

錯体化学若手の会 夏の学校 2009



2009年8月5日（水） - 8月7日（金）

国民宿舎みやじま杜の宿

広島県佐伯郡宮島町大元公園

主催 錯体化学若手の会

錯体化学若手の会 夏の学校 2009 プログラム

8/5 (水) 第1日目

12:30- 受付

13:30-14:00 <Y1> 澤田 知久 (東京大院工・藤田研)
「自己組織化疎水空間内での生体分子の構造制御」

14:00-14:30 <Y2> 中根 大輔 (名工大院工・増田研)
「Superoxide dismutase における Ni 錯体部位と蛋白質環境の強相関を考える」

14:30-15:30 <S1> 北川 宏 先生 (京都大院理、九州大院理)
「固体プロトニクス」

15:30-15:45 休憩

15:45-16:15 <Y3> 大川原 徹 (九州大院工・久枝研)
「ポルフィセン金属錯体の錯体化学的、有機化学的修飾による酸化還元挙動の制御」

16:15-17:15 <S2> 渡辺 芳人 先生 (名古屋大院理)
「蛋白質の中の錯体化学」

17:30- ポスターセッション&懇親会 (立食形式)

21:00- 二次会 (自由参加)

8/6 (木) 第2日目

9:00-9:30 <Y4> 正岡 重行 先生 (九州大院理・酒井研)
「金属錯体を触媒とする水の分解反応」

9:30-10:30 <S3> 福山 秀敏 先生 (東京理大理)
「p-d 系の物性」

10:30-10:45 休憩

10:45-11:45 <S4> 藤嶋 昭 先生 (神奈川科学技術アカデミー)
「光触媒の最近の進展」

12:00-17:00 エクスカーション (自由時間)

17:00-18:00 <S5> 山下 正廣 先生 (東北大院理)
「Perspectives in Multi-Functional Single-Molecule Magnets and Single-Chain Magnets」

18:30- 懇親会

21:00- 二次会 (自由参加)

8/7 (金) 第3日目

9:00-9:30 <Y5> 金井塚 勝彦 先生 (中央大理工・芳賀研)
「多脚アンカー基をもつレドックス錯体の電極固定とその機能」

9:30-10:30 <S6> 香月 勲 先生 (九州大院理)
「触媒は酵素にどこまで迫れるか? 酸化反応を例として」

10:30-10:45 休憩

10:45-11:45 <S7> 北川 進 先生 (京都大学 物質-細胞統合システム拠点)
「配位空間の化学はどのように生まれたのか? -歴史、今、未来-」

12:00- 連絡事項 + 写真撮影

12:30- 解散

自己組織化疎水空間内の生体分子の構造制御

東京大学大学院工学系研究科 藤田研究室

博士課程3年 澤田 知久

はじめに

DNA やタンパク質では、静電相互作用や水素結合、疎水性相互作用といった弱い相互作用が無数に働くことにより、非常に精密で高度な立体構造が構築され機能している。しかしながら、短いヌクレオチドやペプチド断片では、十分に安定化されず、特定の立体構造をとることが出来ない。本研究では、有機配位子と金属イオンの自己集合から得られる中空錯体の人工的な疎水場を利用して、ヌクレオチドやペプチド断片を水中で丸ごと包接し、その水素結合を上手く安定化することで特異的な構造の誘起に挑戦した。

最短ヌクレオチド二重鎖¹

DNA 鎖は、核酸塩基の相補的な水素結合と、上下のスタッキングにより安定化され、水中で二重鎖を形成する。しかし、3塩基以下の短いヌクレオチドは水中でランダムなコンホメーションをとり、それ自身では二重鎖を形成できない²。本研究では、平面状の疎水性空間を有するピラー型かご状錯体 **1** により、通常は二重鎖を形成出来ない様な短いヌクレオチド鎖を包接することで、「最短のヌクレオチド二重鎖」を構築することを試みた。1の重水溶液 (2 mM) にモノヌクレオチド A と U を 1 当量ずつ加え室温で混合した。¹H NMR 測定から、かご状錯体 **1** が存在しない場合に比べ、核酸塩基部位 (アデニンとウラシルの両方) のプロトンシグナルが顕著に高磁場シフトして観測され、核酸塩基部位が **1** 内へ選択的に包接されたことが示唆された。単結晶 X 線構造解析の結果、アデニンとウラシルがペアで包接され、2つの水素結合 (2.92 Å と 2.88 Å) を形成していることが明らかとなった (図1)。得られた塩基対は、Hoogsteen 型の塩基対であり、これは **1** の空間の形状に合わせて核酸塩基対が誘起されたためと考えられる。一方、モノヌクレオチド G と C を用いた場合では、グアニンとシトシン間の3本の水素結合形成により、Watson-Crick 型の水素結合対が形成した³。以上より、かご状錯体 **1** とモノヌクレオチドの間に、疎水性相互作用やπ-π相互作用、静電相互作用といった駆動力に加えて、錯体 **1** の疎水場中で水素結合が有効に働いたため、それぞれの核酸塩基対が選択的に形成したものと考えられる。なお、錯体 **1** のピラー状配位子を伸長することで、T-A 配列のジヌクレオチドの核酸塩基対形成にも成功している。

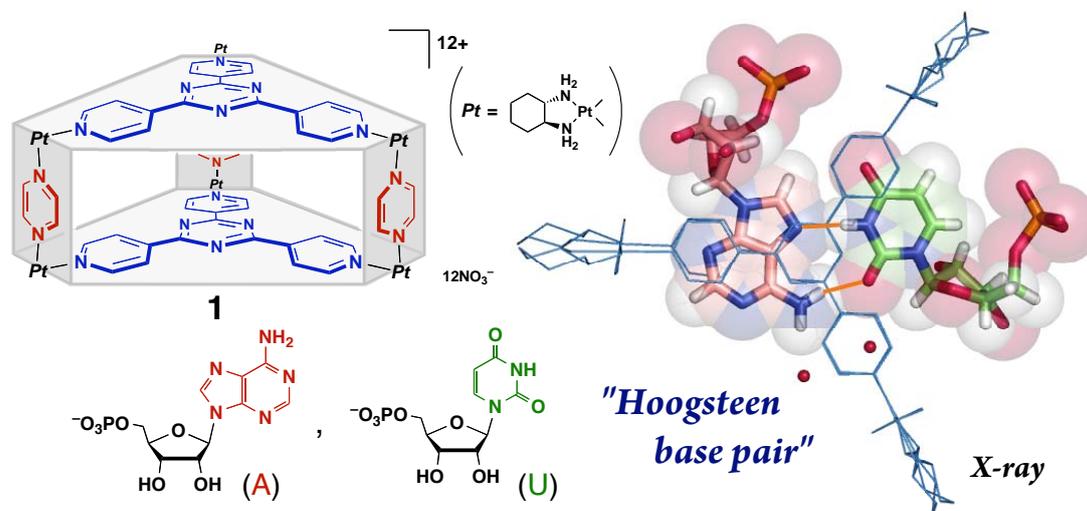


Figure 1. ピラー型かご状錯体の構造式、およびモノヌクレオチド A・U 包接錯体の結晶構造

最小ペプチド 3_{10} ヘリックスと $3_{10}/4_{13}$ 混在ヘリックス⁴

本研究のコンセプトは、ペプチド分子についても適用することも出来た。3枚のポルフィリン配位子から成るポルフィリンプリズム錯体は、アラニン3残基のペプチド断片を、水中で強く包接し、特異的に β ターン (3_{10} ヘリックス) 構造へフォールディングする⁵。今回、単結晶X線構造解析によって、錯体2内に包接されたペプチドの詳細な構造を明らかにすることが出来た。キラルなシスキレート状配位子をPdイオンに適用したポルフィリンプリズム錯体2にアラニン3残基のペプチド3を水中で包接させ、ゆっくりと濃縮することで単結晶を得た。X線構造解析の結果、プリズム錯体2の内部空間では、ペプチド3はN末端のアセチル基(i)の酸素原子とアラニン(i+3)のアミド窒素原子間で水素結合した 3_{10} ヘリックス構造が明らかとなった(図2a)。またこの構造は、以前に行ったNOE相関に基づいたMD計算の予想構造と良い一致を示した。わずか3残基のアミノ酸残基のペプチドから成る最小の 3_{10} ヘリックス(β ターン)の構築に成功したと言える。ところが、N末端をグリシンで1残基伸長した4残基のペプチド4では、プリズム錯体2の内部で 3_{10} ヘリックスと 4_{13} ヘリックス(α ヘリックス)の両方の特徴を持った構造へと折り畳まれることを見出した(図2b)。2と4包接錯体の結晶構造では、 3_{10} ヘリックスに相当する水素結合(2.9 Å)に加え、アセチル基(i)のカルボニル酸素原子と3番目のアラニン(i+4)のアミド窒素間にも水素結合(2.8 Å)が観測された。この様な $3_{10}/4_{13}$ 混在ヘリックスは、さらにグリシンを1, 2残基ずつ伸長した5, 6残基のペプチド鎖からも形成した。非常に短いペプチド断片では、構造に自由度の高いため、必ずしも α ヘリックス(4_{13} ヘリックス)が支配的ではなく、 $3_{10}/4_{13}$ 混在ヘリックスへフォールディングされ得ることが明らかとなった。

