

親水性一次元ナノ細孔中の水クラスターの抜けやすい水

東京理科大学理学部化学科 田所 誠

Makoto TADOKORO: Fragile Water in Water Nanotube Cluster Confined to Hydrophilic Molecule-Based Quasi 1-D Nanoporous Channels

1. エンタティック構造の水

エンタティック構造(entatic structure)は、金属タンパクなどの活性中心に使用される生物無機化学(bioinorganic chemistry)の言葉である。タンパクなどの活性中心にある金属イオンは、タンパク全体にわたるゆがみを受けて通常の錯体ではとれない配位構造をとり、金属イオンの異常な酸化状態やスピン状態を安定化できる。¹⁾そして、このようなエンタティック構造は、固体の新たな物性開発の指針として役立つものである。ナノ細孔に閉じ込められた水分子クラスター(WMC)は、バルクの水に比べて異常な性質をもつが、その本質を決めているのはエンタティック構造にあるH₂Oである。

親水性および疎水性ナノ細孔に閉じ込められたWMCは、バルク氷に見られる安定な正四面体型の水素結合をとりやすく、エンタティックな構造のため、特異な物性を出しやすい。図1aには親水性のCOOH基のO原子が、ナノ細孔の壁面から一定の間隔で現れている親水性ナノ細孔(親水性の官能基や分子は赤太線)と図1bにCN(Carbon Nanotube)のような疎水性のナノ細孔(疎水性相互作用をもつ界面を青太線)中に、それぞれ閉じ込められたWMCの模式図を示している。親水性ナノ細孔の外壁では、壁面に露出した親水性官能基によって、H₂Oがピンポイントで強く水素結合し構造化されており、第1の構造水層を形成する。そのため、次に水素結合するH₂Oの第2層では、第1層のH₂Oを起点とした安定な正四面体型の水素結合に強制される。しかし、第3層のH₂Oは、ほぼナノ細孔の中心にあり、安定な水素結合をとりえない。^{2),3)}この第3層目の特異な水素結合にあるH₂Oが、エンタティックな構造をとっている。一方、CNのように疎水性ナノ細孔に閉じ込められたH₂Oは、疎水性芳香族骨格から作られた壁面と強く水素結合できない。すなわち、親水性の壁面のようにピンポイントな水素結合を作らず、むしろWMCは疎水性壁面とOH \cdots π あるいはOH \cdots Cなどの弱い水素結合やファンデルワールス接触が優先される。そのため、WMC内部のH₂Oの分子間O-H \cdots O水素結合がより

強固になり、界面に沿った準二次元的な水素結合ネットワークで1つのWMCを安定化できるのである。

2. 親水性ナノ細孔に閉じ込められたWMC構造

通常の親水性のナノ細孔は、メソポーラスシリカ(MCM-41)やシリカゲルなどの無機系アモルファス材料が使われており、水を吸着させた熱的物性などが調べられている。⁴⁾分子性ナノ多孔質結晶は、弱い結合力をもつ水素結合などによって構築されているため、ナノ細孔としての強度は弱いが、その分mmオーダーの単結晶が容易に成長する。ここでは、すでにShuらによって合成が報告された一次元WMCが取り込まれたナノ多孔質結晶を用いた実験について紹介する。^{5),6)}このナノ多孔質結晶は、構築素子の[Ni(cyclam)]²⁺とTMA³⁻を水中で再結晶すると青色単結晶{[Ni(cyclam)]₃(TMA)₂·34~35 H₂O}_n(1)として得られる。結晶1の構造は、*ab*面に沿ってカゴメ格子状に配列した[Ni(cyclam)]²⁺層と(6,3)ネットワークに配列したTMA³⁻層が*c*軸に沿って交互に水素結合によって積層することで、準一次元ナノチャンネル細孔をもつ単結晶を形成している(図2)。

結晶1のWMCの構造を、(a)極低温100 Kで凍結したもの、(b)173 Kで凍結したもの、(c)223 Kで融解しているものをそれぞれ3種類の温度でX線結晶構造解析を行った(図3)。揺らぎが激しいためH₂OのO \cdots O間水素結合距離を \sim 3.5 Å以下と長めに設定し、正四面体構造をとるように水素結合を連結させた。図3cの223 Kの結晶は、[Ni(cyclam)(H₂O)₂]²⁺のNi²⁺イオンに配位した6つのH₂OとTMA³⁻の6つの-COO⁻基のO原子との水素結合からなる第1水和層によって全体が安定化されている。一方、この第1層のH₂Oと-COO⁻基のO原子(赤色の球)に直接水素結合した12個のH₂Oを第2水和層として、水素結合のO \cdots Oを赤線で結んだ。また、青色の太線は、第2水和層のH₂Oと直接水素結合した第3水和層に属する15個のH₂Oを表す。さらに、緑色の大きな球はWMCの中心部分(第4水和層)の2個のH₂Oに相当し、WMCは全部で35個のH₂Oからなる4つの層の水素結合構造から作られている。図3では第2~第4水和層を示し、第4層の2つのH₂O

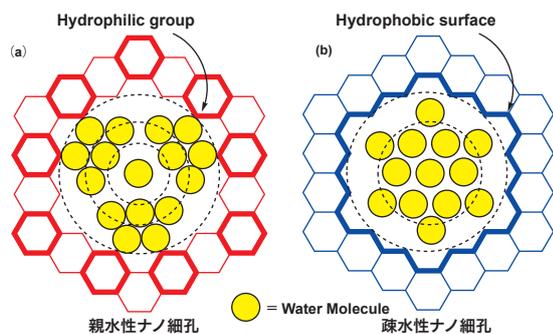


図1 階層的エンタティック構造の水。(Water cluster in hierarichical entatic structure.)

は占有率0.5で互いに disorder していた。

図3bは T_m (融点197 K) より低温の173 Kで凍結したWMCのX線結晶構造を示している。 T_m の前後で第1と第2層の構造はほとんど変化しなかった。しかし、 T_m を境に青色太線の第3層(18個の H_2O のうち、6個が占有率0.5として解析)と緑色の第4層の H_2O の位置が異なっていた。図3aの100 Kの凍結状態では、第4層の H_2O 以外は173 Kの構造とほとんど同じである。特に100 Kの第4層の H_2O (O(9)とO(9*))は占有率0.5であり、ほぼ1個の H_2O がカゴ状WMCの中心に局在化していた。第4層の H_2O が223 KのO(16)とO(17)と同様に、173 KではO(6)とO(10)の2カ所に観測される。これは173 Kでもまだ H_2O が動いており、 H_2O の動的な電子密度を2カ所で観測したが、100 Kではほぼ H_2O の運動が1カ所に停止していた。173 Kでも H_2O が凍結しないのは、第4層にある H_2O がエンタティックな構造だからである。WMCの中心付近の H_2O が、エンタティックな構造にあり、非常に動きやすく(抜けやすく)なっていることは、中空構造のWMCが存在することから推測できる。

Suhらによって報告されたWMCの構造は、組成式が $\{[Ni(cyclam)]_3(TMA)_2 \cdot 24 H_2O\}_n(\mathbf{1}')$ であり、298 KでWMCの中心付近が中空構造であった(図3d)。しかし、この空間的になにもない“真空”状態は、298 KのWMCではまずあり得ない。WMC中心付近の H_2O が一部抜けて気体のように振る舞っており、壁面では H_2O が水素結合され、構造化しているためであろう。私たちは298 Kで100%RHに加湿したキャピラー中に結晶 $\mathbf{1}$ を封管することで、X線結晶構造解析の測定を試みた。すると、WMCの中空の場所に、図3fのようにはっきりと H_2O が存在していた。差Fourierによる電子密度マップの解析でも、はっきりとWMC中心に H_2O の電子密度を観測した。さらに、 $\mathbf{1}$ を大気中に取り出して、298 Kで30分風乾した。その結晶を223 Kまで急冷し、X線結晶構造解析を測定した構造を図3eに示した。すると、 $\mathbf{1}'$ と同様な中空構造をもつWMCが得られた。WMCの中心付近では、温度因子の大きなO(7)のdisorderを加味すれば、ほとんど $\mathbf{1}'$ と結晶構造が一致した。すなわち、 $\mathbf{1}$ は大気にさらすと、WMCの中心付近

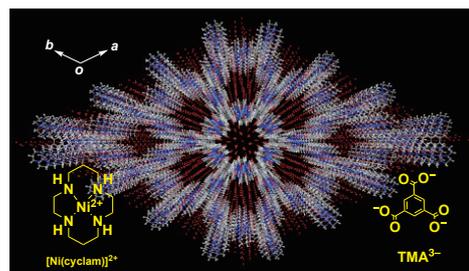


図2 結晶 $\mathbf{1}$ のチャンネル方向(c軸)の構造投影図。(Down view of channel direction along c axis on crystal structure.)

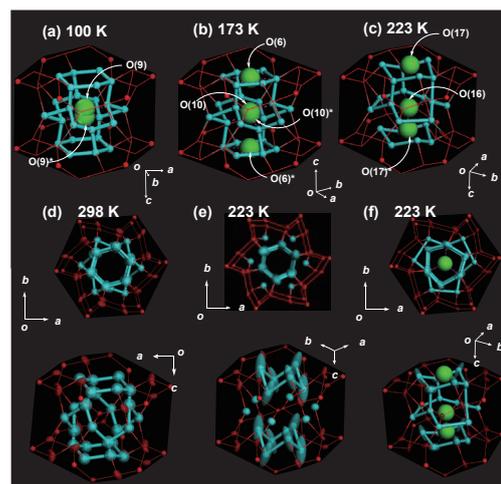


図3 結晶 $\mathbf{1}$ のWMC温度による構造変化と中空構造。(WMC structural changes depending on temperatures and hollow structures.)

の H_2O が希散した状態をもつ。 H_2O がWMCから部分的に抜けることで、水蒸気($\tau_0 \sim 10^{-11}$ s)のようにナノ細孔内を H_2O が自由に動ける構造になったためであろう。X線構造解析は、長時間($\sim 10^4$ s)の測定であるため、すべての元素の電子密度は時間平均で求められる。ナノ細孔の壁面との水素結合によって H_2O の平均滞在時間が長くなり、構造化されて見える動的なWMCとして、中空構造を観測しているのではないだろうか。

このような親水性ナノ細孔中のエンタティック構造をもつ H_2O は、その特異な水素結合構造の性質によって、 H_2O の分子内反転に起因する特異な誘電挙動や H_2O のみを通す蒸散実験による塩透過膜の新原理の確立なども報告されている。⁶⁾

エンタティック構造に関する議論は、大阪大学名誉教授の中筋一弘教授とのディスカッションに感謝したい。

文献

- 1) G. Chaka, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5217 (2007).
- 2) M. Tadokoro, *et al.*: *Chem. Commun.* 1274 (2006).
- 3) M. Tadokoro, *et al.*: *J Phys. Chem. B.* **114**, 2091 (2010).
- 4) M. Oguni, *et al.*: *Chem. Asian. J.* **2**, 514 (2007).
- 5) H. J. Choi, *et al.*: *Angew. Chem., Int. Ed.* **38**, 1405 (1999).
- 6) M. Tadokoro, *et al.*: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 1707 (2015).

最近の研究動向 プロフィール

親水性一次元ナノ細孔中の水クラスターの抜けやすい水



田所 誠 Makoto TADOKORO
東京理科大学理学部第一部化学科
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science
〒162-0826 東京都新宿区市谷船河原町12-1
12-1 Ichiyafunegawaramachi, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0826, Japan
e-mail: tadokoro@rs.kagu.tus.ac.jp
最終学歴：九州大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程
専門分野：錯体物性科学, 水素結合科学, 水クラスター化学
現在の研究テーマ：水クラスター, 固体PCET, 分子性導体, 分子マシンなど
趣味：釣り, 酒遊, 街歩き

AI基I相準結晶の近似結晶の基本構造：擬マッカイクラスター (pseudo Mackay Cluster)



志村 玲子 Rayko SIMURA
東北大学 多元物質科学研究所
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan
最終学歴：東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
専門分野：結晶材料科学, 岩石・鉱物学

X線分光法による価数揺動現象およびそれを起源とする量子臨界現象の機構解明



水牧 仁一朗 Masaichiro MIZUMAKI
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
1-1-1 Kouto Sayo-cho Sayo-gun, Hyogo, Japan
TEL: 0791-52-0802
e-mail: Mizumaki@spring8.or.jp
最終学歴：博士(工学)
専門分野：X線分光学, 固体物理
現在の研究テーマ：強相関電子系

PF構造生物学研究ビームラインにおけるデータベース開発



山田 悠介 Yusuke YAMADA
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
High Energy Accelerator Research Organization, Institute of Materials Structure Science
〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
e-mail: yusuke.yamada@kek.jp
最終学歴：総合研究大学院大学 数物学研究科
専門分野：放射光タンパク質結晶構造解析
現在の研究テーマ：放射光ビームラインにおけるタンパク質結晶構造解析実験の自動化
趣味：バスケットボール
