

## ACF疎水性ナノ細孔に吸着したゲスト分子の固体NMRによる動的構造研究

(阪大院理<sup>1)</sup>、阪大博物館<sup>2)</sup> ○大道 弘明<sup>1)</sup> 上田 貴洋<sup>1)2)</sup> 宮久保 圭祐<sup>1)</sup>  
江口 太郎<sup>1)2)</sup>

【序】活性炭素繊維 (ACF) はナノグラファイトにより構成される1-2 nm 程度の均一なスリット状ナノ細孔をもつ炭素材料である (Fig.1)。この細孔表面は非常に疎水性が強く有機物を強く吸着する。さらに水やアルコールなどの親水的な分子に対しては、吸着によるクラスター形成の促進が実験および理論計算により提唱されている[1]。擬二次元的かつ疎水的なナノ制限空間に吸着したゲスト分子

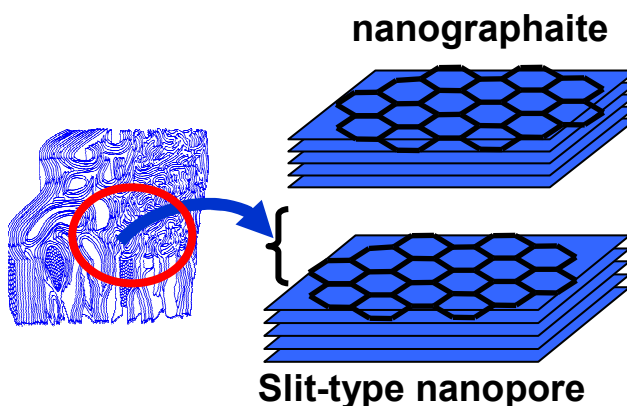


Fig.1 Micro-structure of ACF

が示すメゾスコピック物性は注目を集めているが、ゲスト分子のダイナミクスに着目した報告は極めて少ない。そこで、本研究では回折法やその他の分光法に比べ、遅い運動 ( $10^{-9}$ – $10^{-2}$  sec) を捉えることができる  $^1\text{H}$  および  $^2\text{H}$  固体 NMR を用いて、水素結合を形成する水(重水)、メタノール ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ) および室温で柔粘性結晶相であるアダマンタンの細孔内での分子運動と局所構造を検討した。

【実験】大阪ガスから提供された活性炭素繊維 ACF20A (細孔径 1.1 nm) は、粉末状に粉碎し、減圧条件化で加熱乾燥処理した後、重水 ( $\text{D}_2\text{O}$  99.96 atom% D 置換)、メタノール ( $\text{CH}_3\text{OD}$  99 atom % D 置換)、アダマンタンとその重水素化物 (98 atom% D 置換) のそれぞれの蒸気を飽和吸着させた試料を調製した。重水については細孔径の異なる ACF10A (細孔径 0.73nm) も調製した。NMR は、Bruker DSX200 分光計を用い、 $^1\text{H}$  共鳴周波数 200.13 MHz、 $^2\text{H}$  共鳴周波数 30.72 MHz で 130 K-室温の温度領域で Solid-echo 法により測定した。また、緩和時間の測定には Inversion-recovery 法を用いた。DTA は、研究室既設の自作装置を用い、150 K – 室温の温度範囲で測定した。

### 【結果および考察】

#### 1. 重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ )

Fig.2 に 190 K 以下で観測した重水素 NMR スペクトルを示す。176 K では水分子の  $\pi$  フリップ運動に特徴的な非対称パラメータ  $\eta=1$  の線形を示した。さらに低温では、水分子の固定格子に由来する Pake パターンと  $\eta=1$  の粉末パターンとの重ねあ

わせで再現できる線形が観測された。これは、六方晶のバルク氷の正四面体構造に由来する 4 サイトジャンプに加え、細孔壁によって生じた格子欠陥で起こる  $\pi$  フリップ運動が同時に起こっていることを示唆している。これから、ACF 細孔内では六方晶氷の局所構造に類似したナノメートルサイズの氷が生成していると考えられる。当日は ACF10A に吸着した重水の結果も紹介する。

## 2.メタノール (CH<sub>3</sub>OD)

132 – 296 K の温度領域で測定した重水素 NMR スペクトルを Fig.3 に示す。132 K で  $\eta = 1$  の粉末パターンが観測された。すなわち、この温度では ACF 細孔内においてアルコールの鎖状構造が形成され、水素結合によって束縛された O-D 基が  $\pi$  フリップ運動を行っていると考えられる。147 K ではすでに等方的なピークが観測されており、メタノール分子の速い等方回転が励起されていることがわかる。一方、<sup>1</sup>H-NMR では主にメチル基に由来する <sup>1</sup>H を観測できるが、メチル基の速い回転のためにスペクトルの線幅にはほとんど変化が見られなかった。

## 3.アダマンタン (16-D)

重水素 NMR の共鳴線は 130 K まで温度が低下しても等方的なままであり、異方的な分子運動に起因する粉末パターンは観測されなかった。このことにより 130 K まではアダマンタンの運動モードは等方回転が主であると判明した。当日は重水素化していないアダマンタンの <sup>1</sup>H-NMR の結果も報告する。

さらにこれら重水素 NMR の線形のほかに DTA 測定、線幅、緩和測定、化学シフトを総合して細孔内での分子運動、局所構造と相挙動を定量的に議論する予定である。

[1] T. Ohba et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1560(2004).

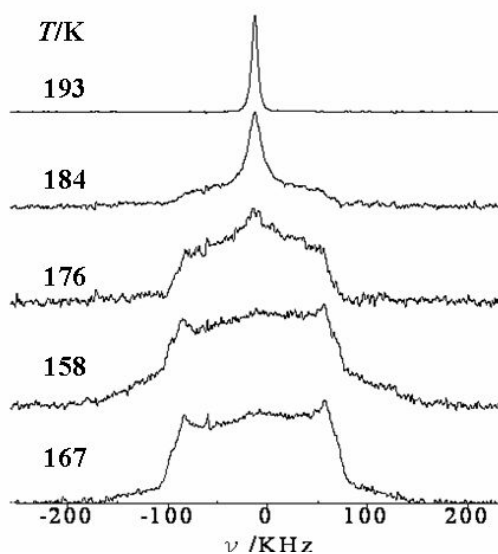


Fig.2 Temperature dependence of <sup>2</sup>H-NMR spectra of D<sub>2</sub>O in ACF

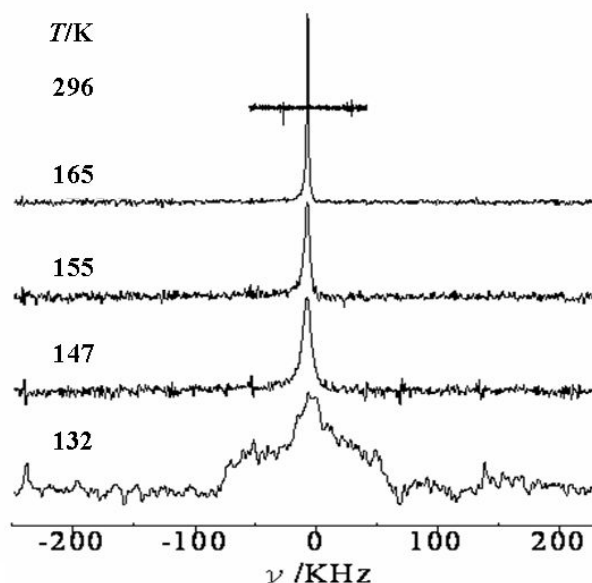


Fig.3 Temperature dependence of <sup>2</sup>H-NMR spectra of CH<sub>3</sub>OD in ACF