

## 自己組織化により形成された M6L4 型かご状錯体内部に存在する水クラスターの光化学反応に対する赤外分光法による解析

(名工大院工<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>・CREST/JST<sup>3</sup>) ○古谷祐詞<sup>1,3</sup>、吉沢道人<sup>2,3</sup>、藤田誠<sup>2,3</sup>、神取秀樹<sup>1,3</sup>

【序】 水分子は様々なプロトン移動反応に関与していると考えられている。例えば、光や化学エネルギーを利用して、膜内外にプロトン濃度勾配を形成するプロトンポンプ蛋白質がある。古細菌に存在するバクテリオロドプシンは光エネルギーを用いる世界最小のプロトンポンプ蛋白質であり、そのプロトン輸送機構においてもタンパク質内部に存在する水分子が重要である[1, 2]。ナノ空間でのプロトン移動を詳細に解析するためには、そのモデル化合物における研究も有用である。シス位を 2,2'-ビピリジンで保護したパラジウム錯体と正三角形のパネル状分子である

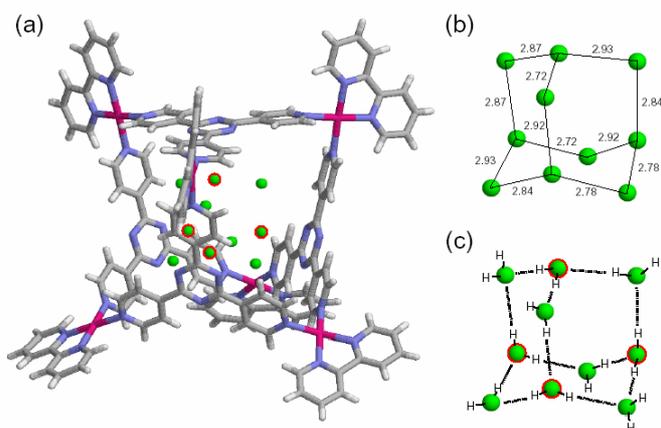


図 1 (a) Pd-Nanocage の結晶構造 (b)水クラスター部分 (c)予想される水素結合構造 (中性子結晶構造解析により赤丸で示した水分子の水素原子はトリアジン環に向いていないことが分かっている)

2,4,6-トリス(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジンからなる M6L4 型かご状錯体 (以下、Pd-Nanocage と呼ぶ) は、配位結合を駆動力とした自己組織化により特異なナノメートルサイズの空間を内部に形成する。これまで様々な分子がゲストとして取り込まれることが分かっているが、水分子も 10 分子が水素結合により、氷結晶構造状のクラスターを形成していることが報告されている (図 1) [3]。

本研究では、そのようなナノ空間に存在する水分子が、外部の水分子とどのように異なるのかを赤外分光法により解析した。そのため、内部の空間を埋め

るために 4 分子のアダマンタン分子をゲストとして取り込んだ Pd-Nanocage との比較を行った。

【実験方法】 約 6 mM の Pd-Nanocage 水溶液および 4 分子のアダマンタンを含む Pd-Nanocage を BaF<sub>2</sub> 製の赤外窓板上に 30  $\mu$ L 滴下し、デシケーター内を真空引きしながら乾燥させた。その後、フィルム試料の近傍に約 1  $\mu$ L の水を置き、もう 1 枚の窓板とシリコン製 O-リングで密封することにより水和した。DIGILAB 社 (現 Varian 社) の FT-IR 分光器である FTS7000 に低温冷却用のクライオスタット (Oxford 社製 OptistatDN) を設置し、温度を 77~280 K まで 0.1 K の精度で調節した。UV 光 (300-400 nm) の照射は朝日分光社の MAX-301 を使用した。

【結果と考察】 図 2 は Pd-Nanocage の水和フィルム試料の O-H 伸縮振動領域を示したものである。上段の点線が乾燥状態、実線が水和後 30 分経過したスペクトルである。上段の実線と点線の差スペクトルを下段に示した。両者のピークは 3284  $\text{cm}^{-1}$  と 3378  $\text{cm}^{-1}$  と異なっており、前者は氷の O-H 伸縮振動に近く、ケージ内部で氷状水素結合を形成しているという X 線結晶構造解析

