

## キラルなイオン結晶の構造とイオンの運動特性

(九州大院・工<sup>1</sup>, 分子システム科学センター<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>, 京都大院・理<sup>4</sup>,  
高輝度光科学研究センター<sup>5</sup>)

○ 松木 昌也<sup>1</sup>, 山田 鉄兵<sup>1,2,3</sup>, 出倉 駿<sup>4</sup>, 北川 宏<sup>4</sup>, 安田 伸広<sup>5</sup>, 君塚 信夫<sup>1,2</sup>

### Crystal structures and movement of ionic species in chiral ionic crystals

(Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.<sup>1</sup>, the Center for Molecular Systems, Kyushu University<sup>2</sup>, PREST, JST<sup>3</sup>, Graduate School of Science, Kyoto University<sup>4</sup>, Japan Synchrotron Radiation Research Institute<sup>5</sup>) ○Masaya Matsuki<sup>1</sup>, Teppei Yamada<sup>1,2,3</sup>, Shun Dekura<sup>4</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>4</sup>, Nobuhiro Yasuda<sup>5</sup>, Nobuo Kimizuka<sup>1,2</sup>

**【序】** 細胞内のイオンチャネルやイオンポンプではイオンの運動が精密に制御されており、イオンの整流作用も発現している。イオンの整流作用はエネルギー変換にとり興味深い現象であるが、人工系においては未だに設計指針が得られていない。そこで本研究ではイオンの整流作用を示すイオン伝導システムの構築を目標とした。

整流作用を発現させるために、我々はラチェット構造に着目した。ラチェットとは周期的な非対称構造によって動作方向を一方向に制限することを可能にするもので、近年、分子の移動が一方向に制限されることが報告されている<sup>1)</sup>。そこで我々はラチェット構造を有するイオン伝導パス(Fig. 1)を構築すべく、イオン性柔粘性結晶にキラリティを導入し、そのイオン伝導特性を評価した。

イオン性柔粘性結晶中では周期的に配列したイオン種が回転運動しており、さらに格子欠陥にホッピングが可能のため高いイオン伝導性を示す。このイオン性柔粘性結晶にキラリティを導入することにより、非対称性を有する結晶構造を形成し、ラチェット構造に基づくイオン伝導パスを構築した。

**【実験】** テトラエチルアンモニウムヒドロキシドとD-10-カンファースルホン酸を水中で混合して得られたイオン対1 (Fig. 2) が、新規イオン性柔粘性結晶であることを見いだした。またその結晶構造及びイオンの運動挙動をDSC・単結晶X線構造解析・固体NMR及びイオン伝導度測定によって評価したので報告する。

**【結果及び考察】** 1のDSC測定から3つの固相が確認された。これらの相を高温側からI相、II相及びIII相と呼ぶ。後述の測定結果よりI相及びII相は柔粘性結晶相であることがわかった。

SPring-8, BL 40XUにおいて単結晶X線構造解析の結果、固相のIII相のみならず柔粘性結晶相のI・II相の構造解析にも成功した。柔粘性結晶の研究においてはイオン種の回転に基づくディスオーダーによって単結晶X線構造解析を行うことは困難であったが、本研究では放射光を用いて初めてその構造を決定することができた。その構造は疎水相と親水相が交互に積層した層状構造になっている。III相及びII相は同様のイオンの配列になっており、その空間群は $P2_12_12$ であった。I相では空間群が $P2_1$ に変化し、ラチェット構造と見なせることがわ

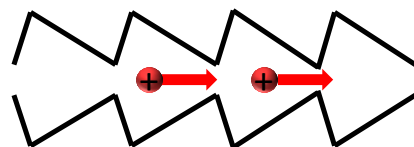


Fig. 1 ラチェット構造の伝導パス

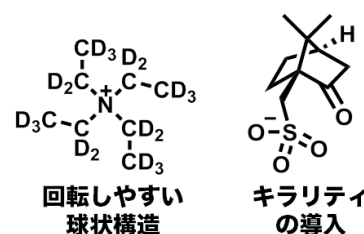


Fig. 2 イオン対1の構造式

かった。温度上昇に伴って対称軸が減り、構造の対称性が低下するという珍しい現象が観測された。

次に温度可変固体 NMR において計算スペクトルと各相の実験スペクトルを比較し、イオンの回転運動を評価した。ここではアニオンの運動性については省略する。 $^2\text{H}$  測定によってテトラエチルアンモニウムのみ運動性を評価できる。測定結果を Fig. 3 に示す。テトラエチルアンモニウムの回転モードは II 相から I 相への相転移に伴い、C2 対称軸回転から C3 対称軸回転に変化していることがわかった。このような制限回転のモードの変化を伴う相転移はこれまでに報告例がない。C3 回転の掃引体は C2 回転の掃引体よりも対称性が低い。結晶構造の非対称性はカチオンの回転の非対称性と相関していると考えられる。

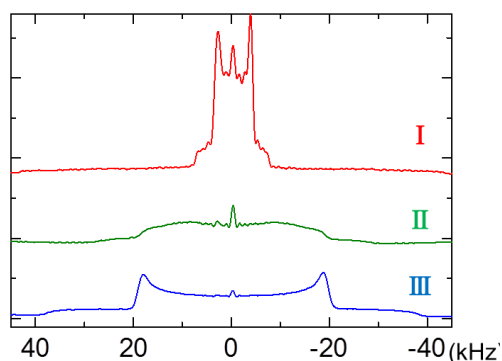


Fig. 3  $^2\text{H}$  固体 NMR スペクトル

最後に交流インピーダンス法によりイオン伝導度の結晶軸方向依存性を評価した。その結果層状構造に対して平行方向のイオン伝導度が垂直方向に対して高いことがわかった。さらに平行方向のイオン伝導度に注目すると II 相から I 相への相転移点付近で温度上昇によってイオン伝導度が低下していることがわかった。この低下はラチェット構造によるイオンの整流作用によって一方方向のイオン伝導度が低くなっているためと考えられる。

**【結論】** 1 を新規に合成しラチェット構造を有する柔粘性結晶を初めて得た。また各種測定により、次の 4 つの興味深い現象を見出した。①単結晶 XRD による柔粘性結晶相の構造解析に成功した。②温度上昇により結晶構造の対称性が低下した。③テトラエチルアンモニウムの回転モードが C2 回転から C3 回転へ変化するという制限回転モードの転移を観測した。④温度上昇によりイオン伝導度が低下した。

**【参考文献】** 1) T. Katagiri, et al., *Nanoscale*, **5**, 1298-1300 (2013).

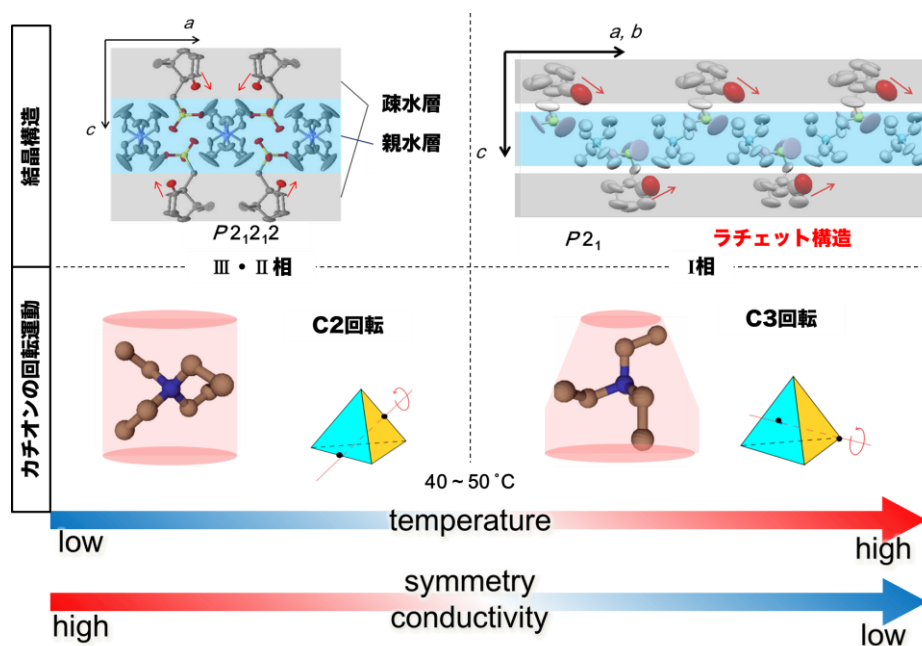


Fig. 4 結晶構造、カチオンの回転運動及びイオン伝導度の温度依存性