

分子性ナノ多孔質結晶取り込まれた 水ナノチューブクラスターの構造と性質

(東理大理¹・東京電機大工²・東工大院理工³) ○田所 誠¹, 須田 貴広¹, 斎藤 貴仁¹, 庄司 大基¹, 宮里 裕二¹, 石丸 臣一², 小國 正晴³

【序】ナノチャンネル細孔に閉じこめられた水はその外壁との強い相互作用のため、バルク水とは異なって異常な振る舞いをするということが知られている。一方、このようなナノ細孔内に存在する水分子は「水クラスター化」していると考えられており、液体よりも気体に近い状態をもつ「ソフトな水」として、相転移現象のメカニズムの解明や水分子の新たな集団的な性質を調べる媒体として研究が行われつつある。我々は $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ と TMA^{3-} (trimesic acid) の分子で組み上げられた約 1 nm 強の大きさのナノチャンネル細孔をもつ多孔質結晶 $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2\}_n$ (1) を作り、そのナノチャンネル内に水分子を閉じこめることによって巨大な水分子クラスターを生成することに成功した。(図 1) そして、このクラスターを含む結晶が 197 K (-76°C) で融解相転移を起こすことを見いだした。一方、 $^2\text{H-NMR}$ の測定を行うため、反磁性の性質を持つ同形な $\{[\text{Zn}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2\}_n$ 結晶 (2) も合成した。恐らく、ナノチャンネル内部に生成した水分子クラスターの構造によって、融点などの水分子の集団的な挙動が異なるものと考えており、現在クラスター構造との相関を見いだそうと研究を行っている。

【実験】 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液と $\text{Na}_3\text{TMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を 3 : 2 のモル比で反応させると、紫色の六角柱結晶 1 が得られる。この反応は結晶化の濃度を変化させることで、最大 ~ 2 cm の大きさの結晶を単離できた。X線結晶構造解析によ

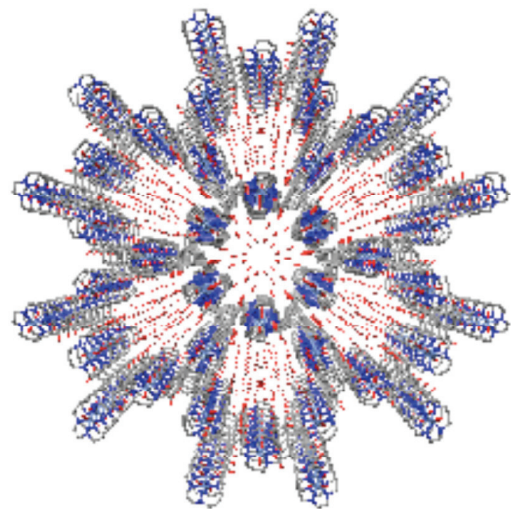
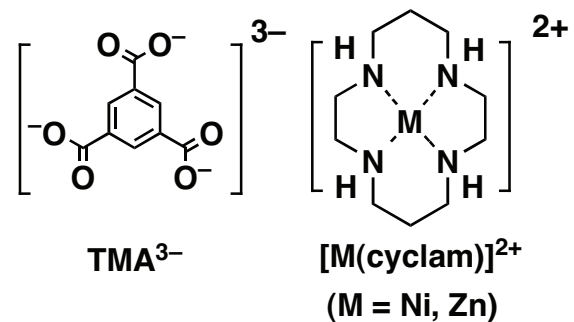
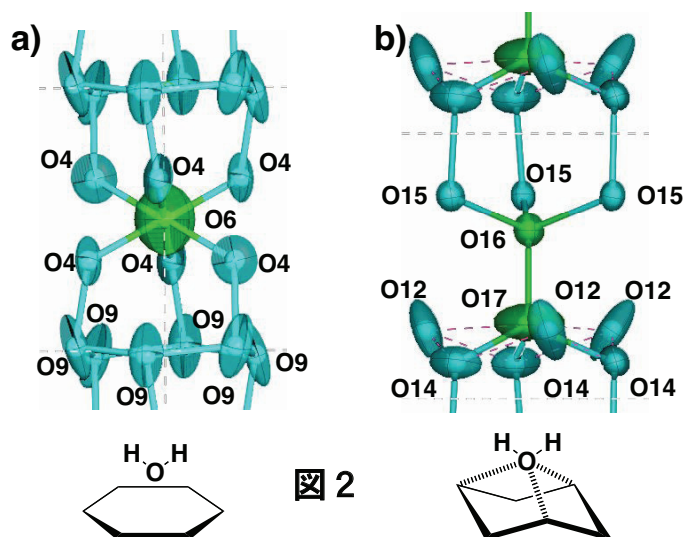


図 1 $[\text{M}(\text{cyclam})]-(\text{TMA})$ の結晶構造

れば、この多孔質骨格の構造は $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ がつくるカゴメ格子と $(\text{TMA})^{3-}$ がつくる(6,6)-net のネットのシート構造が交互に水素結合して積層することで1次元チャンネルの多孔質結晶を構築していることが分かった。

【結果と考察】X線結晶構造解析の温度変化によって相転移点前後で、**1**に取り込まれている WNT の構造変化を観測した。X線構造解析のタイムスケールでは、WNT 中で動いている水分子の様子を捉えることはできない。観測されたすべての電子密度は、動いている水分子あるいは静止している水分子に関わらず、その平均構造として現れてくる。 $(\text{TMA})^{3-}$ のカルボキシル基の O 原子と $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ に配位した H_2O に直接分子間水素結合している WNT の水分子を第1水和圏とすると、4層の水和構造をもつことが分かった。第3および第4水和圏では、その構造が氷相 I から氷相 II にかけて $P-3$ から $P3$ へと空間群が変化している。

図 5 a)に凝固した相 I に対応する 173 K での INT (Ice Nanotube)の構造を、図 5 b)には融解した相 II に対応する 223 K での WNT の構造を示した。ただし、図 5 では多孔質骨格と直接水素結合した水分子は相転移前後でも構造がほとんど変化しないので省略した。一方、



の X 線結晶構造解析を行ったところ、得られた WNT の構造は O(17)と O(16)、O(15)に由来する 5 つの水分子が放出された空洞構造として観測された。これらの 5 つの水分子が激しく運動しており、空気中へ抜けやすい水分子であると考えられる。

【参考文献】

- (1) H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1405, (1999).