

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03791

研究課題名(和文) 分子性スーパープロトンリレー材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of Molecular Super Proton Relay Material

研究代表者

芥川 智行 (Akutagawa, Tomoyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：分子性結晶内のプロトン移動の制御から、スーパープロトンリレー材料を創製した。酸-塩基型の多様な(Anilinium)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)結晶に着目し、プロトンリザーバーとプロトンリレー格子の制御を試みた。プロトン伝導度は、キャリア密度、電荷と移動度の積で表され、伝導度-キャリア密度および伝導度-移動度相関の解明から物性を制御する手法を開発した。Anilinium誘導体の酸性度制御による水素結合性のリン酸アニオンから成るプロトン格子へのドーピング手法を開発した。シグザグ、ラダーやシートなどの多彩な分子間水素結合性プロトンリレー格子を作製し、そのプロトン伝導特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Molecular superprotonic conductors were fabricated by controlling in the intermolecular proton-transfer environment in the crystals. Various acid-base type salts of (anilinium)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) can form the proton relay lattice, where the protonic conductivity was governed by the carrier density, charge, and mobility. The controls in carrier density and mobility are the key role to control the protonic conductivity. Acidity control of anilinium derivative can control the carrier density in the hydrogen-bonding network of H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> anions. Various type of hydrogen-bonding proton relay lattices such as zig-zag, ladder, and sheet assemblies were applied for the proton conducting environments to control the protonic mobility in the molecular crystals.

研究分野：機能物性化学

キーワード：水素結合 プロトン伝導 リン酸 アニリニウム 分子性結晶 イオン結晶 次元性 ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

分子間水素結合を介したプロトンリレーは、グロッタス機構として古くから知られるプロトン輸送のメカニズムである。集合体内のプロトンリレーの制御は、固体燃料電池・キャパシタ・生体内エネルギー変換・プロトンポンプなどの多岐に渡る観点から重要である。HNbO<sub>3</sub>やHZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>などの無機プロトン伝導体のみならず、イミダゾール結晶 (~10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>) やナフィオン膜 (5×10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>) などの有機材料系のプロトン伝導体が開発されている。有機プロトンリレー材料は、生体内におけるプロトンポンプなど、無機材料と比べて格段にフレキシブルで能動的なプロトン輸送を実現する究極の分子集合体素子である。フレキシブルな分子性材料を用いたスーパープロトンリレー材料の開発は、分子性超プロトン伝導体、スーパーキャパシタや人工プロトンポンプなどの次世代有機プロトニクス実現の基盤である (図 1)。

プロトン伝導度  $\sigma = ne\mu$  ( $n$ ,  $e$  および  $\mu$  は、それぞれキャリア密度、電荷および移動度) は、プロトン電荷が 1.60×10<sup>-19</sup> C であることから、キャリア密度  $n$  もしくは移動度  $\mu$  の制御から設計可能である。しかしながら、電子キャリアと異なり、多くのプロトンリレー材料における  $n$  および  $\mu$  の制御は、いまだに困難である。結晶構造が明確な分子性材料を用いて  $\sigma$ - $n$  相関および  $\sigma$ - $\mu$  相関を明らかにする事で、スーパープロトンリレー材料の実現が可能である。

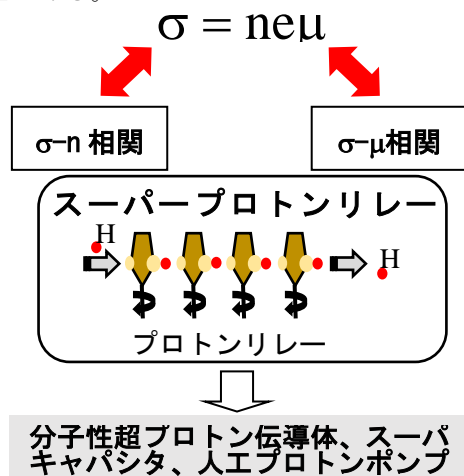


図 1 分子性スーパープロトンリレー材料。回転プロトンリレーによる能動的プロトン輸送系。 $\sigma$ - $n$  相関および  $\sigma$ - $\mu$  相関の制御による未来プロトン材料の開発。

代表者は、水素結合性電荷移動錯体 (Chem. Eur. J. 2002, 8, 4402) や巨大ポリ酸 (JACS, 2009, 131, 13578) からなる分子性プロトン伝導体の開発に従事してきた。また、水素結合性の分子性結晶のプロトンダイナミクスと誘電物性のカップリング (JACS, 2004, 126, 291) や分子ダイナミクスを利用した強誘電

