SHIMADZU
Excellence in Science

紫外可視分光光度計　UV-1900i/UV-2600i/UV-3600i Plus

Application News

分光光度計を用いたクロモトロピズムの評価 -ソルバトクロミズムとサーモクロミズム-

祖父江 和樹

ユーザーベネフィット

- ◆ サンプルの温度を変化させながら、同時に吸光度変化を観測できます。
- ◆ 電子冷熱式恒温セルホルダ（TCC-100）では冷却水を必要とせず、7～60 ℃での温度制御が可能です。
- ◆ 6連装電子冷熱式セルポジショナ（CPS-100）は最大6つの試料に対して、同時に温度制御が可能です。

■はじめに

外部刺激により光物性が可逆的に変化することを総称してクロモトロピズムと言いますが、光で変色する現象はフォトクロミズム、熱で変色する現象はサーモクロミズム、溶媒の極性変化で変色する現象はソルバトクロミズムと呼ばれます。これらの現象は、シリカゲルによる吸湿状態の確認やレシートへの印字など、身近なところに利用されています。これらの定量的な観測には、紫外可視分光光度計を使用しますが、外部刺激の種類によっては付属品が別途必要となります。例えば、ソルバトクロミズムでは付属品を必要としませんが、サーモクロミズムの場合には加熱するための付属品が必要となります（固体のサーモクロミズムを測定した事例は、アプリケーションニュース01-00016をご参照ください）。また、フォトクロミズムの場合には試料に対して光を照射する必要がありますが、弊社専用システムである光反応評価装置Lightwayを利用することができます。Lightwayについては、アプリケーションニュースNo.A625をご覧ください。

今回は、金属錯体溶液のソルバトクロミズムとTCC-100およびCPS-100を用いたサーモクロミズムを評価した事例をご紹介します。

■ソルバトクロミズム（溶液による違い）

塩化コバルトを様々な溶媒に溶かした溶液の外観を図1に示します。濃度は溶媒が純水とメタノールの場合は6 g/Lで、エタノールとアセトンの場合は0.6 g/Lです。図1を見ると、溶媒が異なると、塩化コバルト溶液の色が変化することがわかります。なお、塩化コバルトは式(1)に示すように、四面体（青）を多く形成するか、八面体（ピンク）を多く形成するかにより色が異なるとされています[1)]。

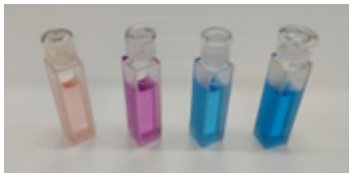

図１　塩化コバルト溶液の外観
溶媒は左から順に純水、メタノール、エタノール、アセトン

$$[CoCl_2(Solvent)_2](\text{四面体})+4Solvent \leftrightarrows [Co(Solvent)_6]^{2+}(\text{八面体})+2Cl^-(solvated) \quad \text{式(1)}$$

これらの溶液について、紫外可視分光光度計を用いて、透過率スペクトルを測定しました。測定条件を表1に、得られたスペクトルを図2に示します。

表１　測定条件

装置	: UV-2600i、TCC-100、窒素ガスジェネレーター STJ-0184
測定波長範囲	: 380～780 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 中速
スリット幅	: 1.0 nm

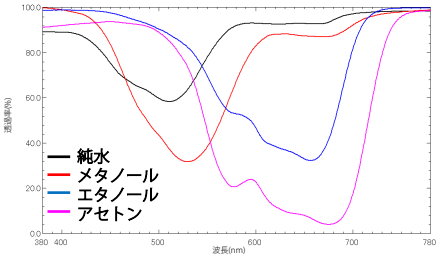

図２　塩化コバルト溶液（20 ℃）の透過率スペクトル

溶媒によって、吸収する波長が異なることがわかります。

次に、これらのスペクトルを用いて、カラー値（XYZ表示系－色度座標x,y）を算出し色度座標に示しました（図3）。

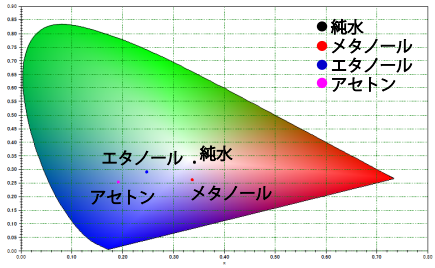

図３　塩化コバルト溶液（20 ℃）のカラー値

紫外可視分光光度計制御用ソフトウェアLabSolutions™ UV-Visのカラー計算ソフトウェア（オプション）を用いて、スペクトルを色度座標に表示させることにより、それぞれの色を定量的に表現することができます。

