

1P033

分子性ナノ細孔に取り込まれた糖類の水和構造とその性質

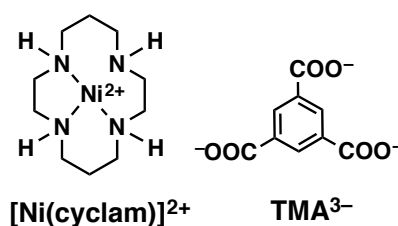
(東理大理¹, 東北大院理²) ○玉城奈和¹, 武内明日香¹, 亀渕 萌¹, 松井広志², 田所 誠¹

Behavior and hydrate structure of saccharide confined to molecule-based nanoporous framework

(¹TUS, ²Tohoku Univ.) ○Nao Tamaki¹, Asuka Takeuchi¹, Hajime Kamebuchi¹, Hiroshi Matsui², Makoto Tadokoro¹

【序】糖類の水和構造に関する情報は、DNAやオリゴ糖などの生体高分子の構造を理解する上で非常に重要であるが、現在のところ分光分析や理論計算から推測されているにすぎず、直接分子レベルで観測した例は少ない。

これは、通常の糖類を水中で結晶化させると糖類の分子同士が集積した単結晶が生成してしまい、X線結晶解析などで水和構造を直接観測することが難しいためである。本研究では $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]^{2+}$ と TMA^{3-} (=



trimesate) を用いて、直径 > 1 nm の一次元ナノチャンネルを有する分子性多孔質結晶 $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2 \cdot 35\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) を合成し⁽¹⁾、結晶内に巨大な水分子クラスター (water molecular cluster: WMC) を安定化させ、この WMC 内に五炭糖アルコールの xylitol を包接させて単結晶化することに成功した。得られた結晶に内包された xylitol 量は、¹H-NMR により定量し、この結晶の単結晶 X 線構造解析を行うことでその水和構造の観測を目指した。また、結晶のプロトン伝導性についても報告する。

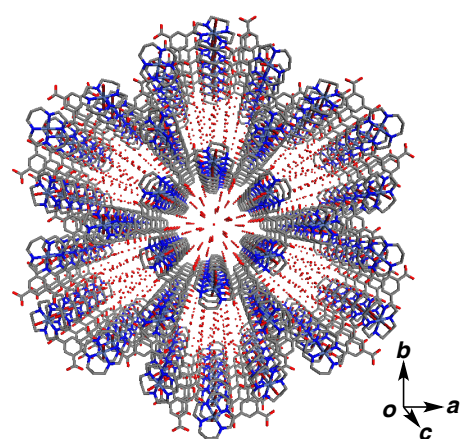


図1 結晶 1 のチャンネル構造

【実験】 H_2O (10 cm^3) に xylitol を A: 2.0 g (17 wt%), B: 4.0 g (29 wt%), C: 6.0 g (38 wt%), D: 7.0 g (41 wt%), E: 8.0 g (44 wt%), F: 10.0 g (50 wt%) のそれぞれ溶解させた水溶液から単結晶を析出させることで、細孔内に xylitol を内包した結晶 $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{xylitol})_m\}_n$ (2) を得た。内包された xylitol 量は、乾燥

させた 2 を D_2O 中で加熱溶解させ、 1H -NMR の測定によって定量し、骨格に由来する TMA^{3-} (8.41 ppm, 3H) と xylitol の H_b ピーク (3.74 ~ 3.79 ppm, 2H) の積分比から、それぞれの条件下で得られた結晶を定量した。また、単結晶 1 と 2 のプロトン伝導度を測定した。結晶は六角柱状晶であり、その長軸方向に対して WMC

