

色で溶媒がわかる！ 溶媒判別フィルム



神戸大学 大学院理学研究科
持田 智行

1. はじめに

化学物質を扱う実験室や工場等では、様々な有機溶媒が使われている。これらの溶媒の種類の判別は、環境的な観点でも重要である。例えば同じアルコールでも、エタノールとメタノールは生化学的にも極めて異なる性質を持つが、簡便な判別は容易ではない。一般の有機溶媒はほとんどが無色であるため、目視での判別は困難であり、通常は測定機器を用いた分析が必要となる。ところが私たちは、色で溶媒を判別できるフィルムを開発した^{1), 2)}。リトマス紙で酸とアルカリが判別できるのと同様、このフィルムを溶媒に浸すと色が変わり、溶媒の種類が判別できる。本稿では、これらのフィルムの合成と性質について紹介する。

有機溶媒に応答して色変化を示すフィルムは、最近いくつか報告例がある。主な方式は2種類あり、溶媒の極性に応じて変色する分子をポリマーや粘土に担持させたものと、溶媒の屈折率に応じて変色するフォトニック物質を利用したものがある。これらは測定機器を用いずに溶媒を判別できるため有用である。直接の色変化ではなく、発光の変化を起こす物質もある。本稿のフィルムは、溶媒の極性の違いを判別している。このフィルムは堅牢で、扱いが簡便である上、製造が容易で、再利用も簡単である。以下、

お問い合わせ

✉ tmochida@platinum.kobe-u.ac.jp

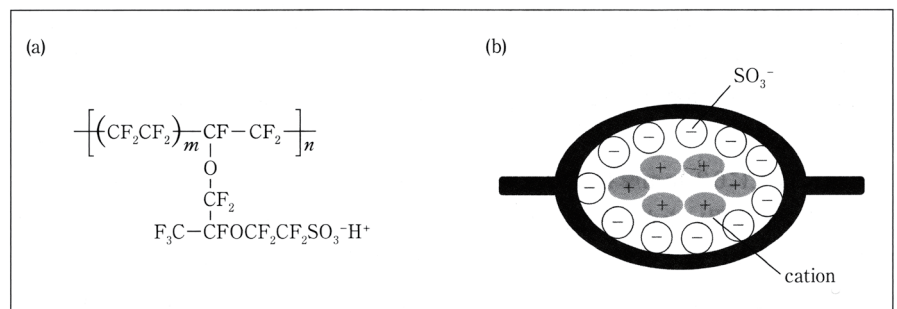


図1 (a) ナフィオン膜の構造式、(b) 膜内部に存在する細孔の模式図

変色の原理と溶媒応答性について述べる。

2. フィルムの構成と変色原理

私たちが開発したフィルムは、溶媒に応じて色変化を起こす性質を持つ金属錯体を、イオン交換ポリマーの1種である「ナフィオン」膜に取り込ませたものである。ナフィオンとは、側鎖にスルホ基を有するフッ素系ポリマー(図1a)であり、内部には直径4 nm程度の細孔が多数存在する。細孔内のスルホ基のプロトンは、金属イオンやカチオン性分子で交換できる(図1b)。私たちはこの細孔内に、溶媒によって変色する性質を持つ金属錯体カチオン(図2ほか)を導入した。こうし

た骨格を持つ金属錯体に配位能の大きい有機溶媒を添加すると、溶媒分子の一部が金属に配位して、平面4配位構造(赤色)から6配位構造(青緑色)に変化する(図3)³⁾。この色変化は、可視域に存在

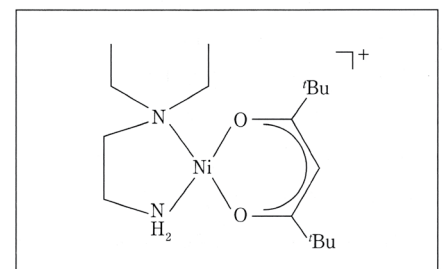


図2 フィルムに取り込ませた金属錯体の構造式(代表例)