体 (Nature Materials 2009, 8, 342) を、独自の分子集積化技術から実現している。最近、いくつかの酸-塩基型の水素結合性の分子性結晶が、高いプロトン伝導性を示す事を見いだしている。分子性スーパープロトンリレー材料の実現には、分子集合体中のプロトンダイナミクスに関して、 $\sigma$ - $n$  相関および  $\sigma$ - $\mu$  相関の観点を重点的に精査する必要がある。分子集合体内のプロトンの  $\mu$  の大きさを支配するプロトンリレー格子 ( $\sigma$ - $\mu$  相関) と、そこにキャリア注入を行うプロトンリザーバー ( $\sigma$ - $n$  相関) を制御・設計する事で、「分子性材料を用いたスーパープロトンリレー材料の開発」に関する研究を着想した。

2. 研究の目的

分子性結晶のプロトンリレー特性の制御から、スーパープロトンリレー材料を創製する。結晶構造からプロトンリレー格子の評価が可能な分子性材料に着目し、プロトン伝導度-キャリア密度 ( $\sigma$ - $n$  相関) とプロトン伝導度-移動度 ( $\sigma$ - $\mu$  相関) の理解と制御から物質開発を目指す。研究スタートにあたり、二成分系の酸-塩基型水素結合性分子性結晶である (Anilinium<sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)(C<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) および (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) などの有機結晶のプロトン伝導性を確認する。カチオン性プロトンリザーバーである Anilinium<sup>+</sup> 誘導体や C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> は、(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>∞</sub> 水素結合鎖などが形成するプロトンリレー格子に、 $\sigma$ - $n$  相関の観点からキャリアを供給する (図 2)。一方、有機材料の設計度の高さに着目して、多彩なプロトンリレー格子が作製できる。(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>∞</sub> 水素結合鎖は、カチオン構造に応じて、ジグザグ、ラダーやシートなどのプロトンリレー格子を形成する。多彩なカチオン性プロトンリザーバーとプロトンリレー格子の組み合わせから、 $\sigma$ - $n$  相関と  $\sigma$ - $\mu$  相関の制御を行い、次世代スーパープロトンリレー材料の構築を目指した研究を行う。

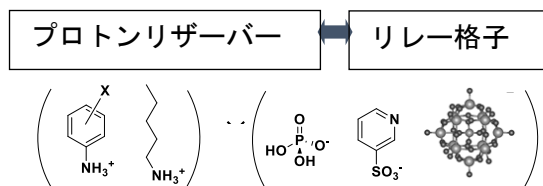


図 2  $\sigma$ - $n$  相関のためのカチオン性リザーバー (左) と  $\sigma$ - $\mu$  相関のためのプロトンリレー格子 (右) を形成する分子の構造。

$\sigma$ - $n$  相関 プロトン伝導度に対するキャリア密度  $n$  の制御を、カチオン性プロトンリザーバーの設計から検討する。(Anilinium<sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 誘導体では、Anilinium<sup>+</sup> の酸性度 pK<sub>a</sub> 制御により (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>∞</sub> 水素結合鎖へのプロトンドーピングが可能である (図 3 上)。

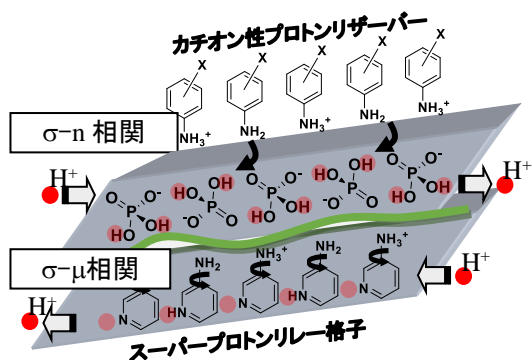


図 3 カチオン性プロトンリザーバー (上) の酸-塩基性制御によるプロトンリレー格子へのドーピング ( $\sigma$ - $n$  相関)。

**$\sigma$ - $\mu$ 相関** 分子性プロトン伝導体では、水素結合様式や分子回転様式などがプロトンリレー格子の移動度 $\mu$ に影響を与える。精密結晶構造解析が可能な分子性結晶に着目し、どのようなプロトンリレー格子が高い $\mu$ を実現するかを評価する。また、分子長軸方向の分子回転運動が存在する液晶状態や分子配向が応力により変化する強弾性体ドメインから成るプロトンリレー格子にも着目する。

