

プロトン伝導と湿度を可視化する
 発光性ベイポクロミックセンサーの構造機能解明
 A Structure Study on Luminescent Vapochromic Sensors for
 Visualization of Proton Conductivity and Humidity

小林 厚志

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 Kobayashi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, North-10 Wet-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。^[1]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。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) 錯体に配位性官能基を複数導入した錯体配位子を用いて、様々な金属イオンとの配位高分子を開発してきた。^[2]本稿では、本研究で得られた成果 (1~3) から、相対湿度に応じて 2 段階で発光挙動を変化させる多孔性配位高分子 $\text{M}_3\text{-}[\text{H}_{5.5}\text{RuP}]_2$ ($\text{M} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{H}_{12}\text{RuP} = [\text{Ru}(\text{H}_4\text{dpbpy})_3]^{2+}$ $\text{H}_4\text{dpbpy} = 2,2'\text{-bipyridine-4,4'bis(phosphonic acid)}$) のプロトン伝導性と構造変化 (成果 1) について概説する。

2 配位高分子 $\text{M}_3\text{-}[\text{H}_{5.5}\text{RuP}]_2$ の結晶構造

目的とする配位高分子 $\text{M}_3\text{-}[\text{H}_{5.5}\text{RuP}]_2$ ($\text{M} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) は、6 つのホスホン酸基を $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体に修飾した H_{12}RuP を錯体配位子として用い、架橋金属イオンとしてイオン半径の大きな La^{3+} または Pr^{3+} イオンを有する塩化物を液相拡散法により、ゆっくりと反応させることで合成した。ホスホン酸基は酸性度の異なる 2 つのプロトンを有し、多様な配位構造を形成できることから、高いプロトン伝導度と柔軟な配位高分子構造を構築する好適な配位官能基である。得られた $\text{Pr}_3\text{-}[\text{H}_{5.5}\text{RuP}]_2$ の X 線結晶構造解析

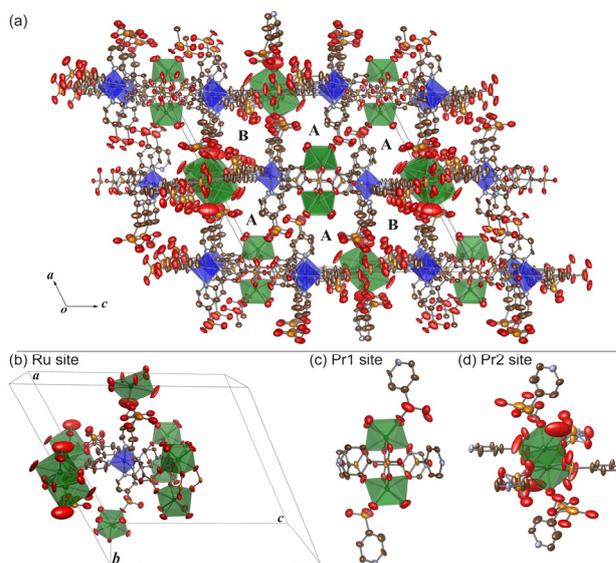


図 1 : $\text{Pr}_3\text{-}[\text{H}_{5.5}\text{RuP}]_2$ の結晶構造. (a) b 軸投影図, (b) Ru サイト, (c) Pr1 サイト, (d) Pr2 サイトの配位構造.

結果を図 1 に示す。**RuP** 錯体配位子が有する 6 つのホスホン酸基はいずれも Pr^{3+} イオンに配位し (図 1b)、三次元配位ネットワーク構造を形成していた。 Pr^{3+} イオンは結晶学的に異なる 2 種類が存在し、**RuP** 錯体配位子のホスホン酸基と水分子からの配位を受け、Pr1 サイトでは反四角柱型配位構造を形成し (図 1c)、Pr2 サイトでは近接した 2 つのサイトで無秩序化しながら (図 1d)、配位高分子構造に組み込まれていた。興味深いことに、この配位高分子は異なる 2 種類の微小細孔 (図 1a 内、A,B) を有し、その空隙率は 35% と見積もられ、多数の水分子を吸着していたことから、ホスホン酸基が有するプロトンを利用することで、高いプロトン伝導度が期待できる構造であることが示唆された。架橋金属イオンを La^{3+} に置換した $\text{La}_3\text{-}[\text{H}_{5.5}\text{RuP}]_2$ も粉末 X 線回折測定により、 $\text{Pr}_3\text{-}[\text{H}_{5.5}\text{RuP}]_2$ に酷似した回折パターンを与えたことから、若干異なる格子定数を有しながらも同型構造であると考えられる。

