

M6L4 型かご状錯体のアダマンタン包接体における 光誘起電子移動反応の赤外分光解析

(名工大院工¹・東大院工²・東大院理³・東工大資源研⁴)

○古谷 祐詞¹、河野 正規²、中林 耕二³、吉沢 道人⁴、神取 秀樹¹、藤田 誠²

【序】 生体系での自己組織化によって生み出される蛋白質は非常に大きな分子量からなる巨大分子であるが、その機能発現においては、活性部位と呼ばれる局所的な領域が決定的な役割を果たしている。演者は、光駆動プロトンポンプおよび光センサー機能を有する古細菌型ロドプシンに対する赤外分光計測により、蛋白質内部に存在するたった1つの水分子やアミノ酸残基の光誘起構造変化を見だし、それらの構造変化がポンプやセンサーといった機能発現と密接に関連していることを明らかにしてきた^{1, 2}。

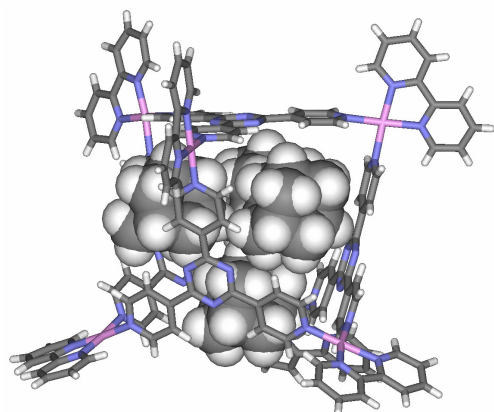


図 1 アダマンタンを 4 分子内包した Pd-Nanocage の結晶構造

スティック表示した分子は、シス位を 2,2'-ピ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 2,4,6-トリス(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジンからなる M6L4 型かご状錯体である。CPK 表示した分子がアダマンタンである。

物質系の自己組織化の目標の一つとして、蛋白質などの生体系で実現している機能素子を模倣し、さらにはそれ以上の機能性を有する物質を人工的に生み出すことがある。藤田らが開発した、金属の配位結合を駆動力とした自己組織化により形成されるかご状錯体は、内部に疎水空間を持ち、様々な分子の反応場を提供するだけでなく、それ自身が光エネルギーを吸収することによりアルカンの酸化反応を生じさせる興味深い超分子化合物である³。

今回我々は、アダマンタン 4 分子を内包したケージ化合物 (図 1) に対する赤外分光計測により、光誘起 1 電子移動により生じるホストアニオンラジカルの直接観測に成功した。電気化学計測、DFT 計算と組み合わせることで、この反応の第一段階が、ゲストから極端に電子不足であるホストのトリアジン環への 1 電子移動であることを明確に示した。

【実験方法】 3.2 mM のアダマンタン内包 Pd-Nanocage 水溶液 100 μ L を窒素ガスで通気処理し、溶存酸素を除去した。8 μ L の試料を 50 μ m のシリコン製スペーサーと共に 2 枚の BaF₂ 製の赤外窓板で挟んだ溶液試料を用いた。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 277 K に保った。UV 光 (300-400 nm) の照射は朝日分光社の MAX-301 を使用した。また、UV 光照射前後の赤外差スペクトルを計測した後に、同じ試料を用いて紫外可視吸収スペクトルを計測することにより、アニオンラジカル ($\lambda_{\max} = 630$ nm) の生成を確認した。Pd-Nanocage の基準振動解析およびサイクリックボルタモグラム (CV) の計測は東大・藤田研において河野らが行った。

【結果と考察】 アダマンタン内包 Pd-Nanocage 水溶液 (3.4 mM) に紫外線を照射し、赤外吸収の変化を調べた(図 2)。その結果、トリアジン配位子に由来する 1529, 1379, 1065 cm^{-1} の吸収に顕著な減少が見られ、配位子が光照射後に構造変化していると考えられる(図 2a)。照射前の吸収と比較することで、この振動数はトリアジン環の C=N 伸縮およびトリアジン環とピリジン環の変角振動に相当し、アニオンラジカルの形成に伴って配位子であるトリアジン環の化学結合に大きな変化が生じたことを意味する。これは、光照射前のケージ錯体の振動計算(スケール因子: 0.985)からトリアジン環の C=N 伸縮振動に相当する特徴的な強い吸収が 1505 cm^{-1} に、ピリジン環やトリアジン環の非対称変角振動が 1348 cm^{-1} に、ピリジン環の対称変角振動が 1051

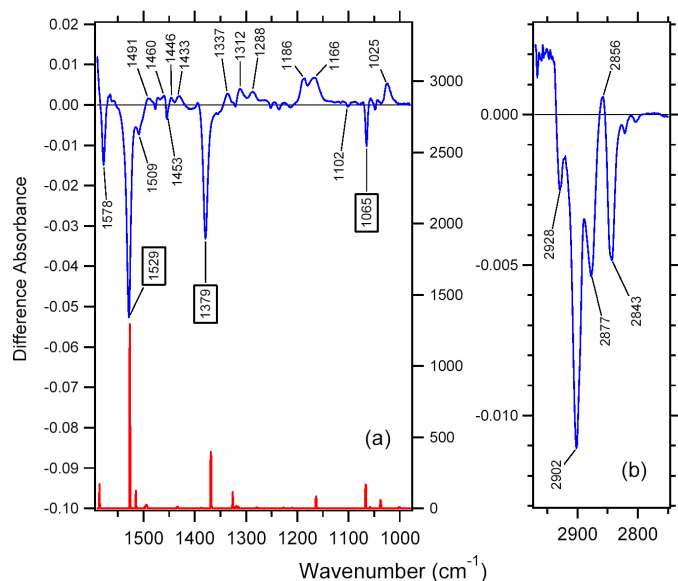


図 2 紫外光照射前後の赤外差スペクトル(青線)および DFT 計算による基準振動スペクトル(赤線)

アダマンタン内包ケージ化合物に対して、 $>300 \text{ nm}$ の紫外線を 18 分間照射した前後の赤外差スペクトル。ケージ化合物に対する DFT 計算は B3LYP/lanl2dz/6-31G で行った。

分子が対称性良く密にパッキングされているが、光反応後に C-O 結合を形成したアダマンタン分子の高さのために、ケージ内部のアダマンタンの分子配置が変化したことによるものと考えられる。

また、ケージが高い 1 電子受容能を有していることを確かめるため、Pt 置換体を用いて CV を計測し、1 電子還元であることを確認した。ここで重要なことは、4 電子同時に還元されていないことである。つまり、4 つの配位子は Pd を通してカップルしていて、協奏的な挙動を示していることが分かった。

以上の結果から、アダマンタンからケージ化合物への電子移動反応は 1 電子還元であり、ケージを構成する 1 つのトリアジン環が関与していることが明らかになった。化学反応を伴う電子移動反応の人工系はほとんど例がなく、今回報告したケージ化合物は電子移動反応のモデル系として最も有望な人工系といえるであろう。

【参考文献】

- [1] Y. Furutani et al., *Photochem. Photobiol. Sci.* 4, 661-666 (2005). [2] M. Ito et al., *Biochemistry* 47, 6208-6215 (2008). [3] M. Yoshizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9172-9173 (2004).

cm^{-1} に見積もられたことから支持される。これらの赤外吸収バンドの減少は、光照射によるゲストから配位子への 1 電子移動が起こり、トリアジン部位に捕捉されたことを示唆する。その吸収強度の減少は約 25% (23-30%) であったが、これはケージに含まれる 4 分子のトリアジン配位子のうち、1 分子が変化したことを示唆している。

一方、炭化水素領域の吸収にも変化が観測された。図 2b に示すように、C-H 伸縮振動に由来する 2902, 2877, 2843 cm^{-1} の吸収に約 60-70% の減少が見られた。1 分子のアダマンタンの酸化反応により、他の 3 分子のアダマンタンの構造にも影響があることが判明した。光反応前のアダマンタンは 4