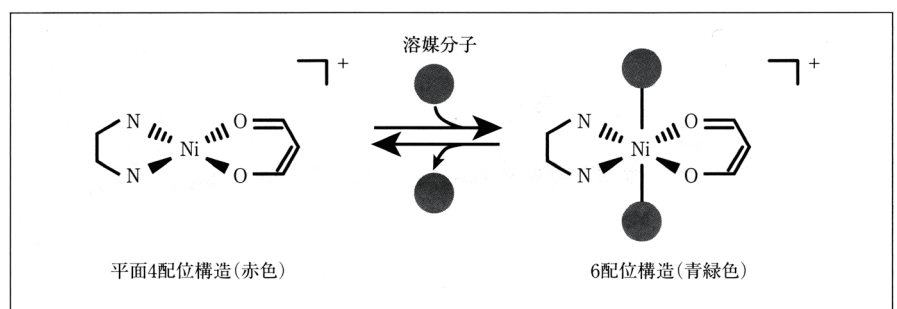


図3 溶媒分子の配位に伴う金属錯体の構造変化

するd-d遷移の吸収強度の変化に由来する。本稿のフィルムは、この変色機構を用いている。

3. フィルムの製法

フィルムの作製は比較的容易である。金属錯体の塩は配位子と硝酸ニッケルを反応させた後、アニオン交換を行うことで合成できる。これらの塩のメタノール溶液にナフィオン膜(Na⁺型)を浸すと、フィルム内のカチオンの約半分が金属錯体で交換される。このフィルムを真空乾燥すると目的の赤色フィルムが得られる。フィルムは空気中で保管すると徐々に吸湿して若干の色変化を起こすが、容易に元に戻せる。

実験には主に0.2 mm厚程度の市販のナフィオン膜を用いたが、呈色が若干薄いため、幾重かに巻か重ねると色変化が明瞭になる。フィルムでなく、ナフィオンのビーズ(粒形4 mm程度)を使うこともできる。この場合、より廉価であることに加え、扱いが容易で、呈色も鮮明となる利点がある。ただし、膜に比べて変色に時間がかかる。

4. フィルムの溶媒応答性

このフィルムを有機溶媒や水などに浸漬すると、液体の種類に応じて、赤から褐色~青緑色へと色変化を起こす(図4)。これは溶媒分子が細孔内に浸透して錯体に配位するためである。このように各種の溶媒を色で判別できる。

変色の度合いは、溶媒の金属錯体への

配位のしやすさを反映する。溶媒の配位能は、ドナー数(DN、溶媒極性の尺度)と相関している。フィルムをジクロロメタン(DN=0)などドナー数の小さい溶媒に浸漬した場合、溶媒分子は錯体に配位せず、フィルムは赤色のままである。一方、DMSO(DN=29.8)などドナー数の大きい溶媒に浸漬すると、図3の反応が膜中で完全に右に進み、青緑色となる。メタノール(DN=19.1)などドナー数が中程度の溶媒に浸漬すると、4配位種と6配位種の平衡が生じる。両者の割合はドナー数に応じて変化するため、溶媒に応じて異なる色を与える。変色には溶媒の疎水性も関係するため、まれにドナー数との相関から外れることがある(例えば図4中の水の場合)。溶媒にもよるが、変色に要する時間はおおむね5分程度である。フィルム内の金属錯体はカチオンとして取り込まれているため、液中に溶出することはない。

フィルムの再生も容易であり、ジクロロメタンに浸漬すると細孔内に取り込まれた溶媒が脱離し、数分で元の赤色に戻る。水で変色したフィルムは、メタノールとジクロロメタンに順次浸漬すると再生できる。

5. 溶媒応答性の調節

取り込ませる金属錯体の種類を変えることによって、フィルムの変色特性を調節できる。配位子の立体障害が小さい錯体か、電子供与性が小さい置換基を持つ錯体を用いると、溶媒分子が配位しや

すくなり、図3の平衡が右側にシフトする。逆の制御も可能である。こうして錯体の化学修飾によってフィルムの変色域を微調整できるため、メタノール、エタノール、水などドナー数が類似した溶媒の判別も可能となる。

余談だが、筆者が学生時代に参加した「夏の学校」という勉強会で「溶媒当てクイズ」が行われたことがあった。10種類程度の透明液体の正体を選択枝の中から答えるものだったが、優勝者はたまたま“溶媒効果”を研究していた院生で、匂いで全ての溶媒の見当がついたと言う。一方、このフィルムを使えば、匂いや勘に頼らず正解できる。これは半ば冗談だが、実際的な用途としては、このように候補物質が分かっている場合の判別に適するだろう。さらに、異なる錯体を含む複数のフィルムを使うことによって、判別の確度も上がる。フィルムの吸収スペクトルを測定すれば、より定量的で正確な判別が可能となる。本稿では定性的な記述に留めたが、溶媒判別に関する定量的な記述は論文にある¹⁾。

6. 適用性の範囲

一方、このフィルムで判別しにくい溶媒もある。非極性溶媒(ヘキサン、トルエン、ジクロロメタンなど)では溶媒のドナー数が小さいために変色が起こらず、互いの判別は困難である。またドナー数が大きくても、疎水性がある程度以上大きい溶媒(logP値が0.3以上の溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、酢酸エチルなど)では変色が起こらない。これらの溶媒は細孔内に侵入しにくいためである。

混合溶媒にも適用できるが、応答性は若干複雑になる。これは、それぞれの溶媒の配位能と細孔への侵入しやすさの両方が変色に影響するためである。一般には、ドナー数の大きい溶媒と小さい溶媒の混合溶媒では、フィルムの変色は前者の溶媒で決まる。例えばDMSO(DN=29.8)とジクロロメタン(DN=0)の混合溶媒では、DMSOの配位が優先するた