■サーモクロミズム（温度変化）

ソルバトクロミズムで測定した異なった溶媒の溶液4種類について、10 ℃～50 ℃まで10 ℃刻みで温度を変化させて測定しました。まず、50 ℃における各々の塩化コバルト溶液の外観を図4に示します。

図４　塩化コバルト溶液の外観（50 ℃）
溶媒は左から順に純水、メタノール、エタノール、アセトン

溶媒がメタノールの場合は四面体（青）と八面体（ピンク）の比率が変化して紫に、エタノールの場合はより濃い青に変化していることがわかります。これは式(1)の左辺への変化を表しています。溶媒が純水の場合は式(1)の右辺で安定していると推測され、色の変化がほとんどありませんでした。なおアセトンの場合は、式(2)に示す形となっており[1)]、色の変化は起こりません。

$$2[CoCl_2(Solvent)_2](\text{四面体})+2Solvent \leftrightarrows [CoCl_3(Solvent)]^-(\text{四面体})+[CoCl(Solvent)_5]^+(\text{八面体}) \quad \text{式(2)}$$

次に、10～50 ℃まで10 ℃刻みで温度を変化させて測定した結果を示します。なお、図5には50 ℃における各スペクトルを示しました。TCC-100はペルチェ素子による電子冷熱式のため、冷却水を必要とせず簡単に温度制御が可能です。なお、室温より低い温度で測定する場合は、セル表面が結露するのを防ぐため、乾燥空気を供給する必要があります。

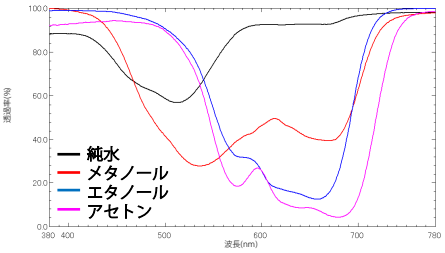

図 5　塩化コバルト溶液（50 ℃）の透過率スペクトル

図2と図5を比較すると、溶媒が純水やアセトンの場合には温度変化によるスペクトル形状の変化は見られませんが、メタノールやエタノールの場合には、温度上昇により650 nm付近の吸収が増加していることがわかります。これは、温度上昇により、構造が八面体から四面体へ遷移したものと推測されます。

次に、温度毎にカラー値を算出し色度座標に示しました（図6）。

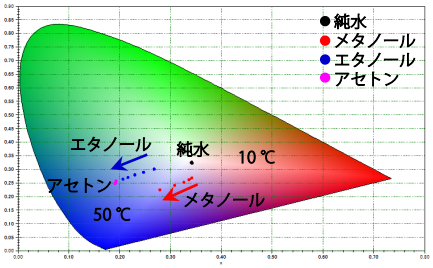

図 6　塩化コバルト溶液の温度毎のカラー値変化

図6を見ると、メタノールとエタノールでは、温度上昇と共に、徐々に色が変化していることがわかります。

■ サーモクロミズム（混合溶媒における温度変化）

純水とアセトンを混合した溶媒を用意し、塩化コバルト溶液のサーモクロミズムを確認しました。ここでは純水：アセトンの比率が1:1から1:5の5種類、6 g/Lの溶液を調整しました。複数の試料を同時に温度制御するためにCPS-100を用い、表2の条件で20 ℃～60 ℃まで10 ℃刻みで温度を変化させて測定を行いました。

表 2　測定条件

装置	: UV-2600i、CPS-100
測定波長範囲	: 380～780 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 中速
スリット幅	: 1.0 nm

