

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550028

研究課題名(和文)メソポーラス有機シリカ中の液体の構造とダイナミクス

研究課題名(英文)Structure and dynamics of liquids confined in mesoporous organosilica

研究代表者

山口 敏男 (Yamaguchi, Toshio)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：70158111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：フェニル基をシリカマトリックス中に導入したメソポーラス有機シリカ(Ph-PMO)とPh-PMOのシラノール基をテトラメチルシランで置換したTMS-Ph-PMO、および生体細胞モデルとしてSephadex G15高分子ゲル中に吸着させた水の熱挙動、構造、およびダイナミクスを示差走査熱量測定、in situ X線回折、中性子スピンエコーおよび中性子準弾性散乱測定によりそれぞれ明らかにした。バルク水と比較すると、制限空間内の閉じ込めた水の水素結合ネットワーク構造は大きく歪んでおり、また、水分子の運動は抑制されている。細孔物質の界面がより疎水性になると、水分子の並進拡散の活性化エネルギーは小さくなる。

研究成果の概要(英文)：Thermal behavior, structure and dynamic properties of water confined in two types of mesoporous organosilica (PMO), i.e. Ph-PMO where the phenyl groups are embedded in silica matrix, and TMS-Ph-PMO where the silanol groups of Ph-PMO are modified by tetramethyl silane, and Sephadex G15 polymer gels as a model of biological cell have been investigated by differential scanning calorimetry, in situ X-ray diffraction, and neutron spin echo and quasielastic neutron scattering measurements. The hydrogen bonded network of water is more distorted and the translational motion of water molecules is more retarded due to confinement and the interactions with the walls than those of bulk water. The more hydrophobic the wall, the less the activation energy of the translational and rotational motions of a water molecule in confinement.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：メソ細孔物質 メソポーラス有機シリカ メソポーラス炭素 細孔水の構造 細孔水のダイナミクス X線回折 中性子準弾性散乱 中性子スピンエコー法

## 1. 研究開始当初の背景

1990年代初めに発見された規則的構造型メソポーラスシリカ (MCM-41 や FSM-16 等) は、細孔径 2~50 nm の均一孔を有する多孔物質であり、触媒、電池、光デバイス、センサー、Drug Delivery System (DDS)、生体材料などへの実用化に向けた研究が進められている。メソポーラス物質がもたらす機能は、数百~千  $\text{m}^2/\text{g}$  という大きい表面積を持つ細孔界面と吸着分子の相互作用や閉じ込め効果によると考えられているが、分子レベルでは十分に解明されていない。応募者らは、in situ X線回折により MCM-41 細孔内の水は親水性シラノール基界面と強い水素結合を形成し、バルク水の四面体構造が大きく歪んでいることを見出した。さらに、中性子非弾性散乱法により、2 nm 以下の MCM-41 細孔に制限された水のダイナミクスに、225 K 付近でバルクでは見られない Fragile 液体—Strong 液体の動的クロスオーバーが現れることを明らかにした。一方、金子らは、疎水性界面をもつ活性炭 (ACF) やカーボンナノチューブ中では、水やアセトニトリル分子は孤立したクラスター集団を形成することを報告しており、この現象は親水性界面で見られる結果とは異なる。1999年、稲垣らは疎水性有機基と親水性シリカを骨格中に均一に分散させたメソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) の合成に成功した。現在、PMO による酵素類似反応場や蛍光性有機基を導入した光触媒系構築の研究に発展している。今後は、PMO の機能発現機構を分子レベルで明らかにして、さらなる高機能化を目指した PMO の設計合成研究が望まれる。以上の実験事実と実用研究の背景から、メソポーラス物質がもたらす特異な機能発現を明らかにするために、メソポーラス有機シリカ中に吸着させた分子液体の構造とダイナミクスに関する知見が必要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究では、メソポーラス有機シリカとしてフェニル基をシリカマトリックス中に導入した PMO (Ph-PMO) (細孔径 2.9 nm)、Ph-PMO のシラノール基をテトラメチルシラン (TMS) で修飾した TMS-Ph-PMO (2.7 nm) を対象とする。また、生体に近い細孔モデルとして、Sephadex G15 ゲルも対象とする。吸着させる分子液体として、水とメタノールを測定する。これらの分子液体を吸着させた各細孔試料について、窒素吸着等温線から細孔特性を見積もる。また、水・メタノール吸着等温線を測定して単層・毛管凝縮吸着を定量する。示差走査熱量測定により、細孔中の水の氷結・融解過程を明らかにする。300K~180K での構造を in situ X線回折により決定する。300K~180K での

