

研 究 報 告 書

「キラルなホストとゲストを利用した分子ネジの創成と展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研 究 者: 山田 鉄兵

1. 研究のねらい

イオンの運動は電気に直接変換できる。たとえば一方向のイオン伝導現象は、電流として外部に取り出すことができ、またレドックス活性の制御は電気化学エネルギーの貯蔵や輸送に変換することができる。また逆に電気化学応答を検出し、解析することで空間内部の物質拡散挙動を評価することができる。しかし、イオンの形状やホスト空間とイオンの運動との相関を調べた例はこれまで殆どない。

私は、イオンのカタチ・空間とイオンの運動との相関を調べることで、新奇なイオンの運動制御を目指した。近年、環状分子や多孔性結晶、イオン結晶といった分子スケールの空間を有する様々な物質群が報告され、ホスト・ゲスト相互作用や物質拡散についての理解が深まっている。そこでゲストとして、分子の代わりにイオンを使い、これらの精密制御空間中でイオンの運動がどのような影響を受けるかについて評価を行った。

イオンの運動制御のために、本研究において環状分子や多孔性結晶、イオン結晶といった分子スケールの空間に非対称性を導入することで、これまでにないイオンの運動制御を目指した。非対称性として、研究開始初期段階ではキラリティの導入による運動変換を目指した。さらにイオンの異方的な運動を電気エネルギーへと変換する道筋を探索した。

具体的には

- (1) 非対称に制限された空間やイオン結晶内のパッキングを利用した特異なイオンの運動挙動を明らかにする。
 - (2) イオン・分子の回転一並進運動変換のための安定・ナノスケールキラル空間の構築
 - (3) イオンの異方的な駆動を利用した革新的なデバイスの創成
- の3つの学術的・応用的課題の達成を目指した。

(3)については、研究をすすめる中でイオンの異方的駆動のためのエネルギー源として熱流に着目し、温度に依存した空間と、酸化還元活性イオンとの相互作用を利用することで新奇熱電変換材料を構築できることを見出した。

本研究においてはこれら3つのテーマの達成を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究において、私は3つのテーマを推進した。

研究テーマ A「キラル柔粘性結晶中での特異な回転運動の探索」

キラルイオンを構成要素として用いた 2 種の柔粘性結晶を合成し、その物性を調べた。 $N_{1233}Tf_2N$ は一軸回転運動を示す相があることを発見し、さらにキラリティの導入により、 $N_{1233}Tf_2N$ が大きな残留エントロピーと、比較的高いイオン伝導性を有することを見出した。また N_{2222} カンファースルホン酸塩を設計したところ、non polar の空間群を取る低温相から、温度上昇に伴って polar な空間群をとる相へと相転移し、またその相転移に伴って、カチオンの回転運動が、2 回対称回転から 3 回対称回転へと変化するところを見出した。さらに polar な空間群を取る際に、異方的なイオン伝導が起きている可能性が示唆された。

研究テーマ B「キラル空間の相互作用とイオンの運動を利用した熱化学電池」

キラルなホスト化合物であるシクロデキストリンを Li/I_3 型熱化学電池に添加することで、ゼーベック係数を約 2.5 倍向上させることができることを見出し、超分子熱化学電池という新しい分野を創成した。さらに固体イオン伝導体の伝導性の差を利用することで、拡散係数由来の新しい熱化学電池の創成に成功した。他にも非公開の手法で新しい熱化学電池を作った。これら 3 つの手法により、分子科学的熱化学電池という新しい分野の創成に至った。

研究テーマ C「キラル配位高分子の創成と可視化」

アミノ酸錯体を経由することで、ランタンイオンとトリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン(H_3btb)配位子からなる配位高分子 $Labtb$ のキラリティの作り分けに成功した。この細孔に導入した色素分子による誘起 CD の可視化に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「キラル空間での新奇な回転運動の探索」

キラルイオンを構成要素として用いた 2 種の柔粘性結晶を合成し、相挙動を明らかにした。

(1) $N_{1233}Tf_2N$ はキラリティの導入により一軸回転を示し、また低温相でも大きな残留エントロピーを有することが示唆され、拡散性のイオンを有していることがわかった。これらの結果、類似の化合物と比較して有意に高いイオン伝導性を示すことがわかり、新しい固体イオン伝導体の設計指針を提供した。

(2) N_{2222} カンファースルホン酸塩を設計したところ、non polar の空間群を取る低温相から、温度上昇に伴って polar な空間群をとる相へと相転移を示すことがわかった。またその相転移に伴って、 N_{2222} イオンの回転運動が 2 回対称回転から 3 回対称回転へと変化するところが見出された。さらに polar な空間群を取る際に、異方的なイオン伝導が起きている可能性が示唆された。

