

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620154

研究課題名(和文) 常温常圧で安定な人工ガスハイドレート分子結晶の創成

研究課題名(英文) Exploitation of Artificial Gas-Hydrate Stabilized in Molecule-based Crystal at Normal Temperature and Pressure

研究代表者

田所 誠 (Tadokoro, Makoto)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：60249951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Methane Hydrateは特異な氷構造をもつため、低温・高圧な条件下のみ安定に存在可能である。我々の研究室では、新たな分子性ナノ多孔質結晶を形成させ、その空孔内部に中空の1次元ナノチャンネル形の水分子クラスター (Water Nanotube: WNT) を、常温常圧下で安定化させることに成功した。特に、 $H_2O/THF = 8/2$  (v/v) の混合溶液中で合成した多孔質結晶は、Clathrate Hydrateと同様にTHFを構成単位あたり3分子包接し、50%RHの湿度でTHFのみを除去し、中空のWNTに常温常圧で形成できる。このWNTにXeガスやメタンなどを包接させた。

研究成果の概要(英文)：Gas Hydrate such as Methane Hydrate can maintain the framework structure only under the extreme condition at low temperature and high pressure due to a unique ice structure. We have found that the molecule-based nanoporous crystal formed from  $[Ru(Hbim)_3]^{3+}$  complexes and TMA3-(trimasate) spacer is stabilized a huge hollow water cluster (WNT) in the 1-D nanochannels. First of all, the nanoporous crystal are obtained as THF Hydrate, whose THF molecules can remove under a 50%RH humidity for 1 hour to obtain the hollow water clusters. The hollow WNT cluster can clathrate Xe gases and the absorption can be reversibly release Xe gases at 243 K and 7 atm.

研究分野：錯体化学

キーワード：水クラスター ガスハイドレート キセノン 多孔質結晶 超分子 固体NMR 金属錯体 ガス吸蔵

1. 研究開始当初の背景

Methane-hydrate (MH) は、277 K の温度で約 5 MPa (水深 500 m 以下) の低温・高圧領域でしか安定化しない氷の多形である。もし、この MH を室温で安定に取り出そうとするなら、約 40 MPa 以上の高圧下で取り扱わなければならない。天然ガスの運搬でも、メタン(CH<sub>4</sub>)の液化を維持するために 1 atm で 111 K 以下の低温維持が必要なため、運搬コストが高くなる。(Geochemical J.,38,129 (2004)) 私たちは、Gas-hydrate (GH) を安定化するために必要な低温・高圧をナノチャンネル細孔内で補ってやり、内部に安定化される水分子クラスター(Water Nanotube: WNT)を、人工 GH として単離・合成し、エネルギーガスなどの臨界液体を常温常圧で貯蔵・放出する材料の開発を目指した。そのため、従来から分子性一次元ナノ多孔質結晶のもつナノチャンネル細孔で安定化された WNT の研究を行ってきた。本研究では、新たに見いだされた自己組織化型のナノ多孔質結晶が、GH のようにガスを吸蔵可能かどうか、まずキセノン(Xe)や CH<sub>4</sub>を用いて導入・放出する挙動を検討し、水素(H<sub>2</sub>)や CH<sub>4</sub>を吸蔵できるかどうか確かめたい。水分子の運動は氷になると停止するが、低温における速度論的な効果(水分子の運動が徐々に凍結すること)を利用して、ガスをナノ空孔内に閉じ込めてやれば、水を用いた安価な新しい吸蔵材料を作ることができる。CH<sub>4</sub>や H<sub>2</sub>などの臨界液体を水分子によって WNT 内に捉えることが可能であれば、氷をつくる低温でガスを大量に閉じ込めることが可能であると考えている。

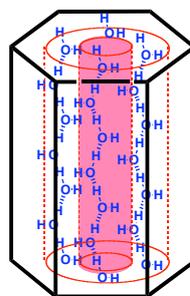
MH など氷によってガスが閉じ込められる Clathrate hydrate(CH)化合物は、次世代の石油に代わる代替エネルギーとして注目を集めている。しかし、その存在は海底深い大陸棚に沿って分布している。この MH 中の CH<sub>4</sub>などの天然ガスを海底から地上まで水を溶かしながら運搬する作業は膨大なコストが掛かり、現実的にエネルギー源として実用化するに至っていない。一方、水素貯蔵材料では、H<sub>2</sub>自身は室温で高圧にしても液化せず、爆発する危険性がある臨界液体である。そのため、燃料電池自動車に使用する安全な水素貯蔵ボンベの開発が望まれている。現在、最高 700 atm までのボンベの開発が実現しようとしているが、H<sub>2</sub>の高圧気体はボンベの金属を劣化させる水素脆化を招くため、安全性の問題点が指摘されている。この点から水を使った水素ハイドレート(HH)などは H<sub>2</sub>の貯蔵・運搬材料として、水素を水だけで氷の中に固定化できるため注目を集めている。(理想的には 5.6 wt%)しかし、HH の生成は 2000 atm, 24 K の極限状態でしか安定化しない。最近、HH の中に THF を共存させると 120 atm, 270 K (4 wt% (?))で HH を作ることが可能であることが示された。(H. Lee, Nature, 434, 743 (2005))また、alkyl ammonium (NR<sub>4</sub><sup>+</sup>)を包接

させた Semi-clathrate hydrate では、さらに穏和な条件で(10 atm, 283 K)HH が生成されることが見いだされている。(B. Tohidi, JACS,129,746(2007))しかし、この CH は THF や NR<sub>4</sub><sup>+</sup>が共存する分だけ、水素の包接量が減少し、実用化の目安である 5 wt%にはおおよばない、1~4 (?) wt%の吸蔵量にとどまっている。

今回、私たちの研究では人工的につくられた一次元ナノチャンネルをもつ分子性ナノ多孔質結晶を使って、水分子からなる WNT を安定化し、その中に CH<sub>4</sub>や H<sub>2</sub>などの燃料ガスを吸蔵させることを目指した。このガスは CH が氷化する温度で空孔内に閉じ込められる(理論的には 10 wt%以上)であろう。MH や HH では、安定化するために低温・高圧の極限条件が必要となるが、我々の開発した WNT では、常温・常圧の WNT の氷化温度でガス分子を捉えることができると考えている。(内径 10 Å をもつカーボンナノチューブ内の水は融点が 300K と室温まで上昇する。)このような単結晶中で不安定な CH を安定化する試み、および安定な GH を形成する試みを行っている化学的な研究者は、我々の知る限りまだいない。一方、ある程度の低温と常圧で水素貯蔵できれば、燃料電池自動車のボンベ内に詰める安全なガス吸蔵緩衝材料として役立つことになる。さらに、天然ガスの運搬では常温常圧での吸蔵材料として運搬輸送費の節約に貢献するであろう。

2. 研究の目的

私たちは、不安定な Gas-hydrate (GH) を安定化するため、必要な低温・高圧をナノチャンネル細孔で補ってやることを計画した。そして、内部に安定化される水分子クラスター(Water Nanotube: WNT)は、人工的な GH として取り扱い、エネルギーガスなどの臨界液体を常温常圧で貯蔵する材料の開発を目指した。この GH の部分構造を多孔質空孔内で再現・安定化することによって、臨界ガスの H<sub>2</sub>や CH<sub>4</sub>を GH の氷化する温度で大量に吸蔵できると考えられる。安定な人工 CH 構造をつくる設計は、GH のような不安定な空孔構造をもつ氷を安定化させるために親水性の外壁をもつナノチャンネル細孔をつくることが重要である。その結晶中に安定化された WNT の中心部位の水分子のみ取り除くことで、チューブ状の WNT を構築



チューブ型水分子クラスター

し、この中空構造の WNT に対してガスを注入し、人工 GH を安定化しようとするものである。

現在、知られている水分子の GH の結晶構造は 3 種類しかない。まず、I 型構造は水分子クラスターの 5 員環が 12 個水素結合して作られた 12 面体 (S<sub>I</sub>-5<sup>12</sup>空孔系: 7.88 Å) と、5 員環 12 個と上下の頂点部分が 6 員

環からなる 14 面体 ( $M-5^{12}6^2$  空孔系:  $8.6 \text{ \AA}$ ) が、それぞれ 2 個と 6 個結合して作られた単位格子からなる。(図 1) この GH の部分構造を多孔質空孔内で再現・安定化することによって、GH が氷化する温度で臨界ガスの  $H_2$  や  $CH_4$  を結晶中に大量に吸蔵できると考えられる。これは  $CH_4$  の液化に  $-80^\circ\text{C}$  以下で  $40\text{MPa}$  に圧縮する必要があること(水素は常圧で  $-253^\circ\text{C}$  以下)を考えると経済的な保存方法になりえる。

CH が低温・高圧でのみ存在し、不安定性である原因は水分子から得られる水の骨格構造が不安定な水素結合構造をもつことに起因する。常圧で安定な氷の構造は、相  $I_h$  にみられるように正四面体形に水分子の水素結合が連結している。MH は  $CH_4$  が鑄型となって水分子の脆弱な水素結合からなる空孔構造を安定化しているが、その安定化は  $CH_4$  の  $C-H \cdots O$  による弱い van der Waals 力(水素結合)で支えられているにすぎない。その CH 構造を維持するためには、氷化させる低温と、包接されたガスをにがさない(揺らぎを押さえるため)ように高密度に保つ高圧が必要である。人工的に安定な CH 構造をつくるためには、不安定な空孔構造をもつ氷を安定化させるため、

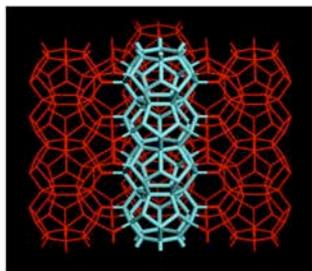
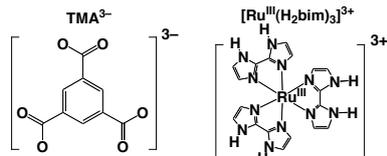


図 2 CH-I 型結晶構造に含まれる  $[5^{12}6^2]$  の構造

親水性の外壁をもつナノチャンネル細孔をつくることにある。このナノ多孔質結晶のチャンネル空孔に、水分子を入れて CH の部分構造を安定化させた。一方、ガス分子がその空孔内から分散しないように、ある程度圧力をかけが必要である。ガス圧をかけた液体状態の中空水分子クラスターの WNT を穏やかな条件で氷化してやれば、その気体を速度論的に閉じ込めることができるであろう。

我々が開発した分子性多孔質材料は、 $TMA^{3-}$ (trimesate) と  $[Ru^{III}(H_2bim)_3]^{3+}$ (biimidazolate ruthenium (III) complex) の各分子を水中で自己組織化したものである。この結晶は

$NH \cdots O$  の相補的な水素結合で連結されたミリメートル



オーダーの単結晶が容易に生成される。この単結晶のナノチャンネル内には、図 3 のような WNT が形成されていた。この WNT の構造は CH-I 型の部分構造である  $5^{12}6^2$  型の水分子クラスターが連なった歪んだ 1 次元の構造(図 2 の変色部分)をもつことが分かった。

(図 4) この多孔質チャンネル空孔の大きさは  $\sim 16 \text{ \AA}$  であり、この 1 次元細孔には(何れも水分子間の  $O \cdots O$  水素結合を直線で結んであ

る)水分子の 3 層の水素結合構造をもった WNT が安定に挿入されていた。この結晶 1 は  $219 \text{ K}$  に融点が観測され、WNT 自体が凝固・融解の相転移を起こす。 $253 \text{ K}$  での X 線構造解析による結晶構造は、WNT の融解状態を表した構造を示している。

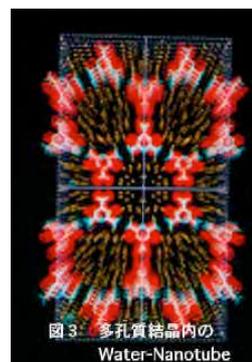


図 3 多孔質結晶内の Water-Nanotube

通常の水は激しく運動し、構造はつくりにくい。しかし、ナノチャンネル内の水は外壁との水素結合を受けた水分子が比較的長く水素結合構造を維持できるため、X 線結晶構造解析の測定時間内では平均化されて「液体の構造」として電子密度を観測できることになる。このような融解状態の WNT の構造を観測することに成功した。この WNT の特徴は全ての水分子が運動しており、WNT 内部の 3 層に渡って水素結合によって動く場所を決められた水の構造をとっていることが分かった。(Chem. Lett., 39, 186(2010))

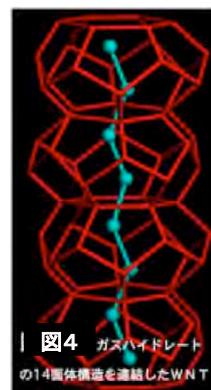


図 4 ガスハイドレートの 14 面体構造を連結した WNT

この融解状態の WNT の構造が、CH-I 型と類似していることから、GH のように WNT 内部にガスを吸蔵できるのではないかと考えた。しかし、チューブ内部も水で満たされており、ガスの入る余地はない。詳細は実験計画のところで述べるが、この多孔質結晶内に生成した WNT の 3 層構造は温度と湿度を調節すると ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $RH = 50\%$  以上)、WNT の中心部分の水分子のみ除くことができ、チューブ状の WNT を形成できる。この中空構造をもつ WNT に対してガスを注入し、冷却して人工的な GH 構造を安定化しようとするものである。

### 3. 研究の方法

研究計画では、まず nanoporous な多孔質結晶を  $TMA^{3-}$  と  $[Ru^{III}(H_2bim)_3]^{3+}$  の分子構築素子の相補的な水素結合を使って水中で組み上げ、空気中に出しても安定なポーラス構造をつくることを目指した。従来までの nanoporous に閉じ込められた水の研究では、meso-porous silica や silica gel などが使用されてきた。これらのナノ多孔質構造は本質的に外壁がアモルファスであり、良質な単結晶の中に安定化された WNT の性質と異なるだろう。私たちが合成したナノ多孔質結晶は、 $TMA^{3-}$  と  $[Ru^{III}(H_2bim)_3]^{3+}$  の相補的な水素結合から作られており、合成法によってはミリメートルオーダーの結晶をつくることができ

る。このような単結晶の中に水を閉じ込めたため、WNT の融解・凝固の相転移をはじめ、X 線や中性子を用いて構造科学的に水クラスターの研究をすることができるようになった。(Chem. Comm., 42, 1247(2006))

はじめの研究では、 $\text{TMA}^{3-}$  と  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$  の相補的な水素結合からつくられる結晶  $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]_2(\text{TMA})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)は、2次元ハニカムシート構造がナノ空孔を揃えてc軸方向に積層した構造であった。内部にはWNTが形成されており、このWNTは可逆な融点(219 K)・凝固点(264 K)の相

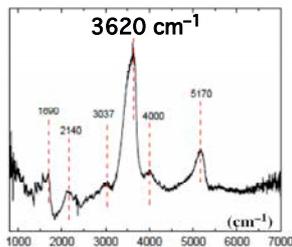


図5 WNTの差IRスペクトル

転移をもつ。さらに、このWNTは熱量測定からバルクの相転移の熱量(1440 cal/mol)よりも、遙かに小さな値(~数十 cal/mol)で転移を起こし、非常に制限された空間を運動しているものと考えられた。このWNTのIR測定によるOH伸縮振動は、乾燥体との差スペクトルから得られた。このWNTのOH伸縮振動(3620  $\text{cm}^{-1}$ )は、バルク水(3408  $\text{cm}^{-1}$ )や氷(3250  $\text{cm}^{-1}$ )とは異なって、水蒸気のOH伸縮振動(3657  $\text{cm}^{-1}$  ~ 3756  $\text{cm}^{-1}$ )に近い値、非常に柔らかい性質をもったWNTである。(図5)これはX線結晶構造解析からもとめたWNTの密度でも確認されている。すなわち、バルク水(1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ )や氷(0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ )と異なって、WNTの密度は0.7  $\text{g}/\text{cm}^3$ とかなり低い。すなわち、ナノ空孔に閉じ込められた水はバルク水とは全く異なるものになっていた。図4に示したように、閉じ込められた水は、ほぼ擬一次元の構造をもち、すべて多孔質の外壁の影響を受けた構造水になっていた。(JPC, B, 114, 2091(2010))このWNTは、これ自体界面

にある構造水として研究することが可能である。構造水は非常に薄い層からなり、分光化学的にも界面の凹凸影響でその性質を見いだすことが難しい。しかし、このようなナノ細孔に閉じ込められたWNTの物性やクラスター構造を明らかにすることで、構造水の新しい化学にも寄与できるものと考えている。

次にこのWNTが、CHと同じようにTHF-hydrate(TH)のような低分子の溶媒

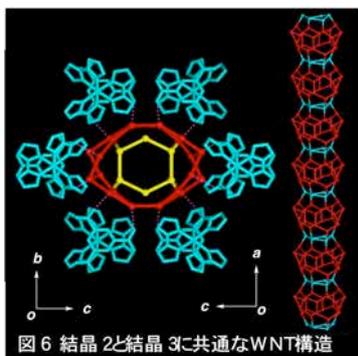


図6 結晶2と結晶3に共通なWNT構造

を取り込んだCHをつくることをみいだした。モル比で  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O} = 1/17$  の割合をもつ溶液から  $\text{TMA}^{3-}$  と  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$  の結晶  $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]_2(\text{TMA})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{THF}\}_n$ (2)が得られた。253 KでのX線構造解析によって1と同様にWNTを形成することが分かった。(図6)この2の中のWNT構造は、水分子だけから得られた1のWNTとは異なっており、図7に

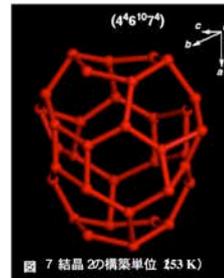


図7 結晶2の構造単位 (253 K)

示した新しい  $466^{1074}$  型の多角形の繰り返し単位からなる1次元チューブ状のWNTであることが分かった。クラスター構造は第2水和層までしか確認できないが、WNTの単位構造の内部には、3分子のTHFがディスオーダーして挿入された人工的なTHを生成していることが分かった。(RSC Advances, in press (2012)) さらに、2は1の多孔質骨格の配列構造とは異なっていた。2は  $\text{TMA}^{3-}$  と  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$  が、3次元的な分子間水素結合のネットワークによって連結されており((10,3)-b net)、内部のTHを真空中で完全に除去しても、大きな空孔構造を大気下で単結晶として維持できることが分かった。

ガスをWNTに入れる場合には、真空乾燥した2を再び水中に浸けて、水分子のみのWNTを再形成させた結晶  $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]_2(\text{TMA})_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3)を用いてガスの取り込み反応を計画している。2の空孔中で、ディスオーダーしていたTHFの場所に、ディスオーダーして構造の決まらない16個の水分子が挿入されていることがTGで分かった。この中心付近に存在する16個の水分子は湿度を調節するだけで取り去ることができる。3に対して温度を  $25^\circ\text{C}$  にした湿度調整による

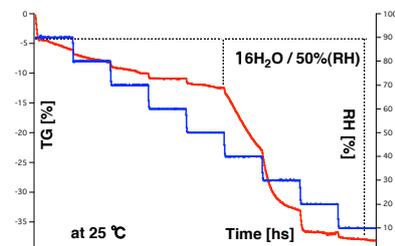


図8 25°Cでの温度変化TG測定 (0%/5時間)

熱重量分析(TG)を行った。図8は3を5時間ごとに湿度を10%ずつ下げたときのTGを示している。湿度50%のところに変曲点が観測され、>10%の重量減少が観測され、ディスオーダーした16個の水分子の重量に相当することが確認された。図9は表1のように化学湿度を湿度76%に調節した飽和NaOAcの蒸気下で調整されたキャピラリー中に単結晶3を封かんし、X線

結晶構造解析したものである。空孔の中心

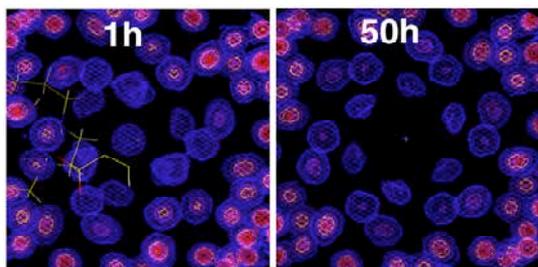


図9湿度70%・室温でのWNTの電子密度分布

付近にある第3水和圏の水分子の電子密度は、開始後50時間ほどでほとんど消えた。これに対して第2水和圏と第1水和圏の水分子の電子密度は明確に残っていることが分かった。すなわち、3を25°Cで湿度90%~50%の間に保持してやれば、WNTの中心付近の水分子のみ蒸発した中空構造をもつWNTを合成できる。

#### 4. 研究成果

まず、常圧・低温の条件で最もGH構造をつくりやすいXe-hydrate(XeH)をつくるXeガスを用いて、結晶3のGH構造が合成可能かどうか確かめた。キャピラリー型の封入管に表1のように飽和電解質溶液(例えば湿度76%をもつMeCOONa飽和溶液の蒸気)と結晶をサンプリングして、Xeガスを封入する。この結晶の温度変化を行い、XeHの生成を確認するつもりである。この確認は<sup>129</sup>Xe-NMRの測定を行い、結晶内に挿入されたXeガスが、キャピラリー内でXeHになったものとナノ空孔内に取り込まれたXeHのものを緩和時間の違いによって見分けることを目的とする。すでに、<sup>129</sup>Xe-NMR研究例が、豊富に存在するため、過去の論文例などを参考に東京理科大学機器センターに設置されているCMX-300固体専用NMR装置で測定を行った。ガスを取り扱う場合に、高圧に対応する器具類が不足しているため、耐圧ガラスレベルの

表1 Chemical Humidity Method

Solid Phase	Temp[°C]	RH[%]
CH <sub>3</sub> COOK	20	20
CH <sub>3</sub> COONa	20	76
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	93
CaCl <sub>2</sub>	10	38
	20	32.3
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	24.5	9

実験しかできないことが欠点である。そこで、いきなりCH<sub>4</sub>やH<sub>2</sub>などの高圧ガスを取り扱うのではなく、比較的温和(1 atm, 263 K)な条件で合成できる。Xe-ハイドレート(Xe-HD)を結晶 $\{[Ru^{III}(H_2bim)_3]_2(TMA)_2 \cdot 30H_2O\}_n$ (4)の中で安定化させた。結晶4に生成したXe-HDを<sup>129</sup>Xe-NMRスペクトル(I(<sup>129</sup>Xe)=1/2)で解析することに成功した。(図10)このXe-HDの確認は242 ppmにXe-HDに特有なピークがみられることである。バルクのXe-HDも同様に242 ppmのところ、5<sup>12</sup>のsmall cageに内包されたXeピークが観測されている。セル内の圧力は、

存在するXeガスのシフト値から20 atmの高圧であることが分かった。結晶4の中に室温でガス分子の導入を計るには、大気中の水分量とガスの圧力、及び温度が重要なファクターになる。湿度が低すぎると結晶4のハイドレートが乾燥し、高すぎればせっかく空けた

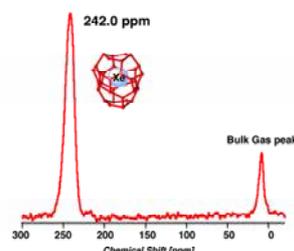


図10結晶2のXe-ハイドレートの<sup>129</sup>Xe-NMR

空孔を水分子で埋めつくしてしまうことになる。この結晶4のナノ細孔に完全に水分子が満たされた場合、いくら高圧でガスを導入しようとしても、ガスハイドレートを作ることができなかった。そこで、ガスが導通するように水クラスターの中心部分を取り去ることを計画した。WNTの細孔に接した水分子は外壁との水素結合によって構造化されており、また中心部分は完全な水素結合をとれないで自由に揺れていることから、WNTは乾燥時に中心部分から蒸発していくものと考えて実験を行った。一方、7 atmの低圧でもXeを導入した結晶4を調整することに成功した。この場合、湿度の調整はできていないが、温度変化によって吸脱着特性が観測された。図11に示すように昇温過程でも、降温過程でも240 Kのところ、Xe-HDの積分値が急激に減少・増加していることが観測された。この現象におけるヒステリシスは観測されなかった。この結晶2のハイドレートは、凍った状態ではXeを吸蔵トラップしており、温度上昇による融解とともにXeを放出していることが分かった。この現象は、湿度を調整しないで低圧実験でしか行っていないので、加湿した高圧下についても実験を行うことを計画している。申請した予算の中

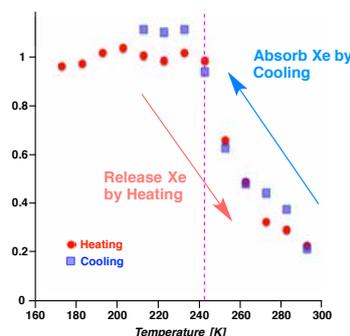


図11 取り込まれたXe(7 atm)のXe-NMRによる吸脱着特性の評価

から温度-湿度-ガス圧の環境を、自動制御するようなガラスキャピラリー封入装置を作り上げ、固体のNMRのキャピラリーや、X線や中性子による粉末パターン、構造解析を容易に行えるようにセッティングして、ガス吸蔵の構造科学的なメカニズムまで追求したいと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

1. "Self-Organized Superstructure and Electronic Properties of a

Liquid-Crystalline Tetraazapentacene Derivative, K. Isoda, T. Abe, I. Kawamoto, M. Tadokoro, *Chem. Lett.* 44, 126-128 (2014) 査読有, 10.1246/cl.140870

2. "Anomalous Enhancement of Proton Conductivity for Water Molecular Clusters Stabilized in Interstitial Spaces of Porous Molecular Crystals", M. Tadokoro, Y. Ohhata, Y. Shimazaki, S. Ishimaru, T. Yamada, Y. Nagao, T. Sugaya, K. Isoda, Y. Suzuki, H. Kitagawa, H. Matsui, *Chem. Eur. J.*, 20, 13698-13709, (2014) 査読有, 10.1002/chem.201402900
3. "Electron Transport of Photoconductive n-Type Liquid Crystals Based on a Redox-Active Tetraazaphthalene Framework", K. Isoda, T. Abe, M. Funahashi, M. Tadokoro, *Chem. Eur. J.*, 20, 7232-7235 (2014) 査読有, 10.1002/chem.201402288
4. "Defect dynamics of antiferroelectric-dipole ordered water chain in the polar nanochannel", H. Matsui, Y. Suzuki, H. Fukumochi, M. Tadokoro, *J. Phys. Soc. Jp.*, **83**, 054708 1-10, (2014) 査読有, 10.7566/JPSJ. 83. 054708

[学会発表] (計 25 件)

1. 分子性ナノ空間に閉じ込められた水の結晶構造, 田所 誠, 分子連関相乗系研究部門ミニ研究会「分子機能解明のための結晶学の利用」, 東京理科大学 神楽坂キャンパス 11号館 11-1 教室, 2014年8月30日
2. 一次元ポリスピロサイクリックテトラマーをもつ水分子クラスターのプロトン伝導性, 田所 誠, 第1回東北大学リーディング大学院研究会プロラム「金属錯体の固体物性最前線 - 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして -」東北大学理学部化第4講義室(宮城県仙台市) 2014年2月21日~23日
3. 分子性ナノ多孔質結晶に閉じ込められた水分子クラスターの構造と性質, 田所 誠, 日本学術振興会 産学連携「水の先進理工学」第183委員会 テーマ:水蒸気と物質の相互作用とその応用、京理科大学 神楽坂キャンパス・森戸記念館、2015年1月28日~1月28日
4. 分子性ナノ細孔に閉じ込められた水とPEGの科学, 田所 誠, 高分子表面研究会 将来構想検討会「表面・界面科学が拓く次世代複合材料」、兵庫県相生市、兵庫県立先端科学技術センター、2014年12月4日~5日
5. プロトン-電子連動型混合原子価錯体の創成, 田所 誠, 短期研究会「有機固体化学の最前線 2014、愛媛大学理学部、愛媛県松山市、

理学部総合研究棟 6階会議室、2014年12月11日~12日

6. 水素結合型イリジウム錯体の発光挙、高橋英美・高田紗織・菅谷知明・藤原隆司・磯田恭佑・田所 誠、日本化学会秋期事業 第4回CSJフェスタ2014、2014年10月14日~10月16日、タワーホール船堀
7. 相補的な2つの水素結合によって連結されたReIII/IV混合原子価錯体の構造と性質、古舘保・横井 遼太郎・藤 才浩・磯田 恭佑・星野 哲久・芥川 智行・田所 誠、第23回有機結晶シンポジウム、2014年9月15日~9月17日、東邦大学習志野キャンパス 他18件

[図書] (計1件)

1. 「分子性多孔質結晶とプロトン伝導体」「日本の結晶学(続編)」、田所 誠、p252-p253(pp400)、日本結晶学会(2014) 査読有

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tadokoro/>

## 5. 研究組織

### (1) 研究代表者

田所 誠 (TADOKORO, Makoto)

東京理科大学・理学部・教授・研究者番号 60249951

### (2) 連携研究者

・磯田恭佑 (KYOUSUKE, Isoda)

東京理科大学・理学部・助教・研究者番号 20568620

・鈴木 陽 (YOU, Suzuki)

東京理科大学・理学部・ポストドクトラル研究員・研究者番号 60647395

・菅谷知明 (Tomoaki, Sugaya)

東京理科大学・総合研究機構・ポストドクトラル研究員・研究者番号 30633367