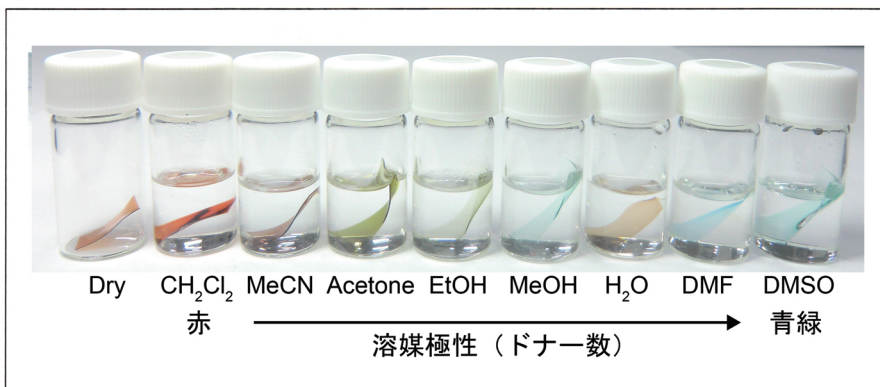


図4 フィルムを各種溶媒に浸漬した際の色変化(1番左は浸漬前)



め、DMSO浸漬時と同じ色になる。同様に、エタノール ($DN = 18.5$) と水 ($DN = 18$) の混合溶媒では、エタノール浸漬時と同じ色になる。ただし水の割合の増加 (~50%) に伴って、溶媒の細孔への侵入が容易となり、変色時間が顕著に短縮する。この性質を利用して、エタノール濃度を判別できる。これは酒類のアルコール度数の判定などにも利用できるだろう。一方、メタノールとジクロロメタンの混合溶媒では、応答時間は変わらず、変色の度合いが濃度に依存する。このように、応答性は溶媒の組み合わせに応じて変わりうる。混合溶媒ではないが、配位能を有するイオンや分子が低極性溶媒に溶解している場合には、それらの溶質の検出も可能であろう。逆に、溶質による溶媒判別の妨害も起こりうる。

7. フィルムのサーモクロミズム

溶媒判別とは違う話になるが、このフィルムはサーモクロミズム (温度による可逆な色変化) も示すので紹介したい。フィルムを各種のアルコール (ジエチレングリコール、エタノール、メタノールなど) にしばらく浸したあとに取り出すと、細孔内に数分子のアルコールを取り込んだフィルムが得られる。これらは

サーモクロミズムを示し、温度の上昇に伴って青緑色から赤色に変化する。これは細孔内で図3の平衡が生じているためであり、高温では溶媒が錯体から外れ、平衡が左に偏ることを反映している。高沸点溶媒であるジエチレングリコールを取り込ませたフィルムの場合、色変化は低温から130℃以上まで良好な可逆性を示す。金属錯体の種類によって変色温度域も調節でき、例えば0℃、30℃、60℃付近で変色が開始するフィルムをそれぞれ作製できる。

取り込ませるアルコールの種類によっても、ドナー数に応じて変色温度域が変わる。ただし揮発性の高いアルコールは高温 (エタノールなら70℃程度) で細孔から膜外に抜け出すため、赤色に変化して応答が不可逆となる。この現象は熱履歴の記録に利用できる可能性がある。

8. おわりに

本稿で紹介したフィルムは、溶媒判別フィルム、サーモクロミックフィルムとして利用でき、応答性の調節も可能である。判別できる溶媒種には限界もあるが、堅牢・簡便で、再生も容易なため、適切な用途に対しては高い有用性を発揮するだろう。なお筆者らの研究室では主に、

金属錯体を用いた多機能イオン液体の開発を行っている⁴⁾。本稿のフィルムは、もともとこれらの固定化を目的として作製したものである。読者の皆様方に、フィルムの用途展開や改良に関するコメントなどをいただければ大変幸いである。

謝辞

本稿で紹介した物質は、細川 仁氏および舟谷佑典氏 (神戸大学大学院) によって合成されたものであり、両名に感謝する。本研究は科学研究費基盤B (24350073) および科学技術振興機構シーズ発掘試験A-STEP (AS242Z03210K) の課題として行われたものである。

※「ナフィオン」はデュポン社の登録商標

<参考文献>

- 1) H. Hosokawa, Y. Funasako, T. Mochida : Chem. Eur. J., **20**, 15014 (2014)
- 2) Y. Funasako, T. Mochida : Chem. Commun., **49**, 4688 (2013)
- 3) 福田 豊 : 楽しい化学の実験室II 10章, 東京化学同人 (1995)
- 4) 持田智行 : 工業材料, **62**, 62 (2014)