pH応答性希土類錯体フィルムにおける発光色の電場制御とプロトン伝導に関する研究

Control of Emission Color by Electric Field for a pH-Responsive Lanthanide-Complex Film with Proton Conduction

研究代表者　東京理科大学　助教　亀渕　萌

Hajime Kamebuchi

Nafion is known as a cation exchange and a highly proton-conductive membrane, where hydrophilic SO_3H groups form cavities of *ca.* 4 nm diameter in swelling with water. Thanks to the cation exchange property, Nafion can conveniently provide any size of transparent films with multifunctionality, *e.g.* magnetism, light emission, proton conduction etc. In this study, an emissive transparent film incorporating Ln^{III}-β-diketonato complexes, $[Ln^{III}_2(PBA)_6]$@Nafion (Ln = Eu, Tb; HPBA = *N*-(2-pyridinyl)benzoylacetamide) has been developed. The emission color of a binary film incorporating the green light-emitting $[Tb^{III}_2(PBA)_6]$ only in acidic condition and red light-emitting $[Eu^{III}_2(PBA)_6]$ only in basic condition, abbreviated as Tb/Eu@Nafion, was reversibly controlled by pH. As the external voltage was applied, a dynamic change in emission color was successfully observed in Tb/Eu@Nafion. Owing to the electric-field-induced gradient of proton concentration, red-colored emission by $[Eu^{III}_2(PBA)_6]$ would be enhanced around positive electrode, where light emission of $[Tb^{III}_2(PBA)_6]$ is supressed due to the deficiency of proton.

要旨

プロトンに応答して発光色が変化する錯体として、β-ジケトン化合物の一種である*N*-(2-pyridinyl)benzoylacetamide (HPBA)を配位させたEu^{III}およびTb^{III}錯体、$[Ln_2(PBA)_6]$ (Ln = Eu, Tb)の 1 : 1 混合溶液は、酸性条件では配位子がプロトン化することでHPBA → Tb^{III}へエネルギー移動して緑色に発光するが、塩基性条件では配位子が脱プロトン化したPBA^-からEu^{III}へエネルギー移動するため赤色の発光が観測できる。このEu及びTb錯体が共存したプロトン伝導性フィルム$[Eu_2(PBA)_6]$/$[Tb_2(PBA)_6]$@Nafionに直流電圧を印加すると、+極から−極にかけて赤色の発光の流れを観測できた。これは、電圧をかけるとプロトンが−極側に引き付けられ、+極近傍はプロトンが欠乏してゆくために、＋極近傍では錯体はプロトン解離型が優勢となり、Eu錯体が優先的に発光するようになるためであると考えられる。

1．まえがき

Nafion はDupont 社が1960年代後半に開発した陽イオン交換膜であり、[1] その物理的耐久性や化学的安定性、高いプロトン伝導性などから燃料電池材料[2] やセンサー、[3] 触媒[4] など幅広く応用されている材料であり、炭素-フッ素からなる疎水性テフロン骨格と末端にスルホン酸基を持つパーフルオロ側鎖から構成されるパーフルオロカーボン材料である。また、Nafion の性質や性能は、その複雑なナノ構造によるものであり、現在まで様々な構造モデルが提唱されてきた。[1] 特に、水やアルコールなどの極性溶媒によって膨潤している場合に対する一つのモデルとして、X 線小角散乱などの結果から、親水性のスルホン酸基を持つパーフルオロ側鎖が溶媒分子を包み込むことによって形成される、直径約4 nm の逆ミセル空間が、5 nm 程度の間隔で繋がったクラスター構造が提案されている。[1] この逆ミセルの内側はスルホン酸基が突き出しているため、水分子やプロトン、その他カチオン性物質を膜内へ導入すること、あるいは膜内におけるこれら物質の輸送を可能としている。そのため、例えばこの空孔内部のプロトンとカチオン性金属錯体を陽イオン交換することで、カチオン性の金属錯体を空孔内部に保持させることができる。つまり、カチオン性金属錯体の溶液に Nafion を浸すだけで、陽イオン交換能によって自発的に金属錯体が取り込まれるため、錯体が有する色・磁性・発光などの特性を発現した透明フィルムを極めて簡便に作製することができる。また、このような構造的特徴から、Nafion は高いプロトン伝導度を示すが、このプロトン伝導度は膜内の水分量に強く依存する。[5] 親水性の SO_3H 基が持つプロトンが水クラスターを介して Grötthuss 機構で伝播していくため、高温・低湿条件では著しくプロトン伝導度が低下することが知られている。[6] また、プロトン応答性錯体を取り込ませたフィルムにおいては、電圧をかけてフィルム内のプロトンを流すことによって機能性を制御することが可能となる。