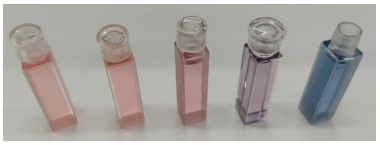

図 7　塩化コバルト溶液の外観（室温）
溶媒は左から順に純水とアセトンの比率が1:1、1:2、1:3、1:4、1:5

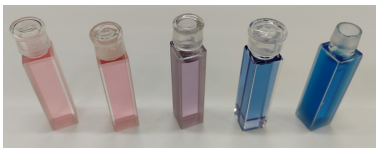

図 8　塩化コバルト溶液の外観（60 ℃）
溶媒は左から順に純水とアセトンの比率が1:1、1:2、1:3、1:4、1:5

試料の外観を図7および図8に、20～50 ℃まで10 ℃刻みで温度を変化させて測定し、図9および図10には20 ℃と60 ℃におけるスペクトルを示しました。溶媒の比率が1:1や1:2の場合、目視では色の変化を判別しづらいですが、図9および図10により色の変化がスペクトルの違いとして確認することができました。

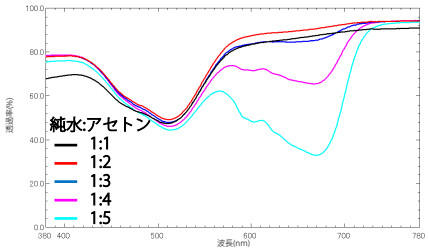

図 9　塩化コバルト溶液（20 ℃）の透過率スペクトル

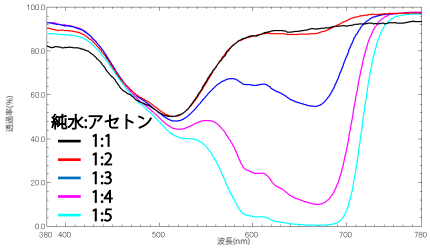

図 10　塩化コバルト溶液（60 ℃）の透過率スペクトル

次に、温度毎にカラー値を算出し色度座標に示しました（図11）。また図12には純水：アセトンの比率が1:1から1:3の3種類に絞り、図11の拡大図を示しました。

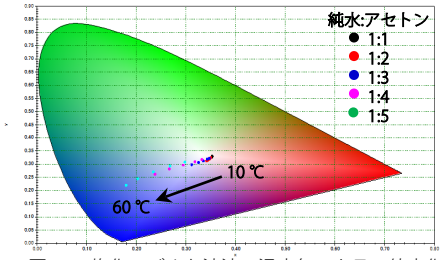

図 11　塩化コバルト溶液の温度毎のカラー値変化

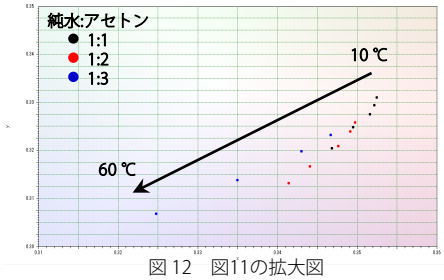

図 12　図11の拡大図

図12から、目視で判別しにくい色の違いが、カラー値変化表記することで明確に判別できることがわかりました。

■ まとめ

今回は、塩化コバルト溶液のソルバトクロミズムとサーモクロミズムを評価しました。ソルバトクロミズムによる色の変化をLabSolutions UV-Visのカラー計算ソフトウェア（オプション）で定量的に評価できました。TCC-100を用いることで、10～50 ℃の広い範囲のサーモクロミズムを確認できました。また、CPS-100を用いることで、複数試料を同時温度制御でき、効率的にサーモクロミズムを確認できました。

用途に合わせて付属品を選択することで、最適な恒温測定が可能となります。

＜参考文献＞

1) 原田 和正, 福田 豊. “金属錯体のクロモトロピズム”. 資材と素材, Vol. 111 ,523-530, (1995).

LabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

01-00673-JP　初版発行：2023年 12月

島津コールセンター　0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2023

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

UV-1900i
紫外可視分光光度計

UV-2600i/2700i
紫外可視分光光度計

UV-3600i Plus
紫外・可視・近赤外分光光度計

UV-1900i Plus
紫外可視分光光度計

UV-2600i Plus/UV-2700i Plus
紫外可視分光光度計

関連分野

工業材料・マテリアル

光学材料

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