

溶媒検知能を持つ金属錯体含有ナフィオン膜の 開発および応答性の制御

(神戸大院・理) ○細川仁、舟浴佑典、持田智行

Solvatochromic Nafion Membranes Incorporating Metal Complexes

(Kobe Univ.) ○Hitoshi Hosokawa, Yusuke Funasako, Tomoyuki Mochida

【序】近年、ソルバトクロミック物質やフォトニック物質を利用した溶媒認識フィルムが開発され、注目を浴びている。これらは溶媒種に応じた色変化を示し、測定機器を用いずに溶媒を判別できることから、実用上も有用である。本研究では、金属錯体を用いた溶媒認識フィルムを開発を目的とした。金属錯体としては、ジアミン、ジケトナート配位子を有するカチオン性ニッケル錯体に着目した。これらの錯体は、溶媒分子の配位によって平面四配位 (赤色)から八面体六配位 (青緑色)への配位構造変化を起こすため、溶媒分子の配位能に応じた色変化を示すことが知られている (Fig. 1a)。当研究室ではこれまでに、これらの錯体をカチオンとするイオン液体を開発し、その溶媒応答挙動を検証してきた¹⁾。本研究では、錯体 **1-3** (Fig. 1b)をナフィオン膜中に固定化することにより、溶媒認識フィルムを合成した²⁾。ナフィオン膜は側鎖にスルホ基を有するフッ素系ポリマーであり、膜内のプロトンのカチオン性分子に交換できるため、金属錯体の固定化に適している。

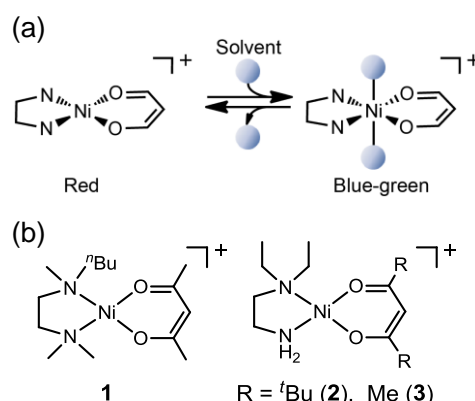


Fig. 1. (a) 溶媒分子吸脱着の模式図. (b) カチオン性ニッケル錯体 (**1-3**)の構造.

【結果・考察】

1. 合成と基本物性

錯体 **1-3** の BPh₄ 塩を合成し、それらの MeOH 溶液 (25 mM) にナフィオン膜 (Na⁺ form) を浸してカチオン交換を行うことで、錯体をフィルム中に固定化した。得られたフィルムを 80 °C で 1 時間真空乾燥することにより、赤色フィルム ([**X**]-Nafion; **X** = **1-3**) を得た。このフィルムを MeOH、EtOH、またはジエチレングリコール (DEG) に浸すことにより、各々の溶媒を含有するフィルム ([**X**·*n*(solv)]-Nafion) が得られた。膜中の SO₃⁻ に対して約 50 % のニッケル錯体が含まれていた。

2. ソルバトクロミック特性

錯体 **1-3** を含むフィルムを各種溶媒に浸漬すると、ドナー数 (*DN*) の小さい CH₂Cl₂ 中 (*DN* = 0) で

は四配位錯体由来の赤色を維持していたが、溶媒のドナー数の増加に伴い褐色から青緑色へと変化した (Fig. 2)。これは溶媒分子が配位した六配位錯体の比率が増えるためである。各種溶媒浸漬後のフィルムにおける四配位錯体と六配位錯体の吸収強度の比を Fig. 3 に示した。この値が大きいほど六配位錯体の比が多いことを示す。フィルムの変色特性は膜中の錯体種によって若干異なっていた。特に、アセトン ($DN = 17.0$) または EtOH ($DN = 18.5$) に浸漬した場合、配位子の立体障害が小さい **2, 3** を含むフィルムのみが青緑色に変化した。一方、水 ($DN = 18.0$) に浸漬した場合、配位子の疎水性が小さい **1, 3** を含むフィルムのみが青緑に変化した。フィルムの応答性には、ドナー数に加え、溶媒の親水性 ($\log P_{ow}$ 値) との相関もあることが判明した。すなわち $\log P_{ow} > \sim 0.3$ の溶媒中では DN にかかわらず色変化は示さなかった。これはフィルム中に溶媒が侵入しにくいためと推測される。なお変色後のフィルムを CH_2Cl_2 に浸漬すると溶媒分子が脱離して赤色フィルムに戻るため、簡便に再利用できることがわかった。

