

# 分子性多孔質結晶に取り込まれた

## 水ナノチューブクラスターのダイナミクス

### Dynamics of Water Nanotube Clusters Included to Molecule-Based Porous Crystal

東京理科大学 理学部 田所 誠

Faculty of Science, Tokyo University of Science, Makoto Tadokoro

【緒言】ある固体物質と溶液の固-液界面の境界にある水は構造水と呼ばれ、その詳細な性質やクラスターに由来する構造はほとんど分かっていない。これは構造水が界面からナノオーダーの限られた薄水層から構成されているため、より大きくて複雑な物質界面やその動きに邪魔され、分光学的に詳細なクラスター構造を解明できないからである。このような構造水を研究するためには、従来のように界面に生じる水分子の数十層分の薄層を研究対象にするのではなく、水クラスターを分子性ナノ多孔質結晶内に挿入し安定化させ、水クラスターを無数の周期的な単位からなる単結晶として研究することが必要である。そのため、我々は金属イオンを含む水素結合型錯体 ( $[M^{III}(H_2bim)_3]^{3+}$ ) を新たに設計し、有機スペーサー ( $TMA^{3-}$ ) との自己組織化によって  $\sim 1.6$  nm の一次元ナノ多孔質をもつミリサイズの分子結晶の構築を行った。(図1) このナノ空孔内に安定化された水分子クラスター (WNT) を研究することで、結晶全体に渡ったマクロな構造水の相変化などを観測できる。[1]

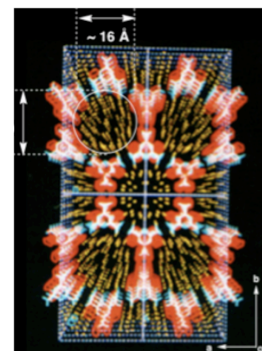
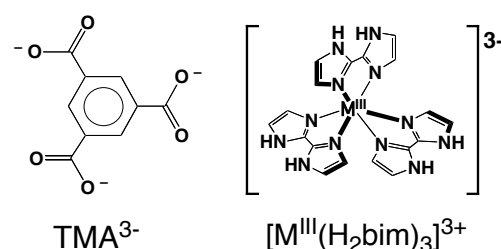


図1 分子性多孔質結晶に安定化されたWNT

$[M^{III}(H_2bim)_3]^{3+}$  (M = Co(1), Cr(2), Ru(3),

Rh(4))で表される錯体と  $TMA^{3-}$  の結晶は、ナノチャンネル空孔内部に水分子を取り込み、WNTを安定化していることが分かった。ナノスケールの大きさをもつWNTが、融解-凝固の相転移をもつことが特徴的である。その転移温度はバルク水とは異なって273 K以下に存在し、わずかな金属イオン半径の違い (3と4) によって  $\sim 30$  K 以上も変化することがわかった。さらに、中性子結晶構造解析により、このWNTは融解状態でも多孔質外壁にあるカルボキシル基との水素結合で安定化していることが分かった。[2] また、WNTのプロトン伝導度に関して、結晶に電極を着けること無しに、非接触でマイクロ波空洞振動共鳴法を測定したところ、Nafion膜に匹敵するプロトン伝導度 ( $\sim 10^{-2}$  S/cm) を観測した。[3] WNT中に何もドーブしておらず、ナノ細孔に水を入ただけで、高いプロトン伝導性をもつことは興味深いと考えている。さらに、WNTの構造が水の包接水物と非常によく似た構造を取ることが分かってきた。[4] 今回は最新のデータも含めてお話ししたいと考えている。



[1] *Chem. Comm.*, 1274-1276 (2006), [2] *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2091-2099 (2010), [3] *Chem. Lett.*, **39**, 186-187, (2010), [4] *J. Phys. Soc. Jp.*, **79**, 103601-4 (2010).