

一次元ナノチャンネルに吸着された水分子の水素結合ネットワーク形成とプロトンダイナミクス

(東洋大・理工¹, 阪大院・理², 阪大・博物館³, 日大・文理⁴, 東京電機大・工⁵)
 ○上田貴洋¹, 中西 亨², 小林広和⁴, 宮久保圭祐^{2,3}, 石丸臣一⁵, 江口太郎^{2,3}

【序】 ナノメートルオーダーの広がりをもつ疎水性微小空間に閉じ込められた水分子は、水素結合が細孔壁面により空間的に制約を受けるため、バルクとは異なった水素結合ネットワークを形成する。そのため、微小空間において水分子集団が協同的に示す物性は、空間の大きさと形状に大きく影響され、バルクとは異なる特異な物性を呈する。特に、1次元空間をテンプレートとした場合、そこに閉じ込められた水分子集団はきわめて大きな構造的異方性を示す。カーボンナノチューブに代表される疎水的で均一な1次元ナノチャンネルに閉じ込められた水分子は、空間の異方性を反映したカラム構造を形成することが知られている [1]。また、疎水性置換基を配位子にもついくつかの金属錯体は、カラム構造を形成した水分子を結晶水として取り込むことが報告されている[2,3]。このようなカラム構造をもつ水分子集団は、**water nano-column**と呼ばれ、1次元的な水素結合ネットワークがその物性に大きく関与する。特に**water nano-column**におけるプロトンの輸送現象は、生体内のプロトンポンプ機能で利用される生体膜のイオンチャンネルにおけるプロトン移動のモデルとしても重要である。これまで、**water nano-column**の挙動については、NMR、誘電率測定、X線構造解析、MD法などによる研究が行われている。しかしながら、水分子集団の協同的な現象としてプロトンの移動を観測するには、巨視的性質である電気的な応答を調べるのが有効である。

我々は、これまで1次元チャンネルを有する2種類の結晶 *tris*(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene (**1**)と *tris*(ethylenediamine)cobalt(III) chloride (**2**)において、プロトン伝導度をはじめとする水分子の動的性質を調べてきた[4]。Fig 1にこれらの結晶構造と水分子の構造を示す。いずれの結晶も0.5 nm前後の1次元ナノチャンネルを有し、**1**では

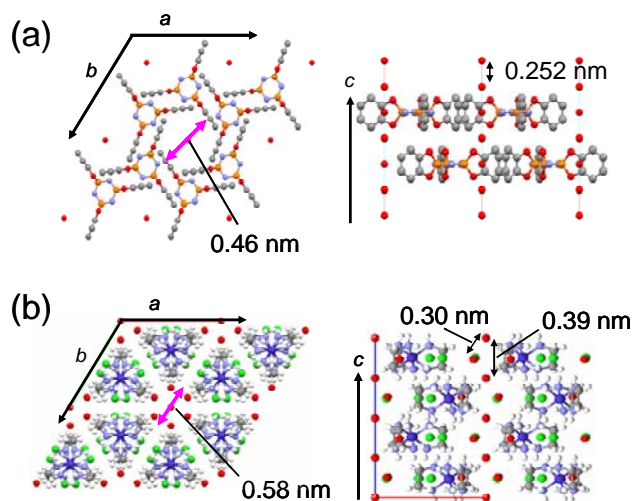


Fig. 1 1次元ナノチャンネルを有する化合物 **1** (a) および **2** (b) の結晶構造と吸着水がつくる1次元鎖状構造とカラム構造

水分子の1次元鎖状構造を、**2**ではカラム構造を形成する。いずれの物質も比較的大きな単結晶試料が得られるため、プロトン伝導度の評価を容易に行える利点がある。本講演では、これまでに得られたプロトン伝導度の異方性や吸水量(相対湿度)依存性に対して、パーコレーション理論による解析を行い、水素結合の形成とプロトン伝導性との関係について微視的観点から考察したので報告する。

【実験】**1**および**2**の粉末および単結晶試料について、温度と相対湿度を制御した環境下においてLCRメーター (HIOKI 3532-80型ケミカルインピーダンスメーター) を用い、擬似4端子法を用いた交流法によって電気伝導率を測定した。

【結果および考察】 Fig. 2は、単結晶の*c*軸に平行な電気伝導率を相対湿度100%に外挿した値に対する比伝導率として、その相対湿度依存性を示した図である。いずれの試料についても、伝導率が相対湿度に対してほぼ指数関数的に増加する。また、*c*軸に垂直な方向では、有限の電気伝導率は測定できなかった。これから、電気伝導を担うキャリアーは吸着水に由来するプロトンであると考えられる。そこで、水素結合に欠陥のない水素結合鎖が出現する確率をパーコレーション理論によって見積もったところ、細孔への占有率 (θ) に対し出現確率は指数関数的に増加することがわかった。これから、伝導率は欠陥のない水素結合鎖を形成するチャンネルが担っており、その伝導機構としてGrötthuss proton hopping機構が支配的であると結論できる。一方、占有率の小さな領域ではパーコレーション理論で予想される値より大きくなっている。これは、比較的低い伝導率に対して、より遅い過程、つまり、水素結合に欠陥を有し、プロトンの移動に水分子の拡散や水素結合の組み換えが関わるチャンネルも伝導率に寄与するようになると考えられる。

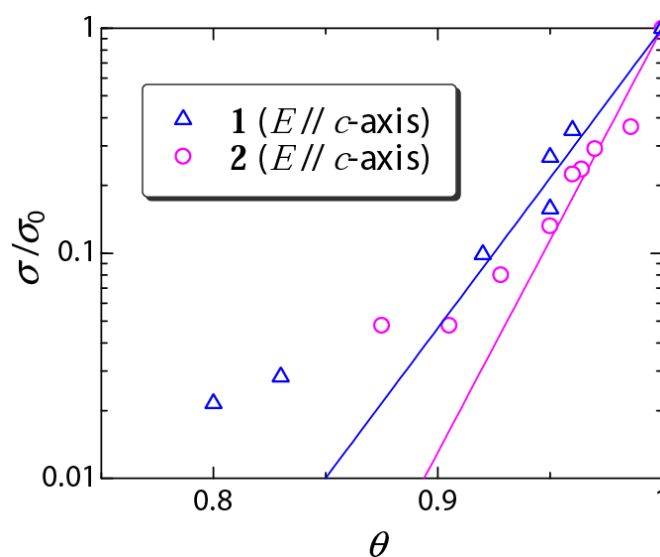


Fig.2 相対湿度100%での外挿値に対する比伝導率の相対湿度依存性。図中の実線は、水素結合に欠陥のないチャンネルが出現する確率の水分子による細孔占有率依存性である。

References

- [1] Y.Maniwa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534-538 (2005).
- [2] S.Takamizawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1689-1692 (2008).
- [3] M. Tadokoro *et al.*, *Chem. Commun.*, 1274-1276 (2006).
- [4] 中西, 上田ら, 第3回分子科学討論会 (4P043)、第2回分子科学討論会 (3P007)