム錯体含有ポリイミドフィルムの K_{sv} 値は 0.016-0.04、 I_0/I_{100} は 2.85-3.62 となり、ルテニウム錯体含有量が 1mol% のときで最も高い K_{sv} 値 0.04 と I_0/I_{100} 値 3.62 を示した。

Figure 3 にアルゴン 100% から酸素 0% への変化におけるルテニウム錯体含有ポリイミドフィルムの発光強度グラフを示した。464 nm の励起光を用いて、583 nm の発光について観察したものである。酸素下に変化させると発光強度が減少し、再びアルゴン下にすると発光強度の回復を示した。長時間の励起光照射により発光強度の減少を示したが比較的良好な繰り返し応答性を示した。

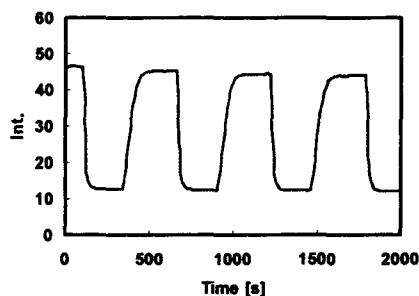


Figure 3. Quenching response and relative emission change vs time of PI film (Ru-TD = 1mol%) on periodically cycling from 100% nitrogen to 100% atmosphere

ルテニウム錯体分散型ポリスチレンフィルムを作製し、発光特性について比較した結果を Table 5 に示した。ポリイミドフィルムの方がポリスチレンフィルムの K_{sv} と I_0/I_{100} よりも高い値を示した。これは、芳香族ポリイミドをフッ素化することで気体透過性が向上し、色素と酸素との相互作用が増加したことに起因すると考えられる。このことから、今回合成したフッ素化ポリイミドがポリマーマトリックスとして優れていることが明らかとなった。

4. 結論

ルテニウム錯体含有トリアジンジクロリドとペルフルオロノネニル基含有トリアジンジクロリドを合成し、*in site* シリル化法を用いて、含フッ素ジアミン、含フッ素テトラカルボン酸二無水物との重合により、ルテニウム錯体含有フッ素化芳香族ポリイミドを合成し、NMP 溶液からのキャスト法によって赤褐色透明なフィルムを作製した。発光スペクトル測定では、酸素濃度の増大により、発光強度が減少し酸素応答性を示した。Stern-Volmer プロットから求めた Stern-Volmer 定数(K_{sv})は 0.016-0.04、 I_0/I_{100} は 2.85-3.62 を示した。ルテニウム錯体含有量が 1mol% のとき、最も高い K_{sv} 値

Table 4. Oxygen sensing properties of PIs film

Ru-TD [mol%]	Ru-Conc. [wt%]	film thickness [μ m]	K_{sv} [% ⁻¹]	I_0/I_{100}
1	0.60	13	0.040	3.62
2	1.20	12	0.032	3.28
3	1.80	20	0.016	2.85

Table 5. Comparison of sensing ability

		1 mol% (0.60wt%)	2 mol% (1.20wt%)	3 mol% (1.80wt%)
PS film	K_{sv} [% ⁻¹]	0.013	0.017	0.013
	I_0/I_{100}	1.99	2.15	2.01
PIs film	K_{sv} [% ⁻¹]	0.040	0.032	0.016
	I_0/I_{100}	3.62	3.28	2.85

0.04 と I_0/I_{100} 値 3.62 を示し、良好な繰り返し酸素応答性を示した。