水やメタノールのダイナミクスを非弾性中性子散乱 (スピネコー法および飛行時間法) により測定し、各細孔中の分子液体の中間散乱関数  $I(Q, t)$  あるいは動的構造因子  $S(Q, \omega)$  を求める。そして、分子液体の平均二乗変位、自己拡散係数、緩和時間、滞在時間、活性化エネルギーを求める。これらの構造およびダイナミクス情報を、MCM-41 や OMC の結果と合わせて検討し、細孔界面の疎水性—親水性バランスと分子液体の個性 (水素結合性、疎水性、双極子モーメント) による界面相互作用と閉じ込め効果を調べる。以上の実験的知見をもとに、メソポーラス物質のもたらす特性や機能の発現機構を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) メソ細孔物質の細孔特性の評価: PMO 試料は連携研究者である稲垣伸二博士 (豊田中研) から提供される。窒素吸着等温線から細孔径、細孔体積、細孔面積を決定する。BJH 法や NLDFT 法により解析する。

(2) 水とメタノールの吸着脱着定量: 各メソ細孔物質への水およびメタノールの吸着および脱着等温線を測定する。単層および毛管凝縮吸着量を蒸気圧の関数として定量化する。

(3) 細孔中の水の熱挙動: 示差走査熱量測定により、各細孔物質中の水の凝固および融解過程を明らかにする。

(4) 細孔中の低温水の X線回折測定  
3-2 で得られた吸着等温線に基づき、各細孔物質中に水やメタノールを毛管凝縮と単層状態で吸着させた試料を調製する。福岡大学の in situ X線回折装置と低温  $\text{N}_2$  ガス吹付け装置を用いて 180~300 K の温度域で X線散乱を測定する。吸着試料の散乱強度から乾燥試料の値を差し引くことにより、細孔中の水の散乱強度を求める。動径分布関数法により、水の四面体構造の歪みや温度変化を調べる。

(5) 細孔中の低温水の中性子非弾性散乱 (飛行時間法とスピネコー法) 測定

飛行時間法による中性子準弾性散乱実験は、JRR-3 中性子実験施設の AGNES 分光器で行う。PMO に水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) をキャピラリー凝縮させた試料について、270~360 K の範囲で動的構造因子  $S(Q, \omega)$  を測定する。弾性散乱項 (時間に依存しない) と準弾性散乱項 (並進+回転運動) に分けて、跳躍拡散モデルで解析する。自己拡散係数、緩和時間、滞在時間、Arrhenius プロットから活性化エネルギーを求める。スピネコー法の実験は、ラウエ・ランジェバン研究所 ILL (グルノーブル) の IN11C 分光器で行う。

PMO にキャピラリー凝縮吸着した重水  $D_2O$  試料について 180~300 K の温度領域で測定する。得られた中間散乱関数  $I(Q, t)$  を弾性散乱項と非弾性散乱項に分離する。前者から平均自乗変位が求められる。後者については拡張指数関数  $\exp(-(t/\tau_c)^\beta)$  を用い、緩和時間  $\tau_c$  および緩和時間の分布  $\beta$  を求める。Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 式により、得られた緩和時間 vs  $1/T$  プロットから PMO 細孔水の集団運動を調べる。

#### (6) 総括

本研究結果と既に測定した細孔径に近い MCM-41 や ACF の結果、バルクの値を総合的に検討し、細孔中の分子液体の構造とダイナミクスに対する界面-吸着分子間相互作用および閉じ込め効果を明らかにする。そして、メソポーラス物質の機能発現の機構を分子レベルで解明し、より高機能を発現するメソポーラス物質の設計合成に対する指針を与える。

### 4. 研究成果

(1) 有機-無機ハイブリッドメソ多孔性物質中に閉じ込められた水の構造とダイナミクス  
フェニル基 (Ph 基) をシリカマトリックス中に取り込んだ有機-無機ハイブリッドメソ多孔性材料 Ph-PMO、および Ph-PMO 中のシラノール基の 8% をテトラメチルシラン (TMS) で置換した TMS-Ph-PMO 中に吸着した水のダイナミクスと構造を中性子準弾性散乱と X 線回折測定により明らかにした。Ph-PMO および TMS-Ph-PMO の細孔比表面積はそれぞれ  $735 \text{ m}^2/\text{g}$  と  $742 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積  $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$  と  $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、細孔径  $30 \text{ \AA}$  と  $27 \text{ \AA}$  である。中性子準弾性散乱データから、細孔中の水分子の並進拡散係数、平均滞在時間、緩和時間の Arrhenius プロットにより、活性化エネルギーを求めた。これらをバルク水、MCM-41 C14 シリカ 中の水の値と比較検討した。細孔に閉じ込められた水はバルク水に比べ、小さなエネルギーで拡散し、疎水性界面の割合が増すほど拡散係数と滞在時間の活性化エネルギーが小さいことが明らかとなった。Ph-PMO 細孔中に閉じ込められた水の X 線動径分布関数をバルク水、MCM-41 C14 中の水と比較検討した。細孔中では水の四面体構造が歪んでいること、MCM-41 C14 中に比べ、Ph-PMO 中に閉じ込められた水は四面体構造の歪みが大きいことが明らかとなった。また、細孔界面の疎水性が増すと、水の四面体構造の歪みが増し、水分子の並進拡散の活性化エネルギーは減少することがわかった。