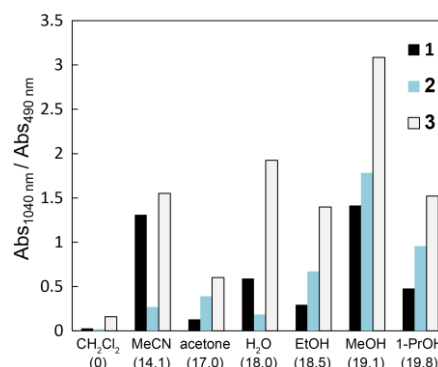


Fig. 3. 各種溶媒中におけるフィルム中の四配位錯体と六配位錯体の吸収強度比 ($\text{Abs}_{1040 \text{ nm}} / \text{Abs}_{490 \text{ nm}}$)

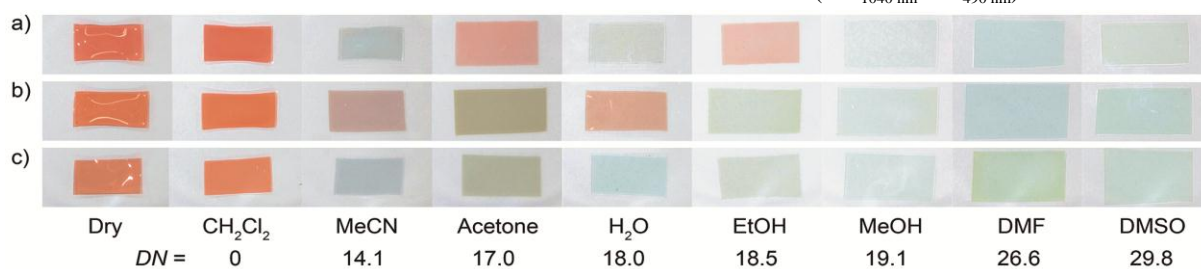


Fig. 2. (a) [1]-Nafion、(b) [2]-Nafion、および (c) [3]-Nafion の各種溶媒浸漬後の写真

3. サーモクロミック特性

DEG ($DN = 19.1$) を含むフィルム ($[\text{X} \cdot 3\text{DEG}]$ -Nafion) は、いずれも室温付近でサーモクロミズムを示した (Fig. 4)。各々のフィルムを加熱すると、**1, 2, 3** を含むフィルムはそれぞれ 0°C 、 30°C 、 60°C で青緑色から褐色への変色が開始した。これは、配位子の立体障害または Ni 上の電子密度が小さいと、より高温で溶媒の脱配位が起こるためである。色変化は 130°C まで良好な可逆性を維持していた。DEG とドナー数の等しい MeOH を含むフィルムは同様の温度領域で色変化を示したが、ドナー数の小さい EtOH ($DN = 18.5$) を含むフィルムはより低温で色変化を起こした。これは EtOH の配位能が弱く、容易に脱配位が起こるためである。

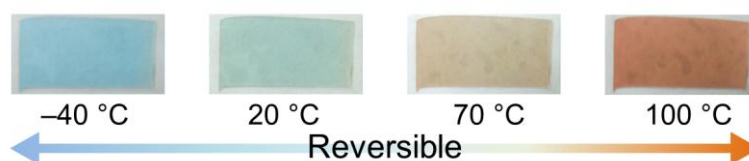


Fig. 4. [2-3DEG]-Nafion の各温度での写真.

【文献】

- 1) Y. Funasako, T. Mochida, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 11929–11936.
- 2) (a) H. Hosokawa, Y. Funasako, T. Mochida, *Chem. Eur. J.*, in press; (b) Y. Funasako, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4688–4690.