研究テーマ B「ホスト-ゲスト相互作用を利用した分子科学的熱化学電池の創成」

電気化学反応を利用した熱化学電池(図 1)は高い熱起電力のため新たな熱電変換デバイスとして注目を集める。熱化学電池(図 1)は、酸化体(I_3^-)と還元体(I^-)とを含んだ溶液と、電極とで構成される。電極間に温度差を与えると、低温側ではエンタルピー的に有利な I_3^- へ会合される駆動力が働く一方、高温側ではエントロピー的に有利な I^- へと還元される。そのため図 1 で示すようなイオンと電子の動きが起こり、温度差に由来する熱起電力が生じる。最近も様々な活性種を用いた熱化学電池が報告されているが、起電力は 1.9 mV/K 付近で頭打ちになっていた。

この熱化学電池にホスト-ゲスト化学を導入することで、世界最高レベルの熱起電力を達成した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2016、図 2、新科学技術ステップアップ賞、特許1)。添加した α -シクロデキストリン(α -CD)が、低温側で I_3^- を取り込み、高温側で放出させることで、 I_3^- の濃度差が生じる。この濃度差により電位差が生じることで、起電力の向上を達成した。熱電変換を分子科学的な観点から実行したのは世界で初めてで、多様な分子科学技術と酸化還元活性種適用することで、さらに高い熱起電力が期待できる。

さらに本研究ではホスト-ゲスト相互作用とゼーベック係数との間に成り立つ基本式を構築し、様々な CD 誘導体との組み合わせにおいてこの式が成り立つことを証明した。この式を用いることで、温度計とテスターだけで熱力学パラメータを測定できることを見出した。

次に固体電解質を用いた相互作用制御を目指した。ヨウ化コリンにヨウ素をドーピングすることで、 I_3^- をドーピングしたイオン性固体を合成してそのゼーベック効果を計測したところ、 -0.87 mV/K と、溶液系と逆の符号になることがわかった。ヨウ素ドーピング固体のイオン伝導度の測定の結果、 I_3^- イオンが選択的に伝導していることで、濃度差や活性の差が生じたと考える。2 種類(以上)の物質を混合

して温度勾配をかけると、高温側と低温側で濃淡が生じることが知られており、Soret 効果と呼ばれる。固体イオン結晶を用いると、Soret 効果により酸化還元活性物質の濃度勾配を形成することで、熱起電力を発生させる事ができることが明らかになった(*Chem. Lett.*, 2018)。

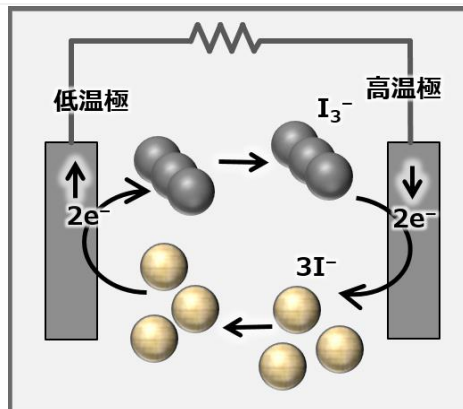


図 1 熱化学電池の基本構造

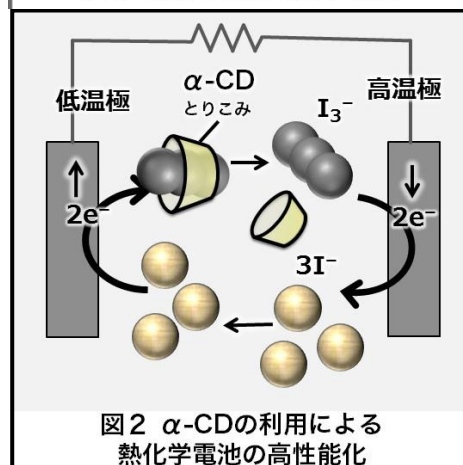
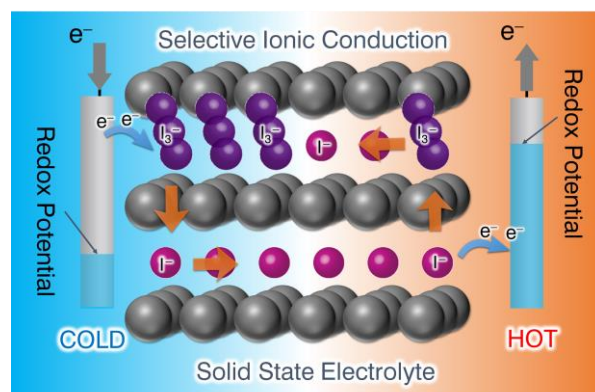


