

## 4D02

### プロトン能動輸送の可能性のある配位高分子錯体のプロトン伝導特性

(北大・院総化<sup>1</sup>、北大・院理<sup>2</sup>)○太田悠基<sup>1</sup> 景山義之<sup>2</sup> 丸田悟朗<sup>2</sup> 武田定<sup>2</sup>

### Proton conduction properties of coordination polymer complexes with a possible active-transport

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>,  
Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>)

○Ohta Yuki<sup>1</sup>, Kageyama Yoshiyuki<sup>2</sup>, Maruta Goro<sup>2</sup>, Takeda Sadamu<sup>2</sup>

【序】自然界で見られるイオンや物質の能動輸送現象、つまり系の濃度勾配に逆らう方向への輸送現象は、膜たんぱく質プロトンポンプのように我々の生命活動において重要な役割を担っている。このような能動輸送現象の機構のモデルの一つとして、荷電粒子の輸送を束縛するポテンシャルが非対称でノコギリ状 (**Ratchet potential**)の系が提唱されている<sup>[1],[2]</sup> (この機構を **Ratchet mechanism** と呼ぶ)。このモデルによると、**Ratchet potential** 下で 1)粒子が熱運動(ブラウン運動)によって拡散され、2)ポテンシャルに微弱な周期変化を与えることで能動輸送が起こる。

しかし、**Ratchet mechanism** によるプロトン能動輸送の実験的証明は行われていない。そこで我々は、これらの条件を満たす人工的な系に交流電場を与えることで、プロトンの能動輸送を発現させ、能動輸送現象に対する本質的な理解を目指している。

昨年度の分子科学討論会において、歪んだフレームワーク中に非対称な一次元プロトンチャンネル有する高分子錯体 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1)<sup>[3]</sup>(Fig. 1)の合成、熱拡散によるプロトンの伝導特性について報告した。今回はカチオン種が Na である高分子錯体 $(\text{Na})_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2)<sup>[3]</sup>についてプロトン伝導特性を測定した結果と、錯体 1、2 の熱拡散によるプロトン伝導についてより分子論的な側面から検討した結果について報告する。

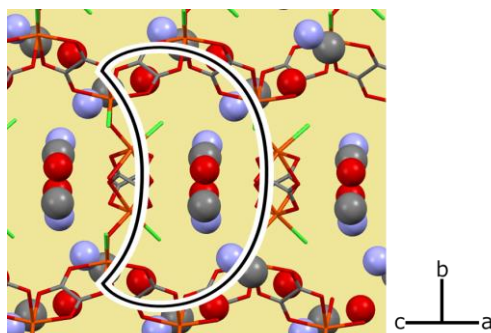


Fig. 1 錯体 1 のチャンネルフレームワーク(白黒線)及び  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の水素結合鎖(紙面垂直)

【実験】 合成は、反応溶液を恒温槽中で乾固と水蒸気による潮解を繰り返すことで行った。プロトン伝導特性は、錯体 1、2 とともに粉末ペレット試料を用いて AC インピーダンス測定を行うことで調べた。測定温度、RH(相対湿度)、周波数、印加電圧はそれぞれ  $30^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 、30%~70%、100 kHz~5 MHz、10 mV ~1 V である。次に、水分子とプロトン伝導の関係性を明確にするた

めに、錯体 **1** について、温度 31 °C 一定下で RH をコントロールしながら TG 測定装置を用いて、定常状態における質量変化量を測定することにより各 RH 下における水分子含有量を調べた。最後に、錯体 **1**、**2** の固体  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル測定から水分子の、錯体 **2** の固体  $^{23}\text{Na}$ -NMR スペクトル測定から Na イオンの運動を調べ、分子レベルでのプロトン伝導への寄与について考察した。

【結果・考察】錯体 **2** についても錯体 **1** と同様に、プロトンが熱運動によって拡散し、プロトン伝導を起こしていることを確認した。いずれの錯体の比抵抗値も温度依存性は小さく、RH 増大に伴って指数関数的に減少しており、水分子がプロトン伝導を支配していると考えられる。

また、TG 測定から得られた各 RH における水分子含有量は、Langmuir の吸着等温線で表す事ができ、このプロットから RH30%~70%における水分子含有量を見積もったところ、Fig. 2 に示す比抵抗値との関係がわかった。Fe<sub>2</sub> ユニットあたり水分子 0.4 個の増大によって、比抵抗値が一桁以上減少するという、水分子とプロトン伝導の相関性を定量的に求めることができた。

固体  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル測定からは、錯体 **1**、**2** ともに 210 K 近傍で水分子の運動の熱励起が観測され、以前行った誘電率測定からは、250~280 K 付近でこれとは

別の運動モードが観測された。AC インピーダンス測定を行った温度範囲では、水分子の C<sub>2</sub> 軸周りの回転運動と C<sub>2</sub> 軸が動くような回転運動がプロトン伝導を助けしていると考えられる (Fig. 3)。また、錯体 **2** の固体  $^{23}\text{Na}$ -NMR スペクトルの温度変化は、プロトンとの磁気双極子相互作用の減少しか観測されず、Na イオンはほとんど並進運動していないと考えられる。そのため、錯体 **2** には、水分子の運動が主としてプロトン伝導に寄与していると考えられる。

以上の実験結果から、非対称一次元プロトンチャンネル有する高分子錯体 **1**、**2** は、カチオン種に依らず、プロトンが熱拡散によって輸送されていることがわかった。今回、プロトン能動輸送の可能性を議論する上で必要となる、熱拡散による伝導特性を詳細に調べることができた。

現在は、単結晶試料を用いた伝導の異方性の測定や重水素体を用いた固体  $^2\text{H}$ -NMR スペクトル測定を行っている。

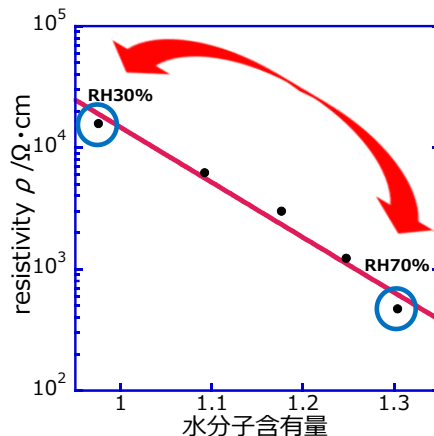


Fig. 2 水分子含有量と抵抗値の関係

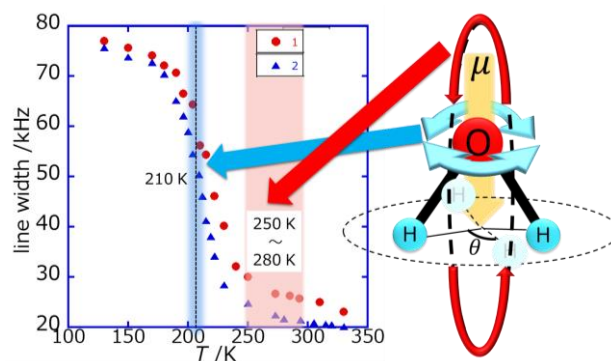


Fig. 3 固体  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル測定

[1] R. Dean Astumian, *Science* **1997**, *276*, 917-922.

[2] Muller, Anthonie W. J., *Entropy* **2009**, *Vol.11*, 463-512

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