

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288001

研究課題名(和文)非対称およびキラルな単結晶一次元ナノチャンネルによるプロトンポンプ

研究課題名(英文)Molecular Adsorption and Artificial Proton Pump Based on Nano-channel of Crystalline Materials

研究代表者

武田 定 (TAKEDA, SADAMU)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00155011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：弱い外部刺激により、人工的に水素イオン(プロトン)を、自然の流れに逆らって、一つの向きに輸送する「人工プロトンポンプ」を創成しその駆動原理を探求することは、人工物質の機能を高度に操るという学術的意義が大きい。このような「人工プロトンポンプ」現象の研究を、単結晶試料について行った。また、人工物質の機能を操る研究の一環として、ランタノイドイオンを含んで光る結晶の色を酸素分子の吸着により制御する研究を行うとともに、結晶性物質が小さな分子を包み込むように構造を変えて、気体分子を取り込む現象の研究を行った。

研究成果の概要(英文)：It is a breakthrough in the field of science and technology that small artificial perturbation induces unidirectional transport of proton in solid materials. In this research project, we investigated artificial proton pump phenomena for asymmetric nano-channel of single crystals under moderate conditions. We detected electromotive force probably due to concentration gradient of proton hole produced by artificial proton pump for two kind of asymmetric crystals. In a series of artificial control of physical property of solid materials, color change was realized by adsorption of oxygen molecules into nano-channel of lanthanide ion doped metal-coordination complex crystals. Gas molecule adsorption into deformable metal-coordination complex crystals was also investigated.

研究分野：化学・基礎化学・物理化学

キーワード：プロトン伝導 ナノチャンネル 人工プロトンポンプ 分子吸蔵 発光特性

1. 研究開始当初の背景

人工物質の機能を高度に操るという学術的意義を持つ研究として、一つの向きに粒子を移動させることができるいくつかの可能性が、比較的マクロな系について、Astumian によって報告されている (SCIENCE 276 (1997) 917)。その一つはラチェットに似ていて極端に書けば図 1 のような機構である。Astumian による報告では、 $10\ \mu\text{m}$ 程度大きさの帯電粒子を楕形電極を利用して移動させるものであり、このアイデアを分子・原子の大きさまで拡張した例はなかった。これを受けて、本研究代表者は 2009~2011 年度の挑戦的萌芽研究により、人工的なプロトンポンプ (ナノチャンネルの一方にプロトンを運ぶ) の先駆的基礎研究を行った。対象とする結晶試料として水分子と陽イオンをナノチャンネル中に含む $\{(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}_2\text{O}(\text{ox})_2\text{Cl}_2) \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ および数種類の陽イオン置換体であった。

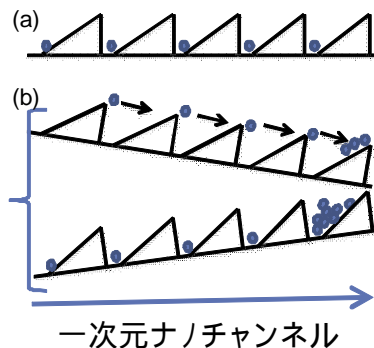


図 1 ラチェット機構のモデル

図 1 の(a)は、外部刺激がない状態であり、この熱平衡状態でプロトンはランダムにポテンシャル障壁を越えて移動できる結晶を用意する必要がある。この一次元チャンネルの両端に電極を取り付け、微弱な交流電場によってポテンシャルを揺らしてやることを、誇張して(b)に記している。実際には交流の周波数などは、物質に合わせて最適条件を探る必要がある。この、微弱な外部刺激と熱運動によって、次第にチャンネルの片方にプロトンを寄せることができると考えられる。その結果、チャンネルの向きにプロトンの濃度勾配が発生すると考えられる。