3 配位高分子 $M_3-[H_{5.5}RuP]_2$ の湿度依存型発光

得られた配位高分子 $M_3-[H_{5.5}RuP]_2$ が多孔性であり、多数の結晶水を内包していたことから、相対湿度 (RH) に応じて $[Ru(bpy)_3]$ 型発光団の発光挙動が変化する可能性を期待し、固体状態における発光スペクトルを詳細に検討した (図 2)。相対湿度 0% から湿度を向上させると、いずれの配位高分子も発光スペクトルが短波長側へシフトしたが、 $Pr_3-[H_{5.5}RuP]_2$ では 75%RH 以上で、 $La_3-[H_{5.5}RuP]_2$ ではより高湿度側の 85%RH 以上の領域で逆に長波長側へシフトして観測された。相対湿度を 100% にすると、合成直後のサンプルとほぼ同一の発光スペクトルを与えたことから、この相対湿度に依存した発光挙動の変化は、水蒸気の吸脱着に応じて、結晶構造が可逆的に変化したことに起因していると考えられる。我々が以前報告したカルボン酸類縁体 $La_7-[RuC]_4$ ($H_6RuC = [Ru(H_2dcbpy)_3]^{2+}$, $H_2dcbpy = 4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine) では、湿度上昇によって単調に短波長側へシフトするだけだったことを考えると、この二段階変化は非常に興味深い。

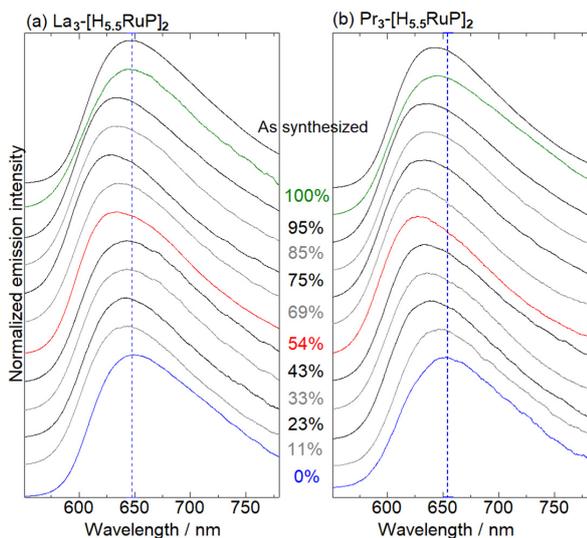


図 2 : (a) $La_3-[H_{5.5}RuP]_2$ および (b) $Pr_3-[H_{5.5}RuP]_2$ の発光スペクトルの相対湿度依存性 (298 K, 固体, $\lambda_{ex} = 400$ nm) . 点線は 0%RH の発光極大波長を示す。

この二段階変化の由来を明らかにするべく、各相対湿度における粉末 X 線回折測定を行った (図 3)。相対湿度 0% で乾燥させたサンプルは合成直後のサンプル (図 3. As syn.) と全く異なり、全体的にブロードな回折パターンを示したことから、これらの配位高分子 $M_3-[H_{5.5}RuP]_2$ が有する細孔は剛直ではなく、内包された水分子を脱離させるとその細孔構造を維持できず崩壊することが示唆された。興味深いことに、相対湿度を上昇させると $Pr_3-[H_{5.5}RuP]_2$ では 54%RH よりも高湿度領域で、 $La_3-[H_{5.5}RuP]_2$ では 75%RH 以上の領域で、多数の鋭い回折線を有する結晶性パターンへと劇的に変化した。100%RH にお

いては合成直後のサンプルとほぼ同等のパターンとなり、 $Pr_3-[H_{5.5}RuP]_2$ では結晶構造から算出したシミュレーションともほぼ一致したことから、発光スペクトル変化からも示唆されたとおり、この水蒸気吸脱着にともなう構造変化は可逆的であることも確認できた。注目すべき点は、発光極大波長が長波長側へシフトした相対湿度領域が、粉末 X 線回折測定で多数の回折線を有する結晶性パターンが観測された領域とほぼ一致する点である。これは、結晶性が乏しい状態で水蒸気を吸着する過程と、結晶性が回復した多孔質構造に対して水蒸気が吸着する過程においては、配位高分子構造に組み込まれた $[Ru(bpy)_3]$ 型発光団へ与える影響が全く異なることを示唆している。

