

# プロトン伝導を可視化する発光性金属錯体の蒸気吸着機構解明 Elucidation of Vapor Adsorption Mechanism of Luminescent Metal Complexes that Visualize Proton Conduction

小林 厚志<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院理学研究院化学部門  
〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目  
Atsushi KOBAYASHI<sup>1,\*</sup>

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

## 1 はじめに

我々はこれまでに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べく、水和状態に強く依存した発光を示す金属錯体に焦点を当て、研究を推進してきた。<sup>[1-3]</sup> 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金属錯体と連動させることができれば、バルク電極を用いることなく、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、集積構造に応じて異なる発光特性を示す平面型 Pt(II)錯体<sup>[4]</sup>に対し、プロトン伝導に必須とされるプロトン脱着基としてピリジル基を導入した [PtCl(tpypy)]Cl 錯体（錯体 **1**, tpypy = 2,2':6',2''-terpyridine-4',4'''-pyridine）と、高プロトン伝導性を志向した HCl 付加体 [PtCl(tpypyH)]Cl<sub>2</sub>（錯体 **1·HCl**）を新規に合成した（図1）。<sup>1</sup> 本稿ではこれら Pt(II)錯体の結晶構造とプロトン伝導性、相対湿度に応じて2段階で変化するバイポクロミック特性について概説する。

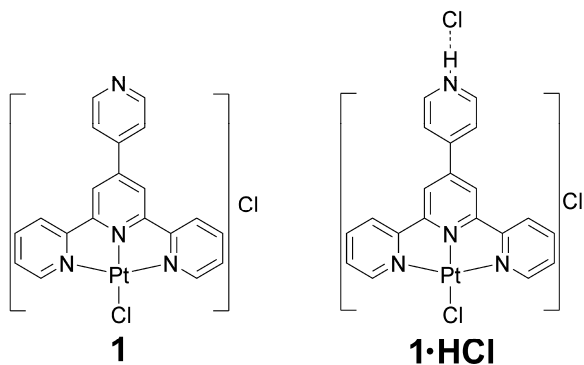


図1. 錯体 **1** と **1·HCl** の分子構造。

## 2 結晶構造

集積構造に応じて発光特性が大きく変化する Pt(II)錯体系では、結晶構造解析が発光特性を評価するために必要不可欠である。今回、錯体 **1** と **1·HCl** 付加体の二水和物および六水和物（**1·HCl·2H<sub>2</sub>O**, **1·HCl·6H<sub>2</sub>O**）の単結晶合成に成功し、その結晶構造解析を行った。図2にそれぞれの錯体の Pt(II)錯体分子の積層様式を示す。錯体 **1** では平面状 Pt(II)錯体分子が Pt-Cl 結合を同方向に向けつつ階段状に積層し、

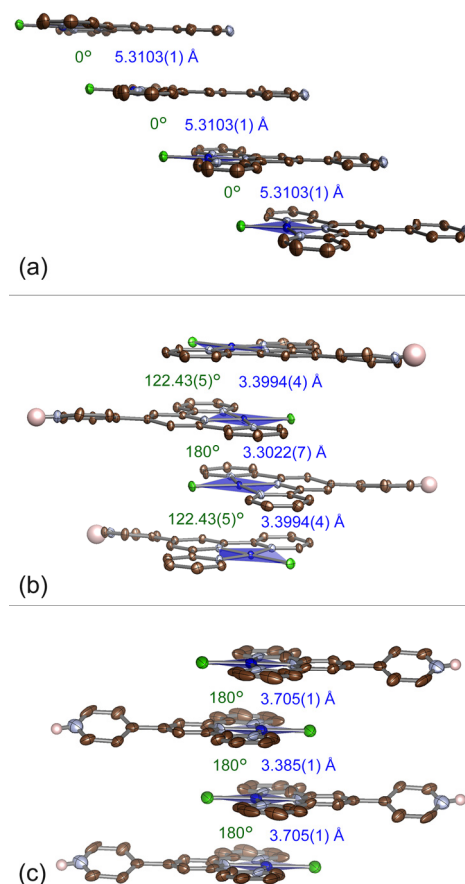


図2. (a) **1**, (b) **1·HCl·2H<sub>2</sub>O**, (c) **1·HCl·6H<sub>2</sub>O** の一次元積層構造。緑字と青字は Cl-Pt...Pt-Cl ねじれ角(°)と Pt...Pt 積層距離(Å)を示す。水や対イオンは省略。

