

2A15 1次元ナノチャンネルに吸着したキセノンが示す ^{129}Xe 化学シフトと分子間相互作用

(阪大博物館¹・阪大院理²) ○上田貴洋^{1,2}, 小林広和², 江口太郎^{1,2}

【序】近年、ゼオライトや高分子材料において、 ^{129}Xe NMRを用いた細孔構造の研究が盛んに行なわれているが、細孔内に吸着したキセノンの ^{129}Xe 化学シフト値の分子論的な解釈は分子軌道法による研究[1,2]以外ほとんど行なわれていない。特に、キセノンどうしの多体的な分子間相互作用は、 ^{129}Xe 化学シフト値の解釈を複雑にしている。ところが、分子が互いにすれ違うことができない1次元ナノチャンネルでは、分子間の衝突が1次元に制限され、多体的な分子間相互作用の寄与が減少すると期待できる。このようなナノチャンネル内における分子の拡散はSingle-File拡散と呼ばれている。今回、キセノンと同程度の大きさ(0.45–0.50 nm)の1次元ナノチャンネルをもつトリスエチレンジアミンコバルト(III)塩化物のラセミ体((±)-[Co(en)₃]Cl₃)結晶とトリス(o-フェニレンジオキシ)シクロトリフオスファゼン(TPP)結晶について、チャンネル内に吸着したキセノンの ^{129}Xe 化学シフト値を広い圧力範囲で測定し、それらをキセノンの平均分子間距離の関数として表すことを試みた。得られた結果から、キセノンの分子間相互作用とキセノン分子の磁気遮蔽関数について議論する。

【実験】(±)-[Co(en)₃]Cl₃とTPPは、それぞれ既知の方法[3,4]に従って合成した。いずれの結晶も減圧条件の下で加熱処理することにより、1次元ナノチャンネルを有する粉末多結晶試料を得た。各試料に吸着したキセノンの ^{129}Xe NMRスペクトルの測定は、Bruker MSL200分光計に当研究室で開発した圧力可変*in site* NMRプローブを装着し、共鳴周波数 55.6 MHzで行なった。各試料に対するキセノンの吸着等温線は、日本ベル社製磁気浮遊型精密天秤を用いた重量法により測定した。測定温度は循環式オイル浴により±0.02 Kの精度で制御した。

【結果および考察】(±)-[Co(en)₃]Cl₃結晶の1次元ナノチャンネル内に吸着したキセノンにおいて、観測された代表的な ^{129}Xe NMRスペクトル(0.13 MPa)と ^{129}Xe 化学シフトテンソルの圧力依存性を図1に示す[5]。スペクトルは軸対称の化学シフトテンソルによる典型的な粉末パターンを示す。この粉末パターンから、1次元ナノチャンネル内に吸着したキセノンの ^{129}Xe 化学シフトテンソルの主軸成分($\delta_{\parallel}$, $\delta_{\perp}$)とその等方値(δ_{iso})が得られる。 $\delta_{\perp}$ と δ_{iso} は圧力増加とともに増大するが、 $\delta_{\parallel}$ はほぼ一定の値を示す。これから、 $\delta_{\perp}$ と δ_{iso} がキセノンの分子間相互作用を反映していることがわかる。一方、 $\delta_{\parallel}$ はキセノンとチャンネルとの相互作用を反映する。

化学シフトテンソルに対する分子間相互作用の効果をより詳細に議論するためには、化

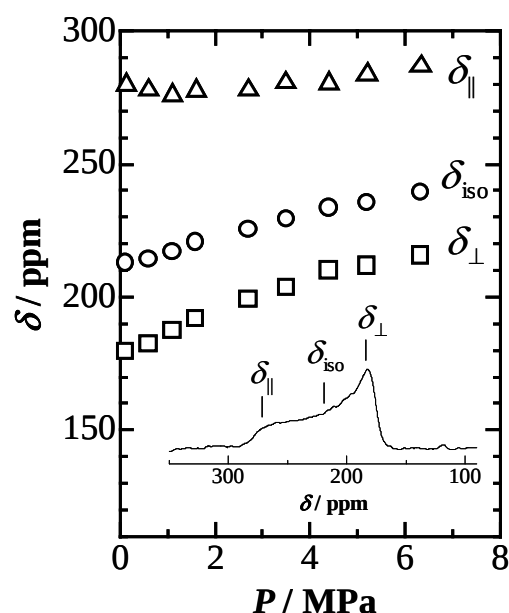


図1 (±)-[Co(en)₃]Cl₃結晶に吸着したキセノンの ^{129}Xe 化学シフトテンソルの圧力依存性と代表的な ^{129}Xe NMRスペクトル(0.13 MPa、挿入図)．[5]

学シフトテンソルを分子間距離の関数としてあらわす必要がある。そこで、 $(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 結晶に対するキセノンの等温吸着線から、チャンネル内のキセノンの被覆率と平衡圧との関係導き、チャンネル内でのキセノンの平均分子間距離を求めた。

図 2 に ^{129}Xe 化学シフトテンソルの圧力依存性を平均分子間距離の関数として示す。これは、キセノン分子どうしの磁気遮蔽関数を反映していると考えられる。 $\delta_{\perp}$ と δ_{iso} は、平均分子間距離がおおよそ 0.5 nm までは緩やかな増加傾向にあるが、これより短くなると急激に増加する。Jameson らは、キセノン二量体における磁気遮蔽関数の分子間距離依存性を *ab initio* MO 計算によって求めた[1,2]。彼女らの計算結果によれば、キセノン分子間の磁気遮蔽は主に両者の間の交換積分と重なり積分によって支配され、磁気遮蔽関数が原子間距離の逆数の 6 次以上の偶数次の累乗で近似できる。したがって、0.5 nm 以下の分子間距離におけるこの急激な $\delta_{\perp}$ と δ_{iso} の増加は、分子間距離の減少に伴う電子雲の重なりが増大によると理解できる。

Jameson らが報告したキセノン二量体の磁気遮蔽関数を用いて化学シフトテンソルの各成分と等方値の実測値を再現した結果を、図中に実線、破線、および一点鎖線で示した。このとき、1 次元ナノチャンネル内に吸着したキセノンどうしの分子間相互作用には Lennard-Jones 6-12 ポテンシャル関数を用いた。吸着したキセノン分子の運動エネルギーを約 50 K 程度にまで低くすることによって実測値を再現することができた。これは、1 次元ナノチャンネル内において、チャンネル壁によって作られるマイクロ細孔場がキセノンを強く束縛することを示唆している。

講演ではトリス (o-フェニレンジオキシ) シクロトリフオスファゼン (TPP) 結晶の 1 次元ナノチャンネルに吸着したキセノンの結果[6]についても発表する。

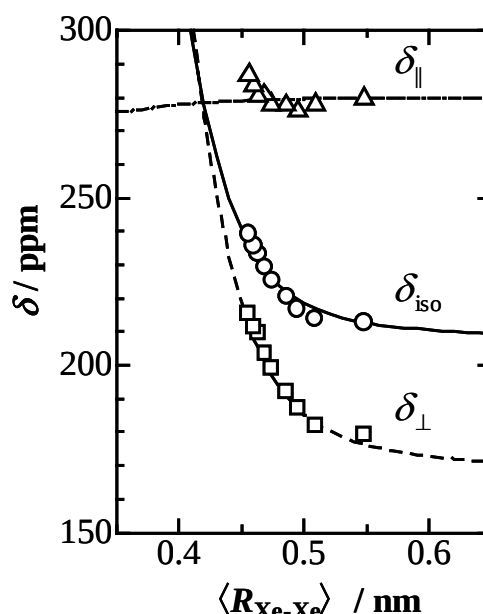


図 2 平均分子間距離の関数としてあらわした $(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 結晶内のキセノンの ^{129}Xe 化学シフトテンソル。

References

- [1] C. J. Jameson, A. C. De Dios, *J. Chem. Phys.*, **116**, 3805 (2002).
- [2] C. J. Jameson, D. N. Sears, *J. Chem. Phys.*, **118**, 2575 (2003).
- [3] K. Nakatsu, Y. Saito, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 428(1956).
- [4] H. R. Allcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2591(1964).
- [5] T. Ueda, T. Eguchi, N. Nakamura, and W. E. Wasylshen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 180 (2003).
- [6] H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Z. Naturforsch.* **58a**, 727 (2003).