

アニリニウム誘導体とリン酸アニオンから成る 水素結合性分子結晶の構造とプロトン伝導挙動

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

吉井祐弥,¹ 武田貴志,^{1,2} 星野哲久,^{1,2} 芥川智行^{1,2}

Crystal Structures and Proton Conducting Behaviors of Hydrogen-Bonding Molecular
Crystals of Anilinium Derivative and Phosphate Anion

(¹ Graduate School of Engineering and ² IMRAM, Tohoku University)

Yuya Yoshii,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa Hoshino,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】プロトン伝導体の開発には、電荷キャリアである H^+ の非局在性を促す伝導パスの設計と、より多く H^+ を伝導パスに注入する必要がある。これまでに、MOF の一次元ナノ細孔中にプロトン受容体を配列させたプロトン伝導体が報告され、^[1] プロトン受容体の酸解離度 (pK_a) を高めることでキャリア数を増加させ、伝導度を増加させることに成功している。^[2,3] 一方、プロトン伝導細孔が存在しない純粋な水素結合性の結晶におけるプロトン伝導性と pK_a の相関に興味をもたれる。これまでに、結晶単体でプロトン伝導性を示す無機リン酸塩が数例報告されている。^[4,5] 本研究では、有機カチオンから成るリン酸塩に着目した新規プロトン伝導体の開発を試み、リン酸と有機カチオンの pK_a の差である ΔpK_a とプロトン伝導度の相関についての検討を行った。

有機カチオンには、分子構造が単純で置換基交換による pK_a 制御が容易であるオルトハロ

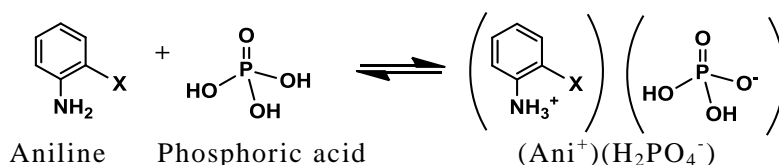


図1 1:1 塩のプロトン移動と分子構造。

アニリニウム誘導体に着目した。フッ素体(i)、塩素体(ii)、臭素体(iii)およびヨウ素体(iv)の各結晶の ΔpK_a はそれぞれ -1.23, -0.68, -0.56 および -0.63 であることから、 ΔpK_a の値が最も 0 に近くプロトンが非局在化すると期待できる臭素体結晶(iii)において高いプロトン伝導性の発現が期待される。

【実験】*o*-フルオロ、クロロ、ブロモおよびヨードアニリンとリン酸を 1:1 の混合比で水-エタノール溶媒に溶解させ、蒸発法により単結晶の作製を行った。作単結晶

X線構造解析、誘電率の温度一周波数依存、TG、DSC測定を行った。また、各温度における誘電率の周波数依存性から、Nyquistプロットよりプロトン伝導度を算出した。

【結果】図2は、 $(o\text{-XAni}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ のユニットセルの**b**-軸投影図である。いずれの結晶も空間群 $P2_1/n$ に属しており、結晶(ii, iii および iv)は同形結晶であった。 $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ は、**b**-軸方向にはしご状の一次元水素結合鎖を形成し、 $o\text{-XAni}^+$ のアンモニウム基

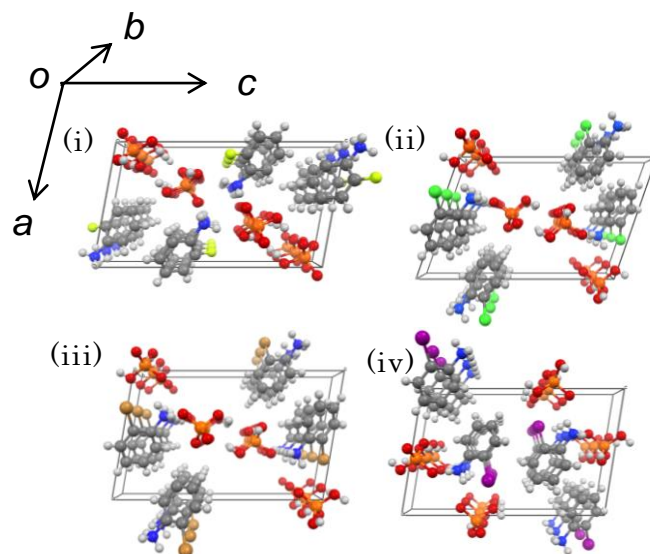


図2 $(o\text{-XAni}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ のユニットセルの**b**-軸投影図。X = F (i), Cl (ii), Br (iii)および I (iv)

が水素結合鎖を架橋することで二次元的な水素結合ネットワークを形成していた。

また、この二次元水素結合ネットワークをもとに、**a**-**c**軸方向へのカチオン層とアニオン層の交互積層構造が確認された。

結晶(i)について融点(378 K)直下までの誘電率の温度一周波数依存性からNyquistプロットを行ったところ、プロトン伝導体に特徴的な半円状の軌跡が出現した(図3)。また、伝導性を示す350 Kにおける単結晶X線結晶構造解析では、水素以外の原子座標は決定され、プロト

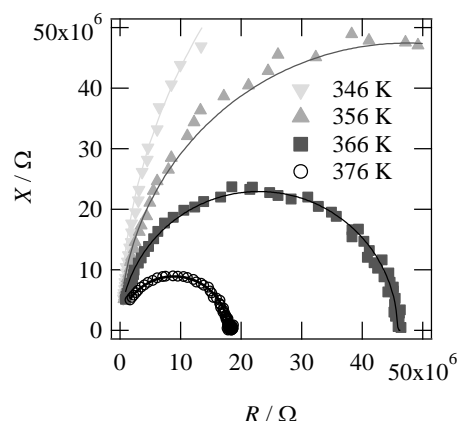


図3 結晶(i)の各温度におけるNyquistプロット

ンの非局在性が見られた。当日は、他のアニリニウム誘導体についての検討を含め、各結晶の ΔpK_a とのプロトン伝導性の相関について議論する。

【参考文献】 [1] S. Kitagawa *et al.*, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 831 - 836., [2] H. Kitagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2034-2036. [3] C. S. Hong *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1 - 6. [4] S. Kitagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12780-12785. [5] C. P. Grey *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 6504-6515.