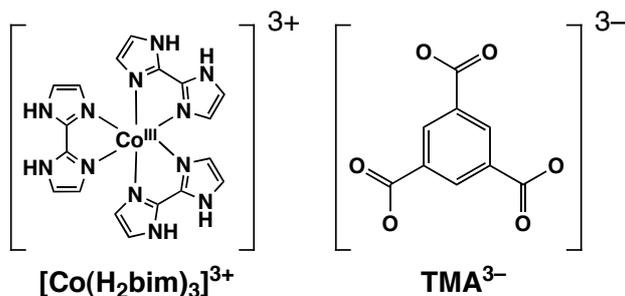


分子性多孔質結晶で安定化された 水ナノチューブの構造とダイナミクス

(東理大理¹、原研²、東大物性研³、茨大工⁴、東工大院理⁵)

○田所 誠¹、大原高志²、大畑雄希¹、与那嶺亮³、栗原和男²、田中伊知朗⁴、小國正晴⁵、山室 修³、黒木良太²

【序】ナノ細孔内の水分子クラスターは、チャンネル界面の影響を受けてバルクの水と異なった挙動をすることが知られている。例えば1～2 nmのチャンネル空孔をもつカーボンナノチューブ (CNT) 内に挿入された水分子は、そのCNTの大きさによって性質の異なるチューブ状の水分子クラスターを構築する。このようなクラスターは理



論的には水-水転移の臨界点が観測されることが予測されており^[1]、実験的には1.17 nmをもつCNTで環状のペンタマーが積層したチューブ状の構造をもち、室温まで氷の状態を安定に保つことが観測されている^[2]。私た

ちはCNTとは異なって、ナノメートルスケールの親水性のチャンネル構造をもつ分子性多孔質結晶 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3][\text{TMA}]_n$ (1)を、自己組織化反応を利用して組み上げることに成功し、その内部に巨大なチューブ状の水分子クラスター (Water Nanotube: WNT) を安定化することに成功した。^[3]この結晶1は $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ と TMA^{3-} の分子構築素子を水中で混合するだけで巨大なWNTクラスターを含む結晶を作ることができる。この1は、DSCの測定により、 -38°C でWNTが融解から凝固へ、また -29°C で凝固から融解への可逆な相転移挙動をもつことが分かった。WNTを凝固点以下の温度 (-75°C) で凝結させたINT (Ice Nanotube) のX線結晶構造解析によって得られた繰り返し単位の構造を図1に示した。一方、WNTの構造は水分子自身の激しいディスオーダーによって、X線結晶構造解析では決めることができなかった。そこで、今回、中性子線結晶構造解析を行って、WNTの構造を明らかにすることを目指し、同時に中性子散乱を行うことでWNTの動的な挙動について研究を行った。

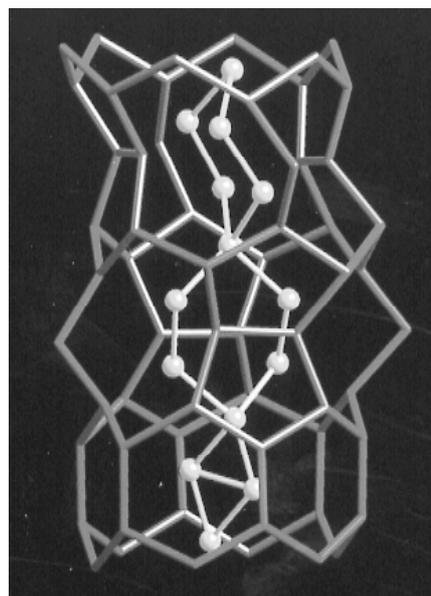


図1 INTの結晶構造

【結果と考察】中性子線結晶構造解析に必要な大きな結晶は濃度と温度の詳細な条件検討によって水溶液中からミリメートルオーダーの大きなもの (3.3 mm x 1.5 mm x 0.5mm) を析出させることに成功した。原研のBIX-IIIにて収集したデータは、先に解析した室温のX線結晶構造解析データを参考に解析を行った。図2は1つのチャンネル単位をc軸方向から投影してみたものである。中性子散乱能はプロトンと酸素原子では反対の符号を持つため、動いている水分子は平均化されて観測することができない。このことから、WNTの中心付近の水分子が激しく動いており、外側は外壁との水素結合で安定化されていることが分かった。多孔質骨格を形成しているTMA³⁻分子のカルボキシル基の酸素原子と水素結合した水分子はすべて観測され、WNT特有な構造水を形成していることが確認された。この構造水に水素結合した第2水和圏にあたる水分子は一部のみ観測され、大部分が観測されなかった。さらに、第3水和圏にあたる

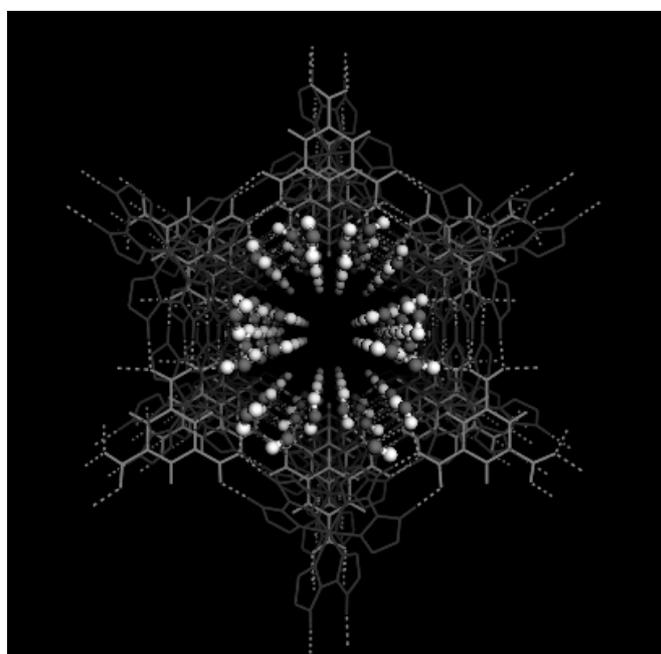


図2 WNTの中性子線結晶構造解析の結果

るWNTの中心付近の水分子は全く観測されなかった。このため、中心付近の水は液体状態であると考えられる。中性子の準弾性散乱の実験から、WNTの中心付近で動いている水分子はバルクの水より数倍大きな拡散定数をもつことが明らかになった。すなわち、構造水によって擬1次元的に制限された空間のため、この動きやすい水分子は安定なテトラヘドラル型の水素結合構造をとることができず、不完全な水素結合によって移動しやすい状態にあるためであると考えている。

【参考文献】

- [1] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature*, **412**, 802 (2001)
- [2] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, Y. Okabea, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 534 (2005)
- [3] M. Tadokoro, S. Fukui, T. Kitajima, Y. Nagao, S. Ishimaru, H. Kitagawa, K. Isobe and K. Nakasuji, *Chem. Comm.*, 1274 (2006)