

サーモクロミズム錯体の合成と熱安定性に関する研究

Study on Synthesis and Heat Stability of Thermochromism Complexes

奥村美也子¹⁾
指導教員 北折典之¹⁾

1) 東京工業高等専門学校 物質工学科 無機機能性材料研究室

キーワード：サーモクロミズム錯体，サーモクロミック材料，示温性，合成，安定性

1. 緒言

サーモクロミズムとは、温度の変化によって物質の色が変化する現象である。この性質を示す材料をサーモクロミック材料という。サーモクロミック材料はフリクションボールペンや簡易温度計など身近なものに用いられる。特に、錯体の形をとるサーモクロミック材料をサーモクロミズム錯体といふ。サーモクロミズム錯体の変色は可逆的な配位子の入れ替わりや、錯体の構造の変化により起こる。例として $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[CuCl]_4$ の変色原理をFig.1に示す。 $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[CuCl]_4$ は室温では平面四角形の構造をとり、温度が50°Cに上昇すると四面体構造に変化する。この構造変化に伴って錯体の色が緑から黄色に変化する¹⁾。

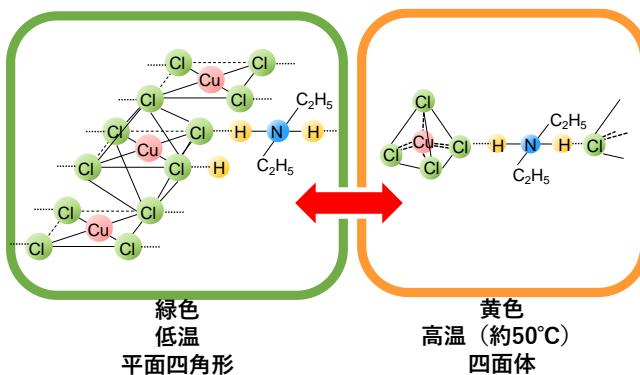


Fig.1 サーモクロミズム錯体の変色の原理

サーモクロミズム錯体は温度変化で色が変わる特徴がある。一方、その特徴は温度変化に弱いという反面がある。この温度の安定性に関する問題があるため、商品化できる材料が少ないことも事実である。

そこで、本研究では変色温度がそれぞれ45°C, 50°C, 70°Cの3種類のサーモクロミズム錯体の合成、示温性の確認を行い、次いで200°Cまでの温度範囲で耐熱性を測定した。加えて、熱安定性の改善のためにアクリル樹脂でサーモクロミズム錯体を包埋し、示温性、耐熱性、安定性の変化を測定した。続いて、色調が2段階に変化するサーモクロミック材料の開発として2種類のサーモクロミズム錯体を混合し、示温性と熱安定性を測定した。アクリル樹脂でサーモクロミズム錯体を包埋したものについても混合安定性を調べた。

2. 実験

2.1. サーモクロミズム錯体の性能測定

$[(C_2H_5)_2NH_2]_2[CuCl]_4$ （以下、銅錯体（緑）、変色温度：50°C）、 $[Cu [(C_2H_5)_2NC_2H_4NH_2]_2][2ClO_4]$ （以下、銅錯体（赤）、変色温度：45°C）、 $[FeC_2H_3N_3NH_2]SO_4$ （以下、鉄錯体、変色温度：70°C）を作製した。これらの錯体をホットプレートでそれぞれ200°Cまで加熱し、示温性および耐熱温度を測定した。示温性は温度に伴う色の変化、耐熱温度は200°Cまで加熱する間に元の示温性が確認できた温度をその材料の耐熱温度とした。

2.2. サーモクロミズム錯体の樹脂包埋

アクリル樹脂とサーモクロミズム錯体を混合し、硬化したもの（樹脂包埋）を乳鉢で粉碎した。これらの錯体をホットプレートでそれぞれ200°Cまで加熱し、示温性および耐熱温度を測定した。測定方法は2.1と同様とした。

2.3. 2種類のサーモクロミズム錯体の混合

2種類のサーモクロミズム錯体を1:1で混合し、ホットプレートで200°Cまで加熱後、それぞれの示温性および耐熱温度を測定した。測定方法は2.1と同様とした。以上の実験を3種類の錯体を用いてすべての組み合わせで行った。また、同様の実験をアクリル樹脂でサーモクロミズム錯体を包埋したものについても行った。