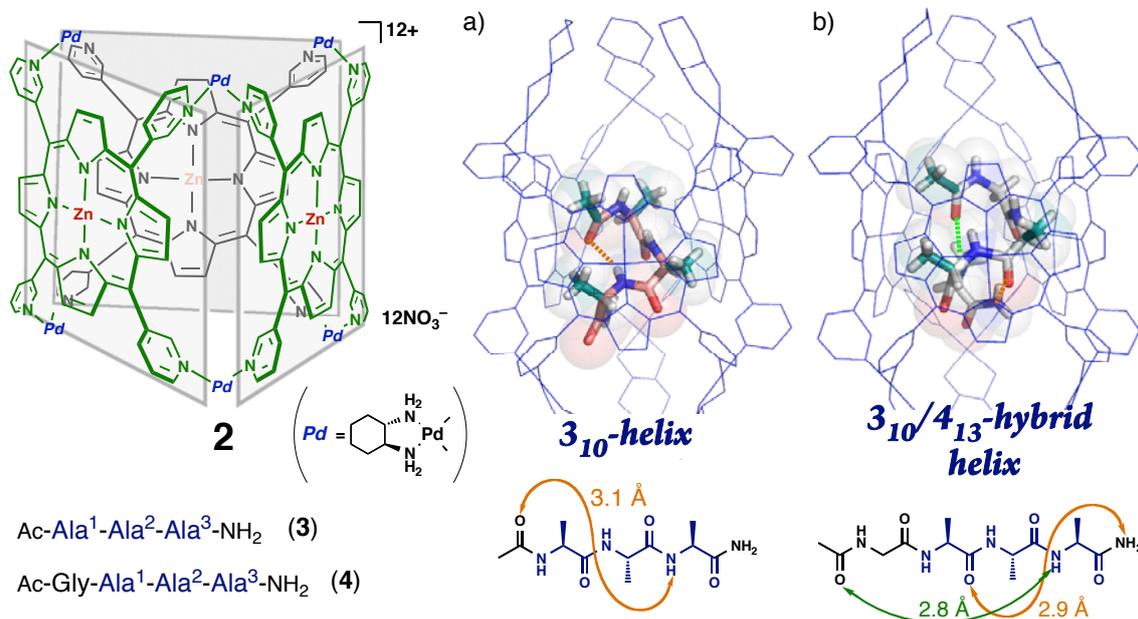


Figure 2. ポルフィリンプリズム錯体の構造式、およびペプチド包接錯体の結晶構造

おわりに

本研究では、自己組織化錯体の有する特異な疎水性空間を利用して、水中でヌクレオチドやペプチド分子の水素結合の制御を実現した。生体の優れた仕組みのエッセンスを、上手く人工的に再現出来たのではないかと考えている。今後、生体に匹敵するような巨大でより精密な構造の構築を目指し、研究を発展させていきたい。

謝辞

本研究を行うにあたり、藤田誠教授をはじめ、河野正規准教授（現 ポハン工科大学教授）、吉沢道人助教（現 東京工業大学資源研 准教授）および佐藤宗太助教、そして修士2年の畠山良幸君の多大なるご指導やご助言、ご協力を頂きました。この場をお借りして感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Sawada, M. Yoshizawa, S. Sato, M. Fujita, *Nature Chem.*, **1**, 53 (2009).
- 2) W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure* (Springer, 1984).
- 3) T. Sawada, M. Fujita, *manuscript in preparation*.
- 4) Y. Hatakeyama, T. Sawada, M. Kawano, M. Fujita, *submitted*.
- 5) S. Tashiro, M. Kobayashi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9280 (2006).

Superoxide dismutase における Ni 錯体部位と蛋白質環境の強相関を考える

(名工大院工) 中根大輔

1. 生物無機化学におけるモデル研究

無生物と異なり生命は(1)膜構造によって仕切られた界面と内部を利用し、(2)代謝を行い、(3)自己複製をする。(2)および(3)の一部は金属蛋白質に依存している。

蛋白質中に含まれる金属イオンは、蛋白質の構造維持、電子伝達、物質変換触媒などの重要な役割を果たしている。このような生体内における金属イオンの役割やその機能発現のメカニズムを対象とする研究領域を生物無機化学という。そこでは研究手法として金属蛋白質およびそのミュータントを利用する方法と、蛋白質の金属イオン周りの構造を模倣したモデル化合物を用いる方法がある。後者は触媒活性、基質および反応部位選択性などの機能面に劣るが、モデルと蛋白質の類似点、相違点をよく理解した上であれば、金属中心周りの情報を抽出し、そのメカニズムに迫ることが可能である。本研究は以下に述べる活性酸素消去の重要性と非常に稀な Ni 含有のオキシドリダクターゼである NiSOD の性質について注目した。

2. 活性酸素種と酸素障害防御^[1]

好気性生物は呼吸する O₂ の大部分を安全に利用しているが、酸化酵素、酸素添加酵素、自動酸化、光増感反応、遷移金属イオンによる触媒能などによってスーパーオキシドアニオン(O₂⁻)、過酸化水素(H₂O₂)、ヒドロキシルラジカル(・OH)、および一重項酸素(¹O₂)などの活性酸素が少量生成する。これらの活性酸素種のうち生物障害作用が最も大きいとされる・OH は、生体内では主に O₂⁻ とその不均化反応により生じる H₂O₂ とから、鉄イオンの存在下において生成する。

・OH はほとんどの細胞成分を拡散律速に近い速度で反応してしまうため、生物はこれを消去する機構を持つことはできない。そこで生物はむしろ・OH の発生源である O₂⁻ と H₂O₂ を、スーパーオキシドジスムターゼ(SOD)とカタラーゼによってできるだけ完全に消去して酸素障害を防いでいる。スーパーオキシドジスムターゼは O₂⁻ を O₂ と H₂O₂ へと不均化することにより消去し、カタラーゼは H₂O₂ を O₂ と H₂O へと不均化する。

3. NiSOD と本研究の目的

様々な金属イオンを含有する SOD のうち、活性中心にニッケルイオンを含有したものが、1996 年にある種のシアノバクテリアから発見された^[2]。この NiSOD は以下の(i), (ii)式に示すように、Ni(II)および Ni(III)状態をサイクルすることで O₂⁻ の不均化を触媒している、と考えられている。



X 線結晶構造解析により、まず還元状態(Ni(II)状態)の NiSOD 活性中心は、His1 由来の N 末端アミノ基と主鎖ペプチド由来の脱プロトン化したアミド基、ならびに Cys2 および Cys6 由来のチオレート基が、Ni(II)イオンに配位した平面 4 配位構造をもつ。

次に、酸化状態(Ni(III)状態)では、さらに His1 由来のイミダゾールが弱く相互作用した四角錐型構造を有していることが明らかになっている。ここで、第 2 配位圏の構造にも目を向けると、配位した主鎖ペプチド由来のアミド O 原子と Cys6 由来のチオレート S 原子が、それぞれ水分子や他のペプチド主鎖骨格との間で水素結合を形成していることが分かる(図 1)。

このように、NiSOD 活性中心の立体構造についてはある程度の知見が得られているが、SOD 活性を発現する上で(1) Amino-Amidato-Dithiolato 型構造の必然性、(2) 第 2 配位圏における水素結合の効果、(3) Ni(III)状態で配位する His1 由来のイミダゾールの効果などに関してはほとんど明らかになっていない。

そこで本研究では NiSOD の活性中心モデル化合物を合成し、以上の点について錯体化学的な立場で検討を行った。

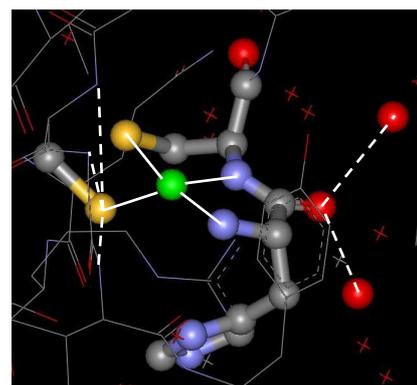


図 1: NiSOD の活性中心構造

4. 本研究の結果と考察

本研究では、NiSOD のモデル錯体として、以下の Diamino-Dithioether 型、Amino-Amidato-Dithioether 型、ならびに Amino-Amidato-Dithiolato 型の Ni(II)錯体 **1**, **2**, **3**(図 2)を合成した。その電気化学的性質を測定し、既報の関連した $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2]$ 型錯

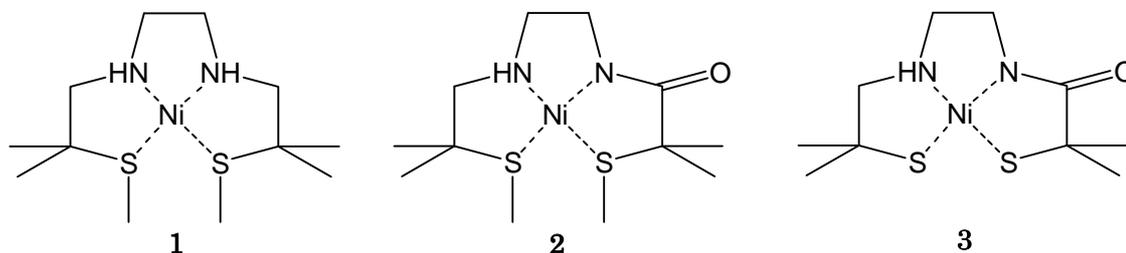


図 2: NiSOD 活性中心構造モデルとして合成した Ni(II)錯体

体を含めて比較したところ、NiSOD の活性中心に最も類似した Amino-Amidato-Dithiolato 型の Ni(II)錯体 **3** が示した Ni(II)/Ni(III)の酸化還元電位が、SOD 活性を発現するために必須の電位範囲(-0.16 ~ 0.89 V vs. NHE)に収まることが明らかになった。しかしながら、Ni(II)錯体 **3** と天然の NiSOD は非常に類似した配位環境を有しているにもかかわらず、Ni(II)錯体 **3** の DMSO 中における Ni(II/III)の酸化還元電位は-0.14 V (vs. NHE)であり、天然の NiSOD の酸化還元電位(+0.28 V)と比べるとかなり低い値であった。このように酸化還元電位が異なる理由として、天然の NiSOD には Ni 中心に配位した主鎖アミド骨格由来の O 部位、およびチオレート S 部位に対する水素結合の効果があると考えた。そこで水素結合における電子受容性に対応するアクセプター数 (Acceptor number: AN)の異なる様々な溶媒中でのサイクリックボルタモグラムの測定したところ、得られた Ni(II/III)酸化還元は、AN の高い溶媒中においてより高い電位で観測され、特に水中では+0.30 V となり天然の NiSOD の酸化還元電位にかなり近い値

となった(図 3)。これらのことから天然の NiSOD 活性中心の第 2 配位圏における水分子の水素結合には、金属中心の酸化還元電位を、SOD 活性を発現する上で適当な値にチューニングする効果があることが予測される。

このことは NiSOD が触媒する反応のうち、前節で述べた(i)式に深い関連があると考えられる。すなわち、Ni(II)状態においてはこのような Amino-Amidato-Dithiolato 型平面四配位構造を取ることで非常に安定な d^8 -low spin 型となり、軸配位が極端に弱くなる。その為、基質である O_2^- とも外圈的に反応すると考えられ、その NiSOD の Ni(II)中心における電気化学的に可逆な電子移動過程が蛋白質環境により電位を調節されて円滑に進めると推察される。実際、Ni(II)中心周りの環境が配位子骨格に及ぼす影響として、本研究では溶液中の IR スペクトル変化を測定することで検討しており、溶媒の AN の変化によって Ni(II)錯体 **3** の配位アミド基の C=O 伸縮振動のエネルギーは $1554 \sim 1573 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で変動することを確認している(図 4)。これは配位アミド基の電荷の非局在化の程度を調節することになり、その電子供与性と Ni(II)中心の酸化還元電位に対して相関があると考えられる。このような配位基に対する非共有結合性相互作用とその金属中心の酸化還元電位に相関があることは一連の $NH \cdots S$ 水素結合を有するチオラート型金属錯体を用いて示されている^[3]。したがって NiSOD における Ni(II)中心の酸化還元電位には水分子を含む蛋白質環境が及ぼす強い相関があるはずである。