(2) メソポーラスシリカ MCM-41 細孔中の単層および毛管凝縮水のダイナミクス

MCM-41 C10 (細孔直径  $21 \text{ \AA}$ ) 中に単層状態および毛管凝縮状態で吸着した重水 ( $D_2O$ ) の中性子スピンエコー測定を 190~298 K の温度範囲で行った。中間散乱関数を Kohlrausch-Williams-Watt 拡張指数関数で

解析した。キャピラリー凝縮水の緩和時間は、298~220 K では、Vogel-Fulcher-Tammann 式により説明できたが、220 K 以下では Arrhenius 型の挙動を示した。即ち、バルクの実験ではこれまで観測されなかった、Fragile-To-Strong (FTS) ダイナミカルクロスオーバーが起こることが明らかになった。一方、単層吸着した  $D_2O$  については、測定した温度範囲では FTS クロスオーバーは観測されなかった。このことは、毛管凝縮水で観測される FTS クロスオーバーは細孔中心で起こると考えられる。これは、細孔中心では四面体様の水構造が界面付近に比べてより多く存在するので、FTS クロスオーバーは四面体様の水構造に起因するものと思われる。

(3) MCM-41 中の銀ナノクラスター生成  
MCM-41 C10 (細孔直径  $21 \text{ \AA}$ ) と C14 ( $28 \text{ \AA}$ ) 中に閉じ込めた  $1.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  水溶液中の水和  $\text{Ag}^+$  イオンの振る舞いをシンクロトロン X 線吸収分光法により明らかにした。細孔径が  $2.1 \text{ nm}$  の C10 細孔中では、室温から 195 K の温度範囲で水和  $\text{Ag}^+$  イオンが 4 配位構造をとり安定に存在することが分かった。一方、大きな細孔 C14 中では水和  $\text{Ag}^+$  イオンは  $\text{Ag}^0$  に還元されて、 $\text{Ag-Ag}$  相互作用が  $2.80 \text{ \AA}$  の銀ナノクラスターが生成することが明らかになった。

(4) Sephadex G15 バイオゲル中の低温水の熱挙動、構造とダイナミクス

柔軟性界面をもち、生体膜に近いデキストラン高分子ゲル Sephadex G-15 に注目した。DSC 融解曲線のピーク分割の結果、ゲル中には凍結水は 4 種類 (バルク水と 3 種類の凍結性結合水) および不凍水が存在することがわかった。低温 X 線測定から、バルクに比べて G15 ゲル細孔水の水素結合構造は大きく歪んでいることが分かった。低温になるにつれて、第一近傍の O-O 原子間距離は短くなり、細孔水の水素結合性が高まる。中性子準弾性散乱測定から、G15 ゲル中の水の自己拡散係数 ( $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) は、バルク水や親水性界面を持つ MCM-41 C10 (細孔径  $20 \text{ \AA}$ )、バイコールガラス ( $50 \text{ \AA}$ ) に閉じ込められた水の拡散係数よりほぼ 2 倍大きく、一方、疎水性界面を持つ秩序化メソポーラスカーボン (OMC) ( $21 \text{ \AA}$ ) よりも 3 倍小さいことが明らかになった。この結果は、G15 ゲル界面の疎水性が、MCM-41 と OMC の間に位置すること、また細孔界面の親水性-疎水性を水のダイナミクスの観点から評価できることを示した。また、Elastic Incoherent Structure Factor (EISF) 解析から、G15 中の水は約  $4.9 \text{ \AA}$  の制限空間内を運動していることが明らかになった。