3. 結果

3.1. サーモクロミズム錯体の性能測定

銅錯体（緑）は室温で緑色を示し、50°Cに加熱すると文献通り黄色に変色した¹⁾。さらに加熱すると85°Cで茶色に変色し融解した。融解後は示温性が消失した。銅錯体（赤）は室温で赤色を示し、48°Cに加熱すると文献通り黒紫色に変色した²⁾。さらに加熱すると180°Cで黒色に変色し融解した。融解後は示温性が消失した。鉄錯体は室温でピンク色を示し、70°Cに加熱すると文献通り白色に変色した³⁾。140°Cで多少色がくすんだが、200°Cに加熱してもサーモクロミズムが確認できた。以上より、今回作製したサーモクロミズム錯体の中でも鉄錯体の耐熱温度が200°Cと最も高いことが分かった。

3.2. 樹脂包埋による性能変化

銅錯体（緑）と銅錯体（赤）をそれぞれアクリル樹脂で包埋した場合、錯体単体を加熱した場合と同様のサーモクロミズムが確認できた。さらに加熱すると銅錯体（緑）は80°Cで茶色、銅錯体（赤）は173°Cで黒色に変色したがどちらも融解しなかった。また、変色後は示温性が消失した。鉄錯体は140°Cで多少色がくすんだが、200°Cに加熱してもサーモクロミズムが確認できた。樹脂包埋で耐熱性が改善される可能性が示唆された。

2.3. 2種類のサーモクロミズム錯体の混合

銅錯体（緑）と銅錯体（赤）、銅錯体（赤）と鉄錯体の組み合わせで混合した場合は、室温で放置すると変色し、変色後は示温性が消失した。室温での変色が確認されなかった銅錯体（緑）と鉄錯体を混合したものは加熱すると50°Cで黒く変色し、変色後は示温性が消失した。同様の実験をアクリル樹脂

でサーモクロミズム錯体を包埋したものを用いて行ったところ、鉄錯体と銅錯体（緑）、銅錯体（赤）と銅錯体（緑）を混合したものは室温で放置すると変色し、変色後は示温性が消失した。銅錯体（赤）と鉄錯体を混合したものは室温でピンク色を示し、50°Cで紫、85°Cで黒紫色の2段階で変色し、それぞれの温度でサーモクロミズムが確認できた。さらに加熱すると153°Cで黒色に変色し、融解後は示温性が消失した。変色の様子をFig.2に示す。以上より、2段階で変色する示温材料の合成が可能であることが示された。

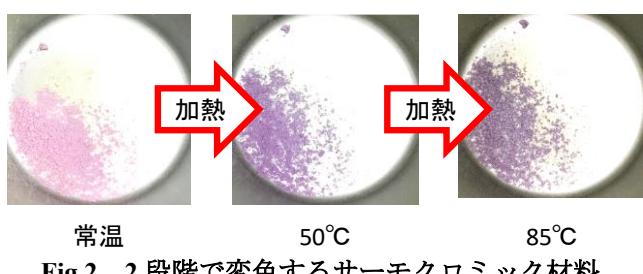


Fig.2 2段階で変色するサーモクロミック材料

4. 結言

示温温度が異なる3つの錯体を合成した。その結果、以下のことが分かった。

1. 3種類のサーモクロミズム錯体について、温度変化する温度や色合いはすべて文献通りであった。
2. 熱安定性は200°Cまで安定な示温性錯体があることが分かった。
3. アクリル樹脂で包埋することで熱安定性が改善されることが分かった。
4. 2種類の錯体を混合すると安定性がさらに低下する傾向がある。
5. アクリル錯体で包埋し、安定性が確保された示温性錯体を混ぜると、2段階で変色する示温性材料の合成が可能である。

5. 参考文献

- 1)高橋正, お湯で変色するサーモクロミズム化合物, 化学と教育45巻12号, 1997年
- 2)国立大学法人お茶の水女子大学, 日油技研工業株式会社, 特開2007-169215
- 3)日油技研工業株式会社, 特開2012-57049