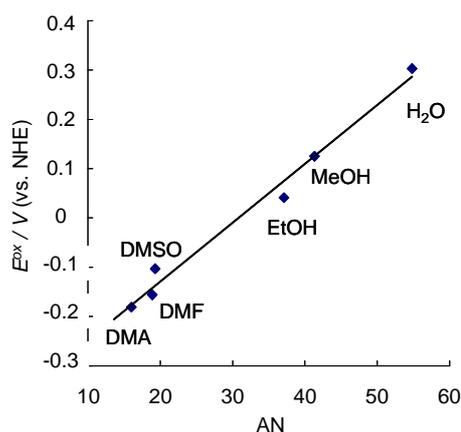


図 3: acceptor number と **3** の酸化電位の相関

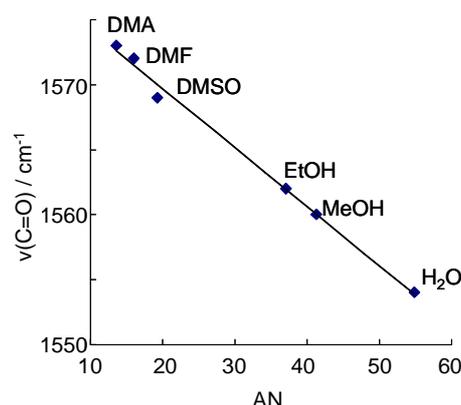


図 4: acceptor number と **3** の C=O 伸縮振動の相関

次に、NiSOD の(ii)式に対する情報を得るため、酸化型 Ni(III)錯体について ESR スペクトルによって検討を行った。ここで既に報告されている Diamidato-Dithiolato Ni(II) 錯体 **4** を比較のために導入する。Ni(II)錯体 **3**, **4** の系はそれぞれ酸化剤によって容易に一電子酸化され、対応する Ni(III)錯体 **3⁺**, **4⁺** を生成する。その状態で N-メチルイミダゾール(MeIm)またはピリジン(Py)を加えると軸配位し、五配位型の **3⁺-MeIm**, **3⁺-Py**, **4⁺-MeIm**, **4⁺-Py** を生じる。それぞれの ESR パラメータのうち、 g_x と g_y についてプロットしたものに Ni(III)状態の NiSOD のデータを付け加えたものを図 5 に示した。NiSOD も含め、それぞれの Ni(III)中心には MeIm または Py が配位していることは g_z 領域のシグナルが配位 N 原子の核スピン($I = 1$)により 3 つに hyperfine splitting (hfs) が観測されたことにより明らかである($|A_N| = 2.30 \sim 2.50 \text{ mT}$)。図 5 に示されたよう

に、 4^+-Py の系が $g_x \approx g_y$ の最も軸対称性の高い ESR スペクトルパターンを示しており、その他の系は NiSOD も含めて $g_x > g_y$ となっていた。これは Ni(III) 錯体 4^+-Py の軸対称性の高い構造がその電子構造にも表れていると考えられ、Amino-Amidato-Dithiolato 型 Ni(III) 錯体 3^+ の系では MeIm, Py のいずれが配位した場合でも $g_x > g_y$ となっていた。さらにイミダゾールが配位した系の中

で Ni(III) 状態の NiSOD は最も異方性の高いスペクトルであり、特に g_y の値が顕著に小さかった。 g_x, g_y の値はそれぞれ $2 - 6\lambda/(\Delta E_{dz^2-dyz})$, $2 - 6\lambda/(\Delta E_{dz^2-dzx})$ で与えられるため、His 残基のイミダゾールの軸配位によって dyz と dz^2 軌道のエネルギーギャップが dzx と dz^2 軌道のギャップよりも大きいことを示している。このような異方性を示すのは NiSOD の Ni(III) 周りの配位子骨格がそのキレート構造まで考慮するとともに対称性が低いことに起因していると考えられる。すなわち、NiSOD の Ni 中心周りは Amino-Amidato-Dithiolato 構造でありながら N 末端アミノ基と主鎖骨格アミド、ならびに一つの Cys 残基が繋がったキレート型配位子であり、もう一つの Cys 残基のチオラート基はそこから独立しており、キレート環の束縛を受けないということである。このことは(ii)式の反応に対しても、蛋白質環境と Ni(III) 中心の性質の間に強い相関の寄与があることを示唆しているはずである。

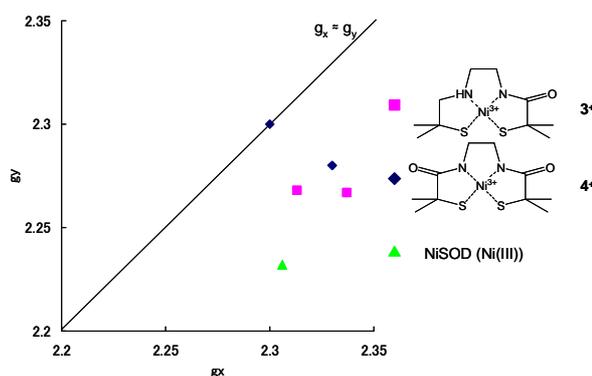


図 5: 各種 Ni(III) 種の g_x と g_y の相関

参考文献

- [1] 中野稔, 浅田浩二, 大柳善彦: 活性酸素, 共立出版 (1988)
- [2] Youn, H. D. Youn, H., Lee, J. W., Yim, I. Y., Lee, J. K., Hah, Y. C., Kang, S. O., *Arch. Biochem. Biophys.* **1996**, *334*, 341-348.
- [3] Ueyama, N., Sun, W., Nakamura, A., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4053.



5章

水素吸蔵能力ならびに、 高水準プロトン伝導性を併せ持った 高分子複合材料

1. はじめに

化学は、情報、エネルギーと並び21世紀を創る材料科学の基礎として極めて重要である。資源の少ない日本では、環境調和型の物質の創製と高機能性物質の開発が急務の課題となっている。なかでも、触媒機能や生体機能に代表される金属錯体に基盤をおいた材料開発は、現在直面しているエネルギー問題の解決の鍵を握るものである。金属錯体は、多様な触媒機能を有し、活性化エネルギーを下げることによって、反応に必要とするエネルギーを低減化している。また生体系では、多種の機能性錯体分子（イオン）により効率よくエネルギー代謝が行なわれている。

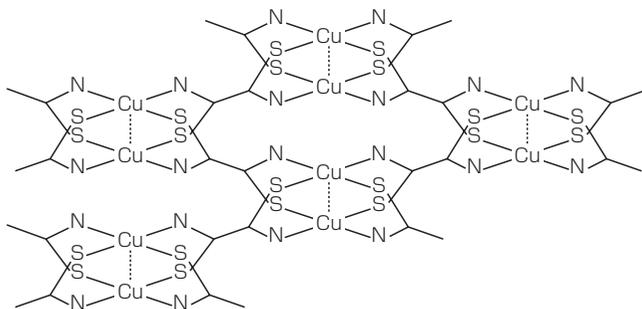
他方、水素はクリーンなエネルギー源として「環境の21世紀」を担うものと期待されている。材料分野では水素が固体中に侵入し、結晶構造や組織を変化させ、特性を向上させるなど、水素が有能なプロセス機能を持つことが報告され、水素を積極的に利用しようとする科学技術が注目されている。しかしながら水素吸蔵材料の開発の現状では、バルク合金一辺倒の研究が行なわれており、対象物質として金属錯体などの有機-無機ハイブリッド材料に着目した研究例は極めて少ない。

2. 対象物質

水素エネルギーシステムのなかでの、水素の貯蔵、輸送用媒体、ヒートポンプ、ケミカルエンジン、水素の分離精製、重水素の分離、常温核融合など、水素吸蔵物質の開発研究が、各国

で盛んに行なわれている¹⁾。こうした応用の場において注目されている機能は、そのほとんどが合金と水素の組み合わせによって得られているものであり、非合金系水素吸蔵物質に注目した研究例はほとんどない。柔軟性と多様性に富む有機-無機ハイブリッド(金属錯体)分子を構成ユニットとして用いた場合、複合材料の特徴(酸化還元、酸塩基性、電子移動、プロトン移動、光反応性など)を活かす次元構造の構築が可能であり、新しいタイプの材料機能科学を展開することができる。本研究の対象物質系では、そのユニットに内在するいくつかの素機能が各種分子間相互作用を通して相まって、その結果として電子伝導性、プロトン伝導性、磁気機能性、水素結合における誘電特性、水素吸蔵能、水の光分解触媒能、インクジェット法による界面素子化などが舞台上に登場することが想定される。

本稿では、酸-塩基性を有する非金属物質の金属錯体のポリマー(配位高分子)である、ルベアン酸およびその誘導体を架橋配位子とした2核銅錯体(図1参照)における、水素吸蔵性および高いプロトン伝導性について述べる。



◎ 図1 ルベアン酸銅の基本構造(水素原子および置換基は省略)

3. 固体物性研究の立場から

金属間結合を有する「Metal-Dimer」骨格をユニットとして用いた動機は、Metal-Dimer骨格に対して一電子酸化(還元)を行なうと、強いスピン・電荷・格子結合と各種ゆらぎ効果を系内に導入できることにある²⁾。ユニット内の電荷(スピン)が結晶全体に非局在化する低次元物質系では特にその効果が顕著に現れ、ダイマー内およびダイマー間の電子移動積分(t_{intra} 、 t_{inter})と電子間クーロン反発(U 、 V)、サイト対角型(閉核原子の変位による)およびサイト非対角型(不對電子を持つ原子の変位による)電子・格子結合(S)などの強弱によって多彩な電子相が生まれる³⁾。その結果として、後述するようにルベアン酸架橋複核銅錯体において水素ドーピングにより、金属錯体として初めての電子伝導性とプロトン伝導性の共存状態が実現された。

ところで、日本人研究者による有機半導体の発見(井口ら、1954⁴⁾)から50年近く経過したが、同時期の1957年に錯体半導体というべき電導性金属錯体を日本人が発見していたことを知る人

