

ベイポクロミック発光を示すプロトン伝導性配位高分子の系統的構造研究 A Systematic Study on Vapochromic and Proton-conductive Coordination Polymers

小林 厚志¹

¹北海道大学大学院理学研究院化学部門, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

Atsushi Kobayashi¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, North-10 West-8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

1 はじめに

本研究では、通常の分光測定では評価できないイオン伝導性、特に燃料電池などのデバイスで注目を集めている「プロトン伝導性」を、蛍光分光分析法により評価する手法を確立するために、水和状態に強く依存した発光を示す発光性配位高分子のナノ結晶化に焦点を当てて、研究を推進してきた。室温から 100 °C 以下の低温領域で高いプロトン伝導性を示す伝導体（例：Nafion）の多くは、多水和状態では高いプロトン伝導性を示す一方、脱水状態では高抵抗状態となることが知られている。この特性を、水和状態に強く依存した発光特性を示す化合物とうまく連動させることができれば、蛍光分光によって局所的なプロトン伝導性を評価可能と期待される。すなわち、プロトン伝導体に対して、発光性化合物のナノメートルサイズの微結晶（＝ナノ結晶）を均一に分散させることで、その局所的な水和状態やプロトン伝導性を発光性化合物の発光エネルギーから評価できる可能性がある。このような背景から、本研究では水和状態やプロトン濃度に対して鋭敏に応答させるべく、燐光性錯体として良く知られた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) 錯体にカルボキシル基を導入した $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{4+}$ ($[\text{4Ru}]$; H_2dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) を用いて、様々な金属イオンとの配位高分子を開発してきた。本稿では、本研究で得られた成果から、以下の2点について概説する。

- I. 発光性配位高分子 $\text{M}_2[\text{4Ru}]$ のナノ結晶化
- II. ベイポクロミック発光を示すプロトン伝導性配位高分子 $\text{Ln}_7[\text{4Ru}]_4$

2 発光性配位高分子 $\text{M}_2[\text{4Ru}]$ のナノ結晶化

我々はすでに、燐光性 Ru(II) 錯体を内包する発光性配位高分子 $\text{M}_2[\text{4Ru}]$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) が架橋金属イオン M^{2+} により、配位高分子構造の次元性や水蒸気吸着特性が大きく変化することを報告している [1]。しかし、本系に対してナノ結晶化がどのような影響を及ぼすのかは、不明であった。そこで本研究では、配位高分子結晶のナノ結晶化に有効とされる配位モジュレーション法を用いて、光の波長 (400-800 nm) と同程度のサイズと成るナノ結晶合成を行い、水蒸気吸着特性に対する影響を明

らかにすることを目的とした。配位モジュレーション法とは、金属イオンに配位可能かつ架橋構造を形成しない単座配位子を用いて、配位高分子化反応の反応速度を制御することで、配位高分子結晶のサイズを制御する手法であり、多くの配位高分子結晶に対して活用されてきているものである。本研究では、比較的疎水性の高い単座カルボン酸であるラウリン酸を用いて、配位高分子化反応を進行させると、 $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$ では長さ 300 nm、厚さ 50 nm 程度のナノ結晶が生成し、赤血球状の特異な集合体を形成することがわかった (図 1)。

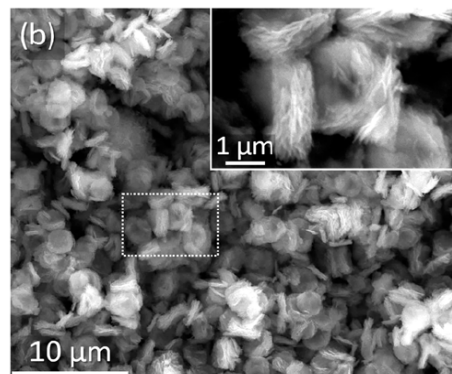


図 1 : $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$ 配位高分子ナノ結晶の SEM 写真

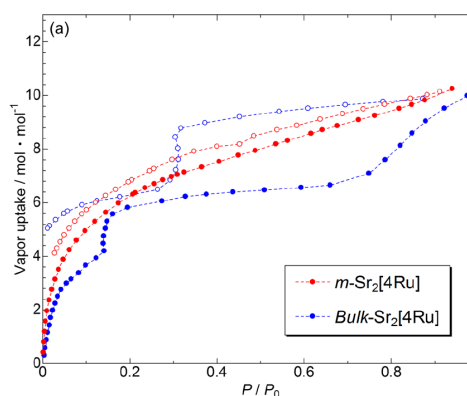


図 2 : $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$ 配位高分子の水蒸気吸着等温線。(298 K, 青：バルク結晶、赤：ナノ結晶)

一方、マグネシウムイオンを用いた配位高分子 $\text{Mg}_2[\text{4Ru}]$ の合成に対しても、ラウリン酸をモジュレーターとして添加したところ、同程度の大きさ

のナノ結晶は生成するものの、赤血球状の集合体は形成しないことも明らかとなった。さらに、特異な集合体を形成した $\text{Sr}_2[4\text{Ru}]$ ナノ結晶は、水蒸気吸着等温線測定において、同じ結晶構造を有するバルク結晶とは著しく異なる振る舞いを示すことを見出した(図2)。粉末 X 線回折実験により、バルク結晶では水蒸気吸着に伴う構造相転移が明瞭に観測された一方、ナノ結晶では回折パターンに大きな変化は観測されなかった。したがって、ナノ結晶化に伴い、配位高分子構造の剛直性が向上し、多孔質構造相が安定化したと考えられる。一方、 $\text{Mg}_2[4\text{Ru}]$ ナノ結晶における水蒸気吸着等温線は、バルク結晶と酷似していた。 $\text{Sr}_2[4\text{Ru}]$ 配位高分子が三次元格子構造を有するのに対して、 $\text{Mg}_2[4\text{Ru}]$ 配位高分子は二次元シート構造を有することを考慮すると、配位結合ネットワークの次元性がナノ結晶化による水蒸気吸着特性への影響を大きく変化させていると考えられる。

3 バイポクロミック発光を示すプロトン伝導性配位高分子 $\text{Ln}_7[4\text{Ru}]_4$

前述の結果から、配位モジュレーション法により発光性配位高分子のナノ結晶化が達成可能であることが検証できたことから、本研究の第二段階として、より現実的な評価手法に適応可能な発光性配位高分子の合成を目指して、架橋金属イオンを2価のアルカリ土類金属イオンから、3価の希土類イオンへと変え、より水に対して難溶性の配位高分子を得ることを目的にさらなる検討を行った。希土類イオンはランタノイド収縮を利用したイオン半径の系統的な制御が可能な3価の金属イオンであり、今回用いている燐光性 Ru(II) 錯体配位子 $[4\text{Ru}]$ が-4 価の陰イオンであることから、強い静電的な相互作用により難溶性の塩を与えると期待できる。種々のランタノイド塩化物との配位高分子化反応を検討した結果、比較的イオン半径が大きな La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} イオンを用いることで、目的とする難溶性の発光性配位高分子 $\text{Ln}_7[4\text{Ru}]_4$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Nd^{3+}) が得られることを見出した。X 線構造解析の結果から、いずれの配位高分子も同形構造であり、 $3 \times 5 \text{ \AA}$ 程度の細孔を有すること、さらには細孔内に $[4\text{Ru}]_1$ 分子当たり 16 分子程度の水分子を内包していることを明らかにした(図3)。興味深いことに、この発光性配位高分子は、相対湿度に応じて、発光極大波長のみならず、プロトン伝導性も大きく変化させることがわかった(図4)。水蒸気吸着等温線測定から、いずれの配位高分子も可逆的に水蒸気を吸脱着できることが確認されたことを考慮すると、このプロトン伝導度と発光極大波長の珍しい連動挙動は、水和水の吸脱着に起因した結晶構造変化によるものと結論付けられた。さらに、希土類イオンを La^{3+} から Ce^{3+} へ置換すると、結晶構造に大きな変化はないにも

かわらず、発光極大波長が変化する領域が大きく高湿度領域へシフトすることが確認された。これは結晶構造内に存在する 12 配位構造を有する Ln^{3+} イオンの構造安定性によるものであり、より大きな La^{3+} イオンではその構造安定性が高いために、比較的低温領域から多孔質構造を復元でき、発光極大波長のシフトが低温側から起きたと考えられる。

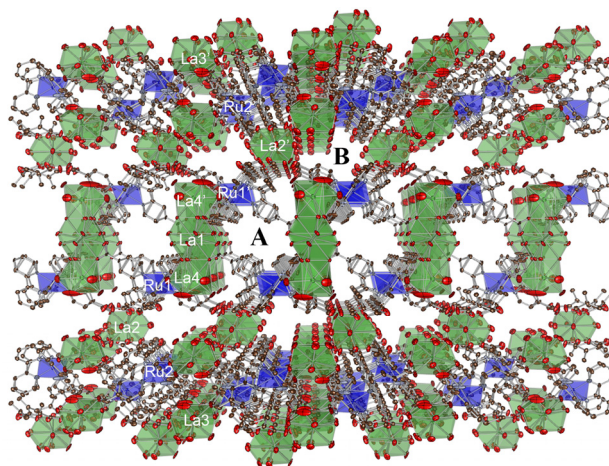


図3: $\text{La}_7[4\text{Ru}]_4$ の多孔質構造($a+b$ 軸投影図)

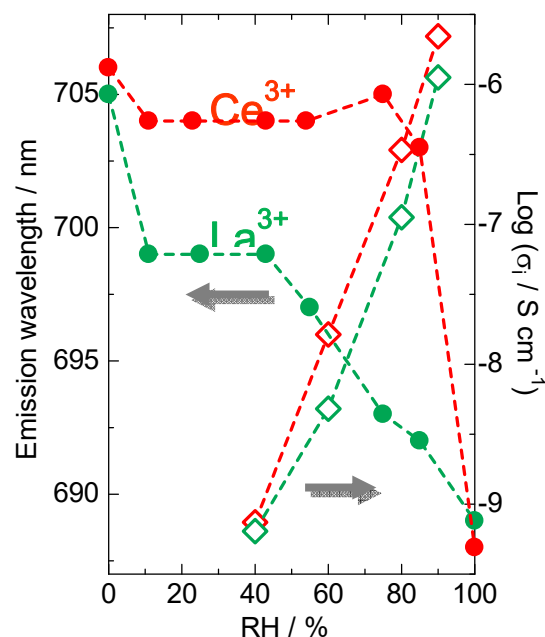


図4: $\text{Ln}_7[4\text{Ru}]_4$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+}) 配位高分子の発光極大波長およびイオン伝導度の相対湿度依存性。

4 まとめ

以上の本研究成果から、プロトン伝導性を蛍光分析により評価する手法構築のために必須となる湿度に応じて発光極大波長を変化させる材料の創出およびそのナノ結晶化法の基礎的知見を得ることが出来たと考えられる。今後は、配位モジュレ

ーション法を難溶性の発光性配位高分子 Ln₇-[4Ru]₄ に対して適応し、湿度により発光およびプロトン伝導性を変動させるナノ結晶の創出を目指すとともに、より高いプロトン伝導体に対しても適応させるべく、プロトン伝導度の高い発光性配位高分子の合成も並行して検討していく予定である。

謝辞

本研究は、本学大学院総合化学院総合化学専攻の学生諸氏（齋藤 英里佳氏、渡部 綾子氏）の精力的な取り組みにより進展したものであり、厚く御礼申し上げます。本研究で行った単結晶 X 線構造解析や粉末 X 線回折は、BL-8B および NW2A ビームラインを利用して得られたものである。測定をサポートしていただいた KEK-PF 関係各位には心から感謝申し上げます。JST さきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」の支援を受けて実施されたものであり、多大な支援に感謝申し上げます。

参考文献

[1] A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S. Noro, H.-C. Chang, M. Kato, *Inorg. Chem.* **53**, 2910-2921 (2014).

成果

1. E. Saitoh, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato, *Cryst. Growth Des.* **16**, 7051-7057 (2016).
2. A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato., *Inorg. Chem.* **54**, 11058-11060 (2015).
3. A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **56**, 3005-3013 (2017).

* akoba@sci.hokudai.ac.jp