$\{(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}_2\text{O}(\text{ox})_2\text{Cl}_2) \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ の粉末ペレット試料について交流インピーダンスなどを測定し、比抵抗が温度は 76°C 、相対湿度 83% で約 $300\ \text{cm}^{-1}$ と小さく、プロトン伝導が起こり、「人工プロトンポンプ」が実現する兆しを発見していたが、単結晶を用いた詳細な実証研究には至っていなかった。

2. 研究の目的

(1) 中心対称性を持たない極性結晶である $\{(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}_2\text{O}(\text{ox})_2\text{Cl}_2) \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ の単結晶試料の、ナノチャンネル方向とナノチャンネルに垂直な方向で交流インピーダンス測定を行

い、プロトン伝導度 (あるいは抵抗率) の異方性を調べる。単結晶のナノチャンネル方向の伝導を測定する電極を用いて、交流電場を一定時間印可し「人工プロトンポンプ」現象を発現させ、交流電場切断直後にナノチャンネル両端に発生した伝導キャリアの濃度勾配による起電力を観測する。またその後キャリアの自然拡散により濃度勾配が解消され、起電力が減衰すると期待されるので、この緩和現象を体系的に観測して、「人工プロトンポンプ」現象実現の証を得る。同様の実験を陽イオンが異なる同型の結晶についてもを行い、「人工プロトンポンプ」現象の一般化を図る。

(2) 中心対称が無くキラルな結晶構造でかつ水分子を含むナノチャンネルを持つ $[\text{Y}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]_n$ の単結晶試料 (BTC: ベンゼントリカルボン酸イオン) のプロトン伝導度を測定し、また、(1) と同様に「人工プロトンポンプ」現象の観測を行う。

(3) 人工物質の機能を操る研究の一環として、(2) の $[\text{Y}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]_n$ のイットリウムイオン (Y^{3+}) のサイトにユーロピウムイオン (Eu^{3+}) とテルビウムイオン (Tb^{3+}) をドーピングして、発光挙動を観測する。このドーピングして結晶のナノチャンネルから溶媒分子を取り除いた試料について、酸素分子などの気体吸蔵により発光色を制御する。

(4) 結晶性物質が小さな分子を包み込むように構造を変えて、気体分子を取り込む現象の探求として、 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{pyz}]_n$ および類似金属錯体結晶によるエチレンガスの吸蔵・貯蔵現象を調べる。

3. 研究の方法

(1) 目的の (1) については、じまえて構築した交流電場印可による「人工プロトンポンプ」発現および起電力緩和測定装置を用いて、様々な測定条件を変えながら系統的な観測を行う。変化させる条件は、(a) 印可交流周波数および電圧、(b) 相対湿度、(c) 温度である。また、チャンネル内のイオンや水分子のミクロな運動状態を調べるため、固体 NMR 測定を行う。

(2) 目的の (2) については (1) と同様の計測を行う。

(3) 目的の (3) については本研究費補助金で購入した「固体蛍光・発光測定システム」と「ガスフロー型固体セルホルダ」を組み合わせ、キラルな単結晶からの円偏光発光の可能性を探究する。さらに多結晶試料を用いて、酸素分子などの気体吸蔵による発光挙動の変化詳細な観測を行う。気体の圧力変化による発光変化とともに物質の色変化の観測も行う。

(4) 目的 (4) については、研究室既設の示差走査熱量計 (DSC) により、金属錯体結

晶が格子の構造を変化させてエチレン分子を出し入れする変化に伴う熱量測定を行う。この相変化のエチレン分ある依存性を精査し、特異な吸蔵現象の解析を行う。

4. 研究成果

(1) 「人工プロトンポンプ」

NH₄⁺塩結晶の結果

中心対称性を持たない極性結晶である{(NH₄)₂(Fe₂O(ox)₂Cl₂)·mH₂O}_nのナノチャンネルの構造を図2に示す。紙面に垂直方向にチャンネルが走っている。

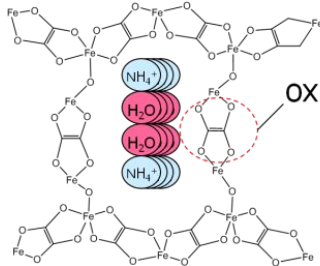


図2 ナノチャンネルの概略図

単結晶のチャンネル方向(図3の//)のプロトン伝導はチャンネルに垂直な方向(⊥)より2桁程度高いことを見いだした(図3抵抗率 resistivity は伝導度の逆数)。伝導をなすキャリアーはプロトンホールであると推測している。その理由は、(μ-O)の代わりに(μ-OH)が発生しうることから、一次元ナノチャンネル中の水分子の配列中には、プロトンホールが微量ドーピングされていると考えている。図4の左に示す回路で、単結晶のナノチャンネルの方向に10HzのAC 2Vpp交流電圧を1分間印可し、その後図4の右の回路で誘起された起電力の緩和を測定すると、図5のように時定数が数10秒から100秒程度で緩和する現象を見いだした。チャンネルの垂直方向ではこの現象は起こらない。単結晶両端の100mV程度の初期起電力は、濃淡電池と同様に考えれば、プロトンホールの活量比が結晶両端(チャンネル両端)で40倍程度異なるまでポンプ現象が発現されたことを示唆する。

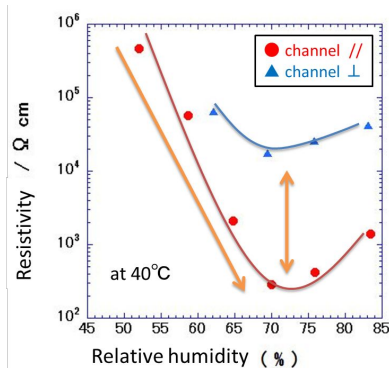


図3 単結晶の抵抗率の異方性

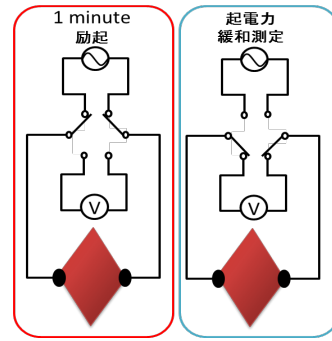


図4 交流外場によるプロトンポンプ(左)と誘起された起電力の緩和測定(右) 菱形は単結晶試料を示す

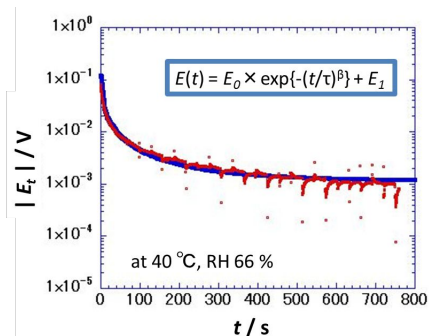


図5 アンモニウム塩の単結晶における濃度勾配解消による起電力の緩和

温度40で、様々な相対湿度条件で外部印可交流周波数を変えて測定した起電力を図6に示す。誘起される起電力は相対湿度RHが高いほど、つまりチャンネル内の水分子数が多くなるほど大きいことを示している。つまり、プロトンポンプ効果の効率が高くなる。

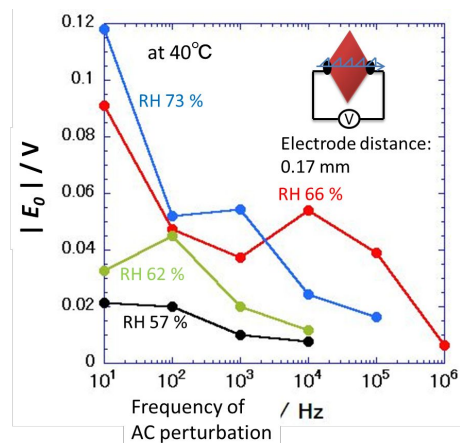


図6 NH₄⁺塩結晶で実現した「プロトンポンプ効果」により誘起された起電力E₀の相対湿度および交流外場周波数依存性

カチオンをCH₃NH₃⁺に置き換えた場合{(CH₃NH₃)₂(Fe₂O(ox)₂Cl₂)·mH₂O}_nの単結晶試料について、□のアンモニウム塩と同様の研究を行った。メチルアンモニウム塩の単結晶および粉末ペレットの50□における伝導度の相対湿度依存性と単結晶の伝導度の

異方性を図7に示す。

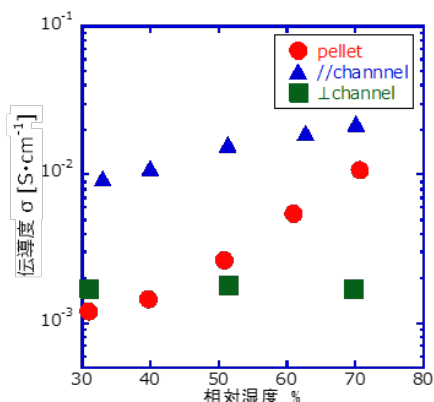


図7 単結晶および粉末ペレットの 50□における伝導度の相対湿度依存性と異方性

「プロトンポンプ」実験もアンモニウム塩の単結晶と同様に行い、「プロトンポンプ」により発生した濃度勾配による起電力が、交流外場切断後に濃度勾配が解消していくことに伴って緩和していく過程が図8のように観測された。

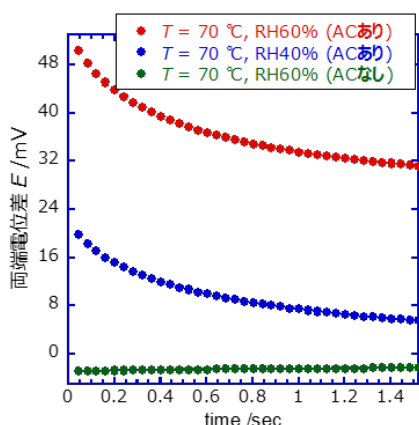


図8 メチルアンモニウム塩の単結晶における濃度勾配解消による起電力の緩和

これらの結果より、単結晶を用いた「人工プロトンポンプ機能」を発現させることができたと考えられるが、さらなる確証を得るための研究を進めていく必要がある。

(2) キラルな結晶構造を持つ[Y(BTC)(H₂O)(DMF)]_nのプロトン伝導特性

「人工プロトンポンプ」現象をさらに拡張すべく、[Y(BTC)(H₂O)(DMF)]_nについて研究を行った。単結晶のナノチャンネル方向と垂直方向の比抵抗(伝導度の逆数)の異方性を図9に示す。高湿度領域でも、図3に示した{(NH₄)₂(Fe₂O(ox)₂Cl₂)·mH₂O}_nのチャンネル方向に比べて一桁以上伝導度は小さいが、チャンネル方向と垂直方向とで明確なプロトン伝導の異方性が観測された。

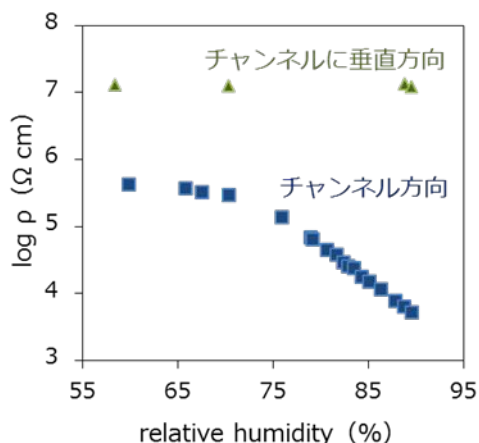


図9 [Y(BTC)(H₂O)(DMF)]_n 単結晶の抵抗率の異方性と相対湿度依存性

この単結晶試料について、(1)と同様にプロトンポンプ実験を行ったが、(1)と同様な条件下で観測を行った範囲では、明確な濃度勾配発生のは証は得られなかった。この結晶の伝導度は小さいことから、伝導キャリアの濃度が低すぎるためかもしれない。

(3) [Y(BTC)(H₂O)(DMF)]_n のイットリウムイオンサイトに約10%のユーロピウムイオンあるいはテルビウムイオンをドーピングすることにより、それぞれ赤色あるいは緑色に光る(発光する)結晶を得ることに成功した(図10)。ドーピングした結晶のナノチャンネルから溶媒分子と水分子を取り除いたそれぞれの結晶、Eu@Y結晶とTb@Y結晶、もそれぞれ赤色あるいは緑色に光る。

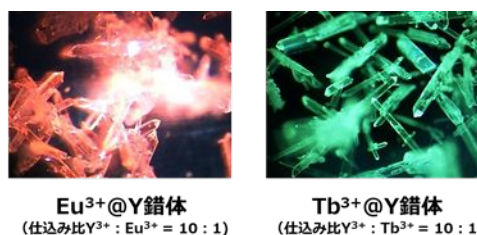


図10 光る(発光する)結晶

これらの結晶はキラルな構造を持つため、発光した光が円偏光になる可能性がある。種々の詳細な観測を行ったが、円偏光である明確な証は得られなかった。

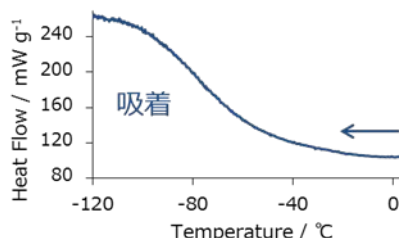


図11 酸素分子の吸着・吸蔵

溶媒分子と水分子を取り除いた結晶には空のナノチャンネルがある。この空孔に酸素分子を吸着・吸蔵することを DSC 熱測定により見いだした(図 11)。結晶内に酸素分子が取り込まれることにより、発光強度が減少する過程についても、定量的測定により明らかにした。同時にユーロピウムとテルビウムとともにドーブした結晶である Eu,Tb@Y 結晶も光るが、酸素雰囲気下で酸素圧力を変化させることにより、その発光色を赤色から緑色に変化させることに成功した。

(4) 植物ホルモンの一つでもあるエチレンガスを結晶性物質に吸蔵・貯蔵することに成功した。また、この貯蔵のメカニズムを DSC 熱測定などにより詳細に検討した。金属錯体結晶[Cu₂(O₂CPh)₄pyz]_nが、エチレンガス雰囲気下でその結晶構造の大きな変化を伴ってエチレン分子を吸蔵・放出することを、DSC 熱測定により見いだした(図 12A)。

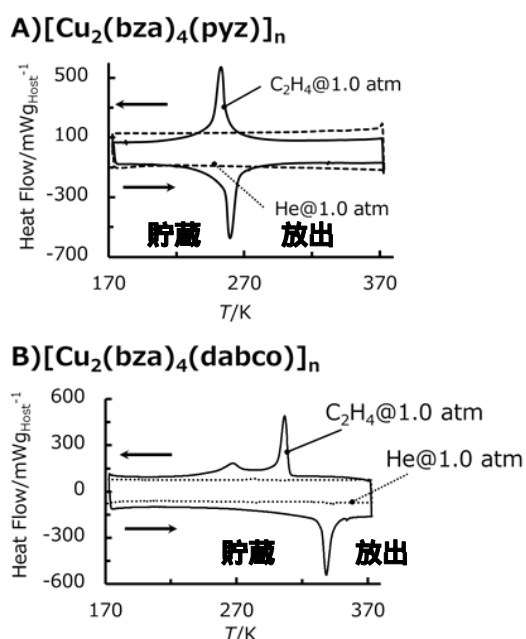


図 12 構造変化によるエチレンガスの貯蔵と放出

また、この金属錯体結晶の配位子分子の一部を変えた[Cu₂(O₂CPh)₄dabco]_nを用いることにより、50℃という室温以上におけるエチレンガスの吸蔵・貯蔵に成功した(図 12B)。様々なエチレンガス圧における熱測定や、その他詳細な測定により、錯体結晶が柔軟に構造を変えることによりエチレンガスを貯蔵することが重要なポイントであることを見いだした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi

Takeda, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Sadamu Takeda, Tomoyuki Akutagawa, “Structural Flexibilities and Gas Adsorption Properties of One-Dimensional Copper(II) Polymers with Paddle-Wheel Units by Modification of Benzoate Ligands”, Inorg. Chem., 2015, 54 (19), 9423 - 9431.、査読有

Ryotaro Matsuda, Yuh Hijikata, Yasutaka Inubushi, Sadamu Takeda, Susumu Kitagawa, Yukiko Takahashi, Masashi Yoshitake, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura and Shin-ichiro Noro, “High CO₂/CH₄ selectivity under humidity conditions in flexible copper(II) porous co-ordination polymer”, ChemPlusChem, 2015, 80 (10), 1517-1524.、査読有

Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Sadamu Takeda and Tomoyuki Akutagawa, “Crystal Structures, CO₂ Adsorption, and Dielectric Properties of [Cu(II)2(R-Benzoate)4(pyrazine)] Polymers (R = m-F, 2,3-F₂, m-Cl, and m-CH₃)”, Dalton Transactions, 2014, 43 (24), 9081 - 9089.、査読有

[学会発表](計 17 件)

太田 悠基・景山 義之・丸田 悟朗・武田 定 非対称一次元プロトンチャンネルを有する配位高分子錯体中におけるプロトンの能動輸送可能性の検討

日本化学会第 96 春季年会、2016/3/25、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

眞田孝輔・丸田悟朗・景山義之・武田 定 柔軟な構造をもつ[Cu₂(bza)₄(pyz)]_n および類似錯体結晶のエチレン吸蔵とホストゲスト相互作用の検討

日本化学会第 96 春季年会、2016/3/25、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

眞田孝輔・景山 義之・丸田 悟朗・武田 定 [Cu₂(X-BA)₄(pyz)]_n(X=H,3-F,2,3-F) の水素およびエチレン吸蔵と吸蔵された分子の運動状態

分子科学討論会、2015/9/19、東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都・目黒区)

岡本 純八・景山 義之・丸田 悟朗・武田 定 ランタノイドイオンをドーブした多孔性配位高分子錯体の気体雰囲気下での発光挙動変化 化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会、2015/1/27、北海道大学(北海道・札幌市)

太田 悠基・宮崎 賢太郎・景山 義之・丸田 悟朗・武田 定

CH₃NH₃⁺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

分子科学討論会、2014/9/23、広島大学東広島キャンパス(広島県・東広島市)

岡本 純八・村松 直樹・景山 義之・丸田 悟

朗・武田 定

キラルな構造を有する多孔性配位高分子の分子吸蔵と発光特性

分子科学討論会、2014/9/24、広島大学東広島キャンパス（広島県・東広島市）

岡本純八・村松直樹・丸田悟朗・景山義之・

武田 定

キラルなナノチャンネルを有する配位高分子錯体の分子吸蔵特性と発光特性

日本化学会第 94 春季年会、2014/3/27、名古屋大学東山キャンパス（愛知県・名古屋市）

宮崎賢太郎・景山義之・丸田悟朗・武田 定

非対称一次元ナノチャンネルを有する単結晶中のプロトンの動的挙動

日本化学会第 94 春季年会、2014/3/27、名古屋大学東山キャンパス（愛知県・名古屋市）

岡本 純八・村松 直樹・景山 義之・丸田 悟朗・武田 定

キラルなナノチャンネル中に取り込まれた分子の動的挙動

分子科学討論会、2013/9/26、京都テルサ（京都府・京都市）

宮崎 賢太郎・景山 義之・丸田 悟朗・武田

定

非対称一次元ナノチャンネルを有する単結晶（ NH_4^+ 塩、 Li^+ 塩）のプロトン伝導

分子科学討論会、2013/9/24、京都テルサ（京都府・京都市）

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

武田 定 (TAKEDA SADAMU)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：00155011