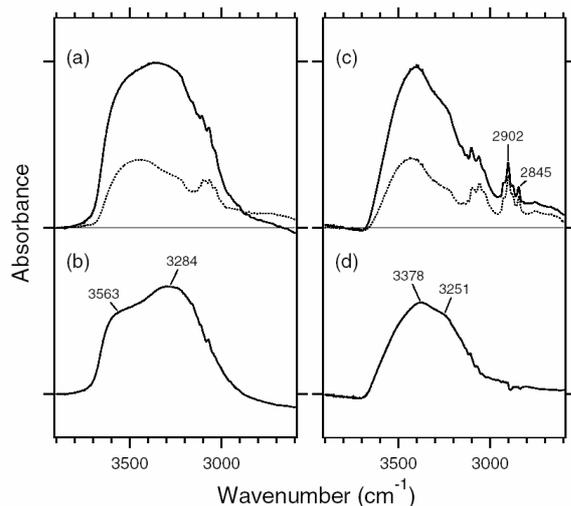


図 2 OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル (a) 水クラスターあり (c) アダマンタン 4 分子内包 (実線は水和後 30 分、点線は乾燥状態) (b), (d) 上段の実線と点線から計算した差スペクトル

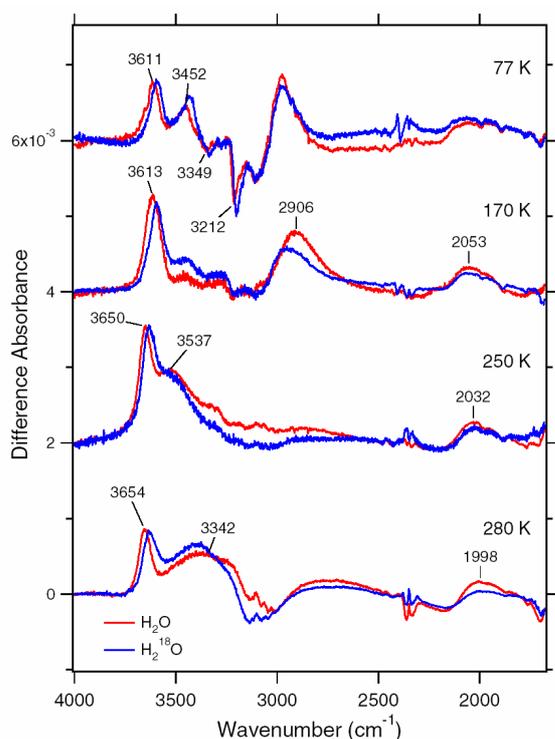


図 3 紫外線照射中と暗中之赤外差スペクトル 赤線は H<sub>2</sub>O 水和、青線は H<sub>2</sub><sup>18</sup>O 水和での計測である。

ないかと考えられる。Pd-Nanocage は水分子の電子移動やプロトン移動を研究するのに有用な「分子フラスコ」として活用できるものと期待される。

#### 【参考文献】

- [1] H. Kandori, *Biochim. Biophys. Acta* 1658, 72-79 (2004).
- [2] Y. Furutani et al., *Photochem. Photobiol. Sci.* 4, 661-666 (2005).
- [3] M. Yoshizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2798-2799.
- [4] M. Yoshizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9172-9173.

と矛盾しない結果である。(c)にはケージ内部に取り込まれたアダマンタンの C-H 伸縮振動が確認できる。また、77~270 K へと冷却したところ、両者の OH 伸縮振動領域のスペクトルは大きく異なることも確認した。

次に、紫外線照射時の光化学反応による赤外吸収スペクトルの変化を解析した。Pd-Nanocage 水溶液の電子吸収スペクトルを計測したところ、308 nm ( $\epsilon=86,400$ ) および 321 nm ( $\epsilon=71,900$ ) に、LMCT 遷移による吸収帯のバンドが見られた。本研究では、この吸収帯のみを励起し、骨格を形成する有機分子の吸収帯を励起しないような光条件 (300-400 nm) で実験を行った。これまで、藤田と吉沢は、アダマンタンが内包している Pd-Nanocage に紫外光を照射すると、光酸化反応によるアダマンタンの水酸化反応が生じることを報告しているが [4]、内部に水分子しか存在しない状態では何も反応が生じていないと考えられていた。図 3 は紫外光照射中と暗中之赤外差スペクトルを様々な温度で計測したものであるが、予想に反して、大きなスペクトル変化が観測された。H<sub>2</sub><sup>18</sup>O により水分子のバンドを帰属したところ、3600 cm<sup>-1</sup> 付近に弱い水素結合を形成した水分子による OH 伸縮振動が見られ、2000 cm<sup>-1</sup> 付近にはプロトン化した水分子による OH 伸縮振動と考えられるバンドが観測された。このような差スペクトルは内部にアダマンタンを内包した Pd-Nanocage では観測されなかったので、内部の水分子が紫外線照射時に変化していることに由来すると結論づけた。おそらく LMCT 遷移が生じた際に、水分子から電子が引き抜かれ、OH ラジカルと H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>が過渡的に生成したためでは