NMR で見るナノ制約分子

－微小空間を舞台にした分子科学－

NMR Study of Confined Molecular System

－Molecular Science in the Nanometer-sized Space－

上田 貴洋^{1, 2}

¹ 大阪大学総合学術博物館

² 大阪大学大学院理学研究科化学専攻

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-13

Takahiro UEDA^{1, 2}

¹The museum of Osaka University, Osaka University

²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

1-13 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

論文要旨：空間的制約を受けた分子集団は、いわば「ナノ制約分子」とみなすことができる。この系は特異な凝集構造や融点シフトなどバルクとは異なる珍しい物性を発現し、物質の“サイズ効果”あるいは“閉じ込め効果”のモデルとして大変興味深い問題を提供する。本稿では、核磁気共鳴分光法（NMR）を通して見たナノ制約分子のダイナミクスとそれらが関与する相転移現象について、我々の最新の研究成果を紹介した。まず、核磁気共鳴分光法（NMR）を用いて調べることができる分子運動について俯瞰したのち、ナノ空間における吸着分子－細孔壁相互作用ポテンシャル（ナノ細孔場）の特徴を解説した。さらに、重水分子とアダマンタン分子を取り上げ、NMR で見たナノ制約環境下のダイナミクスを紹介し、ナノ細孔場が吸着分子のダイナミクスに及ぼす効果について議論した。最後に、ナノ制約分子のダイナミクスがその物性に重要な役割を果たす系として、規則性ナノ細孔における分子集団の特異な相転移現象を紹介した。

Abstract: Molecular system confined in nanometer-sized space provides the specific and curious structure and properties as the molecular assembly and will be good candidates for the model systems to examine “size effect” or “confinement effect” on the functional materials. Temperature shift on melting point and the anisotropic molecular arrangements are known as the typical examples of the “confinement effect” on the molecular assembly. Especially, the molecular motion in the confined molecular system is one of the important problems to understand the specific properties which are different from the bulk one. In this paper, we introduced our latest NMR studies about the dynamic behavior and the phase transition phenomenon of the confined molecular systems. At first, we demonstrated briefly the molecular motion detectable for NMR spectroscopy, and then described the potential profile which characterizes the guest-wall interaction in the 2-dimensional nanoslits. Next, we discussed the effect of the potential field on the dynamic behavior in the cases of heavy water and adamantane confined in activated carbon fiber. Finally, we discussed the specific phase transition phenomenon of the confined molecular system, in which the confinement plays an important role to the occurrence.

Key words: confined molecular system, confinement effect, NMR spectroscopy, molecular motion, phase transition

1 はじめに

ナノメートル (10^{-9} m) オーダーの空間 (ナノ空間) に閉じ込められた分子は、分子間相互作用と分子-細孔壁間相互作用の両方が作用する場において分子集合体を形成する。このような分子集合体は、ナノメートルオーダーで空間制約を受けた凝縮相と捉えることができ、バルク液体や固体のような協同現象が期待できる。ナノ空間では、凝縮相と細孔壁との界面に由来する界面自由エネルギーがその熱力学的安定性に大きく寄与し、凝固点降下や融点上昇といった特異な現象を発現する^{1, 2)}。また、分子と細孔壁を形成する原子との間に働くポテンシャルが互いに干渉しあうことで、より強調されたポテンシャル場 (ナノ細孔場) を提供する³⁾。これは分子間相互作用を摂動し、バルクとは異なる凝集構造や溶媒和構造をもたらすと期待できる。さらに、空間の形状や次元性を利用したテンプレート効果によって、分子配列の制御が可能になる^{4, 5)}。このように、微小空間に閉じ込められた分子集合体の挙動は、物質の“サイズ効果”あるいは“閉じ込め効果”として、バルクとは異なる珍しい構造や物性を発現する可能性を秘めており、基礎科学的にも実用的にも非常に興味深い問題を提供する。ここで、ナノ細孔場に捉えられ、空間の広がりや次元性において制約を受けている分子を「ナノ制約分子」と呼ぶことにする。このナノ制約分子のダイナミクスは、“閉じ込められた凝縮相”の動的揺らぎと密接に関係し、相転移をはじめとするさまざまな協同現象の発現に重要な役割を果たすと考えられる。我々は、ナノ空間における様々な物理化学現象を、分子の動的揺らぎ、つまり分子ダイナミクスの側面から解明することを目指している⁶⁾。本稿では、NMR で見たナノ制約分子のダイナミクスとその分子集団が示す相挙動の特異性について、我々の最近の研究を紹介する。

