

交流電場を用いた配位高分子錯体におけるプロトン能動輸送の試み

¹北大院総化, ²北大院理

○太田悠基¹, 景山義之², 丸田悟朗², 武田定²

An attempt for realizing an active proton transport with a proton-conductive coordination polymer

○Yuki Ota¹, Yoshiyuki Kageyama², Goro Maruta², Sadamu Takeda²

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 We have attempted realizing an active proton transport with a single crystal of a coordination polymer. According to “Rocking Ratchet”, ions which diffuse thermally in an anisotropic media can be biased into an unidirection with an external periodic force, without an unidirectional external force. We applied AC field to a single crystal of the proton-conductive coordination polymer which has no centrosymmetry, and measured the induced electromotive force between the two ends of a single crystal and its relaxation after stopping AC field. The relaxation seems to appear due to proton diffusion for removing the concentration gradient of proton. To clarify the relaxation behavior, measurements were conducted in various conditions, and results were compared with a diffusion equation.

【序】

自然界の生命活動において、方向性を持った物質の運動・輸送は必要不可欠な現象である。例えば、モータータンパク質であるミオシンによる筋肉の伸縮運動やイオンポンプによる細胞内外のイオン濃度勾配に逆らう方向へのイオンの輸送(能動輸送)等が挙げられる。このような生命活動に特徴的な現象を人工的に実現するための研究が行われ、今までに、実働する人工分子モーターの開発[1]や、コロイド粒子の一方向への輸送[2]が報告されている。しかし、原子やイオンといったより小さな粒子の能動輸送や自律運動については報告されていない。

そこで我々は、プロトンの能動輸送を、結晶中で、かつ力としての方向性を持たない交流電場を用いて、試みた。イオンの長距離輸送が不可能であると考えられる交流電場を用いたプロトンの長距離輸送が可能になれば、物質輸送・分子モーター分野に新しい可能性を与えると考えた。

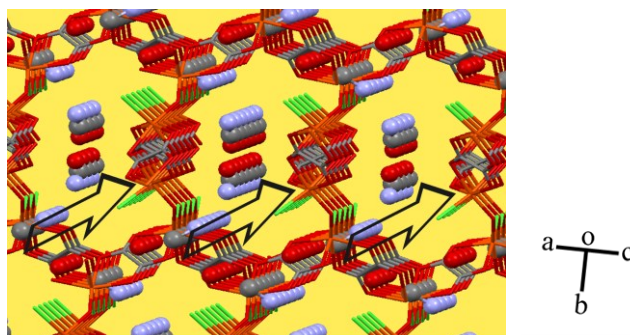


Fig. 1. Crystal structure of **1** (arrows indicate directions of proton channels)

【方法】

配位高分子錯体 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)(Fig. 1)[3]は水とメチルアンモニウムカチオンを介したプロトンチャンネルを有する。この結晶には対称中心が存在しないため、プロトンの移動を束縛するポテンシャルは非対称である。異方的な媒体中の荷電粒子の運動は、周期変化する外場を与えることで、方向性が生じる(Rocking Ratchet)[4]。

そこで、本研究では、**1**の単結晶を調製し、そのチャンネル方向に電極を取り付け、交流電場を印加することで、プロトンの長距離能動輸送を試みた。温度・相対湿度(RH)を一定に保ったチャンバー内で単結晶に交流電場を印加し、印加を止めた後の単結晶両端の電位差の時間変化を測定した。

測定から得られた電位差の緩和曲線を議論するために、拡散方程式および Nernst の式を用いてシミュレーションを行った。

また、プロトン伝導度の温度・RH 依存性も交流インピーダンス法により測定した。

【結果・考察】

温度 33°C、RH64%および 73%の環境で、大きさ 100 mVp-p、周波数 10 Hz の交流電場を 1 分間印加した後の電極間電位差の時間変化を Fig. 2 に示す。時刻 0 で電極間電位差が観測され、時間とともに緩和した。交流電場の印加を止めるまでは、プロトンの濃度勾配に由来する起電力が生じ、その後は濃度勾配を解消するようにプロトンが拡散することで起電力の緩和が観測されたと考えられる。印加直後の電極間電位差の大きさは、RH が大きくなると、劇的に大きくなった。これは、プロトン伝導度が増大したことで長距離のプロトン輸送が起こったことに起因すると考えられる。

この実験から得られた緩和曲線について、荷電粒子間やフレームワーク等との相関をまったく考慮しない単純な拡散方程式と、Nernst の式を元にシミュレーションを行った。その結果、緩和が速い時間領域(図中丸囲い部分)とそれ以降の遅い領域では緩和のメカニズムが異なることが示唆された。

【参考文献】

- [1] T. Ikegami *et al.*, *Angew. Chem. Int Ed*, **55**, 8239-8243, (2016).
- [2] Juliette Rousselet *et al.*, *Nature*, **370**, 446-448, (1994).
- [3] Donatella Armentano *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **47**, 3772-3786, (2008).
- [4] R. D. Astumian *et al.*, *Science*, **276**, 917-922, (1997).

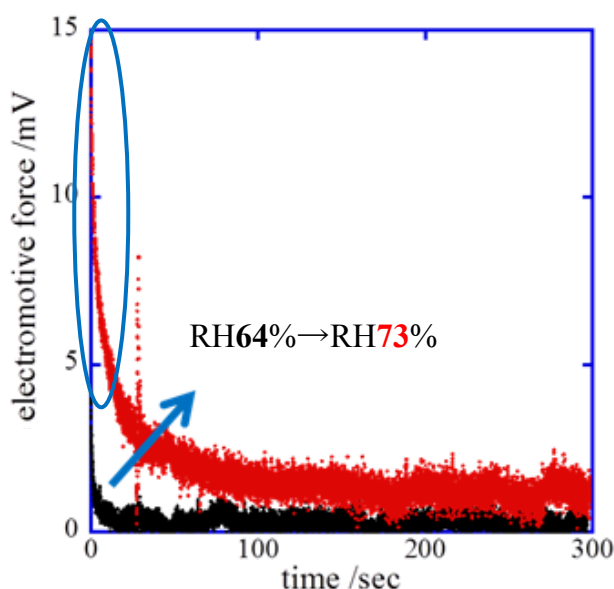


Fig. 2. Relaxation curve of the electromotive force between the two ends of a crystal of **1** (temperature: 33°C, RH: 64% and 73%)