(5) タンパク質中の水のダイナミクス

魚類の血液中に含まれる不凍タンパク質 antifreeze protein (AFP) の水の結晶成長制

御機能を水和水の性質から議論することを目的とした。そのために、過冷却水の高密度水(HDL)と低密度水(LDL)転移の観点からタンパク質水和水やタンパク質自身の構造やダイナミクスを中性子・X線散乱で観測した。不凍タンパク質 antifreeze protein (AFP) に水を吸着させた試料について、室温から180 Kまでの温度範囲で、非弾性中性子散乱および非弾性X線散乱、X線回折を測定した。乾燥状態のタンパク質からの散乱を差し引き、水和水の動径分布関数を得た。2.8 Åと4.5 Å付近にピークが見られ、水和水は水分子が二次元平面上に六員環を形成するように配置された構造を取っていることが示唆された。温度が低下すると、これらのピークはシャープになり、水の構造化が進行することがわかった。しかし、室温~140 Kまでの温度範囲で水和水の動径分布関数に大きな変化は見られなかった。これは、多孔性シリカに閉じ込められた水が220 KでHDL/LDLの転移を起こすことと異なっている。また、X線回折と同一の系でMDシミュレーションを行った。その結果、温度の低下に伴い水和水の液体構造は強化されたが、タンパク質の構造はほとんど変化しなかった。このことから、実験的に得られた水とタンパク質の構造とダイナミクスに対する温度依存性はほとんど水和水からの寄与によるものであると考えた。以上の結果から、(1)同じ不凍水ではあるが、タンパク質水和水は多孔性物質に閉じ込められた水とは性質が大きく異なる、(2)タンパク質水和水では、温度の低下とともに水構造の強化は見られるがHDL/LDL転移は見られない、ことがわかった。また、(3)単一粒子運動の観測で見られた水とタンパク質のガラス転移は集団ダイナミクスの観測では現れず、生体分子の水和水のダイナミクスに関する新たな知見を与えた。

##### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

- ① K. Ito, K. Yoshida, M.-C. Bellissent-Funel, T. Yamaguchi, Dynamic properties of water confined in Sephadex G15 gel by quasielastic neutron scattering and neutron spin echo measurements, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 87 (2014) 603-608.
- ② S. Kittaka, S. Takahara, H. Matsumoto, Y. Wada, T. Satoh, T. Yamaguchi, Low temperature phase properties of water confined in mesoporous silica MCM-41: thermodynamic and neutron scattering study, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 204714.
- ③ K. Ito, K. Yoshida, K. Ujimoto, T. Yamaguchi, Thermal behavior and structure of low-temperature water confined in Sephadex G15 gel by differential scanning calorimetry and large-angle x-ray diffraction measurements, *Anal. Sci.* 29 (2013) 353-359.
- ④ K. Fujii, M. Shibayama, T. Yamaguchi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Seki, H. Uchiyama, A.Q.R. Baron, Y. Umebayashi, Collective dynamics of room-temperature ionic liquids and their Li ion solutions studied by high-resolution x-ray scattering, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 151101
- ⑤ M. Aso, K. Ito, H. Sugino, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, S. Inagaki, T. Yamaguchi, Thermal behavior, structure and dynamics of low-temperature water confined in mesoporous organosilica by differential scanning calorimetry, x-ray diffraction and quasielastic neutron scattering, *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 289-305.
- ⑥ T. Yamaguchi, S. Imura, T. Kai, K. Yoshida, Structure of hexafluoroisopropanol-water mixtures by molecular dynamics simulations, *Z. Naturforsch.* 68a (2012) 145-151.
- ⑦ K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, P. Fouquet, Neutron spin echo measurements of monolayer and capillary condensed water in MCM-41 at low temperatures, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24 (2012) 064101 (9pp)
- ⑧ K. Ito, K. Yoshida, S. Kittaka, T. Yamaguchi, Pore size dependent behavior of hydrated Ag<sup>+</sup> ions confined in mesoporous MCM-41 materials under synchrotron x-ray irradiation, *Ana. Sci.* 28 (2012) 639-641.
- ⑨ T. Yamaguchi, K. Fujimura, K. Uchi, K. Yoshida, Y. Katayama, Structure of water from ambient to 4 GPa revealed by energy-dispersive x-ray diffraction combined with empirical potential structure refinement modelling, *J. Mol. Liq.* 176 (2012) 44-51.
- ⑩ 吉田亨次、早田葵、麻生真以、伊藤華苗、橘高茂治、稲垣伸二、山口敏男、メソポーラスシリカならびに規則性メソポーラス有機シリカ内に閉じ込められた水の構造とダイナミクス、*分析化学*、61 (2012) 989-998.
- ⑪ K. Yoshida, K. Vogt, Z. Izaola, M. Russina, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel, *BBA-Proteins and Proteomics* 1824 (2012) 502-510.
- ⑫ S. Kittaka, Y. Ueda, F. Fujisaki, T. Iiyama, T. Yamaguchi, Mechanism of freezing water in contact with mesoporous silicas MCM-41, SBA-15 and SBA-16; role of boundary water of pore outlets in freezing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 17222-17333.
- ⑬ T. Shimomura, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Clusters of imidazolium-based ionic liquid in benzene solutions, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 8518-8527.

