3P060

$CH_3NH_3^+$を含む非対称一次元チャンネル中におけるプロトン輸送の研究

(北大院・総合化学*, 北大・理**)　○太田 悠基*, 宮﨑 賢太朗*, 景山 義之**, 丸田 悟朗**, 武田 定**

Study of proton transport in an asymmetric one-dimensional channel containing $CH_3NH_3^+$ cation

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.*, School of Science, Hokkaido Univ.**)○Yuki Ohta*, Kentaro Miyazaki*, Yoshiyuki Kageyama**, Goro Maruta**, Sadamu Takeda**

【序】本研究における目的は,生体内膜に見られるようなプロトン能動輸送,つまりプロトンポンプを人工的に発現することおよびその機構を調べることにある。この研究における最も重要なモデルとして,「ラチェット機構」が挙げられる。この機構によると,電荷を帯びた粒子が非対称ポテンシャル(ラチェットポテンシャル)場で運動が束縛される場合,外場(本研究では微弱な交流電場)によってポテンシャル場を周期的に変化させることで,ブラウン運動による拡散を伴いながら荷電粒子が一方向へ輸送される可能性がある(Fig.1)。しかし,この機構に基づいた荷電粒子の能動輸送についての実験的立証はプロトンのような微視的サイズの粒子にでは成されていないため,我々の研究は学術的に大変意義のある研究と言えよう。

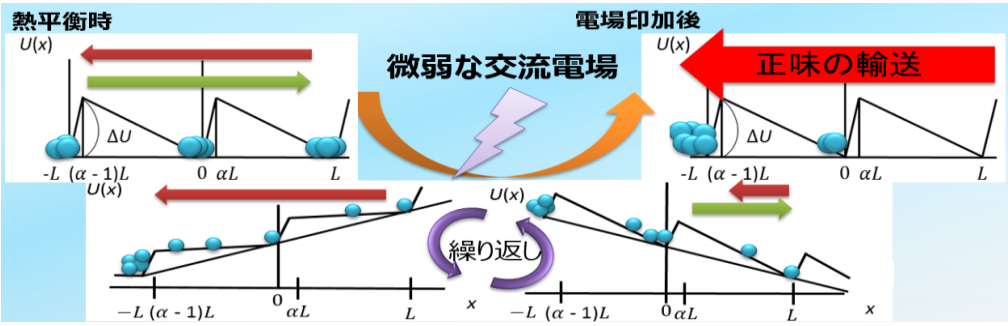

Fig.1 「ラチェット機構」のモデル図

【実験】文献[1]を参考に,結晶$(CH_3NH_3)_2[Fe_2(\mu\text{-}O)(C_2O_4)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$(1)を合成した (Fig.2)。この結晶は,ハニカム構造中に$CH_3NH_3^+$カチオンと水分子が共存する非対称一次元チャンネルを持ち,この構造がラチェットポテンシャルを実現すると考えられる。合成で得た粉末試料を厚さ 0.195 mm のペレット状にして複素インピーダンスを測定した。温度範囲を 30~70℃,相対湿度(RH)を 30～70%,印加交流電圧を 10 mV,100mV,1V ととし,周波数 100 Hz~5 MHz で測定を行った。また,ソーヤ・タワー回路に

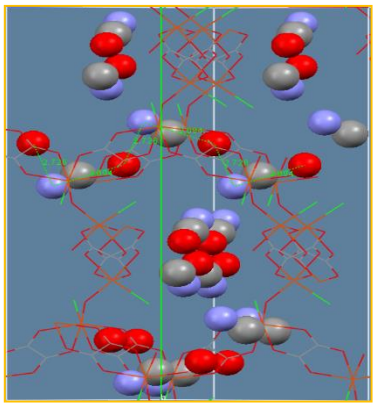

Fig.2 (1)のチャンネル構造

よりこのペレットサンプルの分極の電場応答性を調べ,分極特性とプロトン能動輸送との関係を考察した。印加交流電圧は 9 Vp-p,温度は 30℃,RH は 30~70%,測定周波数は 1 Hz～1 MHz である。

