

疎水性ナノチャンネルに吸着した水分子の水素結合ネットワーク形成とプロトン伝導

(阪大院・理¹, 阪大・博物館², 日大・文理³, 東京電機大・工⁴) ○中西 亨¹,
上田 貴洋^{1,2}, 小林 広和³, 森 孝則¹, 宮久保 圭祐¹, 石丸 臣一⁴, 江口 太郎^{1,2}

【序】 Tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene ($C_{18}H_{12}N_3O_6P_3$) (以下 TPP と略記)の結晶は、細孔径がおおよそ 0.5 nm の均一な疎水性 1 次元ナノチャンネルを形成する。この細孔はさまざまな有機分子を包接することが知られており、ナノ空間を利用した分子配列制御のテンプレートとして注目されている。これまでに当研究室では、この空間を利用して有機ラジカル分子を 1 次元に配列し、有機物だけで形成される 1 次元スピン鎖の構築に初めて成功するとともに、スピン間に弱い反強磁性相互作用が働くことを明らかにしている[1]。また、Tris(ethylenediamine) cobalt(III)chloride ($(\pm)\text{-[Co(en)}_3\text{]Cl}_3$) の結晶も細孔径がおおよそ 0.5 nm の均一な疎水性 1 次元ナノチャンネルを形成し、さまざまな有機分子を包接することを見出している[2]。

本研究では、ゲスト分子として最も典型的な水素結合性分子である水分子を取り上げた。カーボンナノチューブに代表される疎水的で均一なナノ空間に閉じ込められた水分子は、ゲスト分子間に働く水素結合と細孔壁による空間的制約により、バルクとは全く異なる構造の“ウォーターナノカラム”を形成することが知られている[3]。TPP や $(\pm)\text{-[Co(en)}_3\text{]Cl}_3$ も疎水性が極めて強く、結晶の特性から極めて均一な 1 次元制限ナノ空間を提供するため、水分子に対して特異な吸着構造をもたらすことが予想される。すでに、 $(\pm)\text{-[Co(en)}_3\text{]Cl}_3$ 結晶では、結晶水としてナノチャンネルに取り込まれた水分子が、水素結合でつながったカラム構造をもつことが知られており、TPP においても同様な水分子の 1 次元水素結合鎖を形成することが期待される。

【実験】TPP および $(\pm)\text{-[Co(en)}_3\text{]Cl}_3$ の粉末試料および単結晶について、温度と相対湿度を制御した環境下において LCR メーターを用いた交流法によって電気伝導率を測定した。単結晶試料では、チャンネル方向 (001 面間) ばかりでなく、伝導の指向性を検証するためにチャンネルに対して垂直方向 (100 あるいは 010 面間) の伝導率も測定した。

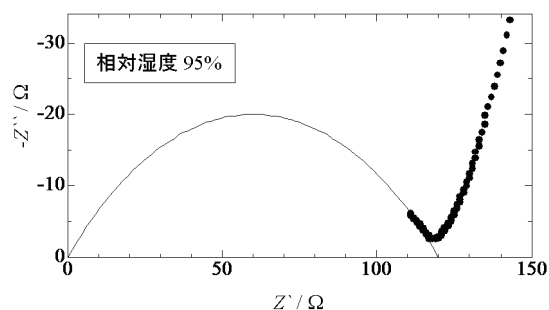


図 1 TPP の粉末ペレットが示す Cole-Cole プロット

【結果と考察】 相対湿度がほぼ0%の乾燥環境下では、TPP の粉末および単結晶試料とも、既存の装置では有限の抵抗値を測定できなかった。一方、相対湿度 95%では、吸着時間とともに抵抗が減少し一定の値で飽和した。飽和に達したときの粉末ペレットにおける TPP の Cole-Cole プロットを図 1 に示す。複素インピーダンスの高周波数部分を外挿して求めた電気伝導率は $8.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ である。また、単結晶試料では、チャンネル方向の電気伝導率として $5.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ を得た。しかし、チャンネル方向に対して垂直な方向には、有限の電気伝導率は測定できなかった。これから、TPP ナノチャンネル内に吸着した水分子のプロトン移動が電気伝導を担っていると仮定すると、チャンネル内では指向性の強い 1 次元水素結合鎖を形成している可能性が高い。

(±)-[Co(en)₃]Cl₃ においても、水蒸気雰囲気下で粉末および単結晶試料の電気伝導率を測定した。(±)-[Co(en)₃]Cl₃ に対して得られた電気伝導率の相対湿度依存性を図 3 に示す。単結晶では相対湿度に対する依存性がほとんど見られず、比較的低い湿度においても 10^{-5} S/cm 程度の伝導率を示した。一方、粉末試料では顕著な湿度依存性が見られた。試料形状による伝導度の湿度依存性の違いについて、その原因はまだ明らかではないが、現時点ではチャンネル内に形成される特異な構造をもつ水分子集団の協同的なプロトン移動が関与している可能性が高いと考えている。

References

- [1] H. Kobayashi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 711-720(2007).
- [2] T. Ueda et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **117**,185-192(2009).
- [3] Y. Maniwa et al., *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534-538(2005).

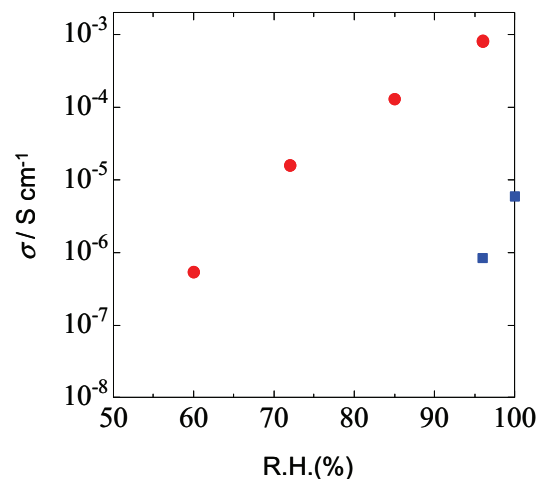


図 2 TPP が示す電気伝導率の湿度依存性 (●:粉末ペレット 25°C、■:単結晶 (001 面間) 23°C)

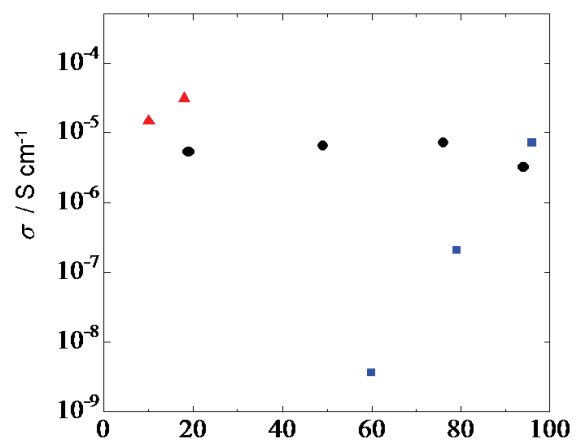


図 3 (±)-[Co(en)₃]Cl₃ が示す伝導率の相対湿度依存性 (●:単結晶 (001 面間) 20°C(除湿方向) ▲:単結晶 (001 面間) 20°C(加湿方向) ■:粉末ペレット 25°C)