

業績紹介：かご状有機金属錯体の光誘起 1 電子移動反応に伴う構造変化を計測

古谷祐詞 (分子研・公募班 A01 研究代表者)
吉沢道人 (東工大資源研・研究分担者)

論文題目: "In situ Spectroscopic, Electrochemical, and Theoretical Studies on the Photoinduced Host-Guest Electron Transfer that Precedes Unusual Host-mediated Alkane Photooxidation"

著者: Yuji Furutani, Hideki Kandori, Masaki Kawano, Koji Nakabayashi, Michito Yoshizawa and Makoto Fujita
雑誌巻号: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4764-4768 (2009)

「かご状有機金属錯体」は、自己組織化により特異なナノメートルサイズの疎水的空間を内部に形成し、様々な化学反応の場を提供する「分子フラスコ」としてはたらく。これまでにアダマンタン内包かご状錯体(図 1)において、光誘起電子移動が生じることが明らかにされている[1]。また、室温で氷と同じ水素結合構造を形成した水クラスターも報告されている[2]。公募研究課題では、この特異なナノ空間中における水クラスターおよびアダマンタンの光化学反応メカニズムを赤外および可視分光法で比較解析し、ナノ空間に束縛された水クラスターの水素結合ダイナミクスを明らかにすることを最終的な目的としている。

今回、アダマンタンを内包したかご状錯体に対する低温赤外分光解析により、光電子移動によるかご状錯体(図 2a) およびアダマンタン(図 2b)の構造変化を検出した(実験は異動前の名古屋工業大学神取研究室に

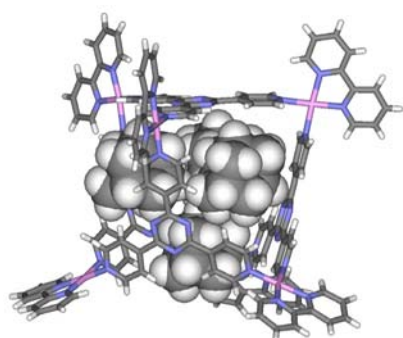


図 1. アダマンタンを 4 分子内包したかご状錯体の結晶構造

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。

おいて行った)。定量的な解析により、かご状錯体を形成する 4 個の 2,4,6-トリス(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジンの 1 つが、1 電子を受容して、赤外吸収変化をもたらしているものと結論づけた。

本研究成果は、ゲストからホストへの光誘起電子移動に伴う構造変化を人工系において初めて検出したものである。

引用文献

- [1] M. Yoshizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9172-9173 (2004)
[2] M. Yoshizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2798-2799. (2005)

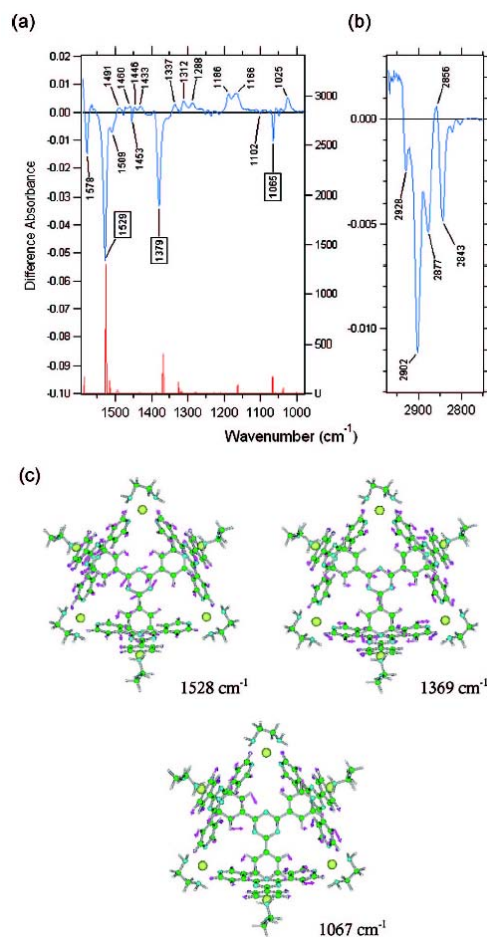


図 2. 紫外光誘起赤外差スペクトルと基準振動解析

(a) かご状錯体の C-N 伸縮および変角振動変化 (b) アダマンタンの C-H 伸縮振動変化 (c) 光反応前のかご状錯体に対する基準振動解析 (DFT B3LYP/lanl2dz/6-31G) 1528, 1369, 1067 cm^{-1} の振動モードを矢印で示した。スペクトルは(b)の赤線で示したが、実測値と良く合っている。

業績紹介：有機イオンの疎水性水和殻が界面で破壊される様子をはじめて観察

山方 啓 (北大触媒・A02 公募班)

論文題目: "Destruction of the Hydration Shell around Tetraalkylammonium Ions at the Electrochemical Interface"

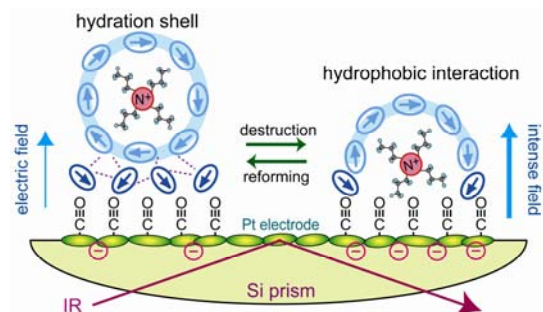
著者: Akira Yamakata* and Masatoshi Osawa

雑誌巻号: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6892-6893 (2009)

水分子と物質のあいだに働く親水性・疎水性相互作用は周りの水分子のスタティックな構造とダイナミクスに影響を与えるため、分子の反応性や機能性の発現機構を支配している。疎水性相互作用を研究するモデルとして、溶液化学の分野ではテトラアルキルアンモニウムイオン (R_4N^+) の水和構造が調べられている。水分子はアルキル基との反発を避けるため水分子同士で水素結合を作り、疎水性水と呼ばれる水和殻を形成する。電気化学の分野において、 R_4N^+ は電解質として良く用いられるが、その水和構造が電極界面でどのように変化するかを調べた例は全くない。そこで、本研究では、電極界面における R_4N^+ の水和構造とその構造変化を赤外分光法を用いて調べた。電極界面では、電位を制御することで界面の R_4N^+ の濃度とイオンと表面間に働く相互作用を制御できる。ここでは、表面に吸着した分子と R_4N^+ が直接相互作用するまでに、これらを保護している水和殻の構造がどのように変化するかということに着目した。

CO が吸着した Pt 電極表面を 0.02 M 過塩素酸テトラプロピルアンモニウム (Pr_4NP) 溶液中で赤外分光測定した。電位を 200 から -1000 mV に掃引すると、 Pr_4N^+ イオンの C-H 変格振動に帰属されるバンドが 1487, 1465, 1388 cm^{-1} に現れ増加した。これは、電極表面が負に帯電すると溶液側にカチオンが偏析し、電気二重層を形成する過程に相当する。この時、O-H 伸縮振動領域の変化をみると、200 から -300 mV の領域では 3477 と 3357 cm^{-1} に水素結合したバンドが増加した。この水素結合バンドの増加は、 Pr_4N^+ の増加と良く対応するため、これは、 Pr_4N^+ の周りの水の構造を反映し、バルクの水よりも、より構造化されていることがわかった。

電位を -300 mV 以下にすると、 Pr_4N^+ の界面濃度は引き続き上昇するにもかかわらず、水和殻に帰属される二つのバンドと、CO と相互作用した水に帰属される 3650 cm^{-1} のバンド強度が減少する様子が観測された。



Scheme 1. Structure and destruction of the hydration shells around Pr_4N^+ ions on CO-covered Pt electrode.

これは、電場強度が強くなるとイオンが表面に引きつけられる力が強くなるため、表面との相互作用により水和殻が破壊されたことを示している。また、水和殻が破壊されるとイオンと CO が直接相互作用が可能になり、CO のスペクトル形の非対称性増加として観察された。

以上、有機イオンを保護している水和殻が電極界面で破壊される様子をはじめて観察した。しかし、親水性水和殻の場合はどうなのか？そして、これらの水和殻の破壊はどのような時間領域でおこるのか？という疑問が残る。それらの結果は次の機会に紹介する。

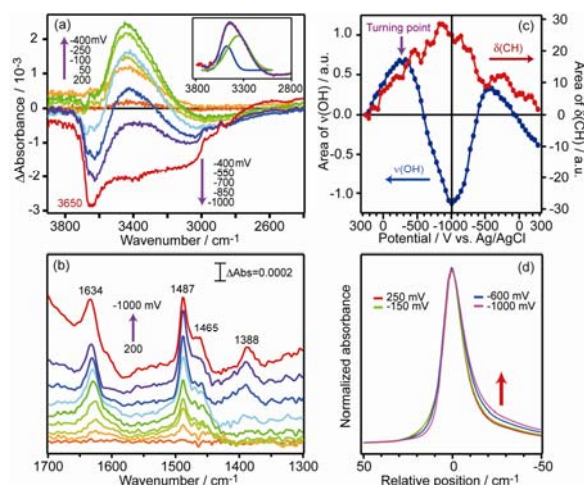


Figure 1. IR spectra of a CO-covered Pt electrode in 0.02 M tetra-propyl ammonium perchlorate, measured during a potential sweep at 5 $mV s^{-1}$. (a) High and (b) low frequency regions. (c) Red and blue plots show the integrated band intensities of $\delta(CH)$ (1500~1430 cm^{-1}) and $\nu(O-H)$ (3750~2800 cm^{-1}), respectively. (d) Comparison of the spectral lineshape of on-top CO measured at 250, -150, -600, and -1000 mV. Peak top position and intensity were normalized.

栗津邦男氏らの研究成果が新聞に掲載される

栗津邦男氏（A01 班、計画研究）らによる研究成果が、日刊工業新聞、神戸新聞、月刊メディカル V 誌に掲載されました。

日刊工業新聞 2009 年 3 月 13 日

赤外レーザーで胆石破砕

阪大と神戸大 安全手法を実証

【神戸】大阪大学工学部 神戸大学医学部の東健教授らは、赤外レーザーによる安全で侵襲の少ない胆石破砕手法を動物実験で実証した。赤外レーザーを用いた胆石微粉砕装置の実用化研究の成果。装置が実用化できれば、生体に悪影響を与えずに胆石治療ができると期待される。

実験では生きたミニプタの胆管内にヒトの胆石を留置し、光ファイバーを挿入して特定波長の赤外レーザー光を照射。その結果、胆石の化学結合が外れて胆石のみが微粉砕され、胆管など周囲の組織には損傷がないことを確認した。

同研究は 07-08 年度の兵庫県 COE プログラム推進事業で実施された。

研究科の栗津邦男教授と

神戸新聞 2009 年 3 月 12 日

レーザーで胆石粉砕

患者の負担軽減

動物実験成功

兵庫県、神戸市や県内大手企業が参画する新産業創造研究機構（神戸市中央区）は 11 日、大阪大や神戸大などと共同で、胆石を微細な粉に分解するレーザー治療技術の実験に世界で初めて成功したと発表した。

胆石は直径約 1 センチ程度に砕けた方が必要だが、硬く大きい場合は、腹部に小さな穴を開け胆のうごと摘出するのが一般的。開腹が必要なる場合もある。

（内田尚典）

発を進め、二、三年後に患者向けの臨床試験入りを目指す。

胆石患者は国内で年間約 100 万人。石が小さく軽症なら、薬で溶かす治療も可能だが、硬く大きい場合は、腹部に小さな穴を開け胆のうごと摘出するのが一般的。開腹が必要なる場合もある。

分の一、程度に砕けた体外に排せつされる。レーザー光は高熱を発生しないため、周囲の内臓組織に当たっても傷つけない。神戸・ポートアイランド 2 期の研究施設でデータをとり、効果と安全性を確認した。今後、機器開

業 界 情 報

レーザーで安全・低侵襲に胆石を微粉碎！
～動物実験に成功～

大阪大学工学研究科・粟津邦男教授、神戸大学医学部・東 健教授、神戸大学医学部研究科・久津見弘准教授らのグループは共同で、赤外レーザーによる安全で低侵襲な胆石の微破碎の原理実証で、ミニブタを使っての動物実験に世界で初めて成功した。

2月15日に神戸医療機器開発センターで実施された実験では、生体ブタの胆管内にヒトの胆石を留置し、光ファイバーを胆管内に挿入してレーザー照射を行い、胆石の微粉碎と胆管の無損傷を確認するというもの。

原理的に胆管等の人体組織はレーザー照射の影響を受けないため、胆道損傷を起さず結石のみを消失させることができるという革新的なもの。内視鏡を通じ、胆管に光ファイバーを挿入し、結石を破碎するので、低侵襲であるとともに、微粉碎することで結石の残留の可能性も

低いという。

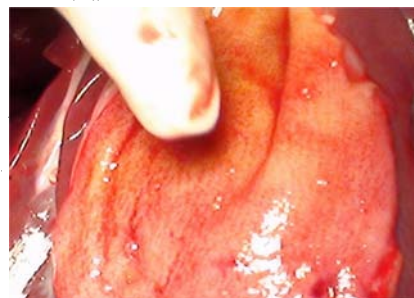
現在行われている低侵襲の胆石除去は腹腔鏡下胆嚢摘出手術のため、胆嚢も含めて除去されるのが主流で、この他、開腹、胆石溶解剤の内服治療から体外衝撃波を用いた破碎療法などがある。

今回の実験では胆石を破碎できるレーザー強度で照射しても、胆管など周囲の組織に損傷が見られず、粟津教授は「内視鏡を用いた全く新しいレーザー医療の実現に弾みがついた」と語っている。

この研究は(財)新産業創造研究機構が代表機関をつとめ、平成19・20年度兵庫県COEプログラム推進事業「赤外レーザーによる胆石微粉碎装置の実用化実験」(メンバー：大阪大学、神戸大学、(株)神戸工業試験場、神戸バイオメディアクス(株))により実施されたもの。今後グルー



▲レーザー照射後の穴の開いた胆石(中央部)



▲レーザー照射位置

プは「先端医療開発特区(スーパー特区)」の「消化器内視鏡先端医療開発プロジェクト」(代表：田中紘一・先端医療センター長)で機器開発を産学連携で進めていく予定で、胆石だけで

なく隣石も対象とした機器の開発や、胆石の成分が患者ごとに異なるため、赤外レーザーを用いた胆石の成分診断をする装置の開発も進める予定としている。