

# 錯体ナノチューブの疎水性空間に拘束された水の特異な性質

東京理科大学 理学部第一部 化学科 准教授 おおつぼ かずや 大坪 主弥

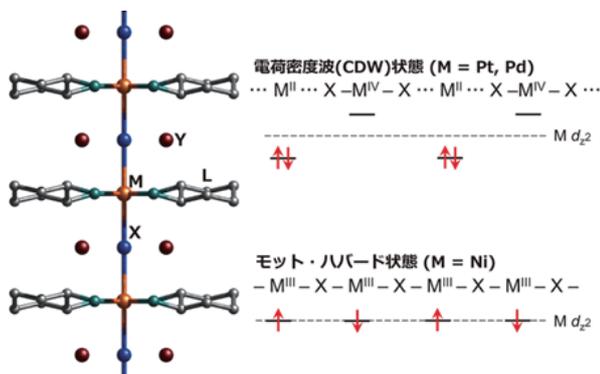
## 1. はじめに

“ナノチューブ”という言葉で読者の皆さんが思い浮かべるのはおそらくカーボンナノチューブ<sup>1)</sup>であろう。カーボン(炭素)のみからなる二次元のシートが筒状に丸められた構造を持つカーボンナノチューブは、内部にナノメートル(nm)サイズの一次元の細孔を持ち、細孔内部に多様な分子を取り込む性質だけではなく、炭素シートの丸め方に依存した電気伝導性の変化(金属や半導体)、そして高い耐久性からエレクトロニクスなどの機能性材料への応用が期待されている物質である。一方で、水(H<sub>2</sub>O)は、生物が生きていく上で必須の地球上で最もありふれた物質のひとつである。水の性質は長年様々な分野において研究対象となっており、摂氏温度は0℃を水の凍る温度、100℃を水が沸騰する温度として定義されていた。このように長年研究されてきた水であるが、nmサイズの狭い疎水性空間に“拘束された”水分子はバルク状態と大きく異なる構造や物性を示すことが近年明らかになってきた。ここで言う“疎水性”とは、水に対する親和性が低い、すなわち水との相互作用が弱い性質のことを指し、疎水性のある表面は、水と馴染みにくかったり、水をはじいたりする性質を有する(対義語は親水性)。例えばH<sub>2</sub>O分子が、カーボンナノチューブ内部の疎水性空間に閉じ込められた際には、特殊な水の構造を作ったり、凍る温度が不明瞭になったり、異常に

低い粘性を示したり、高速で水素イオンが動き回ったり、といった興味深い挙動を示すようになることが、主に理論研究により提唱されるようになってきている<sup>2-4)</sup>。しかしながら、カーボンナノチューブは、合成するためには主に1000℃以上の高温を必要とし、サイズや形状、そして性質を精密に制御することが困難となる。このような合成法から得られるカーボンナノチューブのサンプルには結果的に様々な大きさ(開口径)のものが混じってしまい、カーボンナノチューブに閉じ込められた水の挙動を開口径やサイズが整った試料を用いて実験的に詳しく調べることは難しいという問題があった。このような背景から、疎水性のナノサイズの空間における水の特殊な振る舞いについては、主に理論研究(すなわちコンピュータを使ったモデル計算)による“予測(シミュレーション)”のみが先行し、実験的な裏付けが乏しいままであった。

## 2. 金属錯体ナノチューブの誕生まで

本題となる金属錯体ナノチューブについて紹介する前に、本研究の背景と着眼点について簡単に紹介したい。我々の研究グループでは、これまでに「金属錯体を用いた次元性拡張」に着目し、一次元の鎖状の構造を持つ、一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)<sup>5)</sup>と呼ばれる金属錯体に着目し、MX-chainが有する一次元鎖を系統的に変化させることによる新しい電子状態の発現を目的として研究を行ってきた。**【図1】**にMX-chain錯体の基本的な構造とその電子状態を示す。MX-chainは白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ニッケル(Ni)等の金属イオン(M)がハロゲン化物イオン(X)により架橋された一次元鎖構造を持ち、対アニオン(Y)が一次元鎖間の隙間に入ったような結晶構造を有する化合物である。その一次元鎖内の電子状態は金属種がPt、Pdの場合においては一部の例外を除き、二価、四価の金属イオンが交互に配列する電荷密度波(CDW: Charge-Density-Wave)状態、また金属種がNiの場合においては三価の金属イオンが配列するモットハバード状態となることが知られている。これらMX-

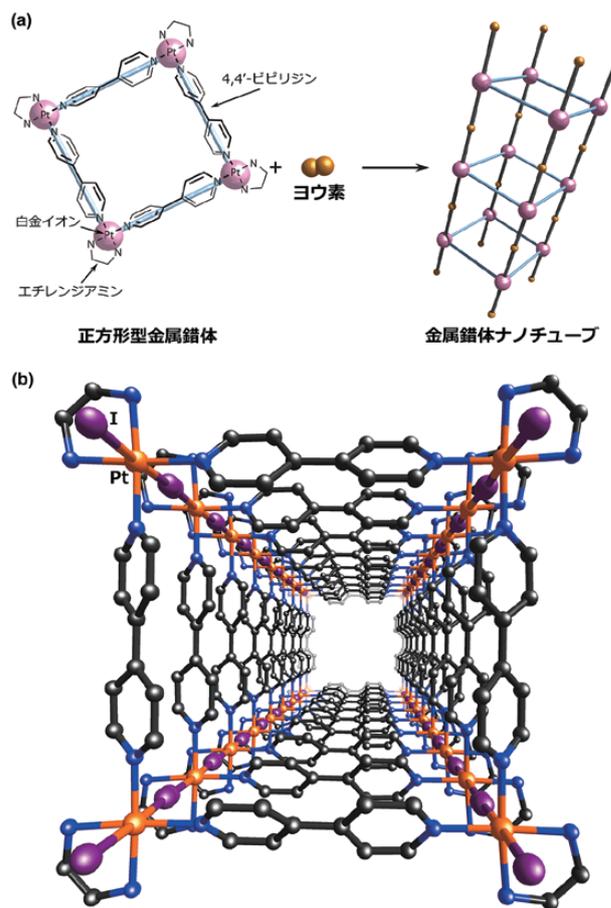


**【図1】** MX-chain 錯体の基本構造とその電子状態 (M: 金属, X: ハロゲン, L: 有機配位子, Y: カウンターアニオン)

chain 型の金属錯体の歴史は非常に古く（初の報告例は実に 19 世紀までさかのぼる）、これまでに 300 種類以上の化合物が知られており、M, X, Y 等の構成要素を容易に置換できる点が大きな特徴であるが、電子状態は中心金属種の種類で決まっており、また結晶内で隣接する一次元鎖間の相互作用は殆ど存在しない。2006 年になり、これら MX-chain が持つ一次元鎖同士を有機分子で繋ぐことにより、二本の一次元鎖が束ねられた梯子 (Ladder) 型の金属錯体、すなわち MX-ladder 型の金属錯体が構築された<sup>6-7)</sup>。これらの錯体の最も大きな特徴は、一本の MX-chain 内の電子状態は CDW 状態であるが、有機分子で架橋されたもう一方の MX-chain 内に注目すると、化合物によって二価、四価の配列の仕方が隣接する鎖同士で同じもの（同位相 CDW 状態）と逆なもの（逆位相 CDW 状態）という配列の仕方が異なる二種類の新しい電子状態が発現していることが明らかとなった。

このような背景から、我々は、さらに構成する MX-chain の本数を増やした MX-ladder 型金属錯体の構築に注目した。何故なら、鎖の本数の連続的な制御、つまり一次元鎖→…→二次元シート→…→三次元格子のような拡張は次元性の増大に伴う連続的な物性の変化についての知見を与えると期待されるからである。さらには末端の一次元鎖同士を束ねた場合、チューブ型の構造が組み上がることが予想出来る。言い換えるとこれは金属錯体を基盤としたナノチューブとみなせ、また、一次元鎖で囲まれた内空間は従来の MX-chain 錯体にはない新たな自由度をもたらすことが期待でき、チューブの内部に分子を取り込んで性質を変えたり、物性をスイッチしたりするような新しい展開が望めると期待したのである。

このような指針を元に、環状の正方形錯体を用いた簡便な酸化的高分子化（ボトムアップ合成）により、一次元の整った内空間を有する“金属錯体”ナノチューブの合成に成功した<sup>8)</sup>。【図 2】に示すように、白金イオン ( $\text{Pt}^{2+}$ ) と 4,4'-ビピリジン (bpy)、エチレンジアミン (en) から構成された一辺がおよそ 2 nm の環状の正方形型金属錯体、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$  ( $\text{NO}_3^-$ : 硝酸イオン) とヨウ素を室温で反応させると、正方形錯体がヨウ化物イオンを介して繋がった正方柱状の金属錯体ナノチューブ、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  を定量的に得ることが出来る。金属錯体ナノチューブの結晶構造は、単結晶 X 線結晶構造解析を行うことで明確に決定でき、ガス吸着測定を行うことで  $\text{H}_2\text{O}$  やアルコールの分子がナノチューブ内部に選択的に取

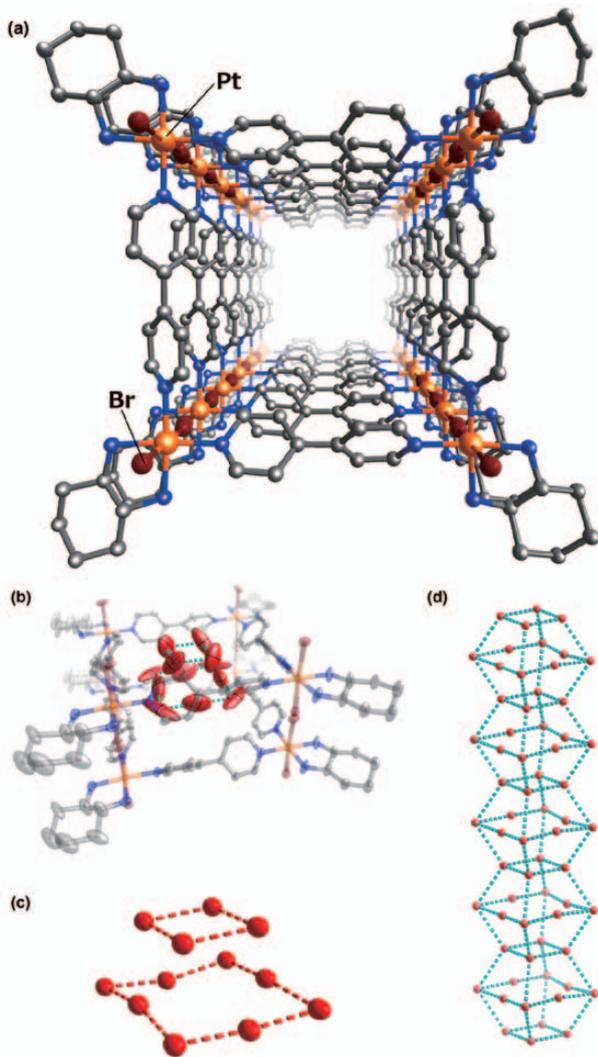


【図 2】 (a) 正方形錯体の酸化的高分子化による金属錯体ナノチューブの合成戦略、(b) 単結晶 X 線構造解析による  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  のナノチューブ構造 ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は簡略化のため省略)

り込まれる性質があることが明らかになった。

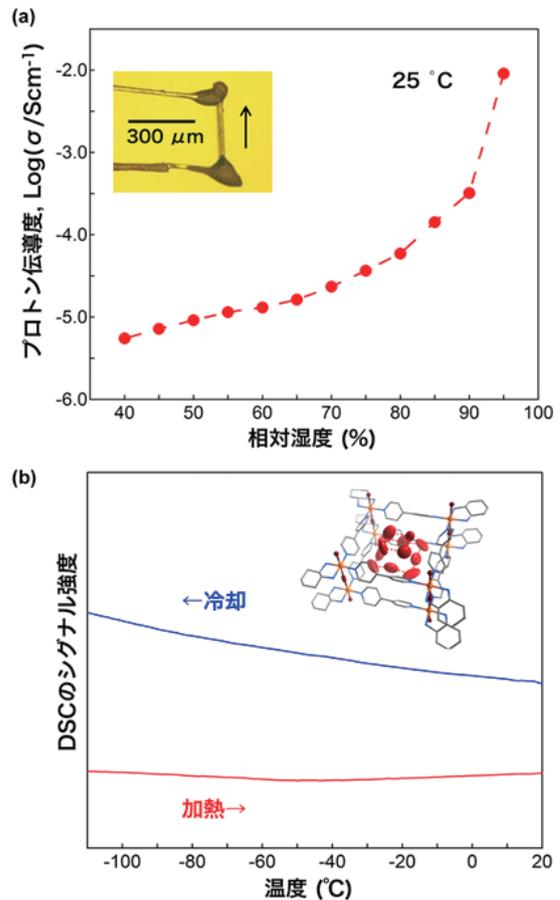
### 3. 金属錯体ナノチューブの疎水性空間に“閉じ込められた”水分子と超プロトン伝導性の観測

今回、我々の研究グループでは、このような金属錯体ナノチューブの内空間に閉じ込められた分子が示す特異な物性を調べることを目的として、白金イオン ( $\text{Pt}^{2+}$ ) と bpy 配位子、そして、(1*R*)-(−)-*trans*-1,2-ジアミノシクロヘキサン (dach) から構成される正方形型金属錯体、 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$  と臭素 ( $\text{Br}_2$ ) を反応させることで、新しい金属錯体ナノチューブ、 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ : 硫酸イオン) を合成することに成功した。合成はまず、正方形錯体と  $\text{Br}_2$  を反応させて粉末試料を合成した後、これを  $\text{H}_2\text{O}$ /テトラヒドロフラン (THF) を用いて再結晶することにより、X 線構造解析可能な大きさの金属錯体ナノチューブの単結晶試料を得ることに成功した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果【図 3(a)] から、この



【図3】(a) 単結晶 X 線構造解析による  $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  のナノチューブ構造 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は簡略化のため省略), (b) ナノチューブの疎水性空間に閉じ込められた水分子 (赤色: 酸素原子) の構造, (c) 四量体と八量体  $\text{H}_2\text{O}$  クラスタ構造の拡大図, (d) 水素結合によるアイスチューブ構造の形成

金属錯体ナノチューブには直径がおよそ 1 nm の有機分子 bpy によって囲まれた疎水性の内空間が生成していることが明らかとなり, この内空間には再結晶に用いた  $\text{H}_2\text{O}$  分子が取り込まれていることが明らかとなった. 次に, このナノチューブ中に存在する  $\text{H}_2\text{O}$  分子の構造を X 線構造解析の結果から詳しく検討したところ, 【図4】に示すように 4 つの  $\text{H}_2\text{O}$  分子からなる“塊” (四量体クラスター) と 8 つの  $\text{H}_2\text{O}$  分子からなる“塊” (八量体クラスター) が規則正しく交互に繰り返したような, 我々が普段目にする氷 (Ih 相と呼ばれる酸素原子が四面体型に配置した網目状の構造) とは全く異なる, 特殊な構造となっていることが明らかになった【図3(b, c)]. また, 構造解析から得られた酸素原子間の距離から, 水分子間, およびクラスター間には水素結合が存在していることが明らかになった<sup>9)</sup>.



【図4】  $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  における (a) プロトン伝導度の相対湿度依存性, (b) DSC 測定結果

このように, ナノチューブ内部の四量体クラスターと八量体クラスターは水素結合ネットワークによって結びつけられることで疎水性空間に拘束されているような, アイスチューブと呼ぶべき構造を有している【図3(d)].

そこで, この特徴的な  $\text{H}_2\text{O}$  分子のネットワーク構造を内空間に持つ金属錯体ナノチューブのプロトン ( $\text{H}^+$  イオン) 伝導について, 様々な測定手法を用いて多角的に検討した【図4]. 単結晶試料に電極を取り付けて行った交流法によるプロトン伝導度測定では, 内空間に取り込まれる  $\text{H}_2\text{O}$  分子の数が増加するに伴い伝導性の急激な増加がみられ, 相対湿度 95% においては実用的なイオン交換膜であるナフィオンに匹敵するような超プロトン伝導性 ( $\sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ) が観測された【図4(a)]. また伝導度測定だけでなく固体核磁気共鳴スペクトル測定からも, 金属錯体ナノチューブ内でプロトンが高速で拡散していることが確認され, さらに, 量子分子動力学 (QMMD) シミュレーションからプロトンの高速拡散を可視化することにも成功している<sup>9)</sup>. この結果は, 従来理論的にしか裏付けのなかった疎水性空間における速いプロトン移動を, 形の

整ったナノチューブ材料を用いて初めて実験的に実証した非常に重要な結果と言える。さらに、示差走査熱量 (DSC) 測定を用いて、金属錯体ナノチューブ内の H<sub>2</sub>O 分子の相転移について検討したところ、このナノチューブ内にある H<sub>2</sub>O 分子は、温度を変化させても水 (液体的) の状態と氷 (固体的) の状態の変化の境目が完全に不明瞭となっていることが明らかになった【図 4(b)】。つまり、通常の水が 0℃ (氷点) において氷に変化するのに対し、金属錯体ナノチューブ内にある水には明確な氷点が無く、温度を下げていくにつれてゆるやかに氷の状態に変化することを示している。こうした事実からも、今回得られた金属錯体ナノチューブ内の H<sub>2</sub>O 分子が、普段目にするものとは全く異なる特異な状態にあることが確かめられた<sup>9)</sup>。

ごく最近になり、界面活性剤系のアニオンを用いて、有機溶媒に可溶性な金属錯体ナノチューブを合成し溶液中に分散させ、高分解能の電子顕微鏡観察を用いて金属錯体ナノチューブ数本からなる明瞭な束状 (バンドル) 構造を直接観測することにも成功した<sup>10)</sup>。カーボンナノチューブ等の剛直なナノチューブ材料と比較して、金属錯体は電子線の照射に潜在的に脆く直接観測することが困難であるという欠点があるものの、今後の測定技術の進歩により金属錯体ナノチューブ内に取り込まれた分子やその動的な挙動などを電子顕微鏡観察で直接可視化できる日もそう遠くないと思われる。

#### 4. まとめと今後の展望

こうしたナノサイズの疎水性空間に閉じ込められた H<sub>2</sub>O 分子が示す不思議な挙動は、生体中の膜タンパク質における H<sub>2</sub>O 分子やイオンの移動にも重要な役割を担っている。そのため、今回得られた結果は、体の中の仕組みの理解を進めるためにも重要な意義を持つと考えている。たとえば、アクアポリンとして知られている生体膜タンパク質は H<sub>2</sub>O 分子のみを高速かつ選択的に、細胞の外から中に一方向に取り込む働きを持つ<sup>11)</sup>。また、バクテリオロドプシンに代表されるような、プロトンポンプと呼ばれる膜タンパク質は、生体物質の ATP (アデノシン三リン酸) が加水分解される際に放出されるエネルギーを利用することで、濃度勾配に逆らったイオンの輸送 (能動輸送) を行っている<sup>12,13)</sup>。このような生体膜タンパク質の高い機能性 (高速輸送、選択的輸送、一方向輸送、能動輸送) の仕組みはいまだに完全には解明されておらず、現代の科学では模倣が極めて困難である。その謎を解き明かすには、

ナノサイズの空間における物質の振る舞いへの深い理解が必要となる。

本研究は、これまで理論研究が中心だった疎水性のナノサイズの空間における水分子の不思議な振る舞いについて、開口径が整った金属錯体ナノチューブを用いて“実験的に”実証するものであり、この分野の研究に大きなブレークスルーをもたらしようと考えている。また、上記のような膜タンパク質の高い機能性を再現し、活用することができるになれば、高効率な水の浄化膜や高機能な燃料電池の材料等、将来の様々な有用な材料の開発にも繋がる。本研究におけるボトムアップ法によるナノチューブの合成手法は、構成要素の選択によってサイズや形状を自在に操ることが可能であるため、ナノチューブ内の水の振る舞いについて、今後詳細に検討していきたい。

#### 謝辞

本研究は、筆者が京都大学大学院理学研究科化学専攻在籍中に行ってきたものであり、研究を推進するにあたり多大なるご指導とご支援を頂きました北川 宏教授に深く感謝いたします。また、本研究を進めるにあたり、共同研究者として昼夜を問わず多くの実験をこなし重要な発見に貢献してくれた大竹 研一博士 (現京大 iCeMS 助教)、そして研究に関わる重要な知見を与えてくださいました多くの共同研究者の先生方に対し、この場を借りて厚く御礼を申し上げます。

#### 【参考文献】

- 1) S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- 2) K. Koga *et al.*, *Nature* **412**, 802 (2001).
- 3) M. Majumder *et al.*, *Nature* **438**, 44 (2005).
- 4) C. Dellago *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 105902 (2003).
- 5) Keller, H. J. & Martin, D. S. Jr., in *Extended Linear Chain Compounds* (ed. Miller, J. S.), **vol. 1**, 357-448 (Plenum, New York, 1982).
- 6) D. Kawakami *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7214 (2006).
- 7) A. Kobayashi and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12066 (2006).
- 8) K. Otsubo and H. Kitagawa *et al.*, *Nat. Mater.* **10**, 291 (2011).
- 9) K.-i. Otake, K. Otsubo, H. Kitagawa *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 843 (2020).
- 10) H. Liang, K. Otsubo, H. Kitagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 9454 (2023).
- 11) P. Agre, *Proc. Am. Thorac. Soc.* **3**, 5 (2006).
- 12) R. Henderson, P. N. Unwin, *Nature* **257**, 28 (1975).
- 13) J. Sasaki *et al.*, *Science* **269**, 73 (1995).

