

キラルな一次元チャネル内における水分子の動的挙動

(東理大理) ○鹿内 緑久・小林 文也・田所 誠

Water Molecules in Chiral 1D Channels (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Riku Shikauchi, Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro

A lacunary polyoxometalate (POM) $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was synthesized and characterized. **1** has crystallized in the hexagonal chiral $P6_3$ space group. **1** has incorporated twelve water molecules as the lattice solvent. **1** exhibited a high proton conductivity (in the range of $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) attributed to the one-dimensional channel structure under high humidity condition.

Keywords: Polyoxometalate; Chiral; Water Molecule; Proton Conductivity

金属オキソ酸の集合体であるポリオキソメタレート (POM) は、極めて高いプロトン伝導特性を示すことから電解質材料等への応用が期待され、近年精力的に研究されている化合物群である。本研究では、螺旋状に集積した極性集積構造を形成する欠損型 POM におけるプロトン伝導特性について報告する。

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 および HClO_4 を H_2O 中にて混合し数週間静置させることにより、欠損型 POM である $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) を合成し、六角柱状黄色結晶として得た。単結晶 X 線構造解析を行った結果、**1** はキラルな空間群 $P6_3$ で結晶化しており、右螺旋と左螺旋の二つの鏡像異性体のどちらか一方のみを含んだ結晶がそれぞれ確認され、自然分晶していることが明らかとなった (図 1a)。また、アニオン性の $[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{3-}$ が c 軸方向に向きを揃えて集積することにより、キラルな一次元チャネルを形成していた。一次元チャネル内には多くの水分子が存在しており、TGA 測定の結果から 11~12 分子の水分子の存在が観測された (図 1b)。得られた **1** に関して、単結晶サンプルによる交流インピーダンス法により、一次元チャネル方向 (c 軸) に対するプロトン伝導度を測定したところ、 25°C 、 $85\%\text{RH}$ の条件下で $5.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の超プロトン伝導を示すことが明らかとなった。高い酸性度をもつ POM から構成される一次元チャネル構造と水分子の集積化が、観測された高いプロトン伝導特性に寄与していると考えられる。当日は、分子集積構造の詳細およびプロトン伝導特性の温度依存性・湿度依存性について報告する。

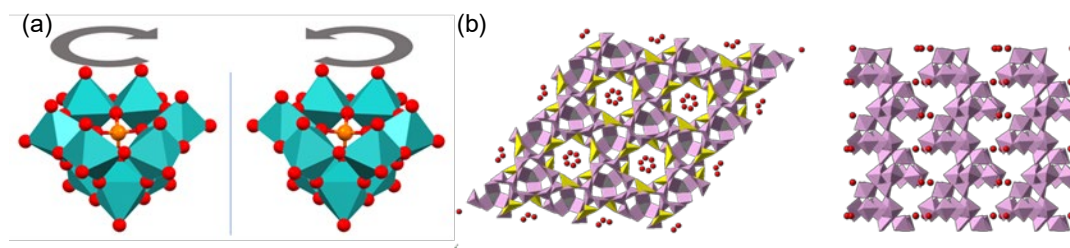


図 1. (a) 欠損型 POM $[\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{3-}$ の鏡像異性体 および (b) 分子集積構造