

整理番号	H29-J-109	報告者氏名	亀淵 萌
------	-----------	-------	------

研究課題名

プロトン伝導性ポリマーを利用したフルカラー発光の制御

<代表研究者> 機関名：東京理科大学 職名：助教 氏名：亀淵 萌

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は陽イオン交換膜・プロトン伝導膜として有名な Nafion とカチオン性の機能性錯体を組み合わせることで様々な機能性透明フィルムの開発を行うことを基本コンセプトとしている。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を取り込まれるため、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。特に、プロトン応答性錯体を取り込ませたフィルムでは、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。

今回は、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して試みた。そこで、プロトンに反応して発光色に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)を配位させたユーロピウム(III)およびテルビウム(III)錯体 $[Ln^{III}_2(PBA)_6]$  (Ln = Eu, Tb)を用いた。これら2種類の錯体の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<sup>III</sup>へのエネルギー移動が効率よく起こるために緑色に発光するが、塩基性条件では配位子が脱プロトン化したPBA<sup>-</sup>からEu<sup>III</sup>へのエネルギー移動が支配的となるため赤色発光のみが観測できる。今回は、このEuおよびTb錯体をNafionに導入することで、この透明発光フィルムの発光色をpH変化や、電圧印加により発生したプロトンの流れによって制御することを第一段階の目的とした。次に、新たにガドリニウム(III)錯体 $[Gd^{III}_2(PBA)_6]$ を合成し、 $[Gd^{III}_2(PBA)_6]$ がpHに殆ど依存せず青色発光を示すことを利用して、これら3種類のランタノイド錯体をプロトン伝導膜：ナフィオンの内部に共存させ、プロトンに反応して発光色に変化する透明フルカラー発光フィルムを開発することを第二段階の目的とした。

陽イオン交換によってTb<sup>III</sup>錯体とEu<sup>III</sup>錯体が共存した透明発光フィルム $[Tb^{III}_2(PBA)_6]/[Eu^{III}_2(PBA)_6]@Nafion$ を開発した。このフィルムはpHによって自在に発光色が制御でき、酸性条件ではTb<sup>III</sup>錯体由来の緑色、塩基性条件ではEu<sup>III</sup>錯体由来の赤色発光を示した。最終的には、酸性条件で作成したフィルムに40Vの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することができ、電場によってフィルムの発光色を制御することにも成功した。また、 $[Gd^{III}_2(PBA)_6]$ を成功裡に合成し、X線結晶構造を明らかにできた。3種類の錯体を導入した $[Eu^{III}_2(PBA)_6]/[Tb^{III}_2(PBA)_6]/[Gd^{III}_2(PBA)_6]@Nafion$ は、シアン・ホワイト・マゼンタに相当する色を示し、フルカラー制御の目標をある程度達成できた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター発表

**H. Kamebuchi**, T. Yoshioka, M. Tadokoro, “Development of Tunable Red-to-Green Emitting Transparent Film with Dinuclear Eu/Tb Complexes via pH and Proton Flow in Nafion”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry; ICC2018, Sendai International Center, S35-P11, July 30th-August 4th, 2018.

**Best Poster Award** を受賞した。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

本研究は陽イオン交換膜であり、プロトン伝導膜としても有名な Nafion とカチオン性の機能性錯体を組み合わせることで様々な機能性透明フィルムの開発を行うことを基本コンセプトとしている。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を取り込まれるため、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。特に、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。これまで Nafion 中に金属錯体を担持させた例として、A. Hauser らによるスピנקロスオーバー鉄(II)錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-mephen})_3]@\text{Nafion}$  の光誘起スピン転移を調べたものや、軸配位子である溶媒分子の着脱で色変化するニッケル(II)錯体膜  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})(\text{Me}_3\text{Ren})]@\text{Nafion}$  ( $\text{R} = \text{tBu, Me}$ ) の開発などがある。しかしながら、いずれもプロトン伝導性に着目したものではない。