隣接 Pt(II)イオン間距離は 5.3103(1) Å と見積もられた。この積層距離は Pt のファンデルワールス直径 (3.50 Å) よりも長く、白金間相互作用 (Pt 5d<sub>z</sub><sup>2</sup> 軌道の重なり起因) はほぼ存在しないと考えられる。一方、二水和物結晶 **1**·HCl·2H<sub>2</sub>O では、Pt(II)錯体 1 分子当たりの Cl<sup>-</sup>対アニオンが 2 つ存在し、末端ピリジル基に HCl が付加した状態であることが確認され、隣接 Pt(II)イオン間の距離も 3.3~3.4 Å 程度まで減少することがわかった。この短い Pt...Pt 積層距離は強い白金間相互作用を示唆するものである。このような積層様式の大きな違いは、**1**·HCl·2H<sub>2</sub>O では中性ピリジル基が H<sup>+</sup>付加により正電荷を帯びたピリジニウム基に変化し、それらの静電反発を軽減する必要が生じたためと考えられる。興味深いことに、同じ HCl 付加体でも六水和物結晶 **1**·HCl·6H<sub>2</sub>O では隣接 Pt(II)イオン間距離がやや長くなり、積層様式も Pt-Cl 結合を完全に反対方向へ向けながら互い違いに積層する構造に変化することが明らかとなった。これは極性が高く、多点で水素結合が可能な水分子を、多量に取り込んだ影響によるものと考えられる。以上の大きく異なる積層構造は、HCl 付加および水和状態に応じて白金間相互作用が変動していることを如実に示しており、大きく異なる発光特性が期待される。

### 3 発光特性

三種の錯体は大きく異なる結晶構造を有し、白金間相互作用の強度にも顕著な違いが見られたことを踏まえ、発光特性を詳細に検討した。図 3 に室温固体状態における励起-発光スペクトルを示す。錯体 **1** では 500 ~ 650 nm の領域に振動構造を伴う発光スペクトルが観測された一方、HCl 付加体では **1**·HCl·2H<sub>2</sub>O では 741 nm に、**1**·HCl·6H<sub>2</sub>O では 642 nm に振動構造を伴わないブロードな発光帯が観測された。前述した結晶構造において、錯体 **1** のみ白金間相互作用が存在せず、HCl 付加体ではいずれも有意な白金間相互作用が存在することが示唆されたことを踏まえると、錯体 **1** は配位子中心のπ-π\*発光を示し、HCl 付加体では白金間相互作用に基づく金属-金属-配位子間電荷移動遷移(MMLCT)状態由来の発光を示したと考えられる。これは HCl 付加体の励起スペクトルにおいて 550 nm 以上の長波長領域まで MMLCT 遷移に基づく励起帯が観測された一方、溶液状態における吸収スペクトルでは白金間相互作用が生じないため、450 nm 以上の領域で吸収帯が存在しないという対照的な結果とも一致する。他方、水和状態が異なる HCl 付加体が異なる MMLCT 発光極大波長を示したことも注目に値する。X 線構造解析により、いずれの水和状態においても分子内の結合距離に顕著な違いは見られなかったことを考慮すると、MMLCT 発光波長の違いは、結晶内における積層構造の差に起因していると考えられる。これは隣接 Pt(II)イオン間の距離がより長く白金間相互作用が

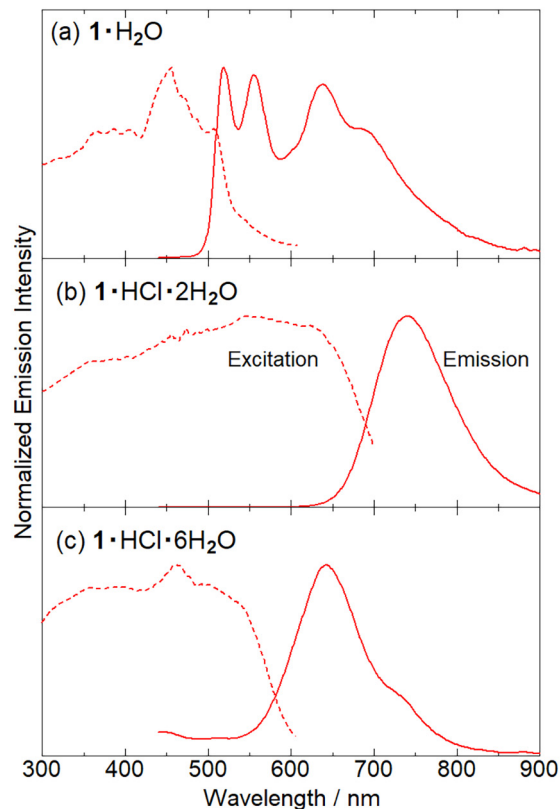


図 3. (a) **1**, (b) **1**·HCl·2H<sub>2</sub>O, (c) **1**·HCl·6H<sub>2</sub>O の室温固体状態における励起-発光スペクトル。

弱いと考えられる六水和物結晶 **1**·HCl·6H<sub>2</sub>O が、二水和物結晶 **1**·HCl·2H<sub>2</sub>O よりも短波長側に発光帯を示していることと一致する傾向であり、HCl 付加が本 Pt(II)錯体系における発光特性を大きく変動させた要因であると言えよう。

### 4 プロトン伝導性と水蒸気吸着挙動

発光性 Pt(II)錯体系はこれまでほとんどプロトン伝導体として注目されてこなかったが、プロトン伝導チャンネルを形成しやすい次元積層構造を巧みに利用すれば、白金間相互作用に基づく発光特性と連動した画期的なプロトン伝導材料の創出につながる可能性を秘める。そのような期待から、**1** および **1**·HCl のプロトン伝導度の相対湿度依存性を測定した。得られた結果を水蒸気吸着等温線測定結果と合わせて図 4 に示す。298 K、相対湿度 40%RH における **1**·HCl のプロトン伝導度 ( $1.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ) は錯体 **1** ( $1.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ) よりも 1 桁高く、酸性度の高い HCl が付加されたことに由来すると考えられる。いずれの錯体も相対湿度の上昇に伴い、プロトン伝導度が向上し、95%RH における伝導度は **1**·HCl で  $6.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  に到達した。この強い相対湿度依存性は、吸着水がプロトン伝導に重要な役割を果たしていることを示唆するものと考えられる。**1**·HCl の伝導度はプロトン伝導体として有名な Nafion 膜

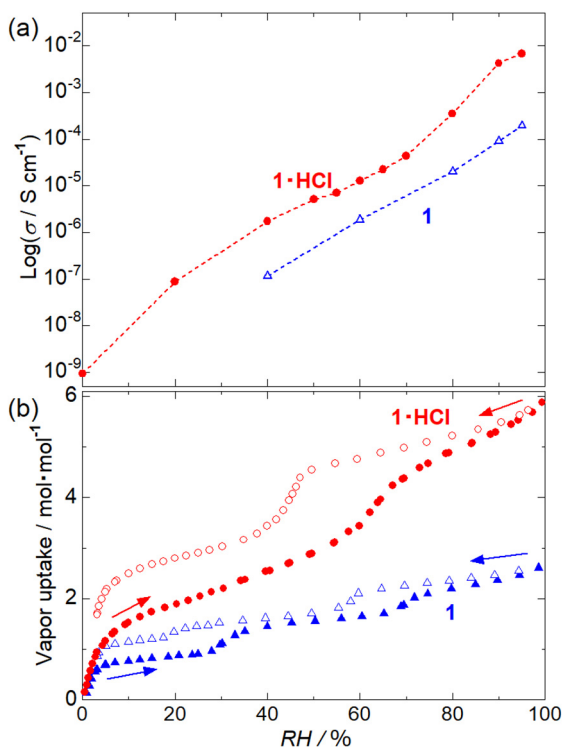


図 4. **1** および **1-HCl** の(a)プロトン伝導度の相対湿度依存性と(b)水蒸気吸着等温線 (298 K).

( $\sim 0.1 \text{ S cm}^{-1}$ ) にかなり近く、これまで報告された Pt(II)錯体系ではトップレコードといえるレベルにある。注目すべきは、**1-HCl** が 70%RH 以上の領域において、プロトン伝導度が急激に向上している振る舞いである。水蒸気吸着等温線測定から、60%RH 以上の領域で **1-HCl·2H<sub>2</sub>O** から **1-HCl·6H<sub>2</sub>O** への転移に伴う吸着水の増加が明瞭に観測されたことから、六水和物相への転移がプロトン伝導度の急激な上昇に寄与している可能性が高い。実際、相対湿度一定条件下におけるプロトン伝導度の温度依存性測定により、活性化エネルギー ( $E_a$ ) を見積もったところ、**1-HCl·2H<sub>2</sub>O** に対応する 50%RH では  $E_a = 0.39 \text{ eV}$  であったが、**1-HCl·6H<sub>2</sub>O** へ転移していると想定される 95%RH では  $E_a = 0.19 \text{ eV}$  まで低下することが確認され、**1-HCl·6H<sub>2</sub>O** 相が高プロトン伝導性実現に寄与していることが確認された。一方、錯体 **1** は 2 段階のヒステリシスを伴う水蒸気吸着特性を有することが明らかとなったが、100%RH においても Pt(II)錯体 **1** 分子当たり水 3 分子程度しか吸着されず、酸性度の高い HCl も存在しないために、プロトン伝導度が **1-HCl** よりも低くなったと推察される。

##### 5 相対湿度に依存したベイポクロミック発光

水蒸気吸着等温線測定より、**1-HCl** が無水物相から二水和物相 **1-HCl·2H<sub>2</sub>O** を経て六水和物相 **1-HCl·6H<sub>2</sub>O** へ転移していることが強く示唆された

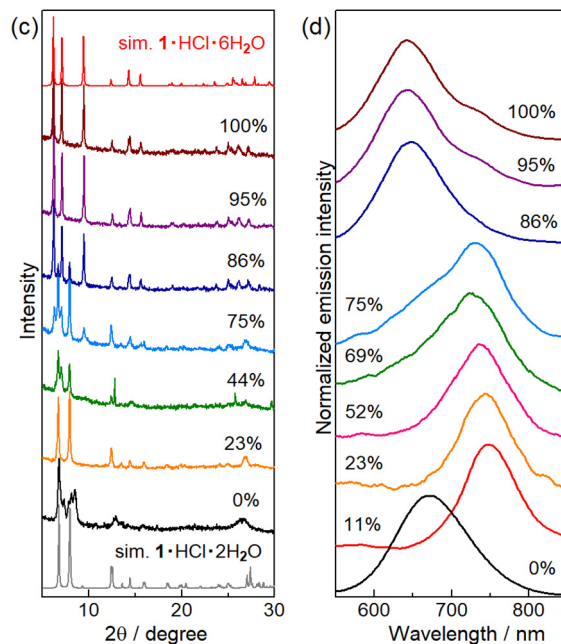


図 5. **1-HCl** の(a)粉末 X 線回折パターンと(b)発光スペクトルの相対湿度依存性 (298 K).

ことを踏まえ、粉末 X 線回折 (PXRD) 測定により、より詳細に検討した。0%RH から 100%RH までの各相対湿度条件における PXRD パターンを図 5(a)に示す。23%RH では **1-HCl·2H<sub>2</sub>O** の結晶構造から算出されるシミュレーションパターンとほぼ一致する PXRD パターンが観測された一方、0%RH では 8 度付近のピークが分裂するなど、PXRD パターンが大きく変化していた。これは **1-HCl·2H<sub>2</sub>O** から結晶水を取り除くと異なる結晶構造へ転移することを示唆しており、**1-HCl·2H<sub>2</sub>O** の結晶構造維持に結晶水が重要な役割を果たしていると考えられる。一方、相対湿度を向上させていくと六水和物相 **1-HCl·6H<sub>2</sub>O** に帰属可能な回折ピークが多数出現し、95%RH では六水和物相のシミュレーションパターンとほぼ一致するものに変化した。これは水蒸気吸着等温線測定結果と一致するものであり、六水和物相 **1-HCl·6H<sub>2</sub>O** が高プロトン伝導性の実現の鍵となっていることを直接的に示すものと言える。この水蒸気吸着に伴う二段階の構造転移は、Pt(II)錯体分子の積層構造を大きく変化させることから、発光特性も連動して変化すると期待される。そこで室温固体状態における発光スペクトルの相対湿度依存性を検討した (図 5(b))。0%RH では 670 nm 付近にブロードな発光帯が観測され、23%RH から 75%RH の相対湿度領域では **1-HCl·2H<sub>2</sub>O** の MMLCT 発光とほぼ一致する 740 nm 付近まで長波長シフトすることがわかった。一方、86%RH 以上の領域では逆に 640 nm 付近まで短波長シフトして観測され、これは **1-HCl·6H<sub>2</sub>O** で観測された MMLCT 発光帯と同等の波長域にあることがわかった。スペクトル自体は振動構造を伴わない

ブロードな形状を維持していることから、いずれも MMLCT 発光であると考えられ、水蒸気の吸着によって白金間相互作用が変動した結果が発光極大波長の変動として観測されたものと推察される。

## 6 まとめ

ここまで概説してきた通り、Pt(II)錯体 HCl 付加体である **1**・HCl は水蒸気吸着に応じて無水物相から二水和物相、六水和物相へ順次転移し、吸着水による水素結合ネットワークを介したプロトン伝導と、白金間相互作用に基づく MMLCT 発光挙動が連動する、特異な系であることが明らかとなった。HCl が付加していない錯体 **1** では相対湿度の上昇に応じてプロトン伝導度は向上したが、発光スペクトルはほとんど変化しなかったことを考慮すると、HCl 付加が白金間相互作用に基づく発光特性とプロトン伝導挙動を連動させる重要な役割を果たしていると考えられる。tpypy 配位子の構造異性体を用いた Pt(II)錯体においても本系と酷似した伝導-発光連動挙動が観測されており<sup>2</sup>、白金間相互作用を発光団としてプロトン伝導材料へ展開する試みは、目に見えないプロトン伝導挙動を発光色によって可視化する有望なアプローチであると言えよう。今後、酸性および塩基性官能基を併せ持つ Pt(II)錯体の開発を通じて、さらなる高プロトン伝導性の実現と多色発光化を目指していきたい。

## 謝辞

本研究は北海道大学大学院総合化学院総合化学専攻の学生諸氏（重田泰宏氏、今田慎一郎氏、山本尚孝氏）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。本研究で行った粉末 X 線回折の多くは、BL-8B 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 関係各位に心から感謝申し上げます。科学研究費補助金（JP18K19086, JP17H06367, JP20H05082）の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).
- [3] A. Kobayashi, K. Shimizu, A. Watanabe, Y. Nagao, N. Yoshimura, N. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **58**, 2413-2421 (2019).
- [4] A. Kobayashi, M. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4469-4483 (2014).

## 成果

1. A. Kobayashi, S. Imada, Y. Shigeta, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato, *J. Mater. Chem. C* **7**, 14923-14931 (2019).
2. A. Kobayashi, S. Imada, D. Wang, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato, *Faraday Discuss.* **225**, 184-196 (2021).
3. A. Kobayashi, T. Ehara, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **59**, 9511-9520 (2020).
4. S. Kondo, N. Yoshimura, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato, *Dalton Trans.* **49**, 16946-16953 (2020).
5. N. Yoshimura, A. Kobayashi, W. Genno, T. Okubo, M. Yoshida, M. Kato, *Sustainable Energy Fuels*, **4**, 3450-3457 (2020).

\* akoba@sci.hokudai.ac.jp