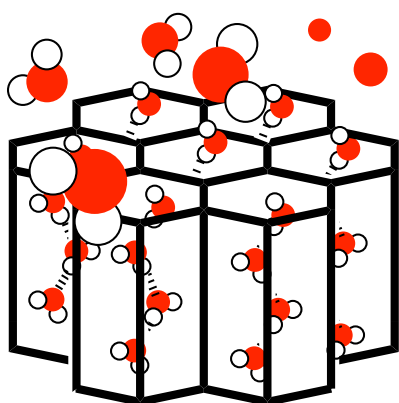


1-1. ナノポーラス結晶内のエンタティック状態の水の物性



エンタティック状態 (entatic state) 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。⁽¹⁾ タンパクなどの活性中心にある金属イオンは、タンパク全体に渡るゆがみを受けて通常の金属錯体では取りえ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。⁽²⁾ 私たちはこのようなタンパク内部の微少な歪みの連続的な重ね合わせがエンタティック状態をつくり、タ

ンパクなどの活性中心が触媒活性作用をもつための根幹であると考えている。そして、このようなエンタティックな状態は、結晶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 (Water Molecular Cluster: 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はエンタティック状態にある H_2O であると考えられる。例えば疎水性のナノ細孔をもつカーボンナノチューブ (CN) に取り込まれた H_2O がつくる WMC は、バルク水と比較して異常な振る舞いをするのが注目を集めている。⁽⁴⁾ 例えば融解・凝固を起こす相転移の臨界点⁽⁵⁾の理論的な予測、口径が2~3 nm 大きな CN では WMC の凝固と同時に H_2O が系外へ一斉に放出される dry-wet 転移⁽⁶⁾、疎水性界面の影響で WMC が安定化され、融点が室温以上になるような氷⁽⁷⁾の存在、あるいは中心付近の H_2O のみが異常に速く動く理論的な予測⁽⁸⁾などがある。これらはすべて H_2O と疎水性相互作用をもつ外壁界面との弱いファンデルワールス相互作用に起因する。CN 内部に形成された WMC は、空間的に狭く制限されているためにバルク氷と同じように H_2O が安定な正四面体構造をもつ水素結合ネットワークを成長させることができない。そのため、この

WMC の中心付近には、特異な水素結合形態をもち、エンタティックな状態をもつ H_2O が存在し、異常な性質を示す起点となっていると考えられる。

1 - 2. 疎水性と親水性のナノ細孔に閉じ込められた水

親水性および疎水性ナノ細孔に閉じ込められた WMC の H_2O は、バルクの氷にみられる安定な正四面体の水素結合構造をとりにくく、エンタティックな状態になるため、特異な物性を出しやすくなっている。図 1 a には親水性のカルボキシル基の O 原子が、ナノ細孔の壁面で一定の間隔で現れている多孔質結晶内の親水性分子ナノ細孔（親水性の官能基や分子は赤太線）と 図 1 b に

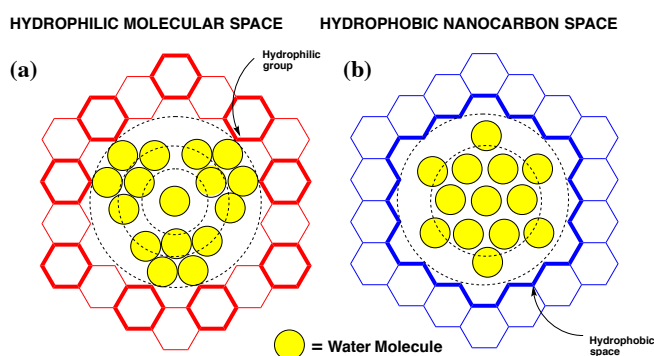


図1 エンタティック状態の水

く水素結合されて構造化されており、第 1 の構造水層 (structural water layers) を形成している。そのため、次に水素結合した H_2O の第 2 水和層では、第 1 層の H_2O を起点とした安定な正四面体をもつ水素結合に強制され、バルク氷のような水素結合を成長させていこうとする。しかし、第 3 水和層の H_2O は、ほぼナノ細孔の中心にあり、安定な正四面体型の水素結合をとることができない。

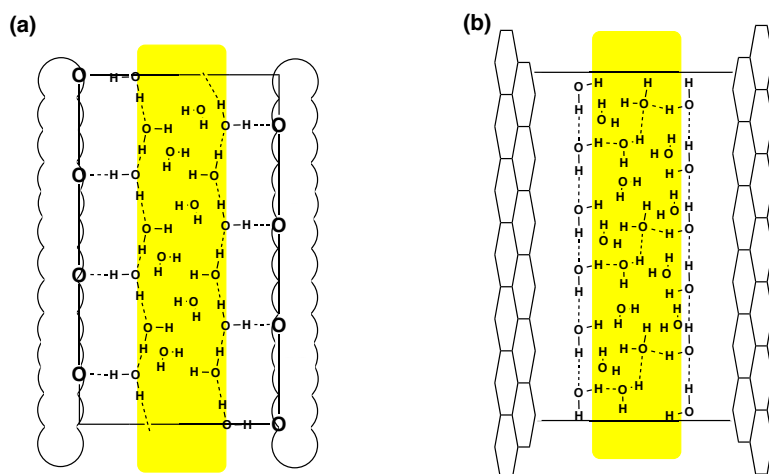


図2 (a)側面からみた親水性のナノ細孔に閉じ込められた第1層の水の構造水と (b)疎水性ナノ細孔に閉じ込められたものの構造の比較

CN のような疎水性の芳香族環で囲まれたナノ細孔（疎水性相互作用をもつ界面を青太線）の中に、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、 H_2O がピンポイントで強

(9)(10) この第3層目の特異な水素結合にある H_2O が、エンタティックな状態にある H_2O となる。この H_2O が原因で、例えば親水性ナノ細孔に閉じ込められた WMC は、ナフィオン膜

と同等なプロトン伝導度 ($\sim 10^{-2}$ S/cm) をもつような異常な物性を引き起こすのである。⁽¹¹⁾ 一方、CN のように疎水性ナノ細孔に閉じ込められた H_2O は、疎水性芳香族の炭素骨格から作られた壁面と強く水素結合することはできない。すなわち、親水性のナノ細孔壁面のように親水性官能基とピンポイントな水素結合をつくらないで、むしろ WMC は CN の疎水性壁面と $OH \cdots \pi$ 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、疎水性界面では WMC 内部の H_2O 同士の分子間 $O-H \cdots O$ 水素結合がより強固になり、界面に沿った準 2 次元的な水素結合をもつ H_2O ネットワークを安定化させるのである。

これらの親水性と疎水性のナノ細孔に閉じ込められた WMC の水素結合を側面から見たものを、[図 2](#) に模式的に示してある。親水性のナノ細孔の WMC は、親水性官能基によるピンポイントな水素結合によって、一定の間隔で規則的に発生するクラスター構造を有することが分かる。この WMC の H_2O はタンパクの表面に吸着された H_2O のように壁面との水素結合によって動きが制限され、ナノ細孔の中心部分に行くほど動きやすくなる傾向がある。一方、疎水性の壁面でも H_2O 同士の水素結合によって界面は構造化されているが、疎水性壁面との相互作用は弱く、WMC の巨大な 1 つの塊として動きやすくなっているであろう。直径 ~ 1 nm 以下の小さな空孔でも、CN の WMC の融点が観測されるのは⁽⁷⁾、WMC が 1 次元的に動きやすい性質をもっており、WMC 全体に渡って相転移による構造のゆがみを伝えやすいためであろう。直径 2~3 nm 程度の CN では、凝固したときに WMC の中心付近からバルクの氷を作ろうとする傾向がある。しかし、それでも CN のナノ細孔は狭いので、疎水性相互作用によって強要された異常な条件下で凍結構造をとろうとする。そして、バルク氷の構造がナノ細孔の不安定な WMC を凍結させるより安定化される場合には、WMC ごと外部に押し出され、バルク氷となる ”dry-wet 転移”⁽⁶⁾ が起こるのである。

CN のような疎水性ナノ細孔に閉じ込められた WMC は、 H_2O の準 2 次元的な水素結合をベースにして、疎水性壁面に対して逆方向に強い水素結合をもった H_2O ネットワークをもつことになる。また、壁面に親水性官能基があるとピンポイントな水素結合によって WMC を安定化できるが、疎水性界面の H_2O では擬 2 次元的な水素結合によって周辺部分が安定化した特殊な構造水層をもつことになる。CN のような疎水性ナノチャネル細孔の WMC も、第 2 水

和層において H₂O がバルクの氷の安定な正四面体の水素結合をとろうとするが、第3水和層ではエンタティック状態になっているために、異常な WMC の性質を示すことになる。より小さなサイズをもつ親水性のナノ細孔の WMC は、周期的に点接触で安定化された WMC が、ほとんど動けないため融点のような水の集団的な性質を早くから失ってしまう。しかし、擬2次元的に連結した水素結合をもつ疎水性ナノ細孔の WMC は、外壁との相互作用が小さいために、ある程度小さなサイズのナノ空孔でも集団的な性質を失うことがない。

1-3. 親水性の準一次元ナノチャンネルをもつ分子性多孔質単結晶

我々は分子構築素子をデザインすることによって、WMC が内包された直径~1.5 nm の大きさをもつ準一次元の親水性ナノチャンネルをもつ多孔質分子結晶を先に合成することに成功した。(12) このナノチャンネル空孔内部には、準一次元の構造をもつ WMC が安定していることが分かった。通常、親水性のナノチャンネルを持つ多孔質結晶は、メソポーラスシリカ (MCM-41) やシリカゲルなどの無機系のアモルファスに近い材料で水を吸着させ、その熱的物性などを調べている。(13) しかし、私たちが新たに目を付けた

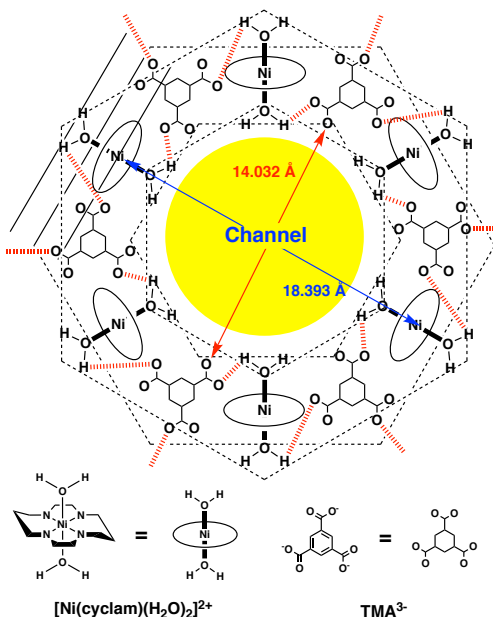
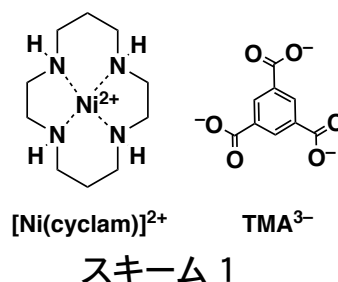


図4 結晶1のチャンネル構造の模式図

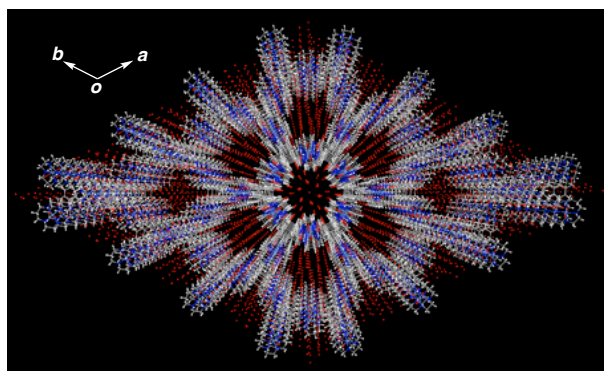


図3 結晶1のチャンネル方向(c軸)からの結晶構造の投影図
分子性多孔質結晶は、弱い結合力をもつ水素結合によって主として構築されているため、ナノ細孔の強度は弱い。しかし、その分だけミリメートルオーダーの単結晶を容易に成長できることが分かった。そのため、新たに「WMC 構造」をスタートさせた。ここでは、すでに1998年にShuらによって合成が報告された内部に1次元

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。⁽¹⁴⁾ このナノ多孔質結晶は、Scheme 1 に示したように構築素子の $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (cyclam: 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) と TMA^{3-} (trimesate) を水中で再結晶するだけで青色単結晶 $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2 \cdot 34\sim 35 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**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に配列した $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ 層と (6,3) ネットワークに配列した TMA^{3-} 層が *c* 軸に沿って交互に水素結合して積層することで、準 1 次元ナノチャンネル細孔を持つ単結晶を形成している。(図 3) そのチャンネル骨格の単位空孔を模式的に図 4 に示した。さらに、この WMC は融点 T_m を 197 K に持つことが DSC (differential scanning calorimetry) 測定や精密熱測定によって明らかになっている。図 5 に 2 K から 298 K までの精密熱測定の昇温過程の結果を示す。⁽¹⁵⁾ ちょうど 196.9 K のところに 1 次相転移に由来する吸熱ピーク T_m が観測された。(この値は結晶 **1** の Suh らの論文通り構成単位あたり $24\text{H}_2\text{O}$ として計算してあるが、実際の結晶は湿度 90%RH 以上で $34\sim 35 \text{H}_2\text{O}$ を有している。) 熱力学的なパラメータは、 $\Delta H^* = 186 \text{ J/mol}$ と $\Delta S^* = 0.96 \text{ J/K mol}$ となり、273 K の 1 atm でバルクの水—氷相転移の値 ($\Delta H^* = 6.0 \text{ kJ/mol}$ と

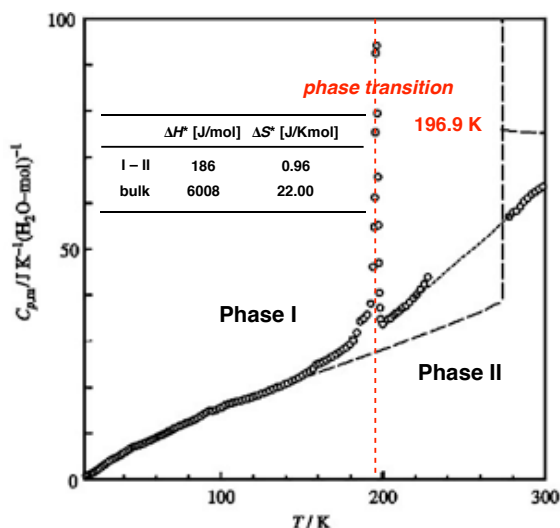
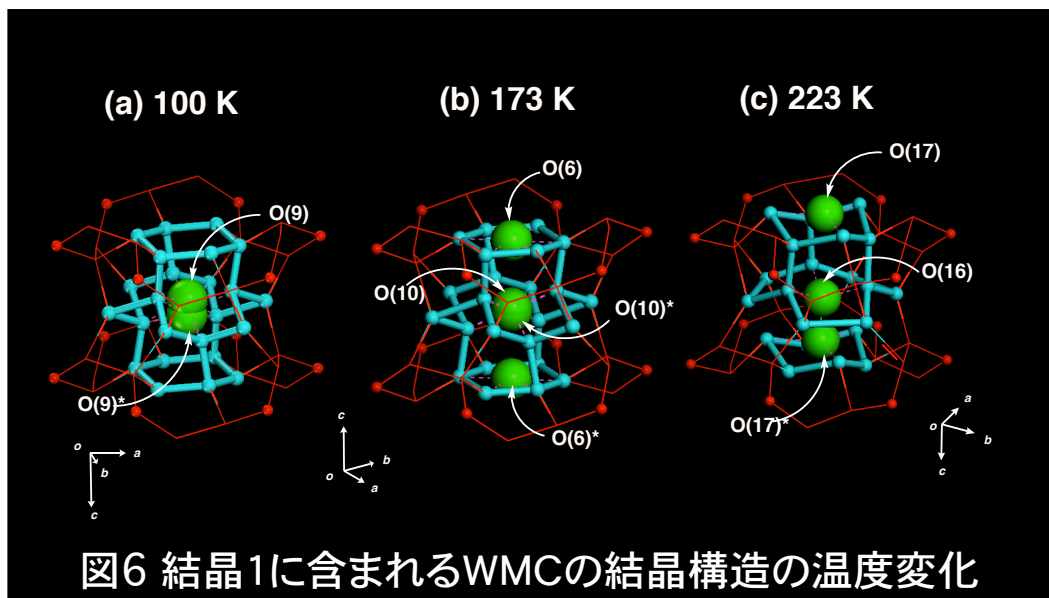


図5 結晶1の精密熱測定の結果

$\Delta S^* = 22.0 \text{ J/K mol}$)⁽¹⁴⁾ と比較して、エンタルピーで 22 倍、エントロピーで 30 倍ほど小さな値をとっている。これは WMC を構成するすべての H_2O が、相転移の時に小さなエネルギーで動いているわけではない。バルク水のように自由に動ける H_2O の数はほとんど少なく、壁面との水素結合では動きにくい構造化された H_2O が多いためである。このような WMC は、壁面に近づくほど構造化するため、主に中心付近に存在する H_2O を中心に相転移していることが原因である。また、融解状態でも WMC をつくる H_2O の位置は、結晶内でほぼ定まっており、凍結したときに H_2O の構造を大きく変化させないため、相転移に伴う融解熱がバルク水より小さい由縁であろう。この内包された WMC のガラス転移温度は 87 K と測定されており、バルク水に比べて遙かに低い温度になっている推測され、WMC が構造化されやすいことを示している。

1-4. 親水性の準一次元ナノチャネル閉じ込められた WMC の構造

結晶 1 の水素結合した WMC のネットワーク構造を、(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、のそれぞれ 3 種類の X 線結晶構造解析に成功した。(図 6) H_2O の揺らぎが激しいため H_2O の $\text{O}\cdots\text{O}$ 間水素結合距離を $\sim 3.5 \text{ \AA}$ 以下と長めに設定し、なるべく正四面体構造をとるように水素結合として連結させた。図 6c の 223 K の WMC



の結晶構造は、ナノ細孔を構築している $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ の Ni^{2+} イオンに配位した 6 個の H_2O と TMA^{3-} の 6 つの $-\text{COO}^-$ 基の O 原子を含む水素結合からなる第 1 水素結合層によって WMC 全体が安定化されていた。一方、第 1 水素結合層の H_2O と $-\text{COO}^-$ 基の 1 つの O 原子 (赤色の球) に直接水素結合した 12 個の H_2O を第 2 水和層として、それぞれの $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合を赤線で結んで図 6 に表した。また、青色の太線は、第 2 水和層の H_2O と直接水素結合した第 3 水和層に属する 15 個の H_2O を表している。さらに、緑色の大きな球の H_2O は WMC の中心部分 (第 4 水和層) の 2 個の H_2O に相当しており、WMC は全部で 35 個の H_2O からなる 4 つの層の水素結合構造から作られていた。第 4 水和層の 2 つの H_2O は占有率 0.5 で互いにディスオーダーしているものとして解析している。

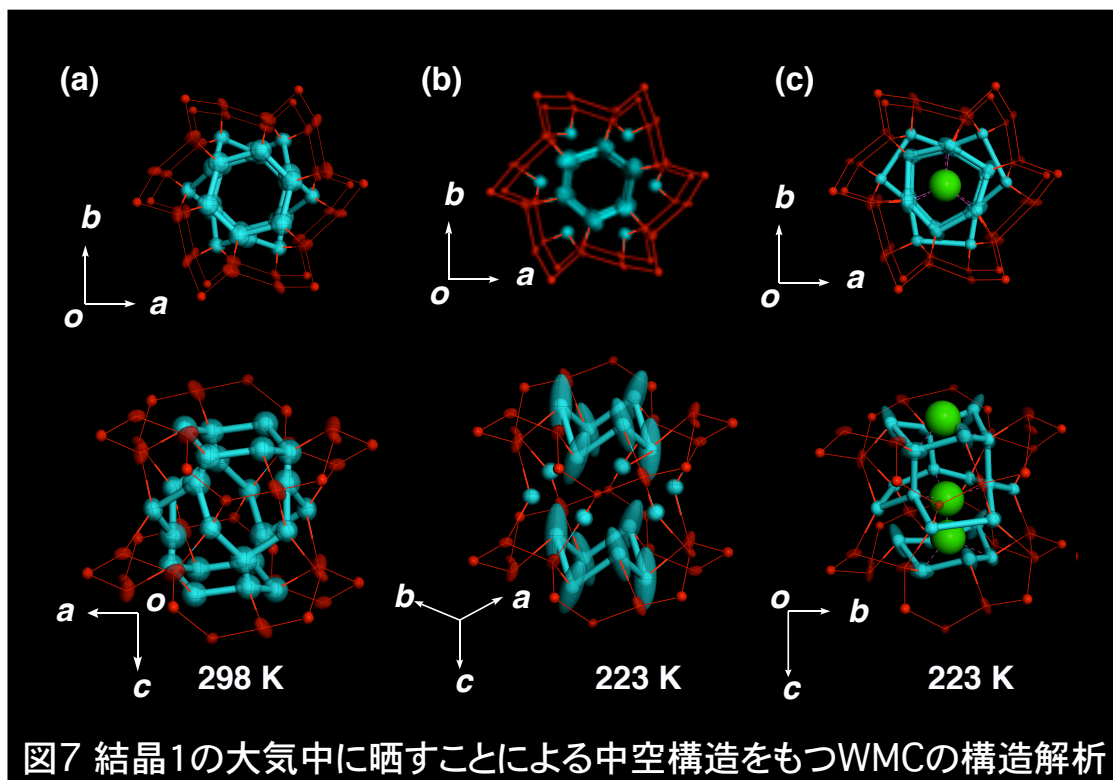
これに対して、図 6b に示したように T_m より低温で、173 K で凍結した状態の WMC の X 線結晶構造解析に成功した。図 6c に示す 223 K での融解状態の構造と比較して、 T_m の前後で第 1 水素結合層と赤線で示した第 2 水和層の構造はほとんど変化しなかった。しかし、 T_m を境に青色の太線で示された

15 個の H₂O からなる第 3 水和層（18 個の H₂O に見えるが、この内 6 個の H₂O が占有率 0.5 のため、実質 15 個の H₂O からなる。）と緑色の第 4 水和層に捕らえられている H₂O の水素結合の位置が異なっていた。図 6a で示した極低温 100 K で凍結した結晶構造では、第 4 水和層の緑色の H₂O の位置以外は 173 K での凍結状態とほとんど同じ構造をとっていた。特に 100 K で第 4 水和層の O(9)と O(9)*の 2 つの H₂O は互いに占有率 0.5 として解析を行っているが、ほぼ 1 個の H₂O がカゴ状構造の WMC の中心部分に局在化しているものと考えられる。173 K での結晶構造解析は、第 4 水和層の H₂O が 223 K での O(16)と O(17)の H₂O と同じように、O(9)と O(10)の 2 箇所に観測される。これは 173 K では、まだ H₂O が動いており、2 カ所に H₂O の電子密度を観測できるが、100 K では、ほぼ H₂O の運動が停止していると考えられる。もし、そのような描像であるなら 173 K の低温でも H₂O が凍結しないのは、この第 4 水和層にある H₂O がエンタティックな状態にあるため、1 次元的に WMC の中心付近を動けるからであろう。

1-5. 親水性のナノチャンネル閉じ込められた WMC の中空構造

WMC の中心付近の H₂O が、エンタティック状態にあり、非常に動きやすくなっている（あるいは抜けやすくなっている）ことは、中空構造の WMC が安定に存在することからも推測できる。この WMC が含まれている結晶 1 の合成はすでに 1998 年に Suh らによって合成されていた。⁽¹⁴⁾ しかし、そのときの報告は、組成式が $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1') であり、X 線結晶構造解析によると図 7a に示したように、298 K で WMC の中心付近が中空構造をもつものとして解析されていた。分子性ナノ細孔に閉じ込められた WMC では、しばしば中空構造として X 線結晶構造解析で報告されている例が存在する。⁽¹⁷⁾ しかし、このような空間的に何も無い”真空”の状態が存在することは、298 K での WMC 状態ではあり得ない。そのため、中心付近の H₂O が蒸気のようになってディスオーダーしており、WMC の構造が確認できず、壁面では H₂O が水素結合され、構造化されているため観測されるのだろう。そこで、私たちは 298 K で 100%RH の湿度に加湿したガラスキャピラー中に封管することで、結晶 1 の X 線結晶構造解析の測定を 223 K で試みた。すると、先の報告では WMC の中空であった場所に、図 7c のようにはっきりと H₂O が存在することが明らかになった。これは差 Fourier による電子密度マップの解析で

もはっきりと WMC の中心部分に H_2O に由来する電子密度が観測できる。さらに、結晶 1 を結晶化水溶液から取り出して、298 K で大気中 30 分間風乾した。その単結晶を 223 K まで急冷し、X 線結晶構造解析を測定した構造を **図 7b** に示した。すると、結晶 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 H_2O のディスオーダー部分を加味す



れば、ほとんど結晶 1' と結晶構造は一致した。すなわち、この結晶 1 は大気中に放置することによって、WMC の中心付近の H_2O が大気中に希散した状態を X 線結晶構造解析によって捕らえることができる。一部の H_2O が WMC から抜けたことで、 H_2O が水蒸気 (緩和時間 $\sim 10^{-11}$ s) のようにナノ細孔内を自由に動けるようになって中空構造になったと考えられる。X 線結晶構造解析では、長時間 (およそ $\sim 10^4$ s の測定時間スケール) 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。

1-6. 親水性のナノチャネル閉じ込められた WMC の熱分解挙動

結晶1の大气下での温度変化 TG (thermogravimetric analysis) と 298 K の湿度変化 TG について図8に示した。TG 測定では、初めの 298 K から 310 K

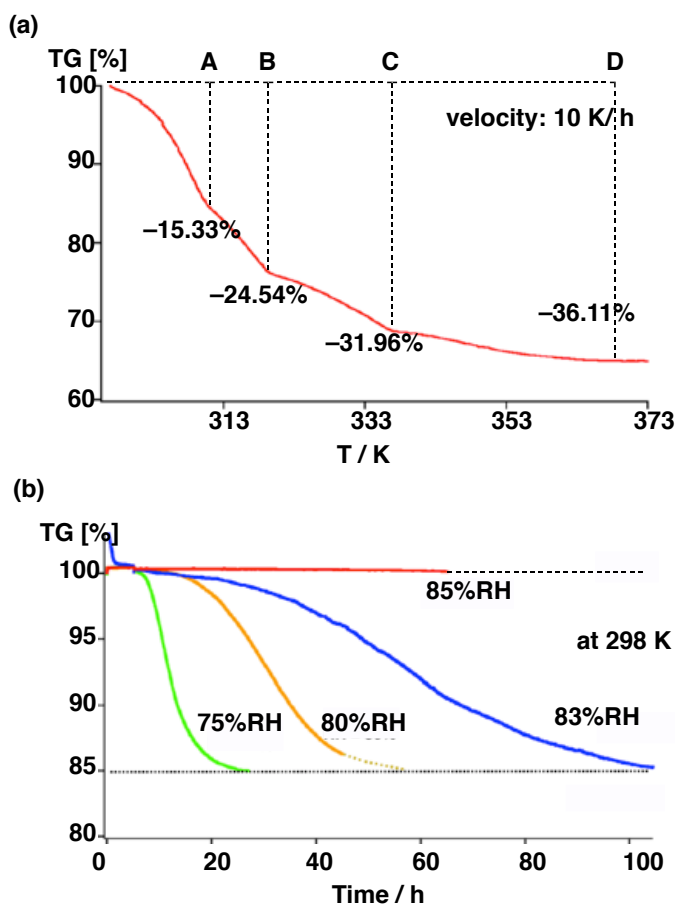


図8 結晶1の熱分解および湿度による影響

も完全に 15 個の H₂O を希散できなかつた。この 298 K の TG 測定で、得られた結晶1から 15 個の H₂O が希散することを図6cの223 Kの結晶構造に基づいて考えてみる。ちょうど青色の太線部分で描かれた WMC の第3水和層が 15 個の H₂O からできている。一方、結晶1の水和構造と温度を上昇させて希散する H₂O の個数を比較すると、A: 310 K までで (15 H₂O)、B: 319 K (9 H₂O)、C: 337 K (7 H₂O)、D: >363 K (4 H₂O) の計 35 個の H₂O が TG 測定によって希散した。しかし、結晶1の各水素結合層や水和層に含まれる H₂O 数の分布は、第3水和層 (15 H₂O)、第2水和層 (6 H₂O)、第1水素結合層 (6 H₂O) となり、最後は [Ni(cyclam)]²⁺ の上下に配位した H₂O 数 (6 H₂O)、第4水和層の H₂O を 2 個の H₂O とすれば計 35 個の H₂O 数になる。恐らく TG 測定の場合、第4水和層の H₂O は、室温ですでに希散していると考えれば、TG 測定で希散する 15 個の

までで、15 個の H₂O がすでに希散している。すなわち、室温では希散しやすい 15 個の H₂O が存在することを示している。一方、図8bのように 298 K で湿度を一定に制御した TG 測定を行うと、85%RH 以上では初めに抜けやすい 15 個の H₂O は、大気中に希散せず 60 時間たっても安定な結晶1のままであった。しかし、75%RH と湿度を 10%RH 低下させただけで、24 時間でほぼ 15 個の H₂O が希散することが分かった。85%RH と 75%RH の中間の 80%RH の湿度では、15 個の H₂O がすべて希散するのに ~60 時間程度かかり、83%RH では、100 時間たっても

H₂O は WMC の第 3 水和層を形成している H₂O である。TG 測定で温度を徐々に上昇させたときに、初めの第 3 水和層の飛びやすい 15 個の H₂O が希散する。しかし、希散する H₂O 数と結晶構造の各水和層の H₂O 数が一致しないのは、15 H₂O が希散すると同時に WMC の構造が変化するためであると考えている。

1-9. 親水性のナノチャンネル閉じ込められた WMC の電氣的挙動

さて、結晶 1 について、90%RH の湿度で 100 Hz から 1MHz まで粉末ペレットでインピーダンスの測定した結果を図 9 に、100%RH の湿度で 125 K から 273 K まで 1.65 GHz のマイクロ波空洞共振器摂動法で単結晶を測定した結果を図 10 に示した。前者は潰れた半円を描くことから、伝導性と共にある程度誘電性を兼ね備えた物質であることが分かる。後者は空洞をもつ銅製の容器内でマイクロ波が共振している状態に伝導性物質を加えたときの共鳴周波数の変化から伝導度を計算するものである。(18) この手法はペレットなどに成形せず

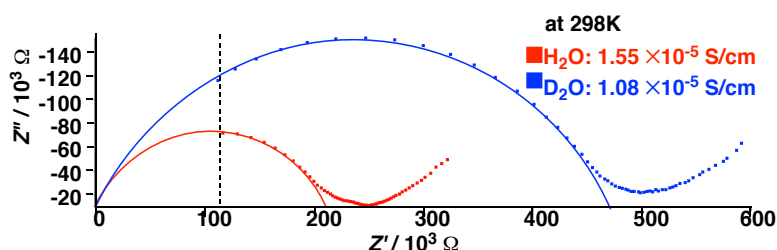


図9 結晶1の1MHzから100Hzまでのインピーダンス測定

ずに、また端子付けのために Au ペーストなどを塗ることなく、単結晶のまま測定できる点が有利である。一般に、H₂O は電子レンジのような GHz オーダー

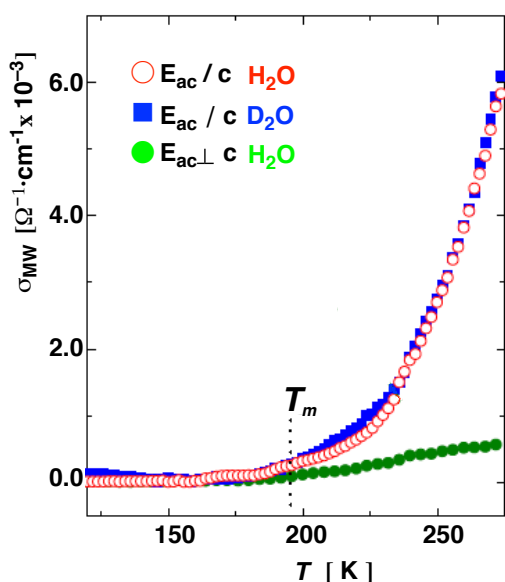
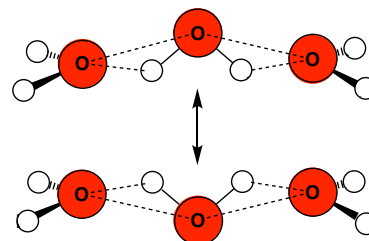


図10 マイクロ波空洞共振器摂動法

の早い周波数をもつ光に対しても、H₂O の単分子回転などの早い運動が観測され、MHz オーダーの遅い周波数ではいくつかの H₂O の水素結合オリゴマーを介してプロトン移動などが観測できる。図 9 では WMC を流れるプロトンの運動を表しており、 1.55×10^{-5} S/cm の伝導度を観測した。これは、



スキーム 2

WMC を D_2O に置換した結晶の伝導度が $1.08 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と遅くなることから、伝導性キャリアーはプロトンであることが分かる。一方、[図 10](#) に示した伝導度では T_m と同じ 200 K 程度から伝導成分が現れ、273 K で $6.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の伝導度を観測した。しかし、WMC を D_2O に置換した結晶では、ほとんど伝導成分に変化がなかった。そのため、 H_2O 水素結合の切断による伝導度ではない（プロトン伝導ではない）と考えられた。[図 6 c](#) の 223 K の WMC にみられる

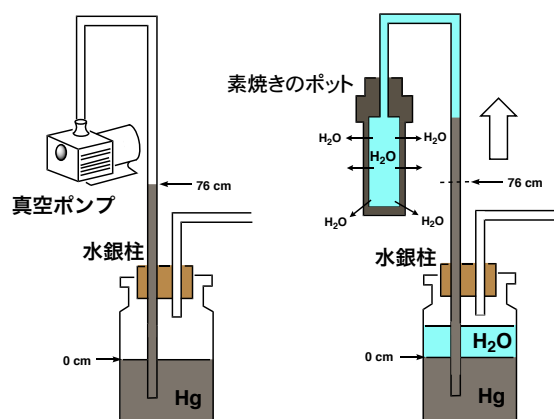


図11 素焼きのポットを利用した蒸散力による実験

ように、第4水和層には非常に移動しやすい2つの H_2O (O(16)と O(17)) が存在する。この H_2O は互いにディスオーダーの関係に有り、非常に接近していることが分かる。スキーム2に示したように、この第4水和層に存在する1つの H_2O が水素結合を切断せずに GHz オーダーの早い周波数で H_2O の双極子を反転する応答が観測されているものと考えた。この反転運動は 200 K 付近から急激に観測されるが、この 173 K の温度でも凍結せず動けるエンタティックな状態にある H_2O と考えられる。この実験事実から [図 6b](#) の 173 K での結晶構造では O(6)と O(10)の H_2O が2カ所に観測されるが、この温度でもまだ H_2O が動いているためであろう。

1-10. 親水性のナノチャンネル閉じ込められた WMC を利用した蒸散実験

メタセコイアは $\sim 150 \text{ m}$ もの巨木に成長するが、この巨木の高さに沿って H_2O を送るメカニズムは、はっきりと分かっていない。⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ 植物の道管を通して 150 m まで H_2O を送水しなければならないが、単に毛管現象や根から水を引っばる根圧だけでは説明することができない。大気圧での真空の管の中では、Hg 柱が大気圧と釣り合う 76 cm までしかあげることができない。しかし、[図 11](#) のように水柱を素焼きのポットの蒸散力を使って Hg 柱を引くと 76 cm よりも高くあげることができる。⁽²¹⁾ このように巨木には根から葉までの道管を満たした H_2O の連続的な水柱が存在し、また蒸散力や根圧で道管を送水しているといわれている。私たちは、結晶 1 の $3.0 \times 3.0 \times 10.0 \text{ mm}^3$ の単結晶を作成し、[図 12a](#) のようにセルを組み上げて蒸散実験を行った。結晶化を行った母液の電解質水溶液に空気中と遮断するため、流動パラフィンで 3 mm ほど

どの仕切りを作り、 H_2O の蒸発を防いだ。このセル中に単結晶を貫通させて、上部は空气中に下部は水溶液中に浸かるようにセルを作成した。すると、**図 12b** に示すように 2400 時間後には 0.6 cm^3 (2.3×10^{15} 個の H_2O 数) の水溶液界面の減少を記録した。(赤色四角■) コントロールとしての結晶を貫通していないセルの水溶液界面は全く減少しなかった。(青色菱形◆) 結晶構造解析による 1 つのナノチャネル空孔の大きさは、 $18.4 \times 18.4 \text{ \AA}^2$ ($3.4 \times 10^{-12} \text{ mm}^2$) と見積もれるから、1 つのナノチャネルから 1 秒あたり 900 個の H_2O が蒸散されていることが分かった。このように結晶 1 は、塩類が解けている電解質水溶液から H_2O のみを選択的に蒸散する機能性をもつことが分かった。

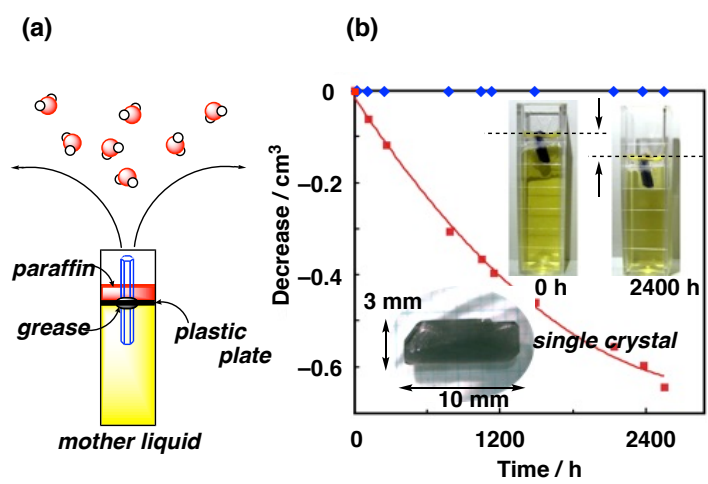


図12 結晶1を用いた蒸散実験

図 13 に示したように、結晶 1 のナノ細孔中では構造化された H_2O が、1次元の H_2O 単分子チャンネルのエンタティック状態にある領域を作り出す。そして、”水膜” の形で塩の侵入を防いで H_2O のみ室温で蒸散しているものと考えた。エンタティック状態にある H_2O は、非常に動きやすく、弱い水素結合で連結されており、僅かな熱で蒸発できるからである。このような原理を用いて H_2O を 1 分子ずつ塩水溶液から蒸留する装置ができるかもしれない。(22)

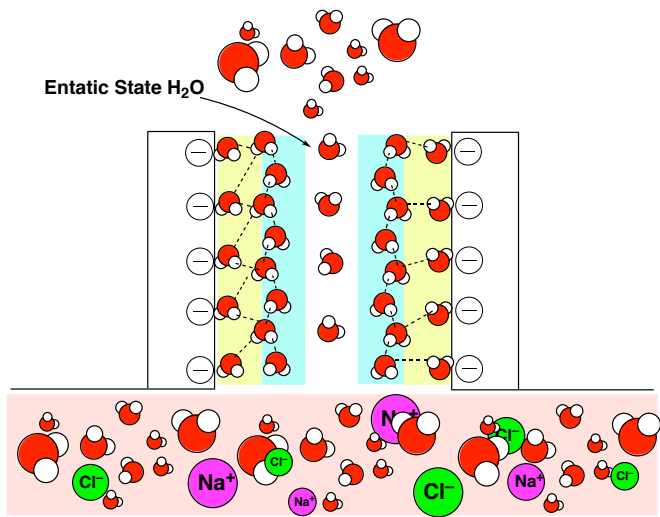


図13 結晶1のエンタティック状態にある H_2O を用いた蒸散実験

1-11. まとめ

親水性 1 次元分子ナノ細孔に閉じ込められた H_2O は、壁面に存在する親水性の官能基との水素結合を形成することで、WMC に階層性と周期性を与えることができる。特に H_2O の

3層ぐらいの階層性は、壁面と水素結合した第1層目のH₂Oが、外壁の官能基と水素結合するため、通常 of 安定な正四面体の水素結合と異なって、特異な形の水素結合を形成する。そのため、次に水素結合する第2層目のH₂Oは安定な正四面体をとれず、不安定な水素結合の構造を作ることになる。そして、中心付近の第3層目のH₂Oは、周辺のH₂Oからの歪みを受け、特異な働きをするH₂Oとなる。このH₂Oを利用して、173 Kでも運動を凍結しないH₂Oや誘電性をもつマイクロ波に応答するH₂O、中心付近の動きやすいH₂Oを利用した蒸散実験などを行った。親水性ナノ細孔に閉じ込められたH₂Oは、壁面との水素結合相互作用のため、階層構造をもつことは重要な点である。特に中心付近では特異な水素結合をもつエンタティック状態のH₂Oが存在し、バルク水と比較して異なる性質を持つことになる。例えば、燃料電池などに使用されるナフィオン膜の内部WMCもエンタティック状態にあるH₂Oの流れと構造化されているH₂Oの境界で激しくプロトンが流れているのではないかとされている。⁽²³⁾ 今後、ナノサイズの経路を進む電解質水溶液の科学であるナノフルイディクス(Nanofluidics)を研究する上でもエンタティック状態にあるH₂Oが重要になってくるのではないだろうか。

【謝辞】本研究を進めるに当たり、東京理科大学の総合科学院分子連関相乗系研究部門でのミニ研究会「生体・分子材料におけるエンタティック階層性の科学」を開催した。そのときに、福井工業大学教授・中筋一弘先生や北陸先端技術大学院大学名誉教授の三谷忠興先生に有益なアドバイスを得たことに感謝したい。また、マイクロ波空洞共振器摂動の測定では、東北大学大学院理学研究科准教授の松井広志先生にお世話になり感謝します。

【参考文献】

- (1) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- (2) A Definitive Example of a Geometric “Entatic State” Effect: Electron-Transfer Kinetics for a Copper(II/I) Complex Involving A Quinquedentate Macrocyclic Trithiaether–Bipyridine Ligand, G. Chaka , J. L. Sonnenberg , H. B. Schlegel , M. J.

Heeg , G. Jaeger , T. J. Nelson , L. A. Ochrymowycz , and D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5217–5227 (2007)

(3) Structures and phase transition of multi-layered water nanotube confined to nanochannels, M. Tadokoro, S. Fukui, T. Kitajima, Y. Nagao, S. Ishimaru, H. Kitagawa, K. Isobe and K. Nakasuji, *Chem. Commun.* 1274–1276 (2006)

(4) Structure and dynamics of water confined in single-wall carbon nanotubes, N. Rde Souza, A. I. Kolesnikov, C. J. Burnham and C. -K. Loon., *J. Phys.: Condens. Matter*, **18** S2321–S2334 (2006)

(5) Solid–liquid critical behavior of water in nanopores, K. Mochizuki¹ and K. Koga¹, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **112**, 8221–8226 (2015).

(6) Global Phase Diagram of Water Confined on the Nanometer Scale, H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 083802-(1-4) (2010)

(7) Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length, H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Chem. Phys.* **134**, 244501(1-14) (2011)

(8) Anomalously Soft Dynamics of Water in a Nanotube: A Revelation of Nanoscale Confinement, A. I. Kolesnikov, J. -M. Zanotti, C. -K. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loutfy and C. J. Burnham, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 035503-1 (2004).

(9) Structures and phase transition of multi-layered water nanotube confined to nanochannels, M. Tadokoro, S. Fukui, T. Kitajima, Y. Nagao, S. Ishimaru, H. Kitagawa, K. Isobe and K. Nakasuji, *Chem. Commun.* 2006, 1274. 7

(10) Anomalous Water Molecules and Mechanistic Effects of Water Nanotube Clusters Confined to Molecular Porous Crystals, M. Tadokoro, T. Ohhara, Y. Ohhata, T. Suda, Y. Miyasato, T. Yamada, T. Kikuchi, I. Tanaka, K. Kurihara, M. Oguni, K. Nakasuji, O. Yamamuro, and K. Ryota, *J Phys. Chem. B.* **114**, 2091-2099 (2010).

(11) Observation of Quasi-One Dimensional Proton Conductions in Molecular Porous Crystal [Co^{III}(H₂bim)₃](TMA)·20H₂O, H. Matsui, Y. Ohata, C. Iida, M. Horii, M. Tadokoro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 103601 (1-4) (2010).

(12) Transpiration of Water Molecules through Molecule-Based Porous Crystals with One-Dimensional Nanochannels, M. Tadokoro, T. Suda, T. Shouji, K.

- Ohno, K. Honda, A. Takeuchi, M. Yoshizawa, K. Isoda, H. Kamebuchi, and H. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 1707–1715 (2015)
- (13) Glass Transitions of Ordinary and Heavy Water within Silica-Gel Nanopores, M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, A. Nago, *Chem. Asian. J.*, **2**, 514-520 (2007)
- (14) Self-Assembly of a Molecular Floral Lace with One-Dimensional Channels and Inclusion of Glucose, H. J. Choi, T. S. Lee, and M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1405-140, (1999),
- (15) Structural ordering and ice-like glass transition on cooling the nano-channel water formed within a crystalline framework, K. Watanabe, M. Oguni, M. Tadokoro, and R. Nakamura, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 93759384 (2006).
- (16) *The structure and properties of water*, by D. Eisenberg and W. J. Kauzmann, Oxford at the Clarendon Press, London (1969)
- (17) Water nanotubes confined to nanochannels of a (10,3)-b net constructed by binary building blocks via the R22(9) synthon, Y. Cui, M. -L. Cao, L. -F. Yang, Y. L. Niu and B. -H. Ye, *CrystEngComm*, **10**, 1288–1290 (2008).
- (18) Microwave cavity perturbation technique: Part I: Principles, O. Klein, S. Donovan, M. Dressel, and G. Gruner, *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, **14**, 24232457 (1993)
- (19) Increasing leaf hydraulic conductance with transpiration rate minimizes the water potential drawdown from stem to leaf, K. A. Simonin, E. Burns, B. Choat, M. M. Barbour, T. E. Dawson, P. J. Franks, *J. Exp. Bot.*, **66** (5): 1303-1315 (2015).
- (20) The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree, T. D. Wheeler, A. D. Stroock, *Nature*. **455**, 208-212 (2008)
- (21) 別冊 Newton, 奇跡の物質水、ニュートンプレス (2017) p68-69
- (22) Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects, C. Y. Tang, Y. Zhao, R. Wang, C. Hélix-Nielsen, and A. G. Fane, *Desalination*, **308**, 34-40 (2013)

(23) Boundary layer flow and heat transfer over a nonlinearly permeable stretching/shrinking sheet in a nanofluid, K. Zaimi, A. Ishak and I. Pop, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 4404-1.