

4P039

## (Halo-anilinium)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)塩における 水素結合構造の次元性およびプロトン伝導挙動の相関

(東北大院・工,<sup>1</sup> 東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)

吉井祐弥,<sup>1</sup> 武田貴志,<sup>1,2</sup> 星野哲久,<sup>1,2</sup> 芥川智行<sup>1,2</sup>

### Protonic Conductivities and Dimensions of Hydrogen-Bonding Structures in (Halo-anilinium)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) Salts

(<sup>1</sup> Graduate School of Engineering and <sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University)

Yuuya Yoshii,<sup>1</sup> Takashi Takeda,<sup>1,2</sup> Norihisa Hoshino,<sup>1,2</sup> and Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

【序】プロトン伝導体の開発  
には、電荷キャリアであるプロ  
トンの非局在性を促す伝導  
パスの設計とプロトン注入が

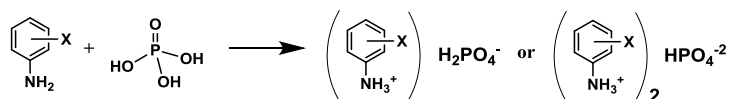


図 1 本研究で使用した分子の構造。

重要である。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ることでプロトン伝導性を向上させた錯体や、<sup>[1]</sup> 構成分子の酸性度を高めることで伝導度を向上させた結果が報告されている。<sup>[2,3]</sup> 一方、単結晶リン酸塩を用いたプロトン伝導体が数例報告されているが、<sup>[4,5]</sup> その結晶構造とプロトン伝導度の相関は未解明である。本研究では、ハロアニリニウム誘導体(XAni<sup>+</sup>)とリン酸アニオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> or HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)からなる単結晶を作製し、その水素結合様式とプロトン伝導度の相関についての検討を系統的に行った。カチオンには、*o*, *m* および *p*-位に F, Cl, Br および I 基を導入した 12 種類のハロアニリニウム誘導体を用いた (図 1)。

【実験】ハロアニリンとリン酸を 1 : 1 または 2 : 1 の混合比で、水-メタノールまたは水-エタノール溶媒に溶解させ、蒸発法により 13 種類の単結晶を成長させた。これらの単結晶の X 線構造解析、誘電率の温度-周波数依存、融点、TG および DSC 測定と誘電率の温度-周波数依存測定による Nyquist プロットから構造とプロトン伝導度の相関を検討した。

【結果】(*o*-F, *o*-Cl, *o*-Br, and *o*-IAni<sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (結晶 1, 2, 3, and 4)、(*m*-BrAni<sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (結晶 9) および (*p*-Cl, *p*-Br, and *p*-IAni<sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (結晶 11, 12, and 13) は、カチオン : アニオン比が 1 : 1 の塩であった。一方、(*m*-F, *m*-Cl, *m*-Br, and *m*-IAni<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (結

晶 **5, 6, 7, and 8**)と(*p*-FAni<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (結晶 **10**)は、2 : 1 塩であった。結晶構造より、13 種類の結晶中のリン酸アニオンの水素結合様式は、**I** (結晶 **5, 6, 7, 8, and 10**)、**II** (結晶 **1, 2, 3, and 4**)、**IIIa** (結晶 **11**)、**IIIb** (結晶 **12 and 13**)、**IIIc** (結晶 **9**) の 5 種類に分類され、一次元構造から二次元構造まで段階的に変化した (図 2)。**I** 型では、リン酸はジアニオンで存在し、O-H⋯O 水素結合による(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>∞</sub>一次元鎖を形成していた。**II** 型では、リン酸モノアニオンがダイマーを形成し、(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>∞</sub>一次元水素結合鎖を形成していた。**IIIa** 型では、ダイマーが二つ連結したテトラマーユニットを形成し隣接するユニット間で配向を 90° 変化させ、また、**IIIb** 型はリン酸アニオンダイマーが配向を 90° 変化させて二次元ネットワークを形成していた。**IIIc** 型ではダイマーユニットが観測されず、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>の四つの酸素原子は隣接する H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>と水素結合を形成し、均一な二次元水素結合ネットワークを形成していた。

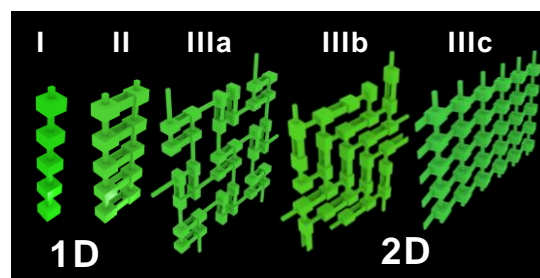


図 2 リン酸アニオンからなる水素結合ネットワーク。

各結晶のプロトン伝導度を決定したところ、カチオン:アニオン比が 1:1 である **II, IIIa, IIIb** および **IIIc** 型に属する 8 種類の結晶で伝導性が確認され、結晶 **2** と **3** が最も高いプロトン伝導度( $2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )を示した。図 3 は、各結晶のプロトン伝導度のアレニウスプロットである。当日は、プロトン伝導度、活性化エネルギーと水素結合ネットワーク構造の相関について詳細に議論する。

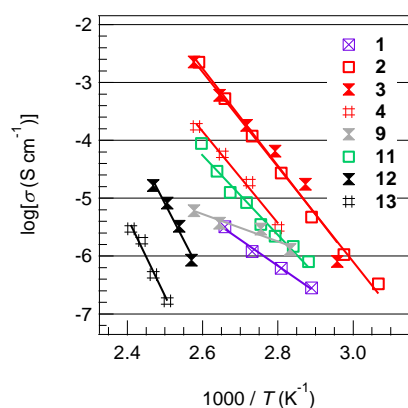


図 3 各結晶のプロトン伝導度のアレニウスプロット。

【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