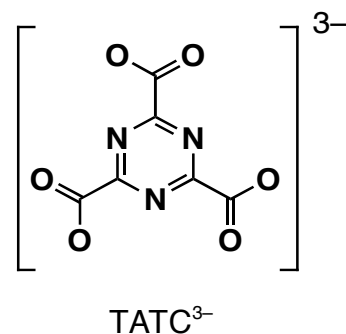
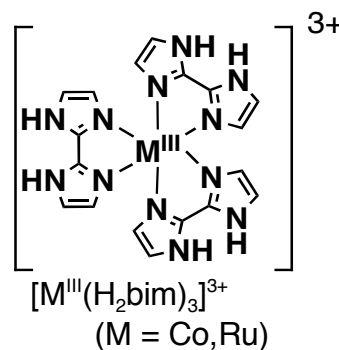


超分子結晶細孔で安定化された水分子クラスターの構造と性質

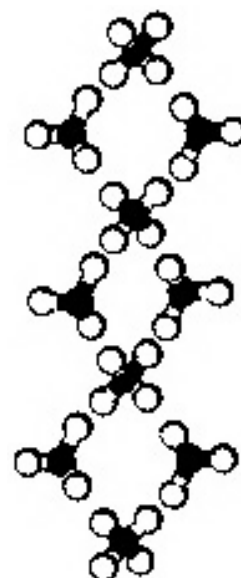
(東理大理¹, 九大院理², 東北大院理³, 東京電機大工⁴, 東工大院理⁵)○大畑雄希¹, 山田鉄兵², 長尾祐樹³, 石丸臣一⁴, 宮里裕二¹, 北川 宏², 小國正晴⁵, 田所 誠¹

【序】ナノチャンネル細孔に取り込まれた水分子クラスターは、チャンネル界面の影響を受けてバルクの水の挙動と異なった振る舞いをする事が知られている。このような水分子クラスターは生体分子の機能性の発現や燃料電池などのプロトン伝導機構にも関係しており、重要な研究対象であると考えられる。従来、ゼオライトやメソポーラスシリコンなどに閉じこめ

られた水の物性について研究が行われてきたが、大きな結晶ができないことや、空間や構造の不均一性・欠陥などによって分子レベルの水分子クラスターの研究が難しかった。我々は TATC³⁻ (1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate) と [M^{III}(H₂bim)₃]³⁺ (tris-biimidazole cobalt (III)) の 2 つ



の分子構築素子の自己組織化構造を制御することによって、一次元ポリスピロ構造を含む水分子クラスターの単結晶の構築に成功した。(図 1) このクラスターの水素結合を形成しているプロトンは激しくディスオーダーして、室温では X 線構造解析によって水素原子の位置を収束させることができなかった。現に室温では 5.0×10^{-5} S/cm 程度のプロトン伝導性をもつことが明らかになった。今回、この一次元ポリスピロ型水分子クラスターをもつ単結晶の性質について報告する。また、自己組織化する分子([Ru^{III}(H₂bim)₃]³⁺) を変えることによって ~1.5 nm 程度の大きなチャンネル構造を形成させ、新規の Water Nanotube クラスターの安定化にも成功したのでその報告も合わせて行う。



【実験】[M^{III}(H₂bim)₃]³⁺ (M = Co, Ru) と TATC³⁻ を水中でゆっくり拡散結晶化することでオレンジ色の結晶 1 および緑色の結晶 2 をそれぞれ得た。この 1 と 2 について単結晶 X 線構造解析を行うとともに、それぞれのペレットについて金ペーストを用いた擬似四端子法によるプロトン伝導度測定を行った。重水に置換した反磁性の Co³⁺ を含む 1 に対しては固体の ²H-NMR 測定を行った。(図 5)

図 1 1 のポリスピロ型直線構造水分子クラスター

【結果と考察】図2に1の結晶構造を示した。結晶のc軸を貫くように一次元チャンネル状の空孔を形成しており、中央部にポリスピロ型直線構造の水分子クラスターが観測された。このクラスター構造は4つの水分子からなるクラスターがひとつの水分子を共有して互いに90°ずつ交互に水素結合することから形成されている。また、1のポイドスペースには水分子テトラマーからなるクラスターも存在していた。この1のプロトン伝導度は室温(5.0×10^{-5} S/cm)から降温していくにつれて減少する傾向にあるが、0°C付近で一時的な増加が見られた。(図3)また、X線構造解析の温度

