

溶媒応答によるクロミズムを示すキレート錯体含有

ナフィオン膜の合成と物性

(神戸大院・理) 舟浴佑典、持田智行

Chromic Behavior of Nafion Films Containing Metal-chelate Complexes

(Kobe Univ.) Yusuke Funasako, Tomoyuki Mochida

【序】外部刺激に応答して色変化を示す物質は、センサー用途などへの応用可能性を有する機能性材料として注目されている。近年我々は、銅およびニッケルを含むキレート錯体をカチオンに有するイオン液体を開発した。これらは溶媒蒸気に応答して色調、磁性、熱物性変化を示す機能性液体である¹⁾。この錯体の変色機構は、カチオンの金属中心に対し溶媒分子が配位・脱配位することによって、錯体の配位構造が四配位から六配位と変化することに基づいている²⁾。特に、中心金属がニッケル、溶媒分子がメタノールの場合、温度変化により配位種の平衡が偏るため、蒸気吸収後はサーモクロミズムを示す液体となる。

一方、ナフィオンはスルホン酸基を側鎖に有するフッ素系ポリマーであり、イオン性置換基で囲まれた微小細孔構造のために、高イオン伝導性、酸触媒能を有するといった特徴を持つ。また、細孔中に錯体カチオンを固定化させることで、スピントクロスオーバーなどの機能性を有するフィルムが合成されている³⁾。

そこで本研究ではニッケル系キレート錯体カチオンを含むナフィオン膜を開発し (Scheme 1)、クロミズム特性について評価を行った。本系はサーモクロミズムに加え、バイポクロミズム、ソルバトクロミズムを示す多重応答材料となった。

【結果・考察】

1. 合成と基本物性

ニッケル錯体含有ナフィオン膜は、ナフィオン膜を NaOH 水溶液で処理した後、目的のカチオンを含むイオン液体のメタノール溶液に一日浸漬させることで得られた。このフィルムは緑色であり、錯体カチオンはメタノールが上下に配位した六配位種として、過剰のメタノール分子と共にフィルム中に存在している。このフィルムは、室温・大気下で放置することで薄茶色へと変化した。これは過剰のメタノールが放出されたことによるものである。ナフィオン浸漬前後のメタノール溶液の紫外可視吸収スペクトルの強度比から、フィルム中のスルホ基のうち 35%程度が錯体カチオンに交換されていることがわかった。

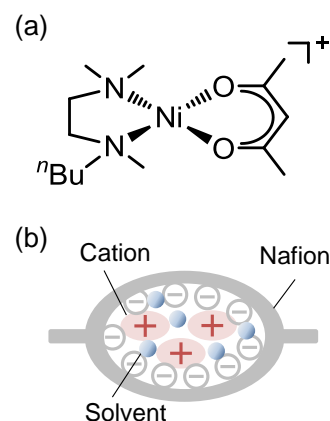


Fig. 1. (a) 本研究で用いたニッケル系キレート錯体の構造. (b) カチオン性錯体含有したナフィオン膜の細孔構造の模式図.

2. サーモクロミズム特性

このフィルムは、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間でサーモクロミズムを示した。Fig. 2 に各温度におけるフィルムの写真を示す。室温で薄茶色のフィルムは、冷却により緑色、加熱により褐色へと変化した。また、この温度域では色調変化は可逆であった。各温度における吸収スペクトル変化から、この色変化はナフィオン中に含まれるニッケル錯体の配位構造変化によるものと結論できる。

このフィルムを $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱すると、フィルム中の全ての溶媒分子が脱離し、より赤色に近い色調に変化した。このフィルムは冷却してもサーモクロミズムは示さなかった。しかし、メタノールや水、DMF、DMSO などの溶媒に浸す、もしくは蒸気に曝すことでフィルムは緑色へと変化した。この色変化は、ナフィオンの細孔が水や極性溶媒に対して膨張し、再び錯体の金属部分に溶媒が配位したためである。また、この乾燥フィルムを数時間大気中に放置すると吸湿し、薄茶色フィルムへと変化した。この状態のフィルムはメタノール脱離前と同様のサーモクロミズムを示した。

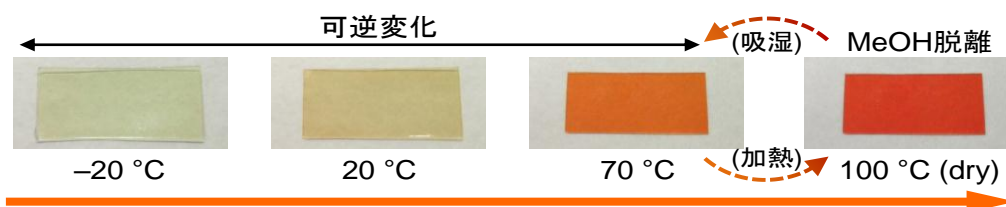


Fig. 2. ニッケル錯体含有ナフィオン膜の色調の温度依存性.

3. 磁気物性

このニッケル錯体は、四配位状態が非磁性、五配位、六配位状態が常磁性であるため、サーモクロミズムの起源である配位種間の平衡の偏りを磁気測定で観測することが可能である。Fig. 3 にメタノール脱離前後におけるフィルムの磁化率の温度依存性を示す。メタノールを含むフィルムでは、冷却によって 350 K ($\chi T = 0.47\text{ emu K mol}^{-1}$) から 250 K ($\chi T = 0.61\text{ emu K mol}^{-1}$) まで χT 値の上昇が見られた。この変化は冷却により常磁性成分である五、六配位種が増加していることに対応しており、サーモクロミズム挙動とも矛盾しない。一方、メタノールが完全に脱離した乾燥フィルムでは、室温付近での磁化率変化は見られなかった。

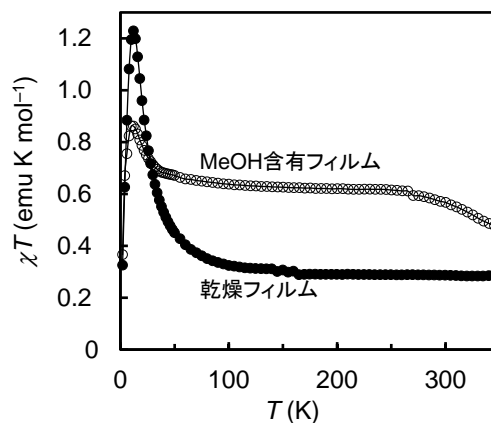


Fig. 3. ニッケル錯体含有ナフィオン膜における磁化率の温度依存性 (○: MeOH 含有フィルム, ●: 乾燥フィルム).

【文献】

- 1) Y. Funasako, T. Mochida, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *Chem. Eur. J.* in press.
- 2) W Linert, Y. Fukuda, A. Camard, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 218, 113–152.
- 3) X. J. Liu, Y. Moritomo, A. Nakamura, T. Hirao, S. Toyazaki, N. Kojima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2001**, 70, 2521–2524.