申請者は、これまでの研究でプロトンに反応してスピン状態と色が変わる pH 依存スピנקロスオーバー錯体膜の開発を行ってきた。プロトン応答性スピנקロスオーバー錯体としては  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$  ( $\text{diAMsar} = 1,8\text{-diaminosarcophagine}$ ) が知られている。これは、pH に応じて磁性 (スピン状態) と色が変わるといった特性を有する、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、プロトンの流れに反応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わる錯体として、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  $[\text{Tb}_2(\text{PBA})_6]$ ,  $[\text{Eu}_2(\text{PBA})_6]$  の2種類の錯体(Fig.1)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。また、新たにガドリニウム(III)錯体  $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$  を合成し、 $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$  が pH に殆ど依存せず青色発光を示すことを利用して、これら3種類のランタノイド錯体をプロトン伝導膜: ナフィオンの内部に共存させ、プロトンに反応して発光色が変わる透明フルカラー発光フィルムを開発することを目的とした。

透明発光フィルムの作成は、まず  $[\text{Tb}_2(\text{PBA})_6]$  および  $[\text{Eu}_2(\text{PBA})_6]$  を EtOH に 1:1 のモル比で溶解させた後、イオン交換を促すため pH = 3 の緩衝液で pH を調整した。この溶液に Na-form の Nafion 膜を室温で 48 h 浸すことで、Nafion 膜中に錯体を導入した。UV-vis 吸収スペクトルから錯体導入量を見積もったところ、Nafion 膜 1 グラムあたり 13.25 mg との結果が得られた。

$[\text{Tb}_2(\text{PBA})_6]$  および  $[\text{Eu}_2(\text{PBA})_6]$  を 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  $[\text{Tb}_2(\text{PBA})_6]/[\text{Eu}_2(\text{PBA})_6]@\text{Nafion}$  に、pH 2, 3, 4, 5, 6, 7,

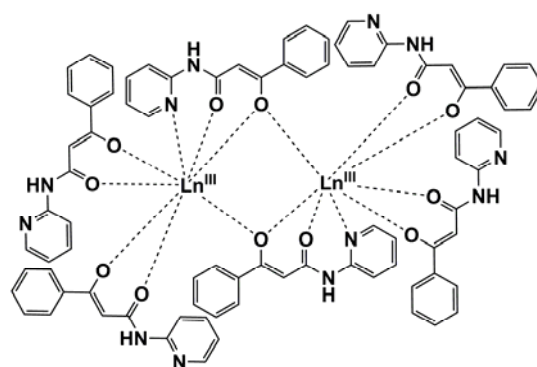


Fig.1 Molecular structure of  $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$ .

また、新たにガドリニウム(III)錯体  $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$  を合成し、 $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]$  が pH に殆ど依存せず青色発光を示すことを利用して、これら3種類のランタノイド錯体をプロトン伝導膜: ナフィオンの内部に共存させ、プロトンに反応して発光色が変わる透明フルカラー発光フィルムを開発することを目的とした。

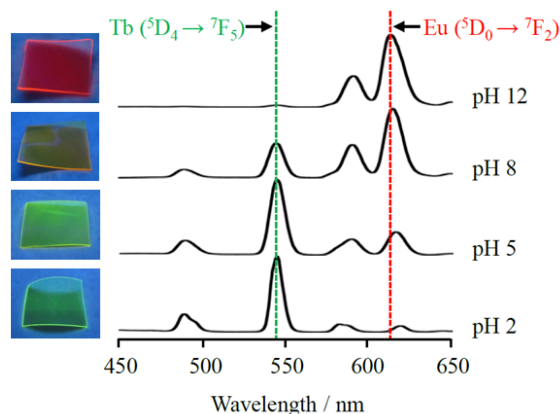


Fig.2 Emission spectra of  $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{PBA})_6]@\text{Nafion}$ .

8, 9, 10, 11, 12 の Britton-Robinson の広域緩衝液を作用させ、フィルム内部の pH コントロールを行った。すると、365 nm の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、発光スペクトル測定から、pH が上昇するにつれて Tb<sup>III</sup> 由来の 545 nm のピーク ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) 強度が小さくなり、同時に Eu<sup>III</sup> 由来の 615 nm のピーク ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) 強度が大きくなることが確認できた (Fig.2)。このことから、[Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion は酸性条件では [Tb<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>] 由来の緑色発光、塩基性条件では [Eu<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>] 由来の赤色発光が観測できたと考えられる。また、pH 7, pH 8 条件では、545 nm, 615 nm のピークが両方とも見えていることから、赤色と緑色の光が混合した黄色発光が観測されたと考えられる。また、これらの錯体は、溶液状態では室温では発光せず、低温でしか発光を観測できなかった。錯体が Nafion に取り込まれることによって室温で発光するのは、A. Itoh らが提唱した "Rigid Medium Effect" によって説明することができる。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いる。これは、溶液状態では低温などの低振動条件でしか発光しない錯体を Nafion 内に固定してフィルム化するメリットであると言える。