筆者はこれまでの研究で、プロトンに応答してスピン状態と色が変化する pH 依存スピンクロスオーバー錯体膜の開発を行ってきた。[7] プロトン応答性スピンクロスオーバー錯体としては $[Fe^{II}(diAMsar)]$ (diAMsar = 1,8-diaminosarcophagine)が知られている。これは、pH に応じて磁性（スピン状態）と色が変化するという特性を有する、稀有な鉄(II)錯体である。これを Nafion 膜へ取り込み、緩衝液を用いて pH を調整することによって、スピン状態と色の異なる透明膜を作り分けることに成功した。また、この錯体膜に電圧をかけることで、プロトンの流れに応答したスピン状態制御を行うことができた。

本研究では、この発展として、pH や電圧印加によってフィルムの発光色を制御しようと試みた。特に、Nafion は透明膜であるため、発光する錯体を導入したフィルムは透明発光体となり、自身による光散乱や吸収が抑えられるため、液晶フィルムなどの省エネ材料として期待される。そこで、pH によって発光色が変化する錯体として、中心金属に希土類イオンであるテルビウム(III)およびユーロピウム(III)を用いた$[Tb_2(PBA)_6]$, $[Eu_2(PBA)_6]$の 2 種類の錯体を同時に Nafion に導入した。これにより、フィルムの発光色を pH によって制御し、最終的には、このフィルムに電圧を印加することでフィルム内のプロトン流をコントロールし、発光色を制御することを目指した。

２．錯体の結晶構造

配位子である HPBA は、既報に従って合成した。[8] この HPBA と硝酸ユーロピウム(III)六水和物または硝酸テルビウム(III)六水和物と塩基性条件下で結晶化させることにより、錯体の単結晶を得ることができた。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、ユーロピウム(III)錯体とテルビウム(III)錯体は全く同形構造であることが判明したので、以下ユーロピウム(III)錯体について結晶構造を説明する。また、結晶学的データを表 1 にまとめた。

表 1. 錯体の主な結晶学的データ

	$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$	$[Tb^{III}_2(PBA)_6]$
Crystal System	*Orthorhombic*	*Orthorhombic*
Formula	$C_{84}H_{68}N_{12}O_{13}Eu_2$	$C_{84}H_{68}N_{12}O_{13}Tb_2$
Molecular Weight	1758.3	1770.4
Temperature (K)	173	173
a (Å)	15.0798(7)	15.039(8)
b (Å)	17.9879(9)	17.955(9)
c (Å)	29.095(2)	29.14(2)
V (Å^3)	7891.9(7)	7869(7)
Space Group	*Pbca*	*Pbca*
Z	8	8
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0366	0.0373
wR_2 (all data)	0.0555	0.0612
Goodness of Fit	0.945	0.930

HPBA はβ−ジケトン部位のみではなく、2 つの配位子がピリジン部位の N 原子も配位して架橋することにより、2 核錯体となっていた（図 1)。また、Eu を架橋していない 4 つの HPBA は、ピリジン部位の N 原子とアミン部位の NH が分子間水素結合を形成しており、Eu を架橋している 2 つの HPBA はアミン部位の NH が結晶水と水素結合を形成していた。水素結合距離は N(1)…N(3) = 3.018(5) Å、N(2)…N(4) = 3.030(5) Å、N(5)…O(7) = 2.909(6) Å であった。また、Eu 金属周りの配位構造を図 2 に示した。図 2 より、HPBA は Eu^{III} イオンに対して O_7N_1 の 8 配位環境をとっており、四角柱の底面が互いに捻れた「捻れ四角柱型構造（アンチスクウェアープリズム構造 (square antiprismatic geometry: SAP)）」であることが分かった。この捻れ四角柱のパラメーター d_{in}, d_{pp}, Φ を表 1 にまとめた。底面 O(1)O(2)O(3)O(4) の d_{in} は d_{in} = 2.728(4) ~ 2.805(4) Å の範囲にあり、差が小さいことから、正方形に近く、平面性の高い四角形であった。一方、底面 O(5)N(6)O(6)O(5)*の d_{in} は d_{in} = 2.790(5) ~ 3.414(4) Å で差が大きく、歪んだ四角形であることが分かった。図 2(b)からも、歪んだ底面であることが確認できる。また、2 つの四角形の対角線間の角度は Φ = 40.35(9) ~ 51.1(2) °であった。底面間の距離は d_{pp} = 2.59(2) Å であった。