【結果と考察】

複素インピーダンス測定から(1)の微粒子内における直流比抵抗を求めた。Fig.3 に交流電圧 100 mV における直流比抵抗の相対湿度,温度依存性を示す。相対湿度増加に伴って直流比抵抗が指数関数的に減少していることから,水分子の関与したプロトン伝導が起こっていると考えられる。高湿度条件下では温度依存性がほとんどなく,従って,プロトン輸送の活性化エネルギーが小さいことがわかった。また,印加電圧を変えても,直流比抵抗値にほとんど差異がなかった。以上より,チャンネル中でプロトンがブラウン運動によって拡散していることを確認することができ,「ラチェット機構」による能動輸送の必要条件の一つが満たされていることがわかった。

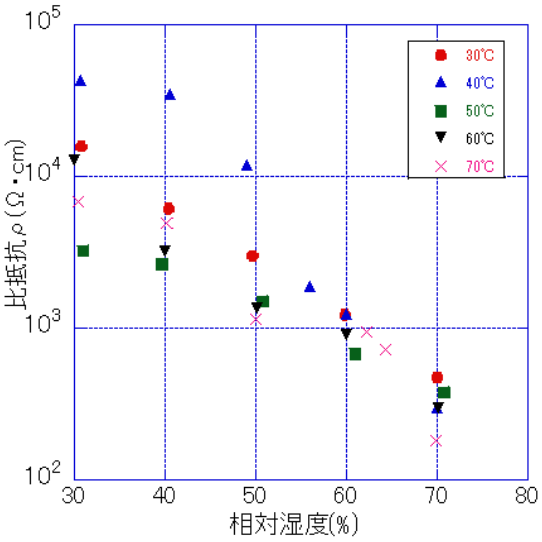

Fig.3 直流比抵抗-相対湿度(100 mV)

ソーヤ・タワー回路を用いた測定からは,Fig.4 のように常誘電体に見られるような $D-E$ 曲線が得られた。低周波数(1Hz～100Hz)では,交流電場 E の変化に対してサンプルの分極が十分に応答するために大きな電束密度 D が発生していると考えられる。この分極の由来は明言できないがチャンネル中に生じたプロトン濃度勾配も寄与している可能性が考えられる。一方,高周波数(10kHz~1MHz)では電場変化に分極が応答できないため,例えばチャンネル中のカチオンの分子反転等の短距離的な分極だけが発生しているのではないかと考えている。

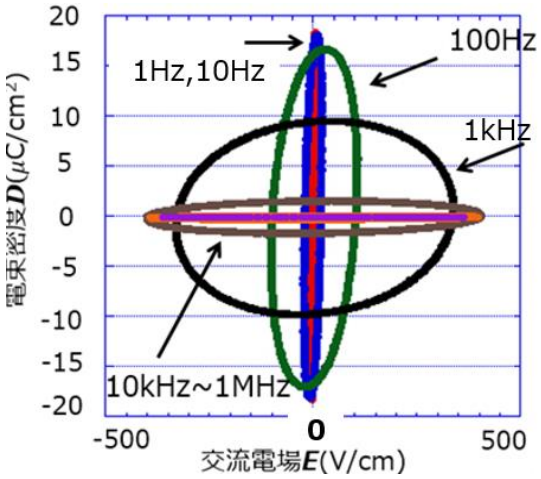

Fig.4 $D-E$ 曲線(温度 30℃, RH40%)

今後は(1)の単結晶を合成し,単結晶を用いてプロトンポンプ発現および機構解明を目指す。また,(1)を重水素化し,重水素固体 NMR を測定することでチャンネル中のカチオンおよび水分子の運動挙動を調べている。さらに,(1)の類似構造体でカチオン種の異なる結晶 $Na_2[Fe_2(\mu\text{-}O)(C_2O_4)_2Cl_2]\cdot 4H_2O$(2)の合成に成功したため,(1)との定性的な比較を行っていく。

文献:[1] Donatella Armentano *et al., Inorg. Chem.* 2008, 47, 3772-3786