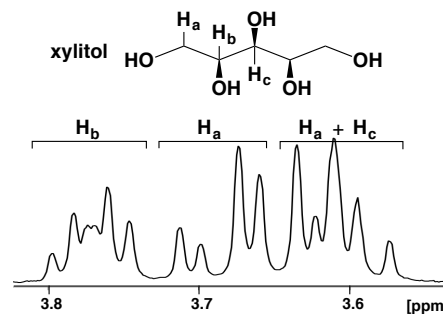


図2 xylitolが取り込まれた結晶2の 1H -NMRスペクトル

が形成されている。プロトン伝導度測定は、チャンネル方向に沿って測定するため、単結晶の六角底面に対して金線 ($\phi 50 \mu m$) を金ペーストで貼り付け、擬似四端子法を用いて交流周波数 10 MHz ~ 1 Hz の範囲内で測定した。結晶を空気中に放置すると水分子が脱離してしまうため、測定とサンプリングは相対湿度 100% の条件下で行った。

【結果と考察】 1H -NMR による定量の結果、A~F の条件では 1 つの単位細孔空間に対してそれぞれ 0.32、0.46、0.72、1.02、1.10 および 1.20 個 の割合で xylitol を取り込んで、結晶化時の xylitol 水溶液の濃度が高いほど結晶内に取り込まれる量が増えることが分かった。

1 のプロトン伝導度は、298 K で $1.13 \times 10^{-4} S/cm$ であり、チャンネル内に取り込まれた水分子クラスターがバルク水 ($\sim 10^{-7} S/cm$) よりもはるかに高いプロトン伝導度をもつことがわかった。また、サンプル D のプロ

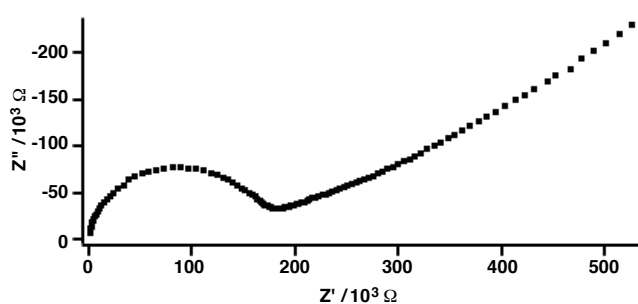


図3 結晶 1の交流インピーダンス測定結果

トン伝導度 ($1.89 \times 10^{-4} S/cm$) は 1 とほとんど変わらなかった。

WMC を内包した多孔質結晶 1 は、*trigonal P3* (#146) の空間群を持つ。今回、2 の X 線結晶構造解析を行ったところ、WMC の中心部分の電子密度に偏りがあることから結晶を *triclinic P1* (#2) の空間群で解析を行った。

Xylitol は結合距離 (C-C: 1.54 Å, C-O: 1.43 Å) と 1 原子おきに隣り合う原子間距離 (2.42 Å) を固定化し、最適化を行った。1 の WMC 構造と比較すると、多孔質骨格と強固な水素結合を形成する第 1 と第 2 水和層の構造は同じであるが、水

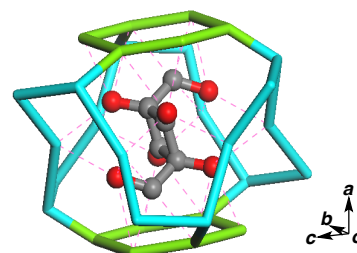


図4 条件Dの結晶中で水和した xylitol の構造

和した xylitol は細孔の中心に近い第三水和層の水分子の一部が xylitol の O 原子と置き換わっていた。恐らく、水の構造化に関係するものと考えている。(Crystal Data: $a = 18.216(2) \text{ \AA}$, $b = 18.218(3) \text{ \AA}$, $c = 7.346(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.021(3)^\circ$, $\beta = 89.987(3)^\circ$, $\gamma = 119.987(2)^\circ$, $V = 2111.7(6) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 8.03\%$, $wR_2 = 24.69\%$, $GOF = 1.520$).

(1) M. Tadokoro, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **88**, 1707-1715 (2015).