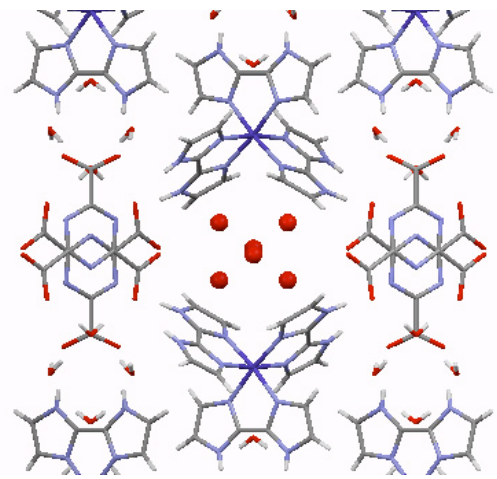


図2 1のc軸投影の結晶構造

変化により、チャンネル空孔に存在するポリスピロ型の水分子クラスターの構造をみると0°C付近で水分子のO-O間の水素結合距離の値に異常が見られた。プロトン伝導度のわずかな異常は低温に伴って結晶格子が異方的に変形し、その影響がクラスター構造にまで及んでいるものと考えている。一方、2は1の構築素子の中心金属イオンを Co^{3+} (イオン半径/0.69 Å) から Ru^{3+} (イオン半径/0.82 Å) に代えたところ、結晶構造も変化し、一次元ナノチャンネル構造をもつ多孔質結晶が形成されていることが分かった。(図5)このナノメートルスケールのチャンネル内には擬一次元の新規

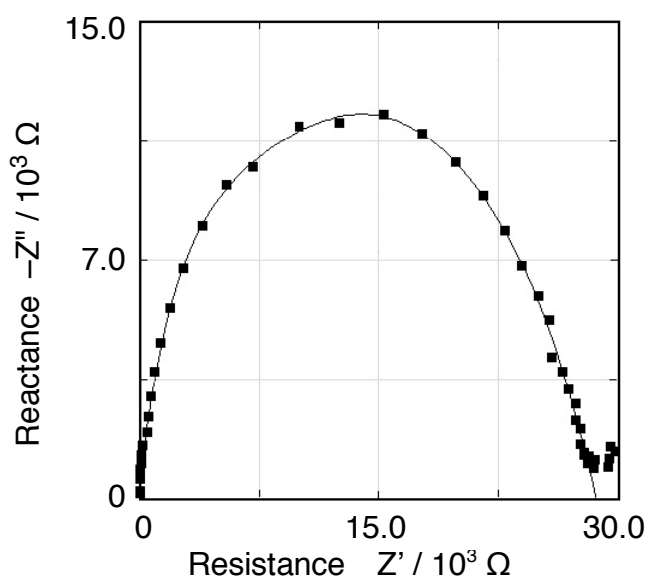


図3 1の室温でのプロトン伝導測定の結果

Water Nanotube クラスターが形成されていることを見いだした。現在、1が示す異常の正確な温度範囲について検討している。

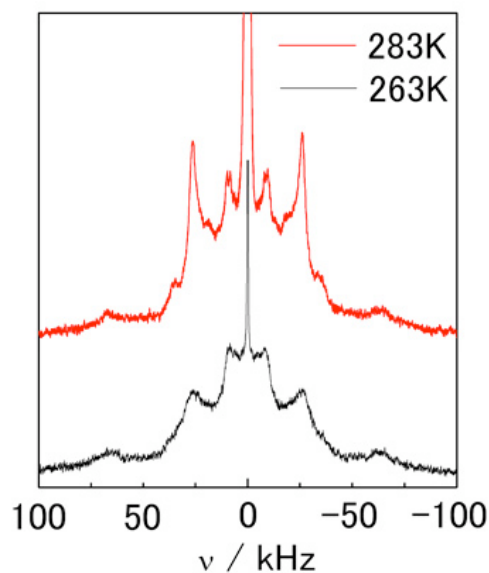


図4 1の固体²H-NMRの結果

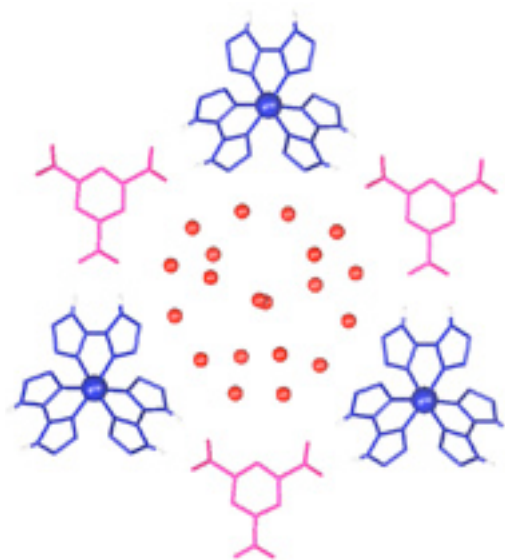


図5 2のc軸投影の結晶構造