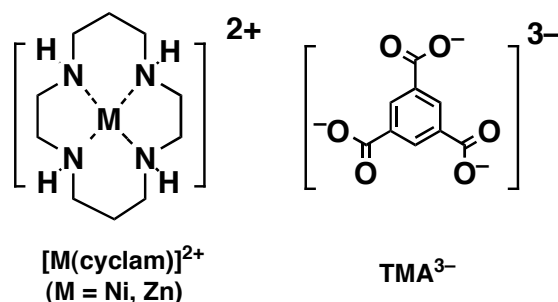


2P026

分子性多孔質結晶で安定化された 水ナノチューブクラスターの構造と性質

(東理大理¹, 東工大院理², 東京電機大工³) ○須田貴広¹, 大畑雄希¹,
小國正晴², 石丸臣一³, 田所 誠¹

【序】ナノチャンネル細孔に閉じこめられた水はその外壁との強い相互作用のため、バルク水とは異なって異常な振る舞いをもつことが知られている。例えばカーボンナノチューブ内に取り込まれた水の挙動は理論科学的にも実験化学的にも広く研究されるようになってきており、それぞれ氷-水相転移の臨界点⁽¹⁾や室温付近で融解する氷⁽²⁾などが発見されている。我々は[Ni(cyclam)]²⁺と TMA³⁻ (trimesic acid)の分子で組み上げられた約 1 nm の大きさのナノチャンネル細孔をもつ多孔質結晶 $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2\}_n$ (1) を作り、そのナノチャンネル内に水分子を閉じこめることによって、巨大な水分子クラスターを生成することに成功した。(図 1) そして、このクラスターを含む結晶が 197 K (-76 °C) で融解相転移を起こすことを見いだした。さらに、この結晶ペレットによる交流インピーダンスアナライザーを用いたプロトン伝導度測定の結果、 1.5×10^{-4} S/cm の高プロトン伝導度を持つことがわかった。一方、²H-NMR の測定を行うため、反磁性の性質を持つ[Zn(cyclam)]²⁺を用いて1と同形な $\{[\text{Zn}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2\}_n$ 結晶 (2) を合成し、0 °C 以下でも流動性のある²Hの挙動を観測した。このように分子性のナノチャンネル細孔に閉じこめられた水分子クラスターは通常バルクの水に比較して異常な状態を示すことが判明した。恐らく、ナノチャンネル内部に生成した水分子クラスター構造によって、相転移などの水分子の集団的な挙動が異なってくるものと考えており、現在クラスター構造との構造相関を見いだそうと研究を行っている。



【実験】新規な結晶2の合成は1の合成法⁽³⁾を参考にして行った。すなわち、[Zn(cyclam)](ClO₄)₂と Na₃TMA·3H₂O の反応水溶液を 5 °C 以下で保存することによって、無色針状単結晶として得られた。1および2の X 線単結晶構造解析はφ 0.7 mm のキャピラリー法にてサンプリングし、Bruker AXS SMART APEX を用いていくつかの温度領域で測定を行った。(Mo-Kα (λ = 0.71073 Å), T = -100 °C ~ 25 °C) プロトン伝導度測定では、試料のサンプリング

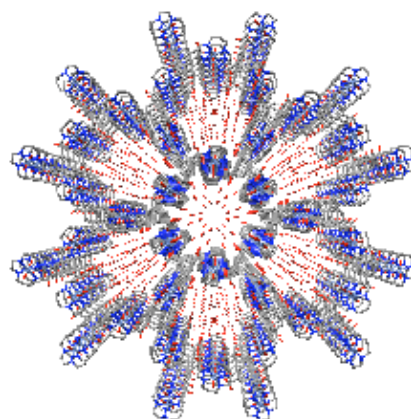


図 1 1の結晶構造

はすべて加湿条件下で行い、ペレット状に成形した1の上下に金ペーストで金線を張り付け、Solartron 社の 1260 IMPEDANCE ANALYZER と 1269 DIELECTRIC