### 3. 研究の方法

分子性のスーパープロトンリレー材料の開発を、酸-塩基型の分子間水素結合性結晶である  $(\text{Anilinium}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+)(\text{C}_5\text{NH}_4\text{-SO}_3)$  から研究を実施する。これらの分子性材料の、プロトンリレー格子の精密 X 線結晶構造解析とプロトンリザーバーの化学的手法による最適化から、 **$\sigma$ - $n$  相関**および **$\sigma$ - $\mu$ 相関**の解明と制御を試みる。プロトンリザーバーである Anilinium 誘導体の酸性度制御から、多様な構造形態を有する  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_\infty$  水素結合鎖へのプロトンドーピングを試みる ( $\sigma$ - $n$  相関)。カチオン構造の設計は、ジグザグ、ラダーやシートなどの多彩な  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_\infty$  水素結合性プロトンリレー格子を発現させ、その $\mu$ の評価を行う。また、分子回転、強弾性体-常弾性体におけるドメインなどにも注目し、高い $\mu$ を実現するスーパープロトンリレー格子を幅広い物質群で探索する。

結晶内にプロトンを含む多彩な分子性材料に着目し、精密 X 線結晶構造解析、AC インピーダンス法によるプロトン伝導物性の評価から、スーパープロトンリレー材料の創製を目指した研究を計画する。研究開始にあたり、二成分系の酸-塩基型水素結合性分子結晶である  $(\text{Anilinium}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  および  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+)(\text{C}_5\text{NH}_4\text{-SO}_3)$  のプロトンリレー特性に関する知見を得ている。これらの結果を元に、さらなる化学修飾による **$\sigma$ - $n$  相関**および **$\sigma$ - $\mu$ 相関**の解明と制御を試みる。

### 4. 研究成果

プロトンリレー材料である  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+)(\text{C}_5\text{NH}_4\text{-SO}_3)$  は、360 K 付近で固相からスメクチック A 相 (SmA) に転移する事が明らかになった。その際、プロトン伝導度の急激な上昇が観測された。結晶構造解析では、3-pyridine sulfonate とアルキルアンモニウムからなる層状構造が確認でき、SmA 相では分子長軸周りの回転運動による N-H ~ N 水素結合を介した回転プロトンリレー層が形成した。3-Pyridinesulfonate の窒素原子の導入位置 2-および 4-位に変化させた誘導体を作製し、プロトンリレーメカニズムに言及した。

分子性結晶内のプロトン移動の制御から、スーパープロトンリレー材料を創製する事を研究目的とし、酸-塩基型の  $(\text{Anilinium}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  誘導体に着目し、プロトンリザーバーとプロトンリレー格子の制御を試みた。分子性のスーパープロトンリレー材料の開発を、酸-塩基型の分子間水素結合性結晶である  $(\text{Anilinium}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  および  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+)(\text{C}_5\text{NH}_4\text{-SO}_3)$  から研究した結果、 $(\text{Anilinium}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  における系統的な検討が実施可能であることが明らかとなった。プロトンリザーバーである Anilinium 誘導体の分子構造の制御から、多様な配列形態を有する  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_\infty$  水素結合鎖が実現可能であり、カチオン構造の設計によるジグザグ、ラダーやシートなどの多彩な  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_\infty$  水素結合性プロトンリレー格子を設計した (図 4)。

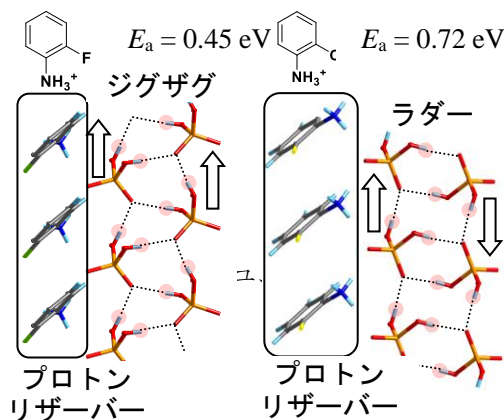


図 4  $\text{Anilinium}^+$  誘導体 (F-体と Cl-体) の設計により、 $(\text{H}_2\text{PO}_4)_\infty$  水素結合プロトンリレー格子がジグザグ型 (左) からラダー型 (右) に変化する。活性化エネルギーは、ジグザグ型 (0.45 eV) がラダー型 (0.72 eV) より小さい。矢印は、 $(\text{H}_2\text{PO}_4)_\infty$  鎖が形成するマクロ双極子モーメントの向き。

Anilinium 誘導体の *o*-, *m*-, *p*- 位に F, Cl, Br, I 体を置換することで、分子サイズ、分子長およびアスペクト比を制御可能な 13 種類の anilinium 誘導体に着目し、イオン性水素結合分子集合体に関する研究を実施した。多様な anilinium 誘導体とアニオン分子である phosphate と組み合わせることで、静電的水素結合ネットワークを構築し、そこから導かれ