- ⑭ T. Yamaguchi, H. Sugino, K. Ito, K. Yoshida, S. Kittaka, X-ray diffraction study on monolayer and capillary-condensed acetonitrile in mesoporous MCM-41 at low temperatures, *J. Mol. Liq.* 164 (2011) 53-58.
- ⑮ 山口敏男、吉田亨次、伊藤華苗、橘高茂治、高原周一、メソポーラス物質 MCM-41 中に閉じ込めた低温水の熱挙動、構造とダイナミクス、分析化学 60 (2011) 115-130.
- [学会発表] (計 11 件)
- ① T. Yamaguchi, Structure and dynamics of liquids in hydrophilic to hydrophobic mesopores, EMLG/JMLG annual meeting, 09-13 September 2013, Lille (France) (Invited).
- ② T. Yamaguchi, Thermal behavior, structure and dynamics of low-temperature water confined in mesoporous materials, *Water at Interface*, 15-26 April 2013, des Houches (France) (Invited).
- ③ T. Yamaguchi, M. Aso, H. Sugino, K. Ito, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, Thermal behavior, structure and dynamics of low-temperature water confined in periodic mesoporous organosilica, 12<sup>th</sup> Eurasia conference on chemical sciences, 16-21 April 2012, Corfu (Greece) (Invited).
- ④ T. Yamaguchi, M. Aso, H. Sugino, K. Ito, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, Thermal behavior, structure and dynamics of low-temperature water confined in periodic mesoporous organosilica, EMLG/JMLG annual meeting, 05-09 September 2012, Eger (Hungary).
- ⑤ T. Yamaguchi, M. Aso, K. Ito, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, Dynamics of water confined in some periodic mesoporous organosilica, Quasielastic neutron scattering 2012, 30 September 2012 – 04 October 2012, Nikko (Japan) (Invited).
- ⑥ 山口敏男、メソ多孔性物質中の液体および溶液の熱挙動、構造、ダイナミクス、第 35 回溶液化学シンポジウム、2012 年 11 月 12 日～14 日、東京 (招待講演)
- ⑦ T. Yamaguchi, Structure and dynamics of liquids and solutions in confinement, The 31<sup>st</sup> international conference of solution chemistry, 2 September 2011, La Grande Motte (France) (Plenary)
- ⑧ M. Aso, K. Ito, H. Sugino, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, T. Yamaguchi, Dynamics of water confined in periodic mesoporous organosilica (PMO) by quasielastic neutron scattering, International conference of analytical sciences, 22-26 May 2011, Kyoto (Japan).
- ⑨ T. Yamaguchi, T. Nagaki, K. Ito, K. Yoshida, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, P.

Fouquet, Thermal behavior, structure and dynamics of low-temperature water confined in mesoporous MCM-41 materials, The 1<sup>st</sup> Asia-Oceania conference on neutron scattering, 20-24 November 2011, Tsukuba.

- ⑩ T. Yamaguchi, K. Fujimura, K. Uchi, K. Yoshida, Y. Katayama, Structure of water and methanol-water mixture from ambient pressure to 4 GPa by energy dispersive x-ray and neutron diffraction and EPSR modeling, EMLG/JMLG annual meeting, 11-15 September 2011, Warsaw (Poland).
- ⑪ K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, P. Fouquet, D. Bowron, Liquid matter conference, 6-10 September 2011, Wien (Austria).

[図書] (計 1 件)

山口敏男、三共出版、錯体の溶液化学、2012、368 (11-25).

[その他]

ホームページ等

<http://www.sc.fukuoka-u.ac.jp/~ac/yamaguchi>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 敏男 (YAMAGUCHI Toshio)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：7 0 1 5 8 1 1 1

### (3) 連携研究者

吉田 亨次 (YOSHIDA Koji)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：0 0 3 0 9 8 0 0

稲垣 伸二 (INAGAKI Shinji)

株式会社豊田中央研究所・稲垣特別研究室・シニアフェロー

研究者番号：3 0 3 7 4 0 8 6