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、DMF から調製した [Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion に電圧を印加し、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。電圧印加の前に、[Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion を pH 3 の Britton-Robinson の広域緩衝液に 5 分間浸すことで、[Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion 内を酸性条件にした。[Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion への電圧印加は以下のように行った。まず、電極をアクリル板と接着した。[Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion をこのアクリル板と電極で挟み、アクリル板ごと上下からクリップで挟んで固定するとともに、電極と Nafion を密着させた。その後、Keithley ソースメーター 2400 を用いてフィルムの面内方向に 40 V の電圧を印加した。このときの電極間距離は、約 0.5 cm であった。

[Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion に 40 V の電圧を印加しつつ、365 nm の紫外光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 (Fig.3)、最終的に約 6 分で全体が赤色発光した。また、[Tb<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Eu<sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafion は、電圧印加途中では、-極近傍は緑色、+極近傍は赤色に発光した。中間付近のわずかな領域においては、黄色に発光した。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 (Fig.4)。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 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<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>] の Tb 由来の発光が抑制され、[Eu<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>] の Eu 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言明できる。

次に、青色発光素子としてガドリニウム(III)錯体 [Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>] の合成を新たに行った。まず、HPBA と NaOH をメタノールに溶かした溶液と、Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O をメタノールに溶かした溶液を、メタノールを溶媒としてゆっくり拡散させた。3 日間室温で静置したところ、黄色の菱形単結晶 [Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>] が析出した。この単結晶を X 線構造解析したところ、Eu および Tb 錯体と同様に、[Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>] の配

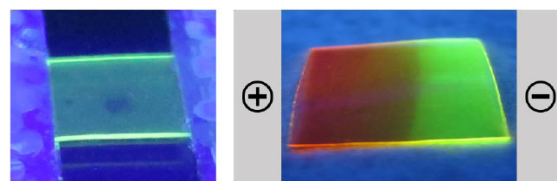


Fig.3 Photographs of Tb/Eu@Nafion before (left) and after applying voltage (right).

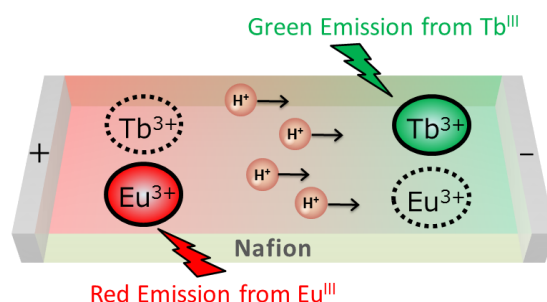


Fig.4 Schematic illustration of the emission color tuning in Tb/Eu@Nafion under the applied voltage.

位子である HPBA は、 $\beta$ -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 (Fig.5)。また、Gd 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、Gd 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  $N(3)\cdots N(6) = 3.013(6) \text{ \AA}$ 、 $N(4)\cdots N(5) = 3.021(6) \text{ \AA}$ 、 $N(2)\cdots O(7) = 2.903(7) \text{ \AA}$  であった。また、Gd 金属周りの配位構造については、HPBAはGd<sup>III</sup>イオンに対してO<sub>7</sub>N<sub>1</sub>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 (アンチスクウェアプリズム構造(square antiprismatic geometry: SAP))」であることが分かった(Fig.6)。さらに、この捻れ四角柱型構造のパラメーターとして、底面の面間距離を  $d_{pp}$ 、底面内の最小配位原子間距離を  $d_m$ 、底面の対角線間の角度を  $\Phi$  と定義する。底面となる四角形 O(4)O(5)O(3)O(2)の  $d_m$  は  $d_m = 2.724(5) \sim 2.777(5) \text{ \AA}$  の範囲にあり、比較的正方形に近く、平面性の高い四角形であった。これに対して、底面 O(6)N(7)O(1)O(1)\*の  $d_m$  は  $d_m = 2.772(5) \sim 3.343(5) \text{ \AA}$  で差が大きく、歪んだ四角形であることが分かった。また、2つの四角形の対角線間の角度は  $\Phi = 40.70 \sim 50.41^\circ$  であった。底面間の距離は  $d_{pp} = 2.573 \text{ \AA}$  であった。このように、今回新たに合成した[Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]の分子構造・結晶構造を初めて明らかにすることに成功した。