INTERFACE を用いて測定を行った。

【結果と考察】 1 の構造は、まず3つの $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ と2つの TMA^{3+} が水素結合によって連結した(6,6)-net のトポロジーをもつシートを構築し、生じた空孔をそろえて c 軸方向へ配向していることが分かった。空孔内の水分子の数はピンホール法による TG 測定の結果、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2$ 単位ユニットあたり 29 個となった。図2に 1 の断熱熱測定から得られた結果について示す。空孔内に取り込まれた水分子クラスターの融解転移が -76.2°C に観測され、また、溶液との共融解によるピークが -37.6°C で観測された。 -37.6°C 以上の領域を I 相、 -76.2°C から -37.6°C の領域を II 相、 -76.2°C 以下の領域を III 相としたとき、III 相から II 相への相転移ピークから算出された標準融解エンタルピー ΔH は 155 J/mol であり、バルクの水 (6008 J/mol) より非常に小さな値を示す。 1 で生成する水分子クラスターの構造は、 -76.2°C の相転移点前後で変化しており、その空間群は III 相が $P-3$ の中心対称性を持つ空間群であるが、II 相と I 相では $P3$ で中心対称性をもたないものになった。しかし、 2 では少なくともバルクの水が融解する領域を除いて、 1 のような融解相転移挙動は観測されなかった。 1 の断熱熱測定からは、結晶内に単位ユニットあたり 24 個の水分子が入っているものと計算され、TG 測定の結果と大きく異なっている。これは恐らくバルクの水の融解相転移の領域に水分子クラスターの何らかの転移ピークが重なっているものと考えられる。また、 1 のプロトン伝導度を測定した結果、 $1.5 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ のプロトン伝導度を持つことがわかった。これはバルクの水や氷より4桁以上大きい値を示す。このような特異的な性質や、転移挙動が水分子の構造変化であるか、あるいはプロトンのオーダーであるのか、あるいは多孔質骨格自身によるものなのか、結晶構造解析によって明らかにしたいと考えている。

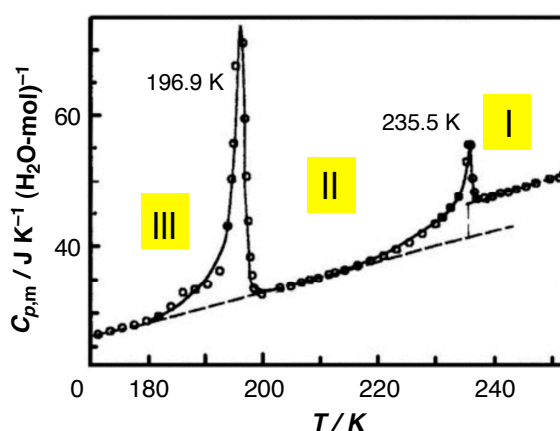


図2 1に取り込まれた水クラスターのモル熱容量

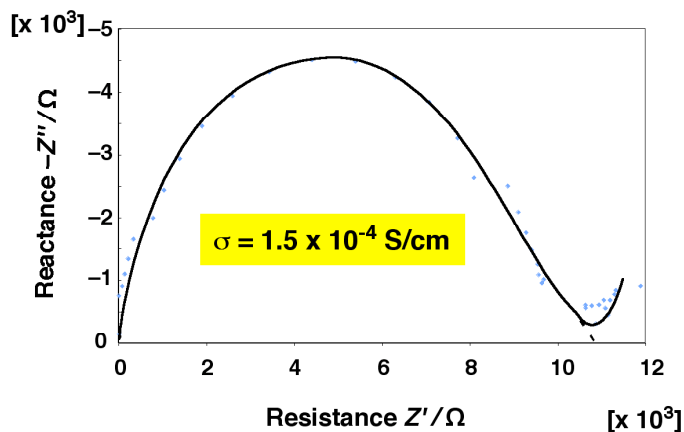


図3 1の複素インピーダンス測定によるCole-Cole プロット

- [1] K. Koga, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature.*, **408**, 564, (2000).
- [2] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, Y. Okabe, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534, (2005).
- [3] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1405, (1999).