2 NMR と分子運動

分光的手法を用いて細孔内部の分子運動を観測するには、プローブ光が固体内部まで届くとともに、幅の広い周波数スケールの揺らぎに応答する必要がある。核磁気共鳴 (NMR) 分光法で用いられるラジオ波は表皮深度が大きく、固体内部に吸着した分子とも相互作用し、構造情報を引き出すことができる。また、プローブとなる核種や観測周波数を変えることで広い周波数スケールのダイナミクスを調べることができる^{7, 8)}。

NMR スペクトルの線幅や線形、核磁気緩和を通して得られる分子運動の種類と周波数スケールを Fig. 1 に示す。コンホメーション変化のように分子の化学的環境の

Fig. 1 Summary of the motional modes and the frequencies observable for NMR spectroscopy.

異なる状態間の交換 (化学交換) が起こると、NMR スペクトルの形状や線幅が変化する。核スピンの相互作用の種類や大きさにも依存するが、おおむね 1 Hz–10 MHz 程度の化学交換を調べることができる。固体や液晶などの分子運動の研究には重水素 (^2H) NMR が有効である^{7, 8)}。粉末試料や液晶のような配向試料では、 ^2H 核の核四極子相互作用 (核四極子モーメントと核の周りの電場勾配との相互作用) の空間分布によって、 ^2H NMR スペクトルは Fig. 2 (a) に示すような線形を与える。この線形は分子運動の速さや運動の種類によって特徴的な変化を示す (Fig. 2 (b), (c))⁹⁾。

また、核磁気緩和現象は分子の再配向運動や拡散 (並進および回転拡散) 運動を調べるのに有効である¹⁰⁾。分子が等方的で非常に激しい運動を行っている場合 (極度先鋭化)、一般に吸収線形はローレンツ型となる。その線幅はスピンスピン緩和速度 ($1/T_2$) と関係付け

Fig. 2 Typical examples of ^2H NMR powder spectrum broadened by nuclear quadrupole interaction. The spectrum is modulated by molecular motion; rigid lattice (a), uni-axial reorientation (b), overall reorientation (c).

られ、100 kHz–10 MHz 程度の分子運動に応答する。さらに、パルス照射後、励起状態から熱平衡状態に戻る緩和過程の時定数はスピン–格子緩和時間 (T_1) と呼ばれている。この時定数の温度依存性を測定することで、0.1 Hz–1,000 GHz 程度の非常に幅広い周波数領域の分子運動を調べることができる。また、 T_1 の極小値の詳細な解析から、核磁気緩和を支配する主たる分子運動の種類を同定できる¹¹⁾。さらに、 T_1 の温度依存性は、核磁気緩和を支配する分子運動の活性化エネルギーを与える。このように T_1 は、スペクトルに比べて分子構造に関する分解能は低いが、分子運動の種類、速さ、活性化エネルギーなど、活性化パラメータの決定にたいへん有効である。

3 ナノ細孔場

ナノ制約分子の動的挙動は、ナノ細孔の形状に大きく依存する。ここでは、モデル物質として活性炭素繊維 (Activated carbon fiber; ACF) をとりあげる。ACF は比較的大きなグラフェンチップが積層し、その間隙にナノメートルオーダーのスリット状擬2次元空間を形成する^{12, 13)}。ゲスト分子がこの空間で感じるポテンシャル場 (ナノ細孔場) は、ゲスト分子と対面する細孔壁との間に生じる相互作用ポテンシャルの重ね合わせとなる。その形状はスリット幅 (w) と分子直径との相対的な大きさで決まる³⁾。スリット状ナノ空間におけるアルゴンのポテンシャルプロファイルを Fig. 3 に示す。ポテンシャルの数値計算には、Steele の 10–4–3 ポテンシャル関数を用いた¹⁴⁾。広いスリット幅 ($w=1.2$ nm) では、対面する細孔壁の近くに極小を持つ二極小 (double minimum) ポテンシャルとなる。この場合、アルゴン

Fig. 3 Potential profile for Ar in the infinite parallel graphene sheets. The horizontal axis is the distance between an Ar atom and the surfaces of the slit, of which the origin is in the center of slit.

はまず細孔内の壁面に吸着され、その後、吸着量が増えるにつれて細孔の中心部分が占有される。スリット幅が狭まると ($w=0.9$ nm), 二極小ポテンシャルはだんだんと深くなり、極小間の距離も縮まる。さらにスリット幅が狭くなると ($w=0.7$ nm), 2つの極小は互いに重なり、細孔の中心に1つの極小を持つ、非常に深い単一極小 (single minimum) ポテンシャルへと変化する。このようなポテンシャルを持つ細孔に吸着されたアルゴンは、細孔の中心部分を占めることで、より2次元性の強い吸着構造を形成する¹⁵⁾。このように、ナノ細孔場の形状は分子の吸着挙動や吸着構造に大きな影響を与える。それでは、分子の動的側面についてはどのような影響を及ぼすであろうか？つぎに、重水分子¹⁶⁾ とアダマントラン- d_{16} 分子¹⁷⁾ を例に、ナノ細孔場 (吸着ポテンシャル) の形状がナノ制約分子の動的挙動に及ぼす影響について紹介する。

4 ナノ制約分子のダイナミクス

4・1 スリット状ナノ空間における重水分子

重水分子は0.28 nmの回転直径をもつ。バルクでは、1つの重水分子が4つの最近接分子によって四面体様に取り囲まれ、互いに水素結合で結ばれている。つまり、バルク重水やバルク重水水の物性は、四面体型の水素結合ネットワークによって特徴付けられる。それでは ACF のスリット状ナノ空間では、重水のダイナミクスや物性はどのように変化するであろうか？

スリット幅の異なる ACF に飽和吸着された重水の ^2H NMR スペクトルを Fig. 4 に示す¹⁶⁾。いずれの試料も室温において非常にシャープな吸収線を示し、重水分子が速い等方回転運動を行っていることがわかる。200 K より低い温度で幅の広い成分が出現し、重水分子の凍結がはじまる。さらに温度が低下すると、2つの試料でやや異なった線形変化を経たのち、160 K 以下で固定格子に近い特徴的な線形 (Pake doublet) を示す。適当な運動モードを仮定したシミュレーションによって線形の温度変化を再現することで、分子運動の周波数を見積もることができる。

ACF ($w=1.1$ nm) に吸着された重水のスペクトルは、4つの最近接分子で正四面体に囲まれた重水分子が、水素結合を切りながら6つの分子配向を飛び移るモデルで説明できる (Fig. 5 (a))。バルク水では、この運動モードは220 K で完全に凍結する。しかし ACF の細孔内では、167 K でも重水分子が10 kHz 程度で運動していることがわかる。つまり、ACF 細孔内で重水は高い運動性を保持し、凍りにくいことがわかる。スペクトルシミュレーションで求めた速度定数の温度依存性から、重水分

Fig. 4 Temperature dependence ^2H -NMR spectrum and the simulated line shape of D_2O in ACF with slit width of 1.1 nm (a, b) and 0.7 nm (c, d). (adapted from Ref. 16 with permission) Copyright 2007 The Chemical Society of Japan.

子の活性化エネルギーを見積もったところ 17 kJmol^{-1} を得た。これは、分子が再配向をする際、水素結合を切断するために必要なエネルギーに相当する。バルク重水氷で報告されている値 (56 kJmol^{-1}) から、水素結合1本を切断するには 14 kJmol^{-1} を要すると考えられる¹⁸⁾。よって、ACF ($w=1.1 \text{ nm}$) に飽和吸着された重水に対して得られた値 (17 kJmol^{-1}) は、1分子あたりの平均水素結合数としておよそ1.2本に相当する。これは、重水分子の周りの最近接分子数が増加していることを示唆しており、ACF内で凍結する重水分子の周りに格子欠陥が多く存在していると考えられる。

一方、ACF ($w=0.7 \text{ nm}$) に吸着された重水のスペクトルは、正四面体ジャンプよりもむしろ重水分子が C_2 対称軸に関して 180° フリップするモデルでうまく説明できた (Fig. 5 (b))。得られた運動の周波数は、正四面体ジャンプに比べて1桁から2桁速いことがわかる。ところが、活性化エネルギーは 42 kJmol^{-1} であり、バルク氷に比べると小さいものの、 $w=1.1 \text{ nm}$ の場合と比べると、2.5倍ほど大きな値となった。これは重水1分子あたりの平均水素結合数にしておよそ3本に相当する。つまり、0.7 nmのスリット幅では、1.1 nmの場合に比べ、重水分子周りの最近接分子数が減少し、欠陥の少ない、より秩序化した構造が発達していることを示唆している。

4・2 スリット状ナノ空間におけるアダマンタン分子

アダマンタン分子は van der Waals 直径が 0.76 nm の球状分子である。その結晶は低温で体心正方格子を形成するが、 208 K で面心立方格子をもつ柔粘性結晶相に転移する¹⁹⁾。柔粘性結晶相において、分子の再配向運動

Fig. 5 The schematic representation of D_2O motional modes for the spectral simulation: tetrahedral jump (a), and a π -flip (b).

に要する活性化エネルギーとして 13.4 kJmol^{-1} が報告されている²⁰⁾。これは、主として van der Waals 力が分子間力を担っていることを示唆している。

ACF に吸着されたアダマンタン- d_{16} の ^2H NMR スペクトルは、 127 K でさえ 1 kHz 程度の非常にシャープな線幅を与える (Fig. 6 挿入図)¹⁷⁾。これは、分子の高い運動性を示唆している。 ^2H スピン-格子緩和時間 (T_1)

Fig. 6 Temperature dependence of ^2H T_1 of adamantane- d_{16} in ACF (●) and bulk (○). The T_1 value in bulk was cited from Ref. 20. The inset is ^2H NMR spectrum of adamantane at 127 K. (taken from Ref. 17 with permission) Copyright 2008 Taylor & Francis.

の温度依存性 (Fig. 6) から、アダマンタン分子の等方的再配向運動の活性化エネルギー (E_a) として 88 kJmol^{-1} を得た。これはバルク柔粘性結晶相の値 (134 kJmol^{-1}) のおよそ $2/3$ 程度である。つまり、ACF 細孔内ではバルクに比べて分子の等方的再配向運動が励起されやすいといえる。また、ACF 細孔内のアダマンタン分子の運動の速さを見積もると、 $1\text{--}100 \text{ GHz}$ に達することがわかった。これは、一般的な液体の分子の回転運動 ($0.1\text{--}1 \text{ GHz}$) と同程度である。これから、ACF 細孔内のアダマンタン分子は、液体に匹敵する非常に高い運動性を保持していることが明らかとなった。

4・3 ナノ細孔場と分子運動

ACF 細孔内の重水分子とアダマンタン分子の動的挙動について紹介した。ここで両者の振る舞いをナノ細孔場の形状の観点から考察することは、ナノ制約分子のダイナミクスを理解するうえで大変興味深い。ACF 細孔内の重水分子とアダマンタン分子に対して期待されるポテンシャルプロファイルを図 7 に示す。約 0.3 nm の回転直径をもつ重水分子は、スリット幅 1.1 nm の ACF 細孔内において二極小ポテンシャルに束縛される。吸着初期において細孔壁近傍に束縛された重水分子は、擬高圧効果によって分子どうしが互いに接近し、最近接分子数が増加するものと考えられる。さらに、細孔壁の立体障害によって、水素結合ネットワークが不完全で乱れの多い分子間構造をもたらす。その結果、重水分子は低温でも比較的高い運動性を維持するものと考えられる。ス

Fig. 7 Schematic representation of the guest molecule confined in ACF and the expected potential profile for the guest molecule: D_2O (a) and adamantane- d_{16} (b).

リット幅が狭くなると、重水分子の周りの自由体積が制限される。それにともなって最近接分子数が減少し、1分子あたりの平均水素結合数が増加すると考えられる。一方、比較的大きなアダマンタン分子 (0.675 nm) は、スリット幅 1.1 nm の ACF ナノ細孔の中央に極小を持つ単一極小ポテンシャルに束縛される。つまり、ACF 細孔内に吸着したアダマンタン分子は、細孔の中心部分を占有し、細孔壁との相互作用が最も小さい擬単分子層を形成すると考えられる。分子回転のポテンシャル障壁が最近接分子との相互作用で決まるならば、活性化エネルギーの違いは1分子あたりの平均分子間相互作用を反映する。バルク柔粘性結晶相と ACF 内の擬単分子層のいずれも最密充填構造をとると仮定すると、活性化エネルギーの違いは、最近接分子数、つまり配位数の違いに帰着する。配位数 12 の面心立方格子を形成するバルク柔粘性結晶相に対し、単分子層では配位数が 6 に減少する。さらに、細孔壁との相互作用の寄与を考慮すると、バルクのおよそ $2/3$ 程度のポテンシャル障壁は、ACF 細孔内で擬単分子層を形成するアダマンタン分子の回転ポテンシャル障壁として妥当であろう。

このように、水素結合の構造化の阻害や液体に匹敵するような速い分子運動など、ナノ制約分子の動的性質はゲスト分子を束縛するポテンシャル形状に強く依存する。

5 ナノ制約分子が示す協同現象—規則性ナノ空間に閉じ込められた分子集団の相転移現象—

近年、大きな比表面積をもつ結晶性の多孔性配位高分子が注目されている^{21, 22)}。この物質の特徴のひとつは、結晶性を反映した極めて規則的で周期性の高い吸着ポテンシャル (結晶性ナノ細孔場) を提供する点である。このポテンシャルに吸着分子が整合して配列すると、吸着分子による超格子の形成が期待される²³⁾。その結果、個々の細孔内の吸着分子集団が核生成に必要な臨界クラスターサイズに満たない場合でも、吸着分子の集団が複数

Fig. 8 Jungle-gym type micropores in IRMOF-1. The orientation of phenylene group makes it possible to form two kinds of cavities with different size; cavity I and II, between which the window with 0.8 nm opening links each cavity.

の細孔間で互いに相関し、相転移のような協同現象を発現すると考えられる。つまり、規則的な細孔構造を有する多孔性配位高分子では、吸着分子のバルク様の結晶成長が妨げられるマイクロ孔でも、吸着分子集団に由来する協同現象を引き起こす可能性がある。

我々は IRMOF-1 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$; $\text{BDC}=\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$) (Fig. 8) と呼ばれる多孔性配位高分子に吸着されたシクロヘキサンが、細孔内で相転移現象を示すことを初めて見出した²⁴⁾。テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$ は、Isorecticular metal-organic framework-1 (IRMOF-1) と呼ばれる細孔性物質である。この結晶は Zn_4O の正四面体と架橋配位子であるテレフタル酸が3次元的につながり、格子定数 $a=2.5832$ nm の立方格子を形成する²⁵⁾。テレフタル酸のフェニレン環の配向によって、大きさの異なる2種類のマイクロ孔 (cavity I : 細孔径 1.51 nm, cavity II : 細孔径 1.10 nm) を形成する。これらは互いに 0.80 nm の開口部によって連結し、均一なジャングルジム型のナノ空間を提供する。

ゲストフリーおよびシクロヘキサンが吸着した IRMOF-1 の示差熱分析 (DTA) の結果を Fig. 9 に示す。213 K の非常に大きな熱異常は、バルクの固相-固相転移 (186.1 K) や融点 (279.7 K) とは明らかに異なることから、IRMOF-1 に吸着されたシクロヘキサンに特有のものである。一方、シクロヘキサン- d_{12} を吸着した試料 (室温での飽和吸着量の 82% に相当) では、熱異

Fig. 9 Differential thermal analysis diagram for guest-free IRMOF-1 (a), IRMOF-1 accommodating cyclohexane (b) and Molecular sieves 13X accommodating cyclohexane (c).

Fig. 10 Temperature dependence of ^2H -NMR spectrum of cyclohexane- d_{12} confined in IRMOF-1 (a) and the model of molecular motion for cyclohexane- d_{12} : precession (b) and tumbling (c) mode.

常が観測された温度領域において、 ^2H NMR スペクトルの著しい先鋭化が観測された (Fig. 10 (a))。スペクトルシミュレーションを行うことによって、IRMOF-1 のマイクロ細孔内におけるシクロヘキサン分子の運動モード

を決定した。IRMOF-1に吸着されたシクロヘキサン分子は、118 Kにおいて分子の3回軸周りに再配向運動を行いながら、その軸を分子面より23°傾けて歳差運動を行っているモデルで説明できる (Fig. 10 (b))。温度上昇に伴い、その歳差軸が大きく揺らぐ大振幅タンプリング運動に移行する (Fig. 10 (c))。このとき、分子は1つの細孔内に局在化しているが、その動的揺らぎの程度は液体に近いと考えられる。210 Kにおいて ^2H 核の四極子相互作用はほぼ完全に消失し、液体状態に匹敵する極めてシャープなスペクトルを与える。これは、シクロヘキサン分子が大振幅タンプリング運動を伴う固体様の状態から、非常に速い等方回転と細孔間の並進拡散を伴う疑似液体状態へと変化したことを示唆している。つまり、DTAで観測された熱異常は、低温領域においてマイクロ孔内に局在化していたシクロヘキサン分子が、拡散運動の協同的な励起を伴ってマイクロ孔間で非局在化する一種の“融解現象”といえる。

紙面の関係上、ここでは文献を挙げるにとどめるが、IRMOF-1に吸着されたゲスト分子の熱異常は、他にもさまざまな有機分子で観測している²⁶⁾。中でもベンゼンは、 ^1H スピン-格子緩和時間 (T_1) の温度依存性²⁷⁾ や分子動力学シミュレーション²⁸⁾ によって、相転移と分子運動との相関を詳細に調べた。その結果、小さな細孔 (cavity II) 内のベンゼン分子の動的乱れと細孔間のベンゼン分子の拡散が相転移現象に深くかかわっていることを明らかにした。また、テトラメチルシランでは、柔粘性結晶相に似た中間相の出現や融点上昇²⁹⁾ など大変興味深い現象を見出している。このように、IRMOF-1に吸着されたナノ制約分子は、ゼオライトや活性炭など従来のマイクロ細孔物質では見られない特異な物性を発現する可能性を秘めている。これは、IRMOF-1 (あるいはMOF類) に特有の高い結晶性と均一な細孔構造に起因する性質と考えられる。しかしながら、IRMOF-1のマイクロ孔におけるゲスト分子の協同現象の発現機構についてはいまだ不明瞭な点が多い。この現象の発現機構の解明に向けて、吸着分子の局所構造や細孔内での分布の様子などより詳細な構造化学研究はもとより、IRMOF-1以外の多孔性配位高分子での検証を進める必要がある。

6 おわりに

微小空間に閉じ込められた「ナノ制約分子」は、吸着現象と密接に関連していることは言うまでもない。吸着現象の理解なくして、その全貌を解明することは不可能である。吸着研究の歴史は、18世紀後半に行われた活性炭への気体吸着実験³⁰⁾ にまで遡り、今日においても多くの研究者が基礎および応用の両面から様々な問題に

取り組んでいる、“古くて新しい科学”のひとつである。吸着現象の新しい視点として、分子と“場としての空間”、あるいは“場としての界面”との相互作用ととらえることによって、“ナノ制約分子”を吸着現象と関連付けて理解することができるであろう。吸着がもたらすナノ制約分子系は、いわば吸着質と吸着媒から成る一種の不均一系であり、複合材料的な要素も併せ持っている。このような複雑かつ多様性を有する系の理解を深化することで、純物質では見られない新しい現象の発見や概念の構築につながり、物質科学におけるブレークスルーをもたらすことも期待できる。

分子集合体の“サイズ効果”あるいは“閉じ込め効果”の分子論的理解は、基礎科学としてはもちろん、材料開発など実用面においても非常に重要である。特に、分子と同程度の大きさをもつマイクロ孔では、分子-細孔壁相互作用が分子間相互作用に対して非線形的に作用するため、分子集合体は非常に複雑な振る舞いを示す。本稿で紹介した疎水性スリット型マイクロ孔における重水分子やアダマンタン分子のダイナミクスは、その一端を示しているに過ぎない。紙面の関係で残念ながら紹介することができなかったが、2次元系に特有の凝固・融解現象は空間の次元性と物性との相関を考える上で非常に重要な問題である³¹⁾。また、微小空間における溶液は、混合エントロピーによる不純物効果と界面自由エネルギーによる閉じ込め効果が拮抗し、非常に複雑な融解挙動を示す³²⁾。ゲスト分子と細孔の組み合わせは幾万通りもの可能性があり、我々がまだ知りえない新しい現象が見つかることも期待できる。今後、ゲスト分子と細孔材料とを系統的かつ戦略的に組み合わせることで、ナノ制約分子のダイナミクスと分子間相互作用の体系的な理解が深まることが期待される。

また、IRMOF-1をはじめとする多孔性配位高分子や金属-有機骨格多孔体は、その多様性と拡張性から、今後、あらゆる分野での実用化が期待されている。ところが、その細孔内におけるゲスト分子の動的挙動や協同現象の解明はほとんど行われていない。本稿で紹介した相転移現象を一端に、規則性空間におけるナノ制約分子の微視的理解の更なる深化を目指したい。本拙稿を通して“ナノ制約分子の科学”の魅力を少しでもお伝えできれば幸いである。

文 献

- 1) H. K. Christenson, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, R95 (2001).
- 2) C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan & M. Sliwinska-Bartkowiak, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, R15 (2006).

- 3) K. Kaneko, R. F. Cracknell & D. Nicholson, *Langmuir*, **10**, 4606 (1994).
- 4) D. Tanaka & S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **20**, 922 (2008).
- 5) H. Kobayashi, T. Ueda, K. Miyakubo, J. Toyoda, T. Eguchi & A. Tani, *J. Mater. Chem.*, **15**, 872 (2005).
- 6) 上田貴洋, 表面, **49**, 245 (2011).
- 7) K. Schmidt-Rohr & H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1994).
- 8) M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications* (M. J. Duer ed.), Blackwell Science, Oxford, p. 239 (2002).
- 9) J. H. Ok, R. R. Vold, R. L. Vold & M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7618 (1989).
- 10) A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, Ch. VIII (1961).
- 11) G. Soda & H. Chihara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **36**, 954 (1974).
- 12) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, & H. Kuwabara, *Carbon*, **30**, 1075 (1992).
- 13) K. Oshida, K. Kogiso, K. Matsubayashi, K. Takeuchi, S. Kobayashi, M. Endo, M. S. Dresselhaus, & G. Dresselhaus, *J. Mater. Res.*, **10**, 2507 (1995).
- 14) W. A. Steele, *Surf. Sci.*, **36**, 317 (1973).
- 15) T. Suzuki, T. Iiyama, K. E. Gubbins & K. Kaneko, *Langmuir*, **15**, 5870 (1999).
- 16) H. Omichi, T. Ueda, K. Miyakubo & T. Eguchi, *Chem. Lett.*, **36**, 256 (2007).
- 17) H. Omichi, T. Ueda, Y. Chen, K. Miyakubo & T. Eguchi, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **490**, 91 (2008).
- 18) R. J. Wittebort, M. G. Usha, D. J. Ruben, D. E. Wemmer & A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5668 (1988).
- 19) C.E. Nordman & D. L. Schmitkons, *Acta Cryst.*, **18**, 764 (1965).
- 20) R. E. Wasylshen & B. A. Pettitt, *Can. J. Chem.*, **58**, 655 (1980).
- 21) T. R. Cook, Y.-R. Zheng & P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **113**, 734 (2013).
- 22) S. Kitagawa & R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2490 (2007).
- 23) H. Kim, H. Chun, G.-H. Kim, H.-S. Lee & K. Kim, *Chem. Commun.*, 2759 (2006).
- 24) T. Ueda, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo & T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 293 (2007).
- 25) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe & O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
- 26) T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo & T. Eguchi, *Nanoporous Materials, Proceedings of the 5th International Symposium* (A. Sayari & M. Jaroniec ed.), World Scientific, Singapore, p. 445 (2008).
- 27) T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo & T. Eguchi, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1012 (2012).
- 28) K. Takakura, T. Ueda, K. Miyakubo & T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 279 (2013).
- 29) T. Ushimi, K. Miyakubo, T. Eguchi & T. Ueda, *Chemistry Letters*, **43**, 423 (2014).
- 30) F. Rouquerol, J. Rouquerol & K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego (1999).
- 31) T. Ueda, H. Omichi, Y. Chen, H. Kobayashi, O. Kubota, K. Miyakubo & T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9222 (2010).
- 32) T. Ueda, H. Omichi, Y. Chen, H. Kobayashi, O. Kubota, K. Miyakubo & T. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 1323 (2010).