図 2 α -CD の利用による熱化学電池の高性能化



研究テーマ C「キラル配位高分子の創成と可視化」

空間とイオンの運動との相互作用を厳密に評価するためには、分子スケールの均一なマイクロ孔を有しており、熱にも化学的にも安定な細孔が必要であるが、現在のところそれをみたす材料は無い。そこで我々は、キラル多孔性配位高分子の合成を行った。近年、多数のキラル多孔性配位高分子が報告されているが、キラル有機配位子を用いたものは熱安定性が低い。またキラル配位子を用いていない場合、単結晶 X 線構造解析に同定を頼るため、ゲストに対する化学的安定性が低かった。そこで我々は Labtb に着目した。ランタンイオンと 1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン(H₃btb)からなる配位高分子 Labtb は、一次元細孔を有し、安定性が高く、キラルな細孔を有している。しかし、Labtb はこれまでラセミ混合物としてしか得られていなかった。本研究において、ランタンイオンのアミノ酸錯体と Labtb とを反応させることで、CD が観測され、望みのキラリティの配位高分子を得ることができることを見出した。

得られた Labtb の細孔にイオン性ゲストを導入することで、イオンのキラル相互作用を誘起した。メチルオレンジなどのアキラルな色素を Labtb に導入すると、CD が生じる。これは Labtb のキラル細孔に配列することで生じた誘起 CD である。さらに分子研の成島先生との共同研究により、この誘起 CD をイメージングすることで、配位高分子のキラリティを可視化することに成功した。単結晶サンプルとの比較により、Labtb の結晶の成長過程についても明らかにした。

3. 今後の展開

本課題においては、キラルな空間を利用した回転運動の制御と、それを用いた電気化学的新奇デバイスの創製という課題を掲げた。

研究テーマ A「キラル柔粘性結晶の創成と新奇イオン伝導挙動の探索」

我々はキラル柔粘性結晶を利用して特異なイオンの回転運動を発見してきた。キラル柔粘性結晶の一部は極性空間群を有しており、極性イオン伝導や極性回転運動など、さらに新奇物理化学現象が期待できる。今後は安定性が高く、大きな結晶を用いてそれら新奇物性の探索をおこなう。予備的な実験結果として、イオンの異方的伝導挙動を見出しており、今後はその伝導挙動の解明に向けて研究を行う。

研究テーマ B「ホスト-ゲスト相互作用を利用した分子科学的熱化学電池の創成」

本研究において、ホスト-ゲスト相互作用、選択的イオン伝導性などの手法を導入することで熱化学電池の性能が向上させることができることを見出した。これらの成果により、分子科学的熱化学電池という新しい分野の創成に至った。これは革新的な新奇デバイスの創製という目的を達成できたといえるが、今後は既存の熱電変換素子や熱化学電池と比較しての性能向上や実用化が求められる。我々が培ってきた手法や、他の熱物理化学現象を駆使することで、さらなる熱化学電池の性能向上につなげる。また、熱化学電池の視点からこれらの手法を検討することで、超分子化学、イオン伝導、相転移と言った様々な分野に新たな視点を導入できると期待する。

研究テーマ C「キラル配位高分子の創成とキラルなホスト—ゲスト相互作用の可視化」

本研究で得られた手法を展開することで、様々な配位高分子にキラリティが導入できると期待される。一般化を目指した研究を行う。

将来的には得られた空間を利用して、イオンの並進運動と回転運動の間の相互変換を達成したい。イオン性のゲスト分子は、電場勾配や熱勾配により並進運動を制御できる。この外場に応答した並進運動によって、イオンそのものの回転運動が影響を受けると期待される。さらには一方向に運動させることで、イオンの回転運動の方向性を制御できると期待される。キラルな配位高分子内部の細孔を利用して、この並進—回転制御の実現を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本申請課題の研究目的は、次の3つであった。

