OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Dynamics and Local Structure of Adsorbed Molecules in Hydrophobic Nano-slit as Studied by Solid State NMR |
| Author(s) | 大道, 弘明 |
| Citation | 大阪大学, 2009, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/49733 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【49】

| | |
|---|---|
| 氏名 | 大道弘明（おおみちひろあき） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士（理学） |
| 学位記番号 | 第２２６８３号 |
| 学位授与年月日 | 平成21年３月24日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第４条第１項該当<br>理学研究科化学専攻 |
| 学位論文名 | Dynamics and Local Structure of Adsorbed Molecules in Hydrophobic Nano-slit as Studied by Solid State NMR<br>（疎水性ナノ空間に吸着された分子のダイナミクスと局所構造の固体NMRによる研究） |
| 論文審査委員 | （主査）<br>教授 江口 太郎<br>（副査）<br>教授 稲葉 章　教授 藤原 敏道　准教授 上田 貴洋 |

## 論文内容の要旨

ナノメートルサイズの細孔に閉じ込められた分子集団の物性を明らかにすることは、ナノマテリアルの分子論的理解の点からも重要な課題である。このような空間を与える物質として、二次元的疎水性スリット孔をもつ活性炭素繊維 Activated Carbon Fiber (ACF)がある。ACF に吸着した分子集団については主に吸着構造の決定が集中的に行われている。しかし ACF 細孔内における分子集団は非晶系であり、これらの研究からもとめられているのは分子の平均構造である。物性に密接に関係する動的なゆらぎや、系にはたらく分子間相互作用は不明であり、これらを解明するには分子運動や動的構造の研究が必要である。

そこで本研究では ACF 細孔内に吸着された疎水的な球状分子のアダマンタン、両親媒性分子のメタノールとエタノール、さらに水（重水）について分子運動を固体 NMR で研究することにより、ACF の疎水性ナノ空間がゲスト分子の疎水性相互作用と水素結合に与える影響、動的構造に与える影響などを系統的に攻究した。

壁面とつよく相互作用するアダマンタンをプローブにすることで、スリット状の細孔が作るポテンシャルが細孔内部でバルクの状態に比べて等方的運動が起こりやすくなるなど、高い運動性を提供する場となっていること、その運動状態は ACF の不均一性を示唆するなど細孔内の状態に敏感であることがわかった。ACF の不均一性はこれまでも壁面と強く相互作用する $CO_2$ をプローブにした NMR 測定でしめされており、細孔壁と相互作用が強い分子の分子運動を調べることは細孔内部を調べるよいプローブになることが示された。

ACF 細孔内のアルコール分子は室温では激しい等方的運動をしており、メタノールではおもに分子間水素結合による束縛を受けているのに対し、エタノールでは分子間水素結合と細孔による幾何学的な制約の両方が分子運動に影響することがわかった。これはエタノールのほうがメタノールより分子サイズが大きいため、細孔壁のつくるポテンシャル場の影響を受けやすいためと考えられる。さらに低温において等方的運動は分子間水素結合によりつよく束縛された異方的な運動へと変化することがわかった。このときアルコール分子は ACF 細孔壁から受ける疎水的相互作用を反映して、メタノールでは細孔壁にたいして垂直な、エタノールでは細孔壁に並行で接近した配向をとりやすいことが明らかになった。このように回折法ではえられない分子配向に関する動的構造を NMR により明らかにした。

水分子は室温で激しい等方的運動をしており細孔壁による幾何学的な制約よりも分子間水素結合による束縛を強く受けていることがわかった。低温になると分子の等方的運動は凍結し異方的な運動を行う。この運動は 1.1 nm の細孔では正四面体ジャンプが主であり、 0.7 nm の細孔では 180 度フリップが支配的であることがわかった。 この結果は前者ではバルクの氷とよく似た局所構造が現れるのにたいし、後者で細孔壁による 幾何学的制約を強く受けていることを示唆しており、親水性の水であっても、運動が凍結する低温において、その局所構造に疎水性細孔の影響が大きく反映することがわかった。

今回 NMR で ACF 細孔内に吸着した水分子やアルコールの分子集団について分子配向に関する動的乱れが凍結することを初めて実験的に明らかにし、これは ACF 細孔内においても集団として配向の揺らぎ、とくに水の場合は水素結合のゆらぎが関与するある種の相転移のような協同現象が起こる可能性を示唆した。

このように細孔内部に吸着した分子集団の物性を調べる手法として吸着分子自身をプローブとしたNMR法は他の手法ではえられない情報をえることができる強力な手法であることがわかる。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノメートルサイズの細孔に閉じ込められた分子集団の物性解明に関する研究である。二次元的疎水性スリット孔をもつ活性炭素繊維 Activated Carbon Fiber (ACF)を取り上げ、それに吸着された物質の分子運動や動的構造を明らかにしたものである。

ACF 細孔内に吸着された疎水的な球状分子のアダマンタン、両親媒性分子のメタノールとエタノール、さらに水（重水）について分子運動を固体 NMR で研究することにより、ACF の疎水性ナノ空間がゲスト分子の分子間相互作用や水素結合に与える影響、動的構造に与える影響などを系統的に攻究した。

壁面とつよく相互作用するアダマンタンをプローブにすることで、スリット状の細孔が作るポテンシャルが細

孔内部でバルクの状態に比べて等方的運動が起こりやすくなるなど、高い運動性を提供する場となっていること、その運動状態はACFの不均一性を示唆するなど細孔内の状態に敏感であることを突き止めた。ACFの不均一性はこれまでも壁面と強く相互作用する$CO_2$をプローブにしたNMR測定でしめされており、細孔壁と相互作用が強い分子の分子運動を調べることは細孔内部を調べるよいプローブになることを示した。

ACF細孔内のアルコール分子は室温では激しい等方的運動をしており、温度を下げるとメタノールではおもに分子間水素結合による束縛を受けているのに対し、エタノールでは分子間水素結合と細孔による幾何学的な制約の両方が分子運動に影響することを明らかにした。さらに低温において等方的運動は分子間水素結合によりつよく束縛された異方的な運動へと変化することがわかった。このときアルコール分子はACF細孔壁から受ける分子間相互作用を反映して、メタノールでは細孔壁にたいして垂直な、エタノールでは細孔壁に並行で接近した配向をとりやすいことを明らかにした。

水分子は室温で激しい等方的運動をしており細孔壁による幾何学的な制約よりも分子間水素結合による束縛を強く受けていることがわかった。低温になると分子の等方的運動は凍結し異方的な運動を行う。この運動は1.1 nmの細孔では正四面体ジャンプが主であり、0.7 nmの細孔では180度フリップが支配的であることを突き止めた。この結果は前者ではバルクの氷とよく似た局所構造が現れるのにたいし、後者で細孔壁による幾何学的制約を強く受けていることを示唆しており、親水性の水であっても、運動が凍結する低温において、その局所構造に疎水性細孔の影響が大きく反映することがわかった。

今回NMRでACF細孔内に吸着した水分子やアルコールの分子集団について分子配向に関する動的乱れが凍結することを初めて実験的に明らかにし、これはACF細孔内においても集団として配向の揺らぎ、とくに水の場合は水素結合のゆらぎが関与するような協同現象が起こる可能性を示唆している。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。