る機能性に関する検討を試みた。詳細な設計を施した 14 種類のカチオン分子の利用が、結晶工学における配列制御と機能発現に重要な指針を与える事を見いだした。

分子性結晶内のプロトン移動の制御から、スーパープロトンリレー材料を創製する事を研究目的とし、酸-塩基型の (Anilinium<sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) と水素結合性超分子チューブに代表される分子性材料に着目し、プロトンリレー格子の構造・空間制御に関する研究を試みた。分子性のスーパープロトンリレー材料の整流特性の設計を目的に、酸-塩基型の分子間水素結合性結晶である(キラルアンモニウム)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)塩の単結晶を作製し、その結晶構造の詳細をプロトンネットワークと輸送パス形成の観点から検討し、プロトン伝導度の異方性およびプロトンラチェットの実現に関する検討を実施した。4 種類の R-および S-立体構造を有するベンゼンおよびシクロヘキサン誘導体からなるアンモニウム塩をリン酸一水素アニオンと組み合わせた 1:1 塩を作製し、その相転移挙動・結晶構造・インピーダンス測定を試みた。結果、不可逆な相転移挙動に対応する誘電異常を伴うプロトン伝導性の出現を確認した。これは、結晶内におけるキラルな分子配列に伴うプロトン配置の乱れを反映した整流効果であると推定される。

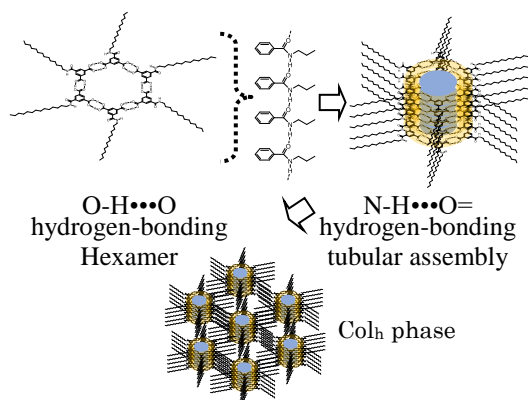


図 5 アルキルアミド置換イソフタル酸誘導体が形成する水素結合型チューブ集合体とプロトン伝導場の創製。

また、アルキルアミド置換型のイソフタル酸が形成する水素結合性 6 量体は約 1 nm の直径の内部空間を有し、それが分子間アミド水素結合により連結した中空チューブ構造が設計可能である (図 5)。チューブ内には、水分子が占有しており、加熱により水分子の脱着が可能である。チューブ状の水素結合性超分子構造は、水-アルコール溶媒でゲルを形成し、さらにディスコチックヘキサゴナルカラムナー液晶相を発現する。このチューブ内を新たなスーパープロトンリレー材料創製のための伝導パスとして用いる研究を実施した。本年度は、超分子チューブ構造を形成するのに必要なアルキルアミド鎖に関する検討を試み、アルキル鎖長に依存してその

超分子構造がラメラ型からチューブ型に変化する事を見いだした。

#### 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 40 件)

- ① Masahiro Sato, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Electronic and Crystal Structures of 1,2,3-Triazole-Fused *p*-Benzoquinone Derivatives, *CrystEngComm.*, 査読有, 19, 910-917 (2017) DOI: 10.1039/C6CE02167K
- ② Zhong-Sheng Cai, Shota Uchikawa, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Li-Min Zheng, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, Successive Phase Transition, Dielectric Ordering, and Liquid Crystalline Behavior of Simple (Laurylammonium)(Phenyl Phosphates) Salts, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 120, 6761-6770 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02213
- ③ Yuya Yoshii, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa, Protonic Conductivity and Hydrogen Bonds in (Haloanilinium)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) Crystals, *J. Phys. Chem. C*. 査読有, **119**, 20845-20854 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06665

[学会発表] (計 68 件)

- ① 芥川智行, 水素結合性  $\pi$  電子系システムを用いた多重機能性の創製, 日本物理学会 2017 秋季大会(2017 年).
- ② Hayato Anetai, Shota Uchikawa, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, and Tomoyuki Akutagawa, Hydrogen-bonding Molecular Ferroelectrics and Ferroelastics, Waseda, (2016 年).
- ③ 芥川智行, 分子間水素結合のダイナミクスを利用した動的分子集合体の創製, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 4 回研究講演会、「次元制御と  $\pi$  造形科学がもたらす物性科学の新展開」、化学会館(2015 年)

[図書] (計 5 件)

- ① 中根由太, 芥川智行, 「互変異性を利用した多重認識型蛍光イオンセンサー分子の開発」、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター、LPM Lett., 11, pp. 2-6 (2016)
- ② 芥川智行, 「発光特性を有する有機強誘電体」、S I M A Z U アプリケーションノート No.38, pp.1-4 (2016).

[産業財産権]

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/akutagawa/Homepage2010/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：60271631

### (2) 研究分担者

綱島 亮 (Ryo, Tushnashima)  
山口大学・創成科学研究科・准教授  
研究者番号：70466431

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )