

1P035

分子性ナノチャンネル内で安定化されたガスハイドレート
(東理大理) ○山岸良彰・中山連太郎・鈴木 陽・亀渕 萌・田所 誠

Artificial gas hydrate stabilized in molecule-based nanoporous framework

(TUS) ○Yoshiaki YAMAGISHI, Rentaro NAKAYAMA, You SUZUKI,
Hajime KAMEBUCHI, Makoto TADOKORO

【序】ガスハイドレート (GH) は水分子が水素結合によって形成するケージの内部に気体分子が取り込まれた特異な氷の構造である。その代表例であるメタンハイドレートは次世代のエネルギーとして期待されている。一方、このような GH の氷の構造は本質的に準安定な状態であり、低温かつ高圧な条件でしか安定に存在できない。また、私たちは $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ ($\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -biimidazole) と TMA^{3-} (trimesate) が、互いに相補

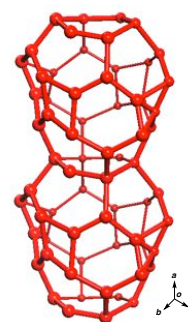


図 1 1 に閉じ込められた WNT の構造 (2 単位分)

的な水素結合によって自己組織化された分子性ナノ多孔質結晶を集積することに成功した。この一次元ナノチャンネル細孔内には、天然の GH 骨格に存在しない水分子クラスター (Water Nanotube : WNT) が安定化されている。特に $\text{H}_2\text{O}/\text{THF} = 8/2$ (v/v) の混合溶液から得られる単結晶 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_2 \cdot 3\text{THF} \cdot 30\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) は、図 1 のような WNT 構造を有しており、30 個の水分子からなる構成単位 (1 つのケージ) あたり THF を 3 分子包接した THF ハイドレートを形成していることがわかった。図 1 はケージの水分子の O 原子を水素結合距離 ($< 3.3 \text{ \AA}$) でつないだ結晶 1 の WNT 構造を示している。さらに、結晶 1 を 293 K で相対湿度 50%RH の大気圧下で 1 時間風乾処理を行うことで内部の THF だけが取り除かれて $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) の単結晶に変化することが分かった。この内部の WNT は X 線結晶構造解析によって中空状態のハイドレート構造をもつ。我々はこの中空構造をもつハイドレートクラスターにガスを導入することで、人工的なガスハイドレートの安定化を目標として、Xe や CH_4 を用いて GH 化を試みた。その固体 ^{129}Xe -NMR や ^2H -NMR を用いて、GH の存在状態やダイナミクスについて研究を行ったので報告する。

【実験】結晶 2 をガラスサンプル管内に入れ、そこに液体窒素温度雰囲気下で Xe ガスを導入し、封じ切ることでサンプル調製した。そして、Xe 重量や ^{129}Xe ガスピークの化学シフトの圧力依存性^[1]から 7 atm 程度に加圧したサンプル A を作成した。また、同様の手法を用いて CH_4 ガスを封入したサンプルを計画した。結晶 2 の骨格中の H 原子の影響を取り除くため、重水素によって同位体置換したメタン

(CD₄ ガス) を用いてサンプル B (CD₄ の封入重量から ~7 atm) を作成し、²H-NMR による観測を行った。

【結果と考察】サンプル A に対する ¹²⁹Xe-NMR 測定では、0 ppm 付近と 200 ppm 付近に 2 種類のピークが観測された。0 ppm 付近のピークは、ナノ細孔に取り込まれずサンプル管内に存在する Xe ガスのピークである。200 ppm 以降の低磁場側では、先の研究で通常の Xe ハイドレートのシグナル (242 ppm, Small Cage) が現れることが知られている。^[2] 結晶 2 に取り込まれた Xe も 253 K で 230 ppm に ¹²⁹Xe ピークが観測されたことから、恐らく WNT 内に取り込まれて Xe ハイドレート化されているものと考えている。また、この ¹²⁹Xe ピークは温度変化にともなってピークの分裂やピーク形状の変化を観測した。すなわち、結晶 2 の Xe ハイドレートのピークは、213 K では高温相 (236 ppm) と低温相 (273 ppm) に分かれており、253 K で観測された高温相のピークは、193 K 以下でブロード化し、主に低温相のピークが観測された。恐らく WNT

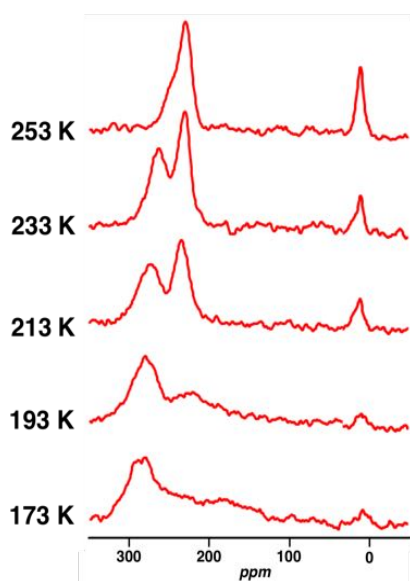


図 2 サンプル A の温度変化 ¹²⁹Xe-NMR スペクトル

内の Xe ハイドレート構造が高温相と低温相では異なるからであろう。(図 2) また、¹²⁹Xe ガスのピークのシフト位置からガス圧を決定することができる。そのため、得

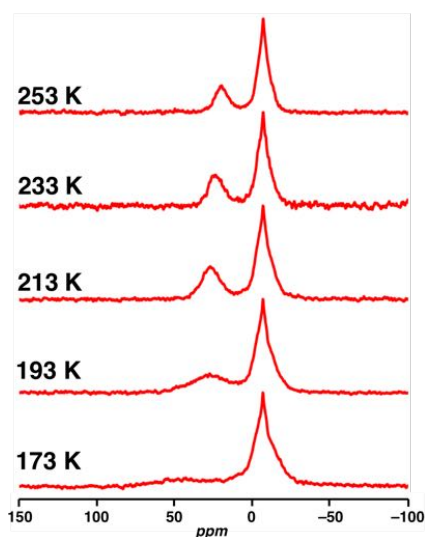


図 3 サンプル B の温度変化 ²H-NMR スペクトル

られた系内の圧力と Xe 重量からもとめた封入時の圧力を比較することで、結晶内に吸蔵されてハイドレート化した Xe 量を見積もることができる。この ~7 atm では WNT の 1 単位ケージあたり 1 原子程度の Xe が吸蔵されていた。

サンプル B に対する 253 K における ²H-NMR 測定では、CD₄ ガスのピーク (-7 ppm) と異なるピークが低磁場側 (~20 ppm) に観測された。(図 3) また、温度変化に伴って低磁場側のピークはガスピークに比べて低磁場側へとシフトし、213 K 付近以下の温度では、広幅化する。213 K 付近の温度では、WNT の相転移が観測されていることから、この広幅化は WNT の運動性の変化と同期して CD₄ の状態が変化したものと考えられ、CD₄ が WNT 内に取り込まれたピークと考えている。

[1] C. J. Jameson, A. K. Jameson and S. M. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 4540-4545.

[2] J. A. Ripmeester and C. I. Ratcliffe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **94**, 8773-8776.