

4P029

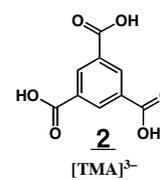
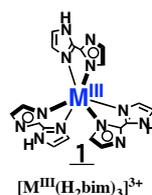
## 分子性ゼオライトに安定化された 水ナノチューブクラスタの構造とダイナミクス

(東理大・理<sup>1</sup>, 東京電機大・工<sup>2</sup>, 東工大院・理<sup>3</sup>, 東大・物性研<sup>4</sup>)

○ 田所 誠<sup>1</sup>, 加藤 佑紀子<sup>1</sup>, 小林 千穂<sup>1</sup>, 飯田 千尋<sup>1</sup>, 堀井 麻友美<sup>1</sup>,  
石丸 臣一<sup>2</sup>, 小國 正晴<sup>3</sup>, 山室 修<sup>4</sup>, 大畑 雄希<sup>1</sup>, 宮里 裕二<sup>1</sup>

【序】 ナノスケールの狭い環境に閉じこめられた水のダイナミクスは、極限状態で形成するガスハイドレートや細胞内に取り込まれた水も含めて、「水の機能性」を議論する上で重要である。一方、理論科学の進歩はめざましく、カーボンナノチューブ内に取り込まれた水など、高圧・低温あるいは微小空間の

ような極限環境下にある水の性質が理論計算によって次々に明らかにされている。しかし、このような理論的に予測された特異な水の性質を実験科学的に実証することは非常に難しい。一方、我々はバルクの水を各種の水クラ



スター構造が混在化したものと考え、ナノ空間内で相転移を起こすような巨大な水分子クラスターを含む単結晶の構築を行ってきた。すなわち、超分子でつくられた結晶間隙のナノ空孔で実現した巨大水分子クラスターの“融解-凝固”相転移のような集団的な運動を研究することは、極限環境下での水の性質を再現できると考えたからである。今回、得られたナノチャンネル空間に形成された巨大なチューブ状の水分子クラスター (WNT: Water Nanotube) の相転移のダイナミクスとその構造について報告したい。<sup>1)</sup> 図1のように超分子1と2の相補的な水素結合によって、その自己組織化構造を水中で制御し、ナノサイズ ( $\phi \sim 1.6$  nm) のオープンチャンネル空孔をもつ単結晶  $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_n$  ( $M = \text{Co}$ ) を作り出すことに成功した。(単結晶のサイズは最大で 1 ~ 2 mm) このナノサイズ空間に取り込まれた水分子は室温で WNT を形成し、DSC (示差熱分析) 測定より、

チャンネル空間内部で可逆な融解-凝固の相転移(氷-水相転移) (ca.  $-40^\circ\text{C}$ : cooling down) を示すことが明らかになった。この転移挙動は単結晶中のすべての WNT に渡って同時に起こるため、種々のスペクトルや熱物性の測定をはじめ、X線や中性子線を用いた構造科学的な研究も可能である。但し、結晶を空气中に曝した場合、低温下では安定であるが、室温ではすぐに結晶内の水分子が希散してしま

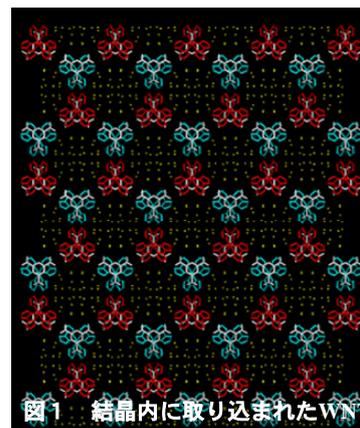


図1 結晶内に取り込まれたWNT

い、結晶自体が崩壊する。しかし、ガラスキャピラリーなどに結晶をいれ、湿度を 100%

に保った状態であれば室温でも安定に取り扱うことができる。この結晶内に生成した WNT はガラス転移点をもつ擬液体挙動をもち、<sup>2)</sup>室温での中性子線結晶構造解析によると、中心付近の水分子が激しく運動し、擬液体化していることが観測された。また、中性子散乱の温度変化による準弾性散乱スペクトルの解析によって、WNT 内を動く水分子の拡散速度はバルク水より 4 倍も速く動き、低次元の構造化による影響が現れていることが分かった。<sup>3)</sup>一方、WNT を相転移温度以下で氷結させた Ice Nanotube (INT) は水分子の 3 層構造を形成し、その INT の詳細な構造が明らかにされた。この INT が WNT へ擬液体化する部位は、図 1 の青色で示した水分子であると考えている。INT はダイナミックなディスオーダーをもつ 2 配位の水素結合で連結した水分子と、立方晶氷の最小構造単位(crystal embryo)をもつドデカマーの水分子クラスターからなる。

low spin- 6 coordination

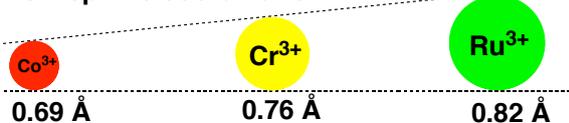


図 3 構築分子の金属イオン半径の違い

変化させることができる。例えば図 3 に示したように構築分子 1 の M を  $\text{Co}^{3+}$  から、 $\text{Ru}^{3+}$  へ変化させると、各の分子を  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  だけ大きくしたことに相当する。これに伴って得られた WNT の昇温過程での相転移温度は、1 の M を  $\text{Co}^{3+}$  ( $-27^\circ\text{C}$ )、 $\text{Cr}^{3+}$  ( $-39^\circ\text{C}$ )、 $\text{Ru}^{3+}$  ( $-54^\circ\text{C}$ ) と大きくするにつれて、INT の融解点が、大きく低温領域にシフトした。

すなわち、ナノ細孔を作る構築分子の大きさをわずか数十分の  $1 \text{ \AA}$  変化させただけで、大きく相転移温度を変化させることができる。これは恐らく WNT のクラスター構造の変化に関係づけられるであろう。このうち、 $\text{M} = \text{Ru}^{3+}$  の構築分子の結晶から得られた WNT 構造は、ガスハイドレート (GH) I 型の部分構造である 14 面体 (5 角形 12 コと 6 角形 2 コ) を 1 次元に連ねたクラスター構造であった。(図 4) ナノ細孔内に取り込まれた物質は、数 GPa にもおよぶ圧力 (擬高圧) を受けることが知られている。<sup>4)</sup> このナノ細孔内に取り込まれた WNT が、不安定な GH 型部分構造を常圧でも安定に形成できるのは、外壁から非常に強い力を受けることが原因であると考えている。

【参考文献】 1) M. Tadokoro, *et al.*, *Chem. Comm.*, 1274 (2006). 2) K. Watanabe, *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, 8427 (2006). 3) M. Tadokoro, *et al.*, in submitted (2008). 4) R. Kitaura, *et al.*, *Science*, **298**, 2358 (2002).

このナノチャンネル空孔をもつ多孔

質結晶は構築分子を変化させることで、空孔サイズを変えることができ、WNT のクラスター構造や性質も

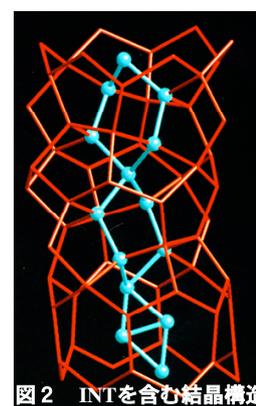


図 2 INTを含む結晶構造

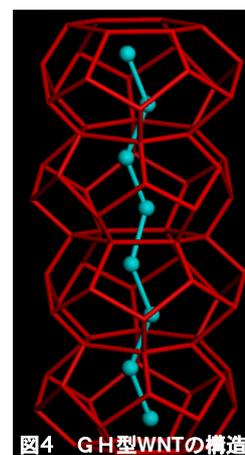


図 4 GH型WNTの構造