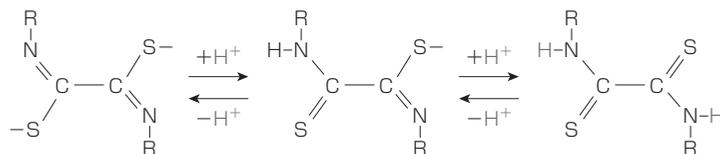
は少ないかもしれない。神田精一氏（徳島大学名誉教授）は数種の架橋二座配位子（ルベアン酸配位子を含む）を利用して銅（II）の二次元配位高分子錯体を合成し⁵⁾、それらが化合物半導体であることを見出している⁶⁾。私の知る限り、この種の論文（配位高分子の合成、電導性金属錯体）としては世界的に最も早い部類に属するものである。その後の金属錯体の電導物性面における進展は、有機固体では有機金属、有機超伝導体が次々と合成され、これら新物質の誕生とともに物性科学の分野で大きな進展を遂げた⁷⁾のに比べて、やや遅い感が否めない。これは π 電子系は分子内、分子間にわたる非局在性と比較的強い分子間相互作用を有するのに対し、 d 電子系では電子の局在性が強いいため電気伝導性などの協力現象を発現することが困難なことによる。しかしながら、価数ゆらぎあるいはスピンゆらぎに起因する動的挙動を直接的に観測するには、電荷（スピン）が分子内で非局在化する π 電子共役系有機導体よりも、分子内で局在性の強い d 電子系金属錯体の方が研究対象として好都合である。

4. 水素吸蔵能およびプロトン伝導性を有する有機-無機ハイブリッド材料

4.1 プロトン共役酸化還元特性

化学吸着により水素吸蔵される有機-無機ハイブリッド材料の場合、電極電位や光による吸蔵/放出過程の制御が期待される。基本的な構想は、水素を「弱い化学結合」を用いて配位高分子中に化学吸着させ、電場、磁場、光などの外場によりその吸蔵/放出過程を制御するというものである。ここでいう「弱い結合」とは何か。アミノ基を有するルベアン酸配位子は、二塩基酸性を示す（図2参照）。本来アミノ基は塩基性を示すのが一般的であるが、ルベアン酸は π 共役系の組替えにより酸性を示す。通常起こりにくいアミノ基の水素解離が起こることから、解離イオン種は少なからず安定であることが予想される。この点が、本研究のアイデアの「味噌」となっている。つまり、ルベアン酸配位子は、外的要因で容易に双方向の反応（プロトンの脱離・付加）が起こるといふ「双安定性」を有する。先に述べた「弱い化学結合」とは、まさしくこのN-Hの化学結合のことであり、「双安定性」の原因となっている。非常に安定で強い化学結合の場合、一方向にしか反応が進まず、反応した水素は決して脱離することはない。

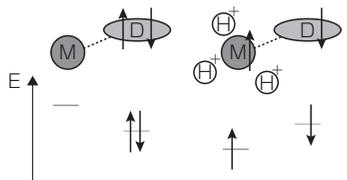
以上のアイデアに基づきルベアン酸銅錯体を対象物質系に据え、生体系で重要な役割を果た



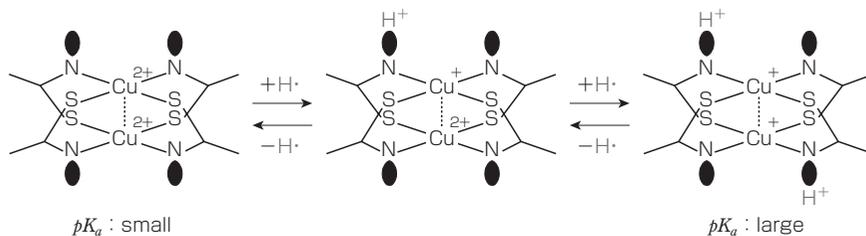
◎ 図2 ルベアン酸配位子の二塩基酸性と π 共役系の組替え

している「プロトン共役酸化還元特性」を水素吸蔵/放出を制御するための内部仕掛けとして用いることを検討した。「プロトン共役酸化還元特性」とは、例えば、電子供与性基が金属イオンに連結されているような系に、水素イオンが金属イオンに近づくと、正電荷のポテンシャルを金属イオンに与え、電子の軌道はもとの状態に比べてエネルギー的に安定化される現象である(図3参照)。電子供与基から金属イオンに電子が移動して図3右のようなプロトン・電子移動(PET)状態になる⁸⁾。つまり、プロトンが周りから接近すると、それに共役して電子系のポテンシャルが変化し、最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)の分子軌道の逆転が起こる。このようなプロトン共役酸化還元特性は、金属錯体に特徴的な性質であり、中心金属の酸化還元に伴って酸解離定数が変化する。プロトン共役酸化還元系では、中心金属が酸化されると酸解離定数は小さくなり(プロトンが脱離する)、逆に還元側では酸解離定数が大きくなる(プロトンが付加する)。したがって、プロトン共役酸化還元特性によって、水素吸蔵・放出することが期待される。ルベアン酸銅錯体における具体的な内部仕掛けを図4に示す。配位高分子中に侵入した水素は、電子を Cu^{2+} に与えて Cu^+ へ還元し、プロトンは窒素位のローンペアに対して弱く結合するものと考えられる。

化学吸着の場合は、その吸蔵過程において、 α 相(水素の固溶した相)と β 相(水素化物相)との二相共存相が現れ、相転移現象(α 相 $\leftrightarrow\beta$ 相)と捉えることができる。この相転移現象を、二相共存領域近傍において、電場、磁場、光などの外場により相制御できれば、圧力履歴を利用している水素吸蔵合金を凌駕することになる。また軽量化や加工性の点でも、配位高分子は優れているものと期待される。



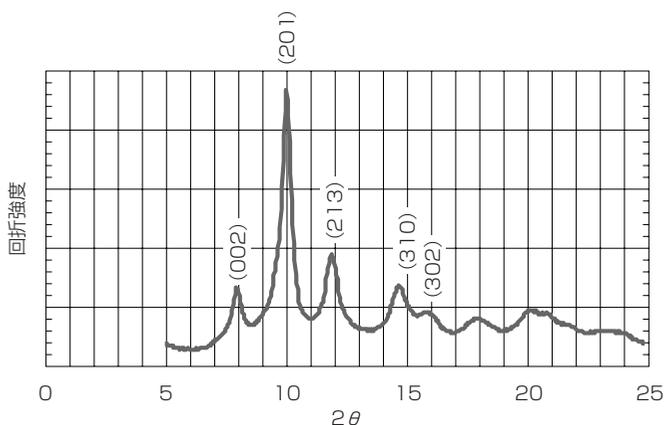
◎ 図3 プロトン共役酸化還元特性の概念図



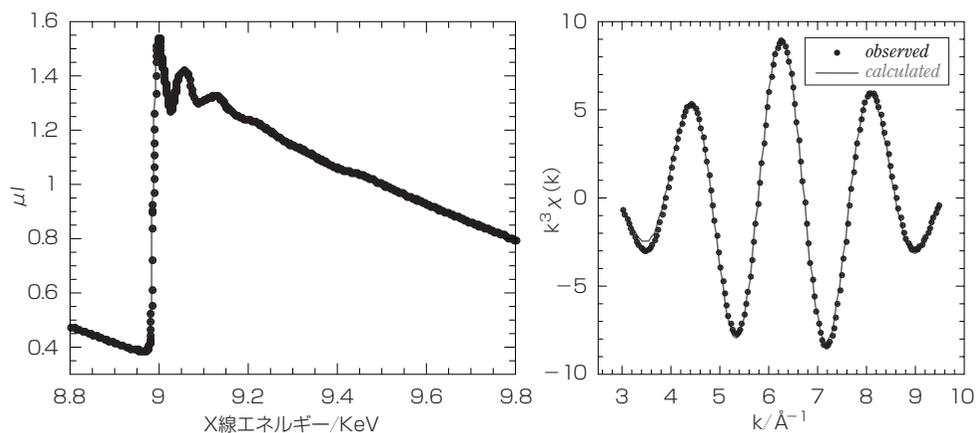
◎ 図4 ルベアン酸銅の骨格ユニットにおけるプロトン共役酸化還元特性

4.2 結晶構造⁹⁾

ルベアン酸およびその誘導体の銅錯体は、非晶性の配位高分子なので、線幅の広い粉末X線回折パターンを示す。高エネルギー加速器機構の放射光施設 (KEK-PF) において、 $R_2\text{dtoaCu}$ ($R = C_2H_4OH$) について得られた粉末X線パターンを図5に示す。この解析から正方晶系であることがわかる。さらに、銅イオンまわりの配位環境を調べるために、SPring-8において広域X線吸収微細構造解析 (EXAFS) の実験を行なった。EXAFSスペクトルから抽出した $R_2\text{dtoaCu}$ ($R = C_2H_4OH$) のEXAFS振動の解析 (図6参照) から、図1のような銅ダイマー骨格を基本ユニットとする二次元配位高分子であることがわかった。求めた銅まわりの結合距離は、Cu-Cu: 2.61 Å、Cu-S: 2.21 Å、Cu-N: 1.99 Åであり、同様の構造を有する酢酸銅の銅間結合距離 (Cu-Cu: 2.64 Å) にほぼ等しい。他の配位子誘導体の銅錯体についても同様の結果が得られた。



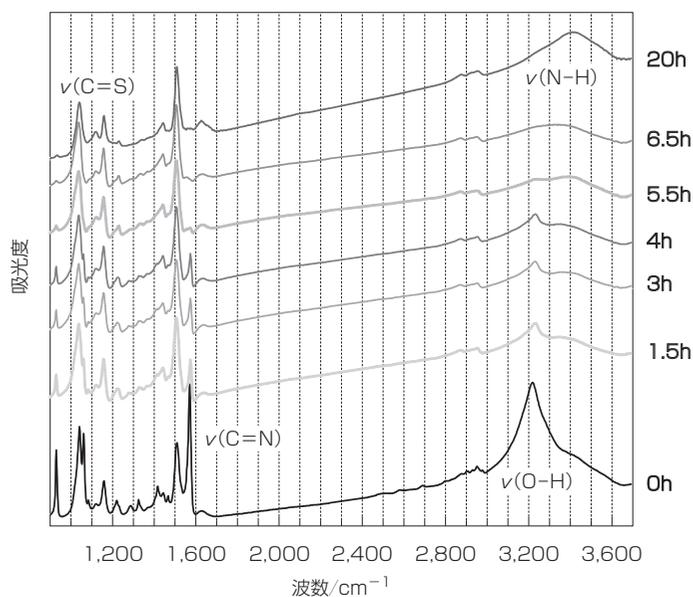
◎ 図5 粉末X線回折パターン($\lambda = 0.690 \text{ \AA}$)