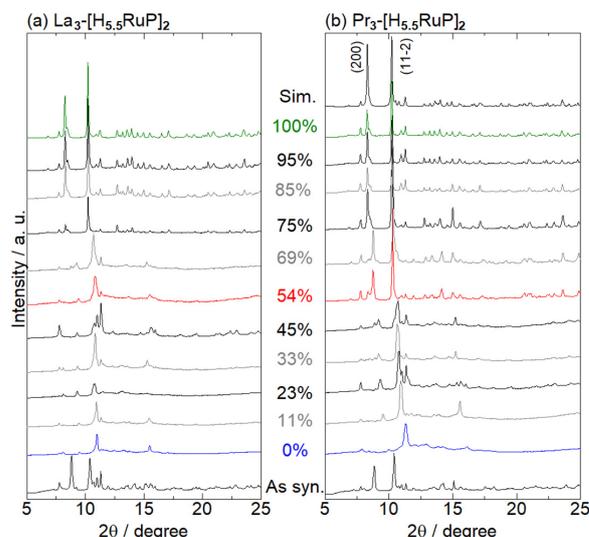


図 3 : (a) $La_3-[H_{5.5}RuP]_2$ および (b) $Pr_3-[H_{5.5}RuP]_2$ の粉末 X 線回折パターンの相対湿度依存性 (298 K) . (b) の最上段パターンは結晶構造より算出したシミュレーションパターンを示す。

一般的に $[Ru(bpy)_3]$ 型発光団は三重項金属-配位子間電荷移動遷移 (3MLCT) 状態からのリン光を示し、本研究で用いた $H_{12}RuP$ 錯体配位子の溶液状態の 3MLCT 発光極大波長が $M_3-[H_{5.5}RuP]_2$ とほぼ同等の約 650 nm であったことから、 $M_3-[H_{5.5}RuP]_2$ は 3MLCT 状態からのリン光を示していると考えられる。したがって、 $M_3-[H_{5.5}RuP]_2$ における発光極大波長の相対湿度依存性は、水蒸気吸着に伴う構造変化が 3MLCT 遷移状態の安定性を変化させていると考えられる。この点を踏まえ、 $M_3-[H_{5.5}RuP]_2$ の二段階変化の想定されるメカニズムを図 4 に示す。低湿度領域においては、配位不飽和状態である Ln^{3+} イオンへ水分子が優先的に配位すると考えられ、この配位水により Ln^{3+} イオンの電子吸引力が低下することが、 3MLCT 遷移状態を不安定化させている可能性が高い (図 4 a-b)。他方、高湿度領域においては、多孔質構造内に多数の水分子が取り込まれている状態であ

り、 Ln^{3+} イオン周りの環境に大きな変化があるとは想定しにくい。我々の先行研究で扱ったカルボン酸類縁体 $\text{La}_7\text{-[RuC]}_4$ では、長波長側への発光極大波長のシフトが観測されなかったことを考えると、 $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ の高湿度領域における挙動は、ホスホン酸基のプロトン化状態が変化したこと起因する可能性が高い。実際、 H_{12}RuP 錯体配位子の水溶液では、pH に依存して $^3\text{MLCT}$ 発光極大波長が変化する挙動を観測している。 $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ の組成を考慮しても、 RuP 錯体配位子は平均 5.5 個のプロトンを有すると考えられ、細孔内が多数の水分子で満たされた場合には、ホスホン酸基のプロトンが部分的に吸脱着し、 $^3\text{MLCT}$ 発光極大波長が変化したと考えるのが妥当であろう (図 4 b-c)。

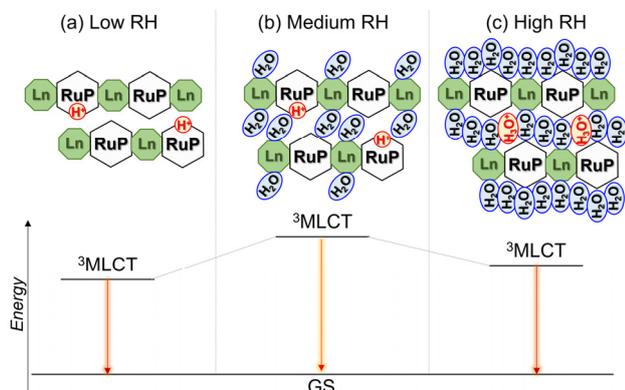


図 4 : $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ の二段階発光変化の想定されるメカニズム。

4 配位高分子 $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ のプロトン伝導

前述したとおり、 $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ はいずれもホスホン酸基由来のプロトンを有し、可逆的に水蒸気を吸脱着して柔軟に構造変化を起こすことから、高いプロトン伝導性が期待された。そこで、粉末試料をペレット状に圧力整形したものを用いて、疑似 4 端子法により、各相対湿度におけるプロトン伝導性を評価した (図 5)。以前に我々が報告した $\text{La}_7\text{-[RuC]}_4$ は、相対湿度が低い領域 (<40%RH) ではほぼ絶縁体的な挙動 (< $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) であったのに対して、ホスホン酸基を有する $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ は低湿度領域から $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を超える伝導性を示し、ホスホン酸基への置換がプロトン伝導性を向上させる有効な手段であることが確認できた。相対湿度を上昇させると、いずれの配位高分子も水蒸気を吸着して水分子を介した伝導パスが形成されることに伴い、プロトン伝導度が向上する挙動が観測された。しかし、その向上度合いは以前のカルボン酸類縁体 $\text{La}_7\text{-[RuC]}_4$ の方が顕著であり、今回の $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ では 1 桁程度しか向上しなかった。これはホスホン酸基同士の水素結合ネットワークが低湿度領域からすでに形成されている点や、伝導キャリアとなるプロトンがホスホン酸基から放出され得る点が寄与した結果と考えられる。80%RH 以上の高湿度領域ではプロトン伝

導性の向上度合いがわずかながら上昇しており、これが多孔質構造の回復と細孔内プロトン脱着に起因するものと考えられる。

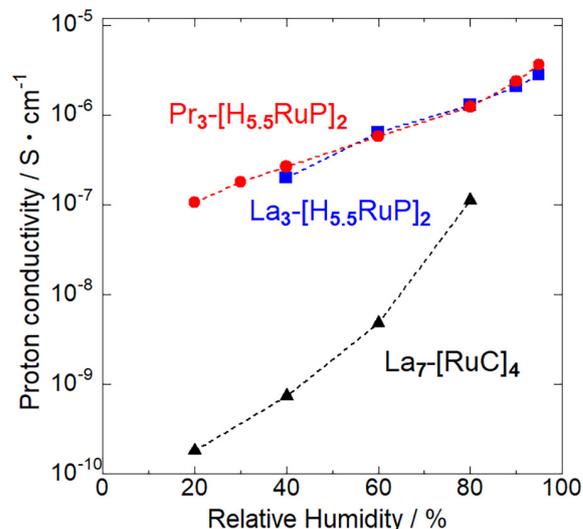


図 5 : $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ ($\text{M} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) のプロトン伝導性の相対湿度依存性 (298 K)。

5 まとめ

本研究では $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ 型発光団をホスホン酸基とともに多孔質構造へ組み込んだ多孔性配位高分子 $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ ($\text{M} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) を新規に合成し、その水蒸気吸着による柔軟な結晶構造変化と、それに連動する発光挙動とプロトン伝導性を評価した。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ 型発光団が示す $^3\text{MLCT}$ 発光の極大波長は、相対湿度上昇に伴い二段階で正反対にシフトする挙動を示し、これは吸着水が多孔質ネットワーク自体に与える影響が異なるためと考えられる。また、酸性度の高いホスホン酸基を有していることに起因して、 $\text{M}_3\text{-[H}_{5.5}\text{RuP]}_2$ のプロトン伝導度は低湿度領域から $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を超える比較的高い値を示した。今後、酸性基だけでなく塩基性基を導入することで、本系よりも高いプロトン伝導度を示しながら、相対湿度変化とプロトン伝導性の変化をより鋭敏に発光色変化として出力可能なセンサー系の開発を目指す。

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 (渡部 綾子氏、清水 建樹氏、重田 泰宏氏) 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。科学研究費補助金 (挑戦的萌芽 JP18K19086, 新学術領域ソフトクリスタル JP17H06367) の研究支援にも合わせて感謝したい。

参考文献

- [1] A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **54**, 11058-11060 (2015).
- [2] 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).

成果

1. A. Kobayashi, K. Shimizu, A. Watanabe, Y. Nagao, N. Yoshimura, N. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **58**, 2413-2421 (2019).
2. Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato, *Cryst. Growth Des.* **18**, 3419-3427 (2018).
3. Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **58**, 7385-7392 (2019).
4. A. Kobayashi, M. Fujii, Y. Shigeta, N. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **58**, 4456-4464 (2019).

* akoba@sci.hokudai.ac.jp