

橋川祥史（京大化研）

真に水分子の性質を明らかにするためには、単一水分子あるいは単一水和構造を完全に外界から隔離する必要がある。自然界にはほぼ存在しえないその水分子の性質は、理論化学計算によってのみ知ることができ、適切な実験系モデルの構築は極めて限定的である。一方、フラーレンの疎水性内部空間の利用はこれを解決する最も有効な手立てであるばかりか、通常では実現が困難な超高圧状態や高電荷状態を提供可能である。ここでは、単一水分子や水和構造を取り込んだモデル分子系の構築を目指した最近の研究について紹介する。

水分子は2つの水素原子を含むが、それらの核スピンの向きに応じて2種類の異性体、すなわち *ortho*-H₂O（平行）と *para*-H₂O（反平行）に分類することができる。これら2種類の核スピン異性体間の変換はスピン禁制であるため起こりえないが、他の物質との衝突（相互作用）によりその変換が起こることが知られている。地球上に存在する *ortho*-H₂O と *para*-H₂O の割合は 3:1 である

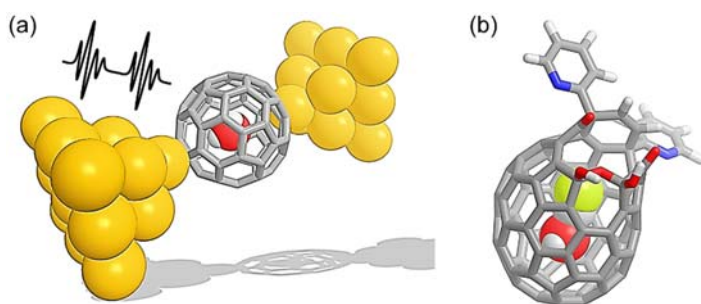


Figure 1. (a) H₂O@C₆₀ between Au electrodes and (b) (H₂O·HF)@open-C₇₀.

一方で、宇宙に存在するそれは 0.1~2.5:1 であり *ortho*-H₂O の比率が少ない。そのため、*ortho-para* 変換過程の観測や機構解析による宇宙の起源の解明を目指した研究が盛んに行なわれている。これまでに、水分子は C₆₀ 骨格の内部において、約 10 時間のタイムスケールで *ortho-para* 変換を引き起こすことがわかっている。一方、金電極間に H₂O@C₆₀ を 1 分子だけ挟み込んだ単一分子トランジスタを構築し (Figure 1a), テラヘルツ波を照射した際のトンネル電流変化を観測したところ、*ortho*-H₂O および *para*-H₂O の量子回転励起に対応するコンダクタンス変化が見られた¹。単分子の測定から2状態が同時に観測されたというこの事実は、測定タイムスケールよりも短い時定数（数分程度）で2つの核スピン異性体間を揺らいでいることを示しており、分子内に進入してくるスピン揺らぎをもった伝導電子との相互作用が速い *ortho-para* 変換を誘発したと考えられる。

C₆₀ よりも大きな内部空間をもつ C₇₀ では 2 分子の挿入が可能であり、例えば水和酸を包摂した (H₂O·HF)@C₇₀ を合成することができる²。水分子の包摂には、13 員環の開口部をもつ C₇₀ 誘導体を利用するが (Figure 1b), 実際に包摂に関与するのはこの化合物の開口部上から水分子が脱離することによって生じる 16 員環体である。興味深いことに 160 °C において水分子の内包率はわずか 9% に留まるのに対し、HF 存在下ではより低い 140 °C においても水分子換算で 77% に達する。すなわち、水分子の挿入プロセスには HF 分子との水素結合が関与しており、HF が触媒的に作用することで水分子の効率的内包が達成されると考えられる。

1) S. Du, Y. Hashikawa, H. Ito, K. Hashimoto, Y. Murata, Y. Hirayama, K. Hirakawa, *Nano Lett.* **2021**, *21*, 10346–10353.

2) R. Zhang, M. Murata, A. Wakamiya, T. Shimoaka, T. Hasegawa, Y. Murata, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1602833.

PROFILE

橋川祥史（京都大学化学研究所 助教）

2010 年 新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科 卒業、2010~2013 年 (株)住化分析センター 愛媛事業所 安全工学研究室、2012~2013 年 住友化学(株) 火災爆発体感研修 講師、2017 年 京都大学大学院 工学研究科 博士後期課程 退学、2017 年より現職。2019 年 博士 (工学)。専門は安全工学、構造有機化学。