◎ 図6 (a) EXAFSスペクトルと (b) EXAFS振動 $k^3\chi(k)$

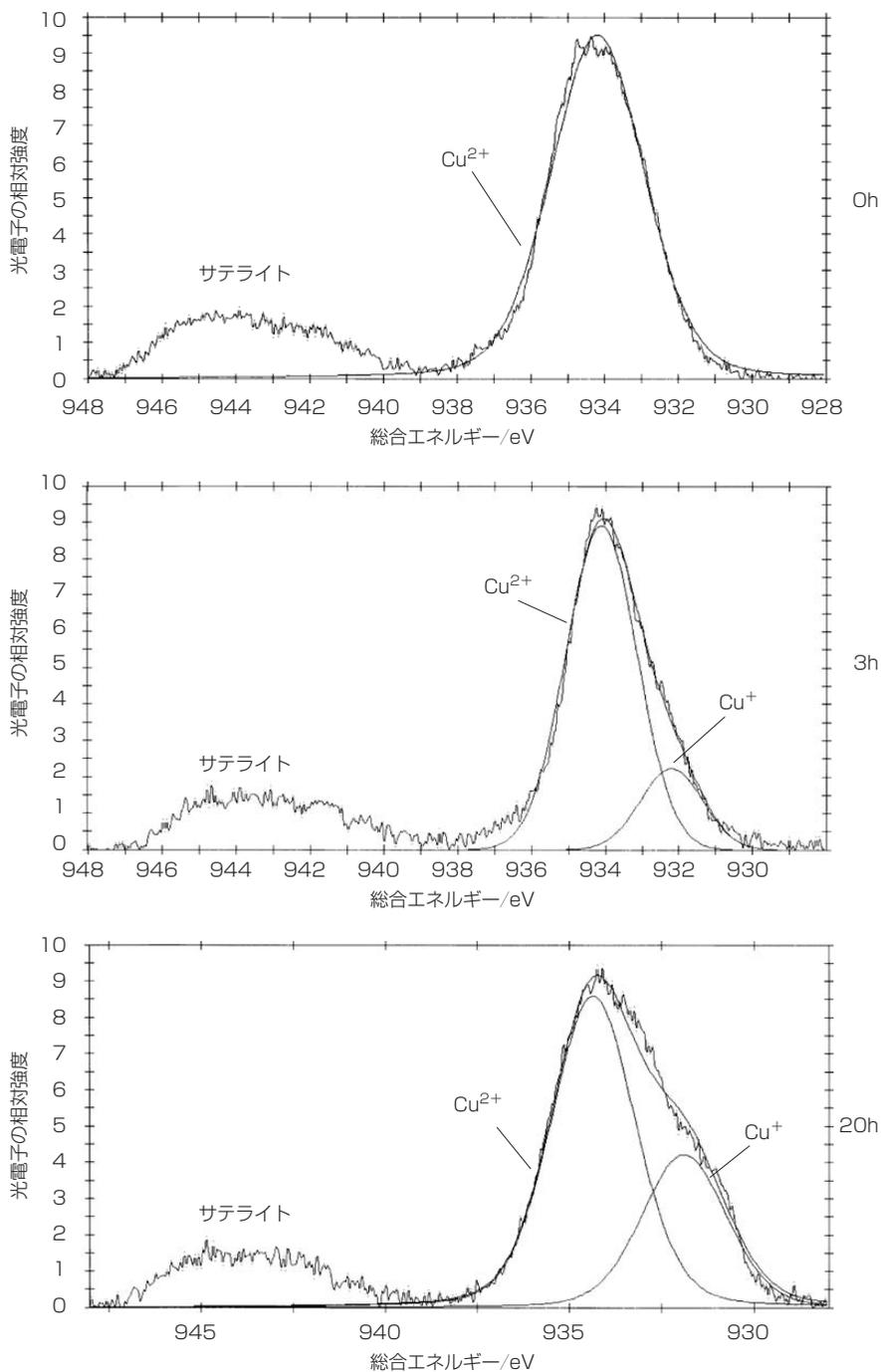
4.3 プロトン共役酸化還元特性の確認^{9),10)}

ルベアン酸銅錯体におけるプロトン共役酸化還元特性の有無について調べるために、 $R_2dtoaCu$ ($R = C_2H_4OH$) のアクアゾルに高活性な発生期水素を吸収させ、反応時間に応じた分子構造の変化を、赤外吸収、EXAFS、X線光電子分光 (XPS) などにより、詳細に調べた。配位子と硫酸銅を等モル水溶液として混合し未反応成分を除き解膠してゾルを得た。白金電極、 0.1 mol-L KCl 支持電解質でカソード極に水素を発生させ、ゾルと反応させた。そして、1~20時間で数点の試料を採取し、遠心分離し乾燥して、ドーピングした水素がどこに吸着しているかを赤外線吸収分光で解析した。水素反応の進行に伴い、赤外吸収で、 930 、 $1,050$ 、 $1,575$ 、 $3,200 \sim 3,400\text{ cm}^{-1}$ に明確な変化が見られた (図7参照)。



◎ 図7 赤外吸収スペクトルの水素ドーピング時間依存性

変化が見られた振動モードは、 $C=S$ 伸縮振動 ($1,050\text{ cm}^{-1}$ 付近)、 $C=N$ 伸縮振動 ($1,575\text{ cm}^{-1}$)、 OH 伸縮振動 ($3,220\text{ cm}^{-1}$)、 NH 伸縮振動 ($3,400\text{ cm}^{-1}$) と帰属でき、図2のように、配位子が水素イオン (プロトン) 付加に伴い π 共役系の組替えがなされたものと解釈できる。つまり、 $3,400\text{ cm}^{-1}$ に $N-H$ の水素振動が出現し、窒素部位に水素が結合したと考えられる。また、水素を吸蔵させると $C=N$ 結合と帰属できる振動強度が減少する。 π 共役系の結合交替が組みかわり、二重結合が単結合に変化することにより $C=N$ の吸収が消失したものと解釈できる。以上の結果から配位子の窒素位に水素が結合したことがわかったが、これに伴う銅イオンの酸化還元の有無を X線光電子分光 (XPS) により調べた。水素ドーピングに伴い $Cu(II)$ の原子価状態が還元され、 $Cu(I, II)$ の混合原子価状態へ移行することがわかった (図8参照)。当初の予想通り、図4に示すプロトン共役の酸化還元特性が認められた。つまり、水素の吸蔵に伴い、

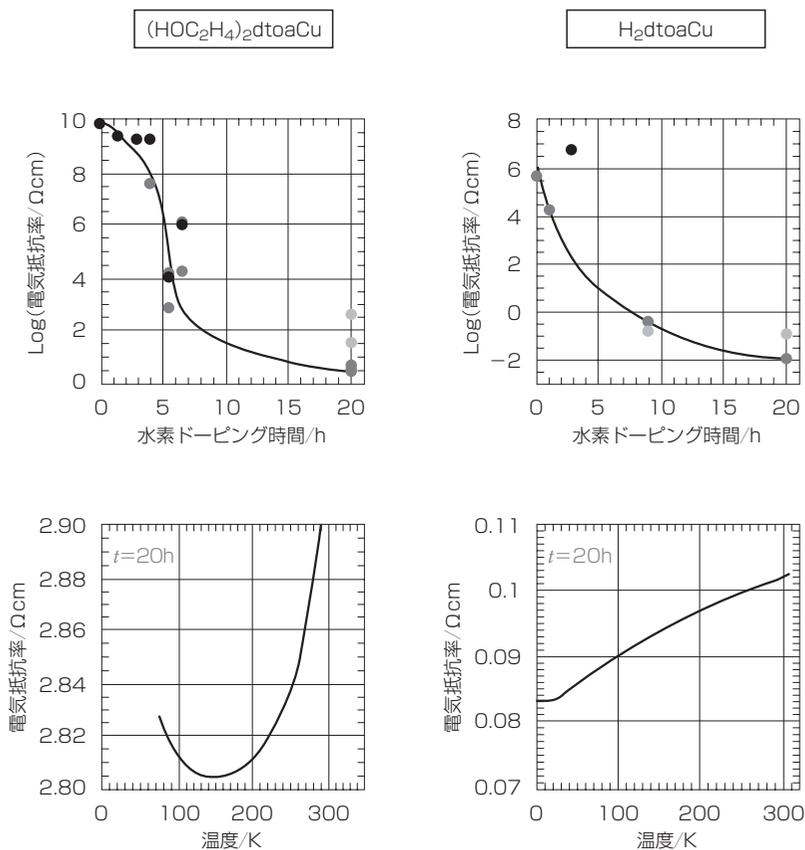


◎ 図8 XPSスペクトル(Cu2p_{3/2}領域)の水素ドーピング時間依存性

Cu²⁺は水素から電子を受取りCu⁺に還元され、水素はプロトンとなり窒素位に配位する。低酸化数側になればなるほどpKaは大きくなりプロトンが付加しやすくなる。

4.4 水素誘起物性^{10),11)}

4.3節で述べたように、水素を吸蔵させていくと、プロトン共役酸化還元特性に基づいて銅(II)イオンは混合原子価状態に移行する。混合原子価状態とは Cu^+ と Cu^{2+} の原子価状態が同一物質内にあるということで、この状態になると金属伝導性がしばしば観測される。図9に、架橋配位子がルベアン酸($\text{R} = \text{H}$)とルベアン酸誘導体($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)の2種類の銅配位高分子に対して、電気抵抗率の水素ドーピング時間依存性および20時間ドーピング後の試料についての抵抗率の温度依存性を示す。水素吸蔵に伴って、両試料とも抵抗の非常に高い絶縁体の状態から、抵抗の小さな状態へ移ることがわかった。電気抵抗率の温度依存性には金属的な挙動を示す温度領域が出現し、特にルベアン酸銅では極低温まで金属の状態が安定化される。水素誘起絶縁体-金属転移の機構を調べる目的で、密度汎関数法による第一原理計算をガウシアン98により行なった。水素吸蔵前は、HOMOからなる価電子バンドが完全に満たされており電気伝導性を示さない。水素吸蔵に伴い電子還元されることから、LUMOは、部分的に電子で満たされ、伝導バンドの形成に寄与することが期待される。計算結果から、LUMOからなる伝導バンドは銅の $3d_{x^2-y^2}$ と配位子の(主に硫黄原子の) p_x 軌道から形成され(図10参照)、配位子の p_x 軌道を介し

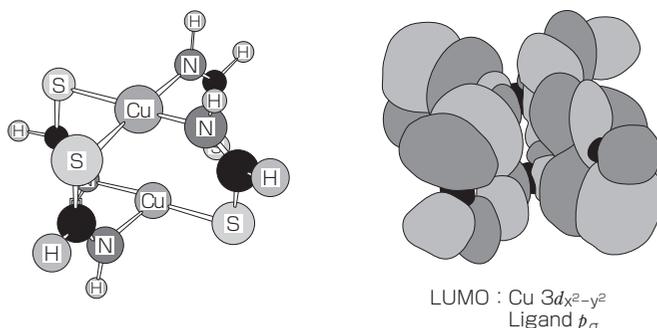


◎ 図9 電気抵抗率の水素ドーピング時間依存性と20時間ドーピング後の温度依存性

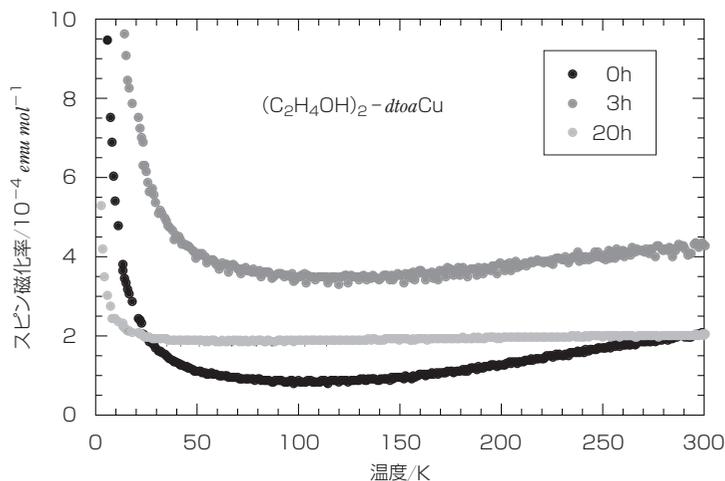
た電子の超移動により金属伝導性が発現することがわかった。

銅(II)イオンは、不対電子を有するので磁性を示す。水素吸蔵に伴う磁性(静磁化率)変化をSQUID測定により調べた(図11参照)。水素吸蔵前は、銅(II)ダイマー構造に由来する強い反強磁性相互作用(singlet-triplet相互作用)が観測された。水素吸蔵に伴い当初、静磁化率は上昇する。これは、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道間の配位子を介する強い反強磁性相互作用(超交換相互作用)により銅(II)ダイマー構造内で相殺されていたスピンのみが、非磁性の銅(I)サイトの出現により復活し、局在スピン系に徐々に移行することによる。さらに水素吸蔵の割合を増すと、温度依存性が無かつ低い磁化率が観測された。これは、電気抵抗率の実験結果から金属状態にあるので、伝導電子によるパウリ常磁性に由来し、フェルミ縮退により低い磁化率が観測されているものと考えられる。マンガニに置換した系では42Kで強磁性相が出現する(図12参照)。

以上述べたように、非常にユニークな水素ドーピングによる連続的なバンド・フィリング制御とスピン濃度制御ができた。水素は本来、アルカリ金属のように強い還元剤ではないので、

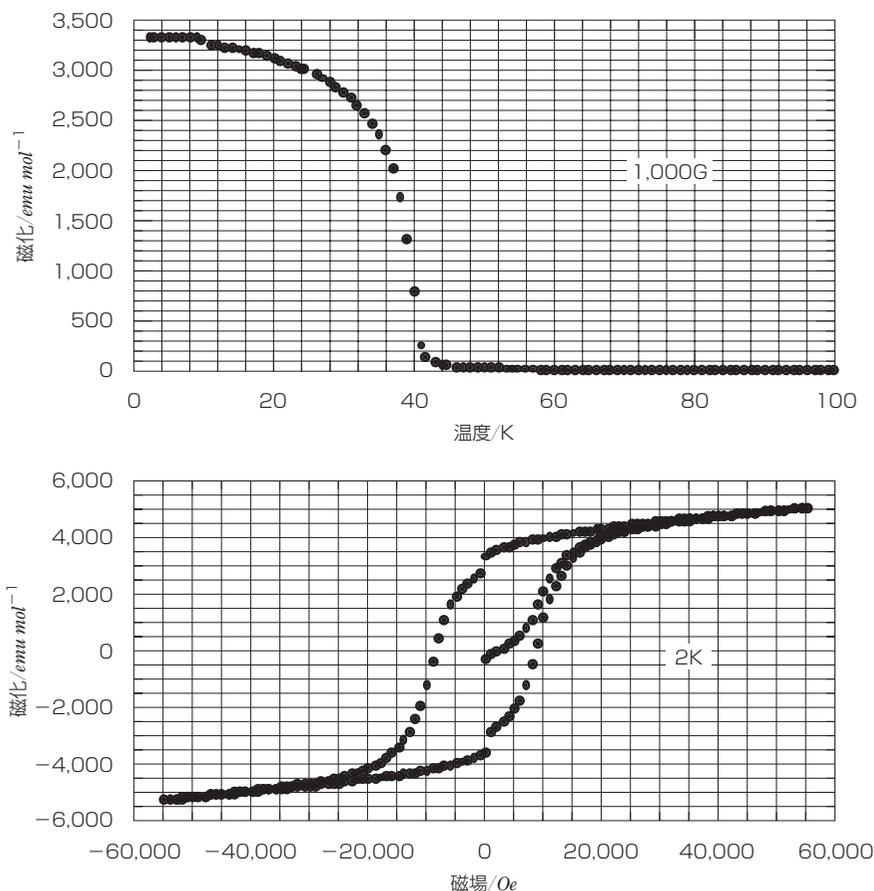


◎ 図10 最低空軌道(LUMO)



◎ 図11 静磁化率の温度依存性

一般に分子性物質では水素ドーピングによって大きく物性が変化することは無い。水素の電子供与性がアルカリ金属に比べて格段に劣るにも係わらず、水素による電子ドーピングがなされたのは、まさしくルベアン酸銅配位高分子が持つ「プロトン共役酸化還元特性」によるものといえる。

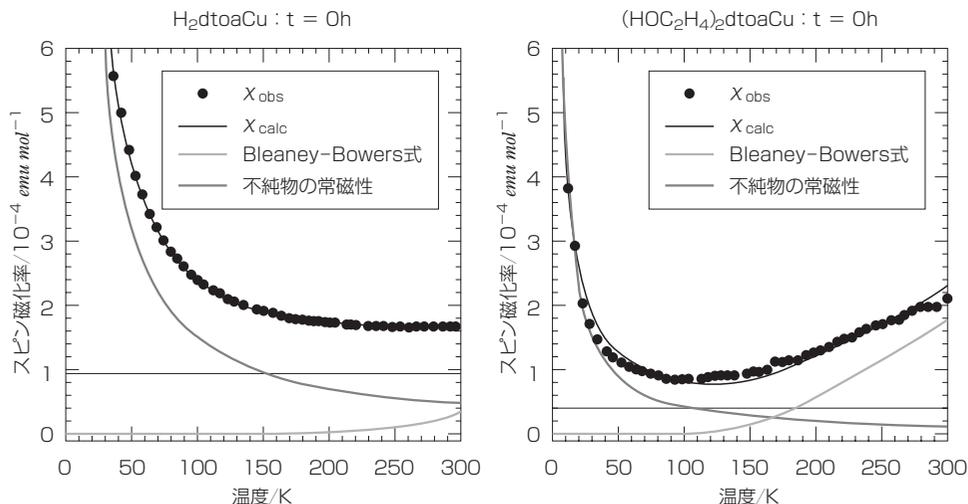


◎ 図12 Mn錯体の静磁化率の温度依存性と2Kにおけるヒステリシスループ

4.5 交換相互作用と電気伝導性との相関^{10),11)}

図13に、架橋配位子がルベアン酸 ($R=H$) とルベアン酸誘導体 ($R=C_2H_4OH$) の2種類の水素ドーピング前の銅配位高分子について、静磁化率の温度依存性とそのBleaney-Bowers式によるフィッティング結果を示す。求められたスピン交換相互作用 J の値は、 -861K ($R=H$) と -594K ($R=C_2H_4OH$) である。電気伝導率が4桁程度高いルベアン酸銅 ($R=H$) の方が、大きい反強磁性相互作用を有する。

銅ダイマー内の反強磁性相互作用は配位子を介する超交換相互作用によるもので、 $3d$ 軌道と配位子の軌道の重なり積分が大きいほど反強磁性相互作用は強くなる。 $R_2\text{dtoa}$ は対称な配位子



理論式

$$x_{\text{calc}} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B T} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{k_B T}\right) \right]^{-1} + \frac{N_{\text{imp}} S(S+1) g^2 \mu_B^2}{3k_B (T + \theta)} + N_A \alpha$$

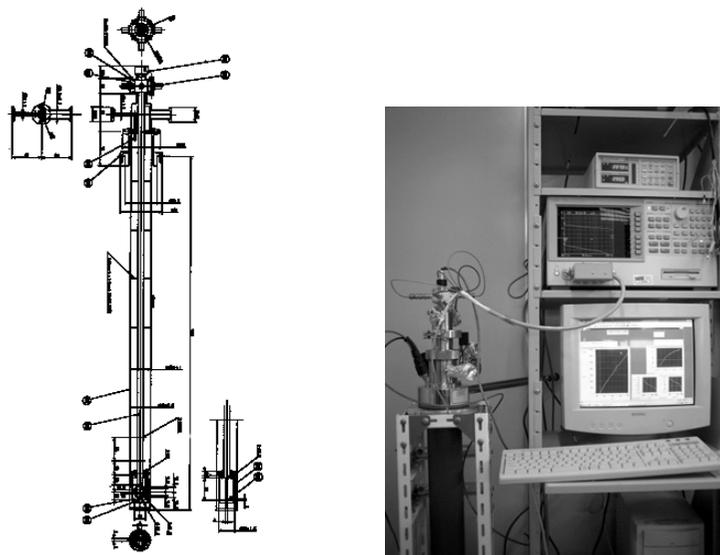
N_A : アボガドロ数, g : g 因子, μ_B : ボーア磁子, k_B : ボルツマン定数, T : 絶対温度, J : 交換相互作用, N_{imp} : 不純物モル数, S : スピン量子数, θ : ワイス定数, $N_A \alpha$: van Vleck常磁性などの温度に依存しないモル磁化率

◎ 図13 静磁化率の温度依存性とそのフィッティング

であるので、反強磁性相互作用 J が大きいほどダイマー間のフロンティア軌道の重なりが大きいことになり、ひいてはバンド幅の増大につながる。EXAFSによる銅(II)イオンまわりの局所構造はほぼ同じである。 $J \propto t/U$ (t : 電子移動積分, U : オンサイトクーロン反発エネルギー) であるので、 U は両者ではほぼ同じだと考えられ、ルベアン酸銅 ($R=H$) の方がよりバンド幅 ($8t$) が広く、大きいスピン交換相互作用と高い伝導性を示すものと考えられる。ルベアン酸銅 ($R=H$) の方がよりバンド幅が広い原因として、置換基 ($R=C_2H_4OH$) の立体障害や電子供与性の増加に起因して、 $R=C_2H_4OH$ の場合、銅(II)イオンと配位子との mixing (重なり積分) が小さいことが考えられる。

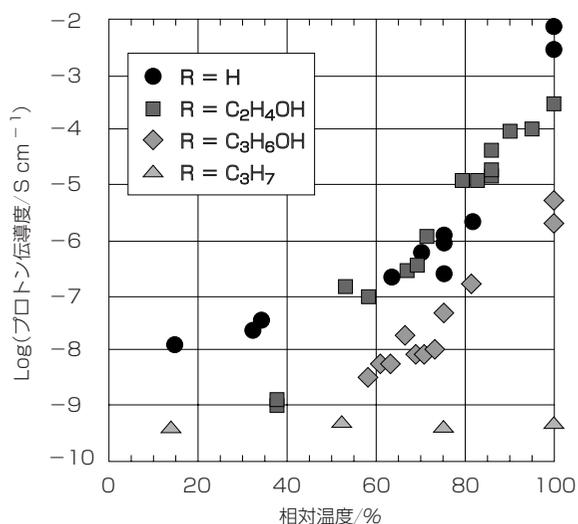
4.6 プロトン伝導性とその相対湿度 (RH) 依存性および置換基効果¹²⁾

対象試料の配位高分子のプロトン伝導性を調べるために、ガス圧・温度可変クライオスタット (2–500 K) を立上げた (図14参照)。プロトン伝導率は、複素平面インピーダンス法 (加圧成型ペレット、擬似四端子法, 0.02 Hz–4 MHz, 金ペースト, 金線) により調べた。具体的には複素平面インピーダンス・プロットを行ない、円弧の半径から抵抗率を求めた。相対湿度 (RH) 制御は、各種無機塩の飽和溶液を用いた。 $R_2\text{dtoaCu}$ ($R=H, C_2H_4OH, C_3H_7, C_3H_6OH$) の4種類の配位高分子について調べた。プロトン伝導率測定に先立って、各試料の電子伝導率を直流法で求め、湿度依存性が無く値が低いことを確認した。 $R=C_3H_7$ を除く3種類の配位高分子は、



◎ 図14 ガス圧・温度可変クライオスタットおよびインピーダンス測定装置

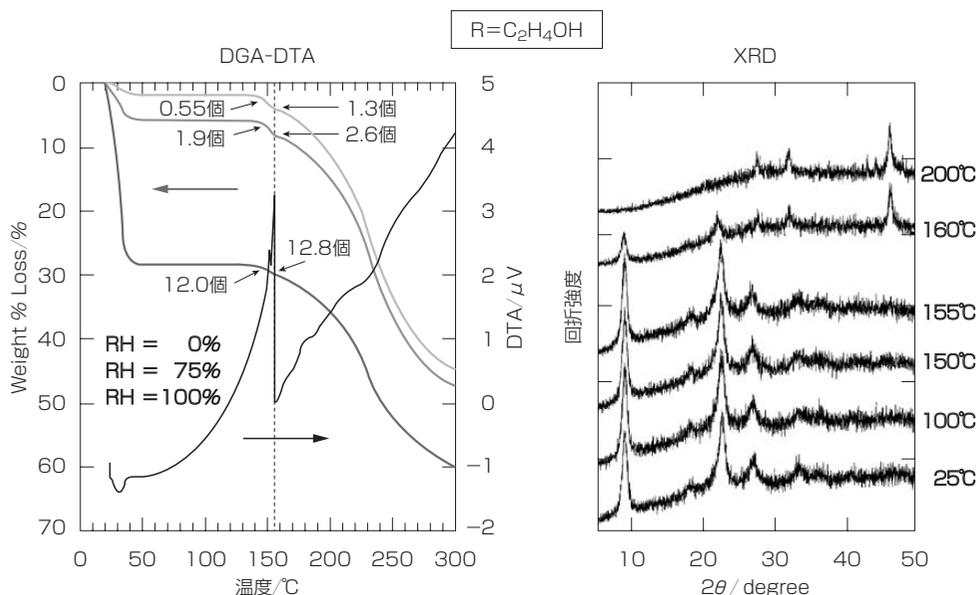
著しい相対湿度依存性を示した。相対湿度上昇に伴い、プロトン伝導率は4~5桁上昇し、ルベアン酸銅においては、RH = 100%下で、高いプロトン伝導率 $\sigma_p = 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ を示した。これは固体高分子形燃料電池の固体電解質として実用化されているナフィオン膜の値に匹敵するものである (図 15 参照)。全ての試料において、イオン輸率はほぼ1であった。R = C₃H₇の配位高分子は湿度依存性を示さないが、 $\sigma_p = 10^{-8} \text{Scm}^{-1}$ の値を示し、代表的なプロトン伝導体である氷の値とはほぼ同じである。



◎ 図15 プロトン伝導率の相対湿度依存性(室温)

4.7 熱重量分析、示差熱測定、高温X線粉末回折¹²⁾

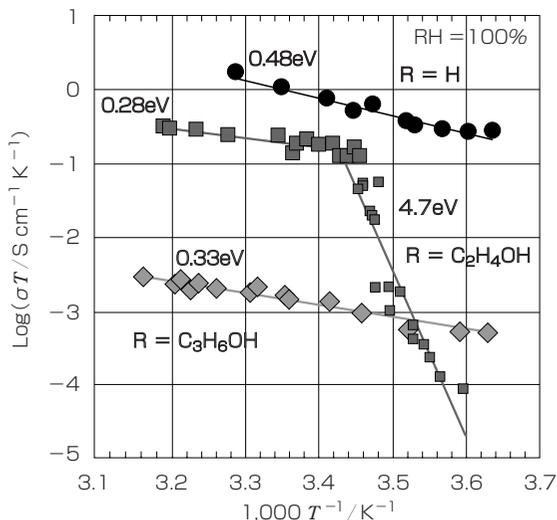
プロトン伝導性と水の含有量の関連を調べる目的で、熱重量分析と示差熱分析を行なった。熱重量分析から、 $R=C_3H_7$ の配位高分子以外は、相対湿度に応じて水分子を吸収・放出することがわかった(図16参照)。常温、RH~100%においては、多量の水(ダイマー当たり約10分子)を含む。また、水分子が抜けるにも係わらず、155℃まで粉末X線パターンが変化しないことから、配位高分子の骨格構造は保たれていることがわかった。したがって、プロトン伝導率の上昇は配位高分子中に含まれる水分子の量に依存しており、本配位高分子中で発現されるプロトン伝導性は、少なくともポリマー中に含まれる水分子を媒介していると考えられ、燃料電池の固体電解質であるナフィオンにおけるプロトン伝導の機構に類似しているものと推察される。他方、 $R=C_3H_7$ の配位高分子は水分子を全く含有しないことがわかったが、氷と同程度のプロトン伝導性を示すことから、配位高分子の骨格構造自体にもプロトン伝導性があることが推測される。



◎ 図16 熱重量分析、示差熱分析、高温粉末X線回折

4.8 プロトン伝導率の温度依存性¹²⁾

図17に各試料のプロトン伝導率の温度依存性と活性化エネルギーを示す。 $R=C_2H_4OH$ の試料では、290K付近で活性化エネルギーが大きく変化する。固体NMRの測定により、配位高分子中に含まれる水分子の運動の自由度が凍結していることが示唆された。プロトン伝導機構の詳細な解明の手掛かりとなることが期待される。



◎ 図17 プロトン伝導率の温度依存性

5. ポリマー保護金属ナノ粒子による水素吸蔵

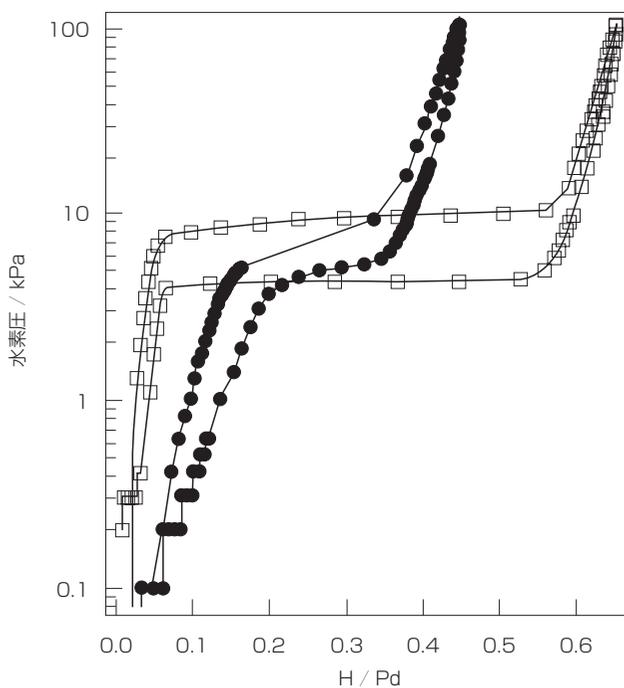
凝集していないナノメートルサイズの金属粒子（金属ナノ粒子）は、バルクの電子状態（バンド構造）とは異なり、離散的なエネルギー状態をとることが知られている¹³⁾。その結果、金属ナノ粒子の磁性・伝導性・光学物性にはバルク金属とは異なるサイズ依存した特性が現れる（量子サイズ効果）。金属の水素吸蔵について考えてみると、ナノ粒子には粒子界面や表面の稜線や角などバルク金属にはない水素の吸蔵サイトが存在するので、水素吸蔵量の増大が期待される。また、金属ナノ粒子の表面原子数は、直径数10nmの粒子においては全体の10%程度であるのに対し、5nmの粒子で30%、2nmの粒子で50%程度にまで達する。このような膨大な金属表面の存在により、金属ナノ粒子の水素分子解離能力は高く、水素の吸蔵・放出温度の低下やそれにかかる時間の短縮が期待される。実際、 MgH_2 はナノメートルサイズまで微小化することで、吸蔵・放出温度の低下や吸蔵・放出速度の高速化がみられ、短時間に多量の水素を吸蔵するようになる¹⁴⁾。現在、金属ナノ粒子の粒径制御法が確立されつつあり¹⁵⁾、金属の水素吸蔵におけるサイズ依存を評価できるようになってきている。

金属ナノ粒子のサイズは、アルカンチオールやポリマーなどの表面被覆剤を用いることで制御される。被覆剤のもう一つの役割として酸化防止機能がある。アルカンチオールなどの低分子量の被覆剤は粒子表面で規則配列しており、長時間空気中に放置すると酸素を遮断することができず、金属表面は少しずつ酸化されてくる¹⁶⁾。一方、ポリマーを被覆剤に用いた場合には、数ヶ月経っても金属ナノ粒子は酸化されることはなく取扱いが便利である。被覆材として使われるポリマーには、ポリビニルアルコールやポリアクリロニトリルなどがあるが、PtやPdの単分散の粒子を得るにはポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)（以下PVPと省略）が適している¹⁷⁾。PVP

保護剤とした場合の金属ナノ粒子 (M-PVP, M = Pd, Pt) の合成は、原料の金属イオンをPVP共存下アルコールで還元することで、粒径分散10%以下の単分散ナノ粒子を得ることができる。

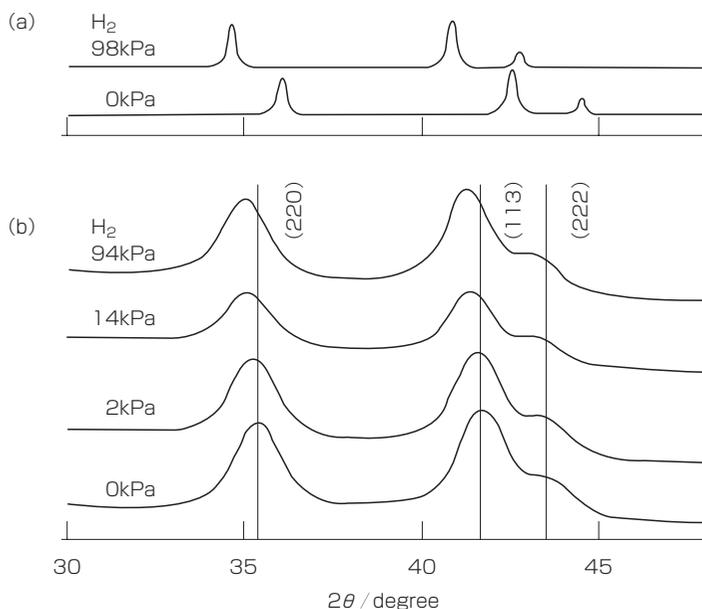
以下に、バルク金属では大きく異なる水素吸蔵特性を示すPd、Pt、NiのPVP保護ナノ粒子の水素吸蔵特性について、最近得られた結果を紹介し、金属の水素吸蔵における“サイズ効果”について述べていく。

[Pdナノ粒子] バルクのPdは室温において10kPa以下の低い水素圧で水素を $H/Pd = 0.6$ 近くまで吸蔵する。Pdがナノメートルサイズの粒子になると、その吸蔵特性はどう変化するであろうか。図18に粒径 $7.0 \pm 0.9 \text{ nm}$ のPdナノ粒子とバルク試料としてPd黒の333Kにおける水素圧-組成等温線の結果を示す。両試料ともにほぼ同じ圧力でプラトーが観測されたが、Pd-PVPではプラトー領域が狭くなっていることがわかった。ナノメートルサイズのPdにおけるプラトー領域の減少は、被覆されていないPd粒子やアルキルアンモニウムで被覆された粒子においても観測されている^{16, 18)}。したがって、プラトー領域の減少は、Pd金属におけるサイズ効果の一つであると考えられる。この理由として、Pdナノ粒子表面にある粒界領域の原子配列は非常に乱れており、バルクと同様な水素化物が形成されないためであるとか、表面より数層下の領域に主に水素が吸蔵されるためであるなどの提案がなされているが、はっきりとした確証は得られていない。



◎ 図18 Pd-PVP(粒径 $7.0 \pm 0.9 \text{ nm}$)(●)とPd黒(□)の水素圧力-組成等温線(333K)

そこで、Pdナノ粒子の水素吸蔵による構造変化およびそのサイズ依存性を調べるため、Pd-PVPの粉末X線回折測定を行なった。図19に粒径 4.4 ± 0.5 nmのPd-PVPの粉末X線回折パターンをPd黒の結果とあわせて示す。Pdナノ粒子の回折ピークの幅がバルク試料よりも広いのは、結晶サイズが小さいことによる効果である。Pdナノ粒子に水素圧をかけていくと、水素化物生成に伴ってfcc格子の対称性を保ったまま格子の膨張がおり、回折ピークは低角度側にシフトする。これにより、Pdナノ粒子はバルクPdと同様に格子の内部に水素を吸蔵することがわかった。また、得られた回折は単一相からのものであるので、Pdナノ粒子に吸蔵された水素は粒子全体に広がっていると考えられる。水素圧を約100kPaかけたPdナノ粒子とバルクの格子定数の格子定数を表1に示す¹⁹⁾。水素を吸蔵したPd-PVPの格子定数はバルクに比べ小さくなっている。その値は粒径減少とともに減少していることから、水素化物の構造はサイズに依存して変化することが明らかとなった。Pdナノ粒子はバルクと同様に結晶全体がfcc対称性を持つ水素化物を生成していることから、水素化物の格子定数にみられるナノ粒子とバルクと相違は、表面や界面の乱れによるものではなく、ナノ粒子の電子状態がバルクとは異なり、水素化



◎ 図19 粉末X線回折パターンの水素圧依存性(放射光波長=84.918pm)
(a)Pd黒 (b)Pd-PVP (粒径 4.4 ± 0.5 nm)

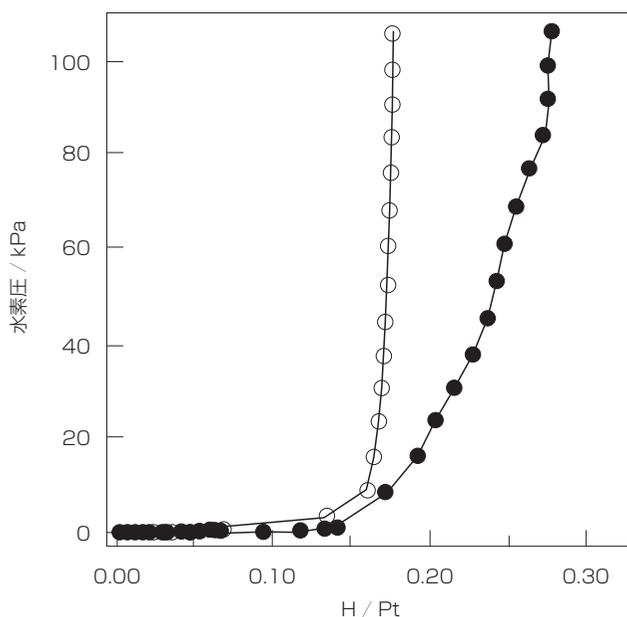
◎ 表1 水素圧100kPa下におけるPdの格子定数 a (室温)

試料 (粒径)	Pd黒	Pd-PVP (13.3 ± 1.9 nm)	Pd-PVP (7.0 ± 0.9 nm)	Pd-PVP (4.4 ± 0.5 nm)
a / pm	404.24 ± 0.004	400.50 ± 0.02	400.08 ± 0.01	399.79 ± 0.02

物のエネルギー状態も変化しているためだと推測される。その結果として、Pdナノ粒子の水素吸蔵における相挙動もサイズに依存して変化すると考えられる。

[Ptナノ粒子] 粒径 3.2 ± 0.6 nmのPt-PVPについて得られた水素圧力-組成等温線の結果を図20に示す²⁰⁾。Pt-PVP、Pt黒ともに水素圧約0.1 kPa以下で水素濃度0.15までの吸着がみられた。これは表面吸着に特有な挙動である。それ以上の圧力では吸着挙動にサイズによる違いがみられた。Pt黒では、吸着量の増加はほとんどみられないが、Pt-PVPでは、水素圧上昇とともに吸着量が増加することが明らかになった。したがって、Ptはナノ粒子になると、格子内部への水素溶解度が大きくなると考えられる。

[Niナノ粒子] 貴金属ナノ粒子の合成法については多くの報告があるが、Ni単体のナノ粒子の合成法については非常に少ない。PVPを被覆剤に用いた場合、還元剤としてヒドラジンを使う合成法が報告されている²¹⁾。この方法にしたがって、10 nm程度のNiナノ粒子の集合体を合成した。この試料について1 MPaまでの水素圧力-組成等温線を測定した結果、10 nm程度のNiナノ粒子集合体においては水素溶解度の増加はみられなかった。Pdの水素吸蔵におけるサイズ効果は粒径10 nm程度で現れるが、Niにおいてはそれ以下のサイズで吸蔵特性が変化すると予想される。



◎ 図20 Pt-PVP(粒径 3.2 ± 0.6 nm)(●)とPd黒(○)の水素圧-組成等温線(303K、昇圧過程)

6. まとめ

有機-無機ハイブリッドポリマーを用いることにより、プロトン共役酸化還元特性に基づき、他に例をみない水素吸蔵特性、水素ドーピングによる連続的な物性制御、電子・プロトン伝導性などの新奇な現象、機能性を見出した。また、プロトン交換膜のナフィオンに匹敵するプロトン伝導性を達成した。プロトン伝導の拡散機構は、配位高分子の層骨格と高分子中に含まれる水分子を媒介としたものであることがわかった。架橋配位子の置換基効果が明らかとなり、今後の物質開発の指針を得た。金属ナノ粒子においては、水素吸蔵能を有することを見出し、その特性には著しいサイズ依存性があることがわかった。

7. 今後の展望

架橋配位子置換基を改良することによって、ナフィオン膜を凌駕する超プロトン伝導体の開発を進めている。また、各ポリマー試料は通常微粒子（粒径 $<0.3\mu\text{m}$ ）として得られる。そこで微粒子の光触媒プロセスによる水の光分解と水素吸蔵の可能性も探索中である。水中のプロトンは光励起によって微粒子内に生じた電子と結合して水素となり、微粒子内に吸蔵されると考えられ、将来の環境調和型のクリーンなエネルギー源として期待される。さらに、プリンタ技術として活用されているインクジェット法を用いて、ルベアン酸銅錯体と光触媒とを交互に並べた界面素子を作製し、昼間は光化学電池と水素吸蔵素子として利用し、夜間は燃料電池として使用可能なハイブリッド型電池システムとしての応用の可能性を探る予定である。

金属ナノ粒子については、現在、金属の大きさをナノメートルサイズでコントロールできるようになり、バルクの持つ水素吸蔵特性とは異なる特徴を示すことが明らかになりつつある。今後、基礎・実用の両方の見地から、水素と金属ナノ粒子に係わる新しいの物性や機能性の発現に期待が持たれる。なお、本研究の一部は科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業「さきがけ研究21」により推行されたものである。

【参考文献】

- 1) 田村英雄監修：水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで-, エヌ・ティー・エス (1998).
- 2) H. Kitagawa, T. Mitