

親水性準1次元ナノ細孔に 閉じ込められた水の奇妙な振る舞い

たどころ まこと
東京理科大学 理学部第一部 化学科 教授 田所 誠

はじめに

準1次元（ある程度幅をもった1次元構造）である～1 nm（ナノメートル： 10^{-9} m）サイズの空孔に閉じ込められた水は、外壁の影響で、通常の水とは異なった挙動を示す。例えばカーボンナノチューブ（carbon nanotube：CN）に閉じ込められた水は、外壁がグラファイト表面のような疎水性であるため、疎水性界面の影響を受けた「水」の性質をもつ。そして、この「水」は室温でも溶けない「氷」を作り、氷-水の相転移の境界（臨界点）を観測できるのである。

本研究では～1.5 nmの直径をもつ親水性の準1次元ナノ細孔をもつ分子性多孔質結晶を構築し、親水性の外壁に影響された「水」について詳しく述べる。疎水性や親水性の異なる界面からなるエンタティック状態の「水」について考え、ナノ細孔の水の結晶構造や中性子物性などにも焦点を当てる。特に中性子のエネルギーレベルは H_2O の運動エネルギーに合わせることができ、その水の運動モードをみることに適している。また、中性子は原子核を直接みるため、電子の少ないブ

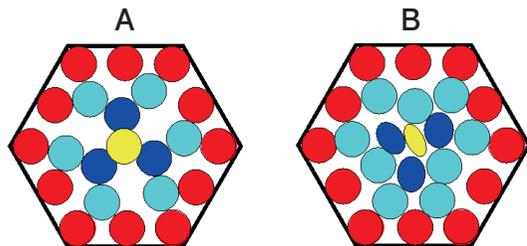


図1 エンタティック状態の水

ロトンをみるのにも適している。分子性ナノ結晶を用いて親水性ナノ細孔に閉じ込められた水の構造物性を研究しているグループは、世界的にみてもほとんど例がない。

エンタティック状態の水

エンタティック状態（entatic state）とは、生物無機化学（bioinorganic chemistry）で金属タンパクなどの活性中心に使用される言葉である。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ではとれない配位構造をもち、異常なスピンや酸化状態を安定化できる。このようなタンパク内部にわたる連続的な歪みの重ね合わせによってつくられるエンタティック状態が、タンパクなどの活性中心の触媒機能の根幹である。そして、この状態は結晶固体の新たな物性開発の指針としても役立つのである。例えば、図1Aのように規則的に H_2O （○を示す）がナノ細孔の周辺から内部へ詰まっていくとき、中心付近の H_2O は安定な正四面体型の水素結合（図2）をとれない。図1Bのように H_2O は、中心に行くほど動きや揺らぎが大きくなり、中心付近の H_2O は異常な歪みをもつ水素結合をつくる。この状態は H_2O が氷になっても同様である。

疎水性・親水性のナノ空孔内の水

親水性および疎水性のナノチャンネル細孔の水の中心付近では、通常の水にみられる正四面体型の安定な水素結合をとりにくく、エン

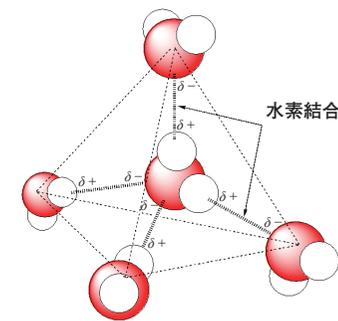


図2 安定な正四面体型水素結合

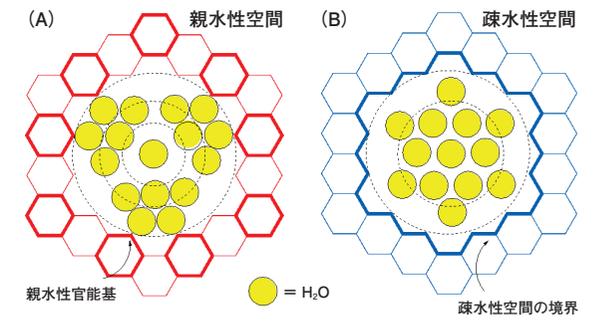


図3 親水性と疎水性エンタティック状態の水

タティックな状態になっている。図3Aには親水性ナノ細孔でカルボキシル基の親水性O原子が、壁面に一定の間隔で現れた状態を表している（赤太線は親水性の官能基や分子）。一方、図3BではCNのようなグラファイト界面で囲まれた疎水性ナノ細孔（青太線は疎水性の界面）を表している。黄色丸はそれぞれのナノ空孔に閉じ込められた H_2O がつくる水分子クラスター（Water molecular cluster：WMC）の模式図を示している。

親水性ナノ細孔の外壁では、親水性官能基によって H_2O がピンポイントで水素結合されており、第1の構造水層を形成する。そのため、次に水素結合した第2水和層の H_2O は、第1層の H_2O を起点として正四面体型の水素結合に強制される。しかし、第3水和層の H_2O は、ほぼナノ細孔の中心にあり、安定な水素結合をとれない。この第3層目の H_2O が、エンタティックな状態であり、親水性ナノ細孔の水の異常な物性を引き起こすのである。

一方、CNのように疎水性ナノ細孔の水は、グラファイトのような芳香族炭素骨格から作られた壁面と強く水素結合しない。すなわち、疎水性ナノ細孔の水は、CNの疎水性壁面の π 電子やC原子と $OH\cdots\pi$ あるいは

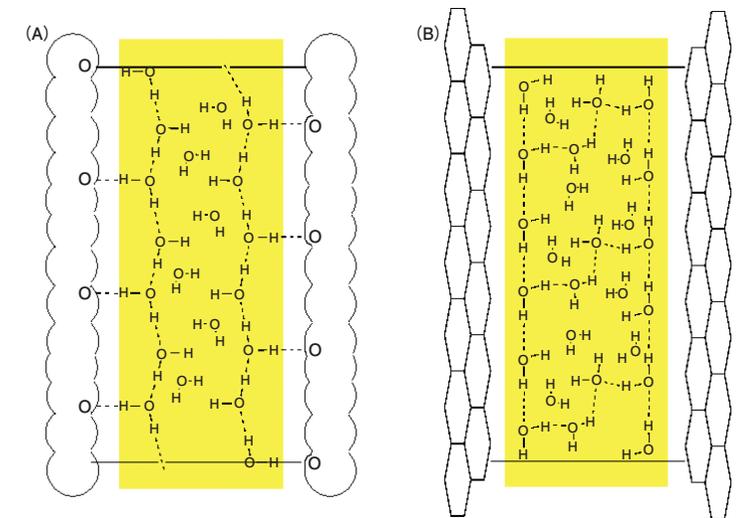


図4 側面からみた (A)親水性、および (B)疎水性ナノ細孔に閉じこめられた水

$OH\cdots C$ 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、 H_2O 同士の分子間 $OH\cdots O$ 水素結合がより強固になり、界面に沿った準2次元的な水素結合ネットワークを発達させることになる。

これらの親水性と疎水性のナノ細孔のWMCを側面から見たものが、図4に示してある。親水性のナノ細孔の水は、外壁の官能基とのピンポイントな水素結合により、一定の間隔で周期的なWMCを安定化している。この構造水はタンパク表面の吸着水のように壁面との水素結合によって動きが制限され、WMCの中心に行くほど動きやすい傾向にある。

一方、疎水性壁面でも H_2O 同士の水素結合

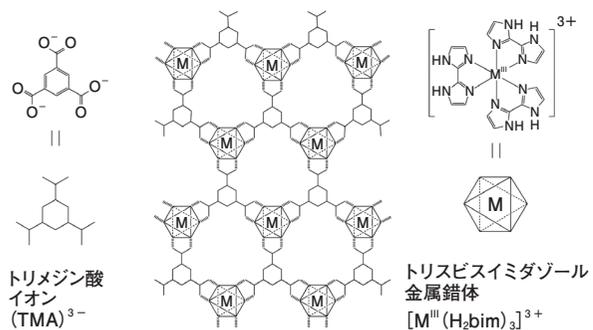


図5 親水性分子ナノ細孔をつくる分子

で構造化されているが、壁面との相互作用は弱く、巨大な1つのWMCとして存在し、動きやすくなっている。CN内の直径 ~ 1 nm以下の小さな空孔でも、融点などの物性が観測できるのは、WMCが1次元的に動きやすい性質をもち、相転移によるゆがみを全体に伝えやすいためである。直径2 \sim 3 nm程度のCNでは、凝固のときWMCの中心付近からバルクの氷を作ろうとする。しかし、CNのナノ細孔は狭いので、疎水性によって強要された形で凍結しようとする。不安定な氷を内部に凍結させるより、WMCごと外部に押し出されてバルクの氷となる方が安定なため“dry-wet転移”を起こすのである。

親水性ナノ細孔に閉じ込められたWNTの構造と性質

分子性のナノ多孔質結晶1の単結晶は、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ (トリスビスイミダール コバル

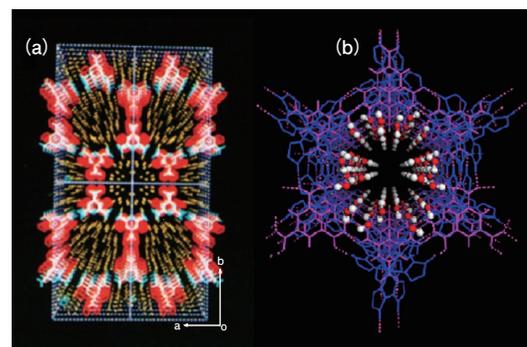


図6 結晶1のチャンネル方向からみた構造 (a) X線構造解析, (b) 中性子構造解析

ト(III)錯体) と有機スペーサーの TMA^{3-} (トリメジン酸イオン) を水中で反応させると得られる。まず、図5の互いに相補的な水素結合したハニカムシート (二次元のハチの巣構造) が形成される。このシートが空孔をそろえて積層することで ~ 1.5 nmサイズの準1次元親水性ナノ空孔をもつ多孔質結晶1を構築した (図6a)。このナノ細孔の H_2O は、横に5分子 (3層のチューブ構造) にしか並べることができず、外壁に存在するカルボキシル基のO原子と強く水素結合した構造水からなる。この水ナノチューブ型のクラスター (Water Nanotube: WNT) の構造と性質について報告する。

中性子は電子ではなく原子核を散乱するため H_2O のプロトンの位置を正確に決められる。しかし、O原子とH原子では互いに異なった符号の散乱断面積をもつ。そのため、自由回転をした H_2O は、中性子での散乱が相殺されてみることはできない。図6bは中性子構造解析によって得られたWNTの構造を示している。WNTの中心付近の H_2O は、エンタティックな状態にあり、動きやすく空洞となっているが、外壁と水素結合した H_2O (赤色と白色) は構造化してみえる。室温付近の結果なので、絶えず動いている液体の H_2O が、外壁のO原子と一定の形で水素結合しているため、長時間にわたる測定ではWNTの

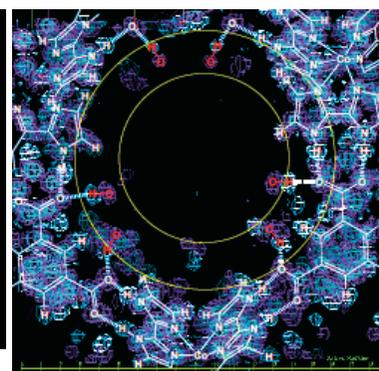


図7 結晶1の原子核密度マップ

構造として認識できるのである。図7には中性子構造解析からみた原子核密度マップを示した。外壁にある TMA^{3-} のO原子は、WNT内の H_2O と強

表1 中性子準弾性散乱による結晶1の拡散係数(D)・滞在時間(τ_0)・平均移動距離($\langle l \rangle$)の比較 (268K)

	$D/\text{\AA}^2\text{s}^{-1}$	τ_0/s	$\langle l \rangle/\text{\AA}$
WNT in 1	9.44×10^{10}	4.70×10^{-10}	5.15
通常の水	0.85×10^{11}	4.66×10^{-12}	1.54
WNT in CNT	5.40×10^{10}	1.25×10^{-11}	6.40

く水素結合するため、 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ の原子核密度が強く観測された。これはWNTが親水性のO原子によってピンポイントで水素結合し、安定化されている証拠と考えられる。

表1には親水性ナノ細孔の水の運動モードを調べるため、268 Kで行った中性子準弾性散乱の解析結果を示している。拡散定数D、存在時間 τ_0 、平均移動距離 $\langle l \rangle$ の水の運動モードが求められた。CN内の疎水性ナノ細孔の水も、親水性ナノ細孔の水も水としての性質はほとんど同じであることは特筆すべき点である。通常の水は、 H_2O の滞在時間 τ_0 が一桁短くなっていた。これは、ナノ空孔の水が、界面で構造化しており、決められた構造に従って「構造化」するのに時間が必要だからと考えられる。

親水性ナノ細孔に閉じ込められたWNTのプロトン伝導

プロトン伝導度の測定は、結晶1の単結晶を用いて、端子付けの必要ないマイクロ波空洞共振器摂動法によって行い、図8にその結果を示した。室温 (298 K) での $\text{H}_2\text{O}-\text{WNT}$ の伝導度 (青色線) は熱活性型の温度依存性があり、活性化エネルギーは ~ 0.3 eV (0.025 S/cm) であった。しかし、 $\text{D}_2\text{O}-\text{WNT}$ (赤色線) の伝導度は、 ~ 0.013 S/cmとほぼ半分になり、明らかに同位体効果が観測された。これはキャリアがプロトンであることを示している。また、ナフィオン膜 (NE-115) の伝導度 (緑色線) がWNTの伝導度と同等になった。強酸性条件下のナフィオン膜のように“ H^+ ”などのキャリアを導入しないで、ナノ細孔中

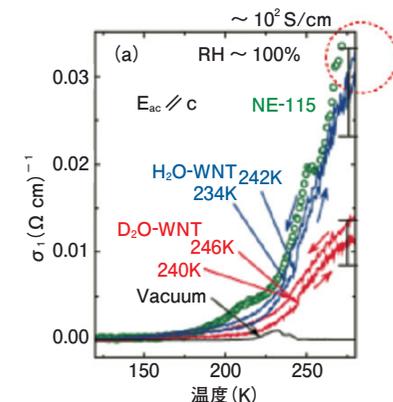


図8 マイクロ波空洞共振器摂動法によるプロトン伝導度測定の結果

にWNTを形成させるだけで、純水の100万倍速く流れるプロトン伝導度が得られた。

筆者らは、高いプロトン伝導性を示す理由として、まず TMA^{3-} が共役強塩基であり、OH型のキャリアが増加するプロトンホール (proton hole) 伝導を起こし、これがWNTの周期化された構造を伝達するためと考えている。すなわち、WNTは一定の間隔でカルボキシル基のO原子と H_2O の水素結合により、ピン止めされ、周期化されたクラスターの中をプロトンが、波のように運動するためであろう。

おわりに

親水性の1次元ナノ多孔質結晶にWMCを閉じ込めることに成功した。このWNTは融解-凝固の相転移挙動をもち、そのミリメートルの単結晶を容易に作製できる。現在、親水性ナノ細孔の水科学は、CNで代表される疎水性のものより遅れている。これは、良いモデルがなかったからではないか。エンタティック状態をもつ水が、ナフィオン膜に匹敵するプロトン伝導を引き起こすことは、生体中のプロトン移動に似ている。このWNTの構造科学的な研究が生体メカニズムを解明する手がかりになるのではないだろうか。プロトン伝導測定では東北大学の松井広志教授に感謝したい。