研究テーマ A「ホスト—ゲスト相互作用を利用した分子科学的熱化学電池の創成」

研究テーマ B「キラル配位高分子の創成とキラルなホスト—ゲスト相互作用の可視化」

研究テーマ C「キラル柔粘性結晶の創成と新奇イオン伝導挙動の探索」

(1) 分子スケールのキラル空間を構築する。

(2) 分子スケールのキラル空間にイオンを導入し、ホスト—ゲスト相互作用によりイオンの運動性を制御することで新物性を発現する。

(3) ホスト—ゲスト相互作用と新物性を利用することで、新奇エネルギーデバイスを創生する。

(A)については、ホスト—ゲスト相互作用を基盤にした超分子熱化学電池の創成に至った。またそれを元に材料の展開、理論的な展開、他の分子科学技術を利用した熱化学電池の創成など、重要な発展を多数達成している。また国際強化支援策による国際的なネットワーク構築も進んでいる。これらの成果は、当初の青写真からは異なる方向ではあるものの、当初の予定を大幅に上回るものであり、高く評価できると考える。また実用化の目安とされる $ZT = 1$ の達成の可能性が高まっており、フレキシブル、安全かつ安価な熱化学電池の発展に大きく貢献できると期待できる。

(B)については汎用性のある新奇キラル配位高分子の合成に成功し、様々な共同研究へと展開することができている。中でもさがけ研究者交流会により知り合った成島先生との共同研究によりフィージビリティスタディへと展開し、キラリティの可視化研究に大きく貢献できた点は特筆できる。

また(C)については興味深い相挙動や、非対称回転—非対称回転相転移という世界初の物性の発見に至っている。

(B)(C)の成果は、いずれも独創性と汎用性を有しており、10年後のサイエンス、20年後のテクノロジーの発展に資するものであり、高く評価できる。しかし一方、これらはいずれも論文発表まで到達していない点が反省点であり、研究費の効率的な使用による研究体制の構築にもう一步の工夫と努力が必要であったと考える。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

当初の研究計画からは予期しなかった、熱化学電池にホスト／ゲスト結合を適用することで熱電特性を大きく向上させたことは評価できます。一方、研究目的であるキラリティに着目した「分子ネジの創成」については、今一步の感があり、課題が残されているもの事実です。イオンの異方性輸送についてのサイエンスの深耕を期待しています。

研究の進め方については、国内外の数多くの研究者らとの共同研究や自らの測定実施など、積極的な研究姿勢は高く評価されます。将来に繋がる多くの知己を得ており、これらのネットワークの価値が今後一層高まると思います。ただし、研究が発散する傾向があるように感じられ、学術的、社会・経済的に波及効果のある挑戦的な課題に絞り、より大きな研究成果を目指してほしいと思います。

社会実装には少し時間がかかるとは思いますが、異方性イオン伝導が高レベルで制御・実現されると、革新的デバイス創製に向けての突破口となる可能性を秘めています。また、熱化学電池については、エネルギー分野での独創的研究なので、既存の技術に対するベンチマークを行った上で優位性を示すことが不可欠です。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. H. Zhou, T. Yamada, N. Kimizuka,
Supramolecular Thermo-Electrochemical Cells: Enhanced Thermoelectric Performance by Host-Guest Complexation and Salt-Induced Crystallization,
J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 10502–10507.
2. Applicability of MIL-101(Fe) as cathode of lithium ion battery
Teppei Yamada, Kanji Shiraishi, Hiroshi Kitagawa, Nobuo Kimizuka
Chem. Commun., 53, 8215–8218 (2017).
3. Introduction of Thiourea into Metal-Organic Frameworks by Immersion Technique and Their Phase Transition Characteristics
T. Yamada, Y. Kubo, N. Kimizuka
Chem. Lett., 46, 115–117 (2017).
4. High Proton Conductivity of Zinc Oxalate Coordination Polymers Mediated by a Hydrogen Bond with Pyridinium
T. Yamada, T. Nankawa
Inorg. Chem., 55, 8267–8270 (2016).
5. Photoliquefiable Ionic Crystals: A Phase Crossover Approach for Photon Energy Storage Materials with Functional Multiplicity
K. Ishiba, M. Morikawa, C. Chikara, T. Yamada, K. Iwase, M. Kawakita, N. Kimizuka
Angew. Chem., Int. Ed., 54, 1532–1536 (2015).

(2)特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.

発明者: 周 こうよう、山田 鉄兵、君塚信夫

発明の名称: 熱電変換材料とそれを有する熱電変換装置、熱化学電池及び熱電センサー

出願人: JST

出願日: 2016/03/09

出願番号: 特願 2016-046309

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

2016 年 11 月 1 日

九州大学研究活動表彰(九州大学)

2016 年 9 月 19 日

The top 10 reviewers for Inorganic Chemistry Frontiers

2017 年 3 月 7 日

The top 5% of reviewers for Angewandte Chemie in 2016

2017 年 6 月 15 日

第3回新化学技術ステップアップ賞(新化学技術推進協会)

分子科学的熱電変換素子の構築