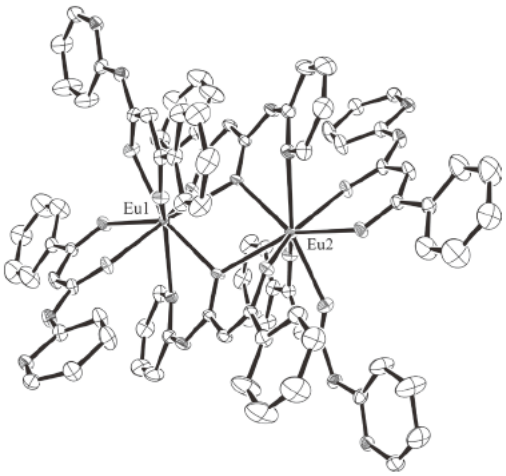

図 1. $[Eu^{III}_2(PBA)_6]$の X 線結晶構造

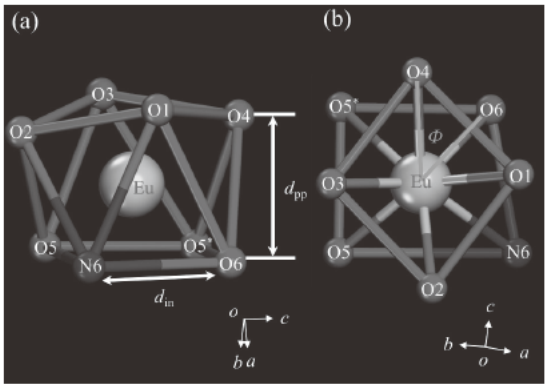

図 2. $[Eu^{III}_2(PBA)_6]$の配位構造

3．Nafion 膜への錯体導入量

本研究で作成した錯体膜は陽イオン交換により物質導入を行う方法を取っているため、スピンコート法やキャスト法等で得られるフィルムとは異なり、フィルム内に担持されている錯体分子の量（濃度）は自明ではない。したがって、何らかの手段を用いて Nafion 内部へ取り込まれた錯体分子を定量する必要がある。そこで本研究では、以下に示すように Nafion を浸す錯体溶液に対して紫外可視分光法を適用することにより、間接的に錯体導入量の定量化を試みた。また、L. Yang らの論文では、Nafion 膜への錯体の導入量と測定温度に対する、プロトン伝導度の関係が報告されている。[8] ここでは、イミダゾール類が配位した Pt^{II}錯体を Nafion へ導入し、導入量とプロトン伝導度の関係を調べたところ、錯体導入量が上昇するにつれてプロトン伝導度が減少することが示された。これは、Nafion 内のイオンチャネルに錯体分子が詰まっていくことにより、プロトン伝導のパスが縮小されていくためだと考えられている。本研究では、発光をプロトンの流れによって制御することを目的としており、よりプロトン伝導度の高い錯体膜が必要だと考えられる。したがって、Nafion への錯体導入量の変化を調べることが極めて重要である。

上で述べたように、$[Tb^{III}_2(PBA)_6]$および$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$の溶液に Nafion 膜を浸すことによって、Nafion の陽イオン交換能により錯体が取り込まれてゆく。このとき、Nafion を引き揚げた後に残る錯体溶液（残液）の濃度は、Nafion を浸す前の錯体溶液（母液）の濃度よりも低くなっているはずである。したがって、残液の吸収スペクトルは母液の吸収スペクトルよりも吸収強度が減少することになる。この強度変化から、Nafion へ取り込まれた錯体量を定量することが可能となる。Y. Funasako, T. Mochida らも同様の方法によって Nafion への物質導入量の定量を行っている。[9]

母液および残液の吸収スペクトルの時間依存性を図 3 に示した。母液の吸収スペクトルは 334 nm に極大吸収を示し、Nafion の浸漬時間が長くなるにつれてこの吸収ピークの強度が減少していく様子が見られた。40 時間を超えた辺りから吸収強度の減少幅が小さくなっていき、含浸時間 90 h で吸光度の減少が殆ど無くなることが分かった。母液とこれら残液の吸光度差から Lambert-Beer の法則を適用することで、Nafion 膜への錯体の導入量を計算することができ、その結果を表 2 および図 4 に示した。

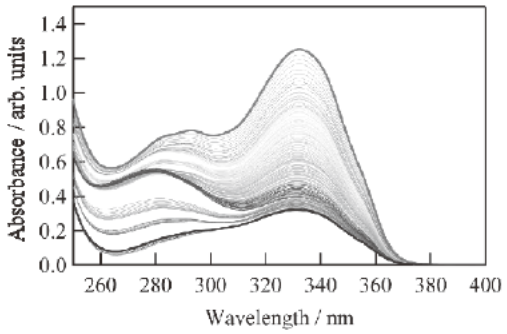

図 3. 残液の吸収スペクトルの時間変化

表 2. 錯体導入量の時間依存性

時間 / h	導入量 / mg	濃度 / 10^{-5} mol/g(Nafion)
10	5.87	2.03
20	8.38	2.90
30	10.82	3.74
40	12.21	4.22
50	13.25	4.58
60	14.24	4.92
70	14.74	5.09
80	15.55	5.37
90	16.08	5.56

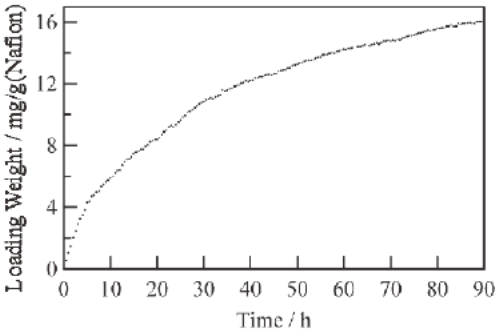

図 4. 浸漬時間と錯体導入量の関係

図 4 から、含浸時間の増加とともに膜内への錯体の導入量も増加していることが分かった。また、今回実験した膜および錯体溶液の条件 (Nafion 膜の大きさ約 1.5 cm × 3.0 cm 、錯体溶液濃度 $c = 1.0 \times 10^{-5}$ M, 200 mL) では、90 h 程度で錯体の導入量変化はほとんどなく、ほぼ飽和に達していると言える。しかし、溶液の濃度、体積、Nafion 膜の大きさによって、錯体導入が飽和に達するまでの時間は変化すると考えられる。

４．発光スペクトル測定の結果と考察

４．１　溶液状態での発光測定

$[Tb^{III}_2(PBA)_6]$と$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$は EtOH 中で室温では発光を肉眼で確認できなかったため、EtOH 中で、液体窒素を用いて 77 K で発光スペクトルを測定し、結果を図 5 に示した。EtOH 中の$[Tb^{III}_2(PBA)_6]$と$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$の発光極大波長はそれぞれ 545 nm、615 nm に観測された。$[Tb^{III}_2(PBA)_6]$の 545 nm での発光は、Tb の $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ の f-f 遷移に由来する発光であり、$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$の 615 nm での発光は、Eu の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ の f-f 遷移に由来する発光であると帰属できる。なお、溶液状態での発光の pH 依存性を確認するため、Britton-Robinson の広域緩衝液を加えて pH 調整を行ったところ、液体窒素で冷却しても発光しなくなった。これは、水分子の振動と発光緩和過程が競争し消光するためであり、溶液状態では発光スペクトルの pH 依存性を調べることはできないと分かった。

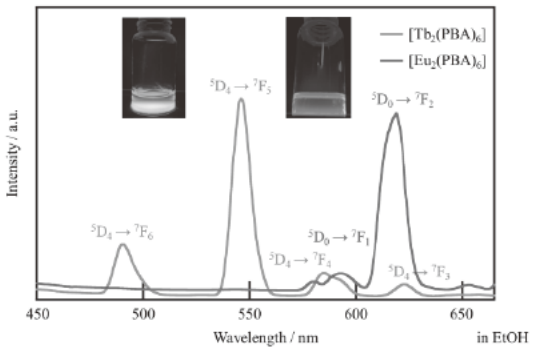

図 5. $[Tb^{III}_2(PBA)_6]$と$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$の発光スペクトル (77 K)

４．２　膜状態での発光スペクトル

$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$及び$[Tb^{III}_2(PBA)_6]$を１：１のモル比で EtOH に溶解させた溶液に対して、Nafion 膜を浸すことで作製した 2 成分フィルム$[Eu^{III}_2(PBA)_6]/[Tb^{III}_2(PBA)_6]$@Nafion に、pH

2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 の Britton-Robinson 広域緩衝液を作用させ、発光の様子を観察した。すると、実際に紫外線を膜に照射したときに pH 2 から pH 6 では緑色、pH 7, pH 8 では黄色、pH 9 から pH 12 は赤色に発光していることが確認できた。また、この際の発光スペクトル変化を図 6 にまとめた。この発光スペクトルの pH 依存性から、pH が上昇するにつれて Tb^{III} 由来の 615 nm のピーク（$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$）が大きくなり、同時に Eu^{III} 由来の 545 nm のピーク（$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$）が小さくなることが確認できた。このことから、この 2 成分系フィルム $[Eu^{III}{}_2(PBA)_6]/[Tb^{III}{}_2(PBA)_6]$@Nafion は酸性条件では Tb^{III} 由来の緑色発光、塩基性条件では Eu^{III} 由来の赤色発光が観測できたと言える。また、545 nm, 615 nm のピークが両方とも見えている pH 7, pH 8 では赤と緑の光が合わさった黄色に発光する。また、このように溶液状態では低温でしか発光しない錯体が、

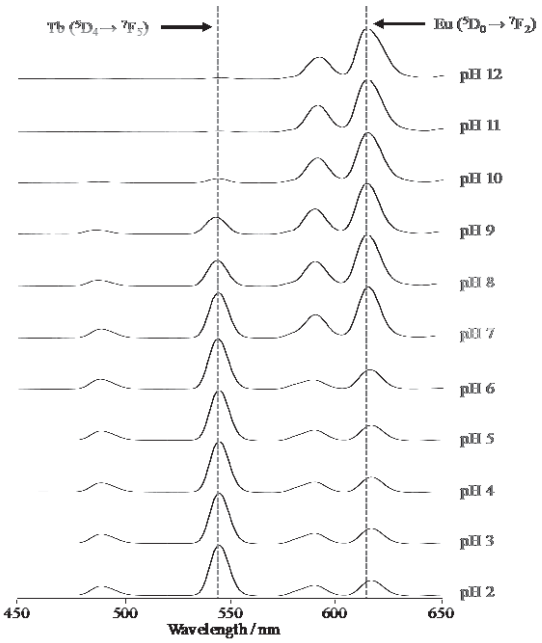

図 6. $[Eu^{III}{}_2(PBA)_6]/[Tb^{III}{}_2(PBA)_6]$@Nafion の発光スペクトルの pH 依存性

Nafion に取り込まれることによって室温で発光するのは、Rigid Medium Effect と呼ばれる効果によって説明することができると考えられる。[10] これは溶液状態に比べて周辺環境が固定化されており（Rigid な状態）、励起状態における溶媒再配列などの影響が除かれ、無輻射失活が抑えられることが一因と考えられており、膜化することには、溶液状態では低温でしか発光しない錯体を室温で光らせることができるというメリットがあると言える。

５．プロトンの流れによる発光色制御

Nafion はプロトン伝導膜であるため、電圧を印加することで、膜内にプロトン濃度勾配を発生させることができる。これを利用して、$[Tb^{III}{}_2(PBA)_6]/[Eu^{III}{}_2(PBA)_6]$@Nafion に直流電圧を印加し、膜内のプロトンの流れをコントロールすることで発光色の制御を試みた。まず、電圧印加実験を行う前に、$[Tb^{III}{}_2(PBA)_6]/[Eu^{III}{}_2(PBA)_6]$@Nafion を pH 3 の Britton-Robinson の広域緩衝液に 5 分間浸すことで、$[Tb^{III}{}_2(PBA)_6]/[Eu^{III}{}_2(PBA)_6]$@Nafion 内に充分な量のプロトンを含ませる前処理を行った。その後、このフィルムの両端をアルミニウム電極で挟んだうえで電極ごとガラス板と接着させ、ガラス板ごと上下からクリップで挟んで固定するとともに、アルミ箔と Nafion を密着させた。また、このようにガラス板で挟み込むことによって Nafion から水が蒸発しにくくなるという効果もある。その後、ミノムシクリップでガラス板からはみ出したアルミニウム電極を挟み、本研究助成の設備備品費により導入した Keithley ソースメーター 2450 を用いてフィルムの面内方向に 40 V の直流電圧を印加した。このときの電極間距離

は、約 0.5 cm であった。$[Tb^{III}_2(PBA)_6]/[Eu^{III}_2(PBA)_6]$@Nafion に 40 V の電圧を印加しつつ、365 nm の紫外光（ハンディ UV ランプ SLUV-4, アズワン社製）を照射しながら発光観察を行った結果、+極から–極にかけて赤色の発光の流れを観測することができ、最終的に約 6 分で全体が赤色発光した。また、$[Tb^{III}_2(PBA)_6]/[Eu^{III}_2(PBA)_6]$@Nafion は、電圧印加途中では図 7 のように–極近傍は緑色、+極近傍は赤色に、中間では黄色に発光した。

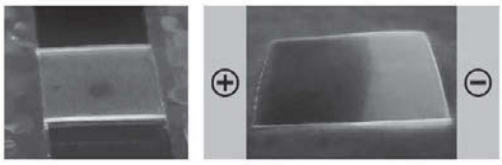

図 7. 電圧印加前（左）および電圧印加後（右）における$[Eu^{III}_2(PBA)_6]/[Tb^{III}_2(PBA)_6]$@Nafion の発光の様子

このような現象が観測されたメカニズムは以下のように説明できる。最初に酸性条件でこの錯体膜を作りプロトンを含ませておくと、膜内は酸性であるので Tb^{III} 由来の緑色に発光している。ここで、電圧をかけるとプロトンは–極側に引き付けられるために、プロトンが流れる。すると+極近傍はプロトンが欠乏していくため、錯体はプロトン解離型が優勢となるために$[Tb^{III}_2(PBA)_6]$の Tb^{III} 由来の発光が抑制され、$[Eu^{III}_2(PBA)_6]$の Eu^{III} 由来の発光が優先的に観測される。そのため、我々の目には赤く光る流れが見えたと説明できる。この実験の概念図を図 8 に示した。

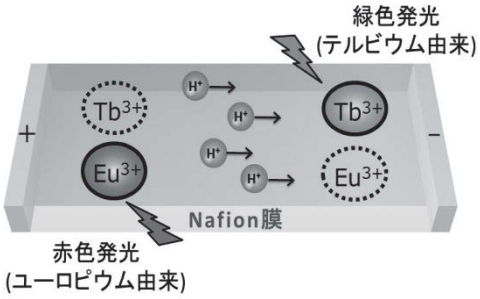

図 8. プロトンの流れによる発光色制御の概念図

６．まとめ

本研究により以下のような成果が得られた。

① Ln-HPBA 錯体の合成・結晶化に成功し、結晶構造を明らかにした。

② Eu 錯体と Tb 錯体が共存した透明発光フィルムの開発に成功し、pH によって発光色の制御を行うことができた。

③ $[Tb^{III}_2(PBA)_6]/[Eu^{III}_2(PBA)_6]$@Nafion に電圧を印加することにより、電場によるプロトンの流れを利用した発光色制御を行うことに成功した。

以上のように、本研究で用いる手法を用いれば、「ナフィオンを錯体溶液に浸すだけ」という極めて簡便な方法で、任意の大きさの透明発光フィルムを作製することができる。本研究により、ナフィオンが機能性透明フィルムの開発、および電場による物性制御の探索を行うための新たな場として認知され、錯体物性化学の分野に大きな波及効果があるものと期待される。また、本研究は電圧印加によって誘起されたナフィオンのプロトンの流れを可視化したことを意味している。流れの可視化は流動もしくはそれに伴う諸現象の物理的な把握を容易にするばかりでなく、現象の

理解を助けるのに優れていることから、他分野への波及効果が大いに期待される。

本研究課題に対して助成してくださり、マツダ財団に対して心より感謝申し上げたい。

参考文献

(1) K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535.

(2) V. D. Noto, E. Negro, J. Y. Sanchez, C. Iojoiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2183.

(3) L. Gao, C. J. Seliskar, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2481.

(4) G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2413.

(5) T. A. Zawodzinski Jr., M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6040.

(6) W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Membr. Sci.* **1983**, *13*, 307.

(7) H. Kamebuchi, M. Enomoto, N. Kojima, "Progress of Multifunctional Spin Crossover Complex Film Based on Nafion" in *Nafion: Properties, Structure and Applications* **2016**, Nova Science Publishers, pp.119-140.

(8) L. Yang, B. Tang, P. Wu, *J. Membr. Sci*. **2014**, *467*, 236.

(9) Y. Funasako, T. Mochida, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4688.

(10) A. Ito, T. E. Knight, D. J. Stewart, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A,* **2014**, *118*, 10326.