ガドリニウム錯体[Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]の結晶をエタノールに溶かしたところ、酸性でも塩基性でも青色の発光を示したものの、酸性条件ではやや発光の強度が弱く、塩基性条件では強く発光した。また、塩基性条件ではやや緑がかかった青緑色の発光色を示した。これら3種類のランタノイド錯体をプロトン伝導膜: ナフィオンの内部に共存させ、プロトンに応答して発光色に変化する透明フルカラー発光フィルム[Eu<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Tb<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]/[Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>]@Nafionの開発を試みた。次に、緩衝液を用いたpH調整によって発光色の観察を行った。酸性条件ではテルビウム錯体由来の緑色とガドリニウム錯体由来の青色発光が混ざり合い、シアン(空色)発光を示す一方、塩基性条件ではユーロピウム錯体由来の赤色とガドリニウム錯体由来の青色が混合し、赤紫色(マゼンタ)を示した。中性付近では白色に近い発光を観測できた。今後、精密なスペクトル測定からCIE色度図等を作成して定量的な評価につなげてゆきたい。また、フィルムの両端を電極で挟んで電圧を印加すると、Tb錯体+Gd錯体の発光およびEu錯体+Gd錯体の発光色が見られるものの、再現性が取れていない。また、現状ではフィルム中央付近の中間的なpH領域が狭く、今後は印加電圧の調節や、フィルム調製時のプロトン量、電極等を見直してゆかなければならない。本研究をさらに発展させ、可逆なフルカラー発光制御の実現が期待できる。

これまでの成果を第43回錯体化学国際会議(ICCC2018、仙台)にてポスター発表し、審査委員会からBest Poster Awardを受賞することができた。また、本助成により研究推進のための機器・材料等を揃えることができ、今後も研究を継続できる見通しが立っている。本助成に心より感謝したい。

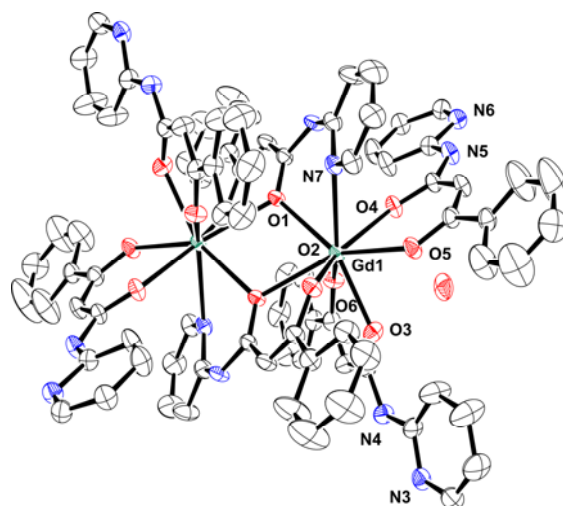


Fig.5 X-ray crystal structure of [Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>].

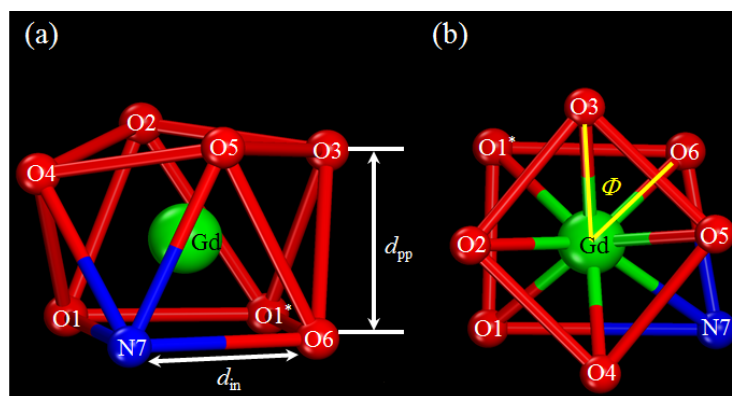


Fig.6 Schematic structure of SAP geometry in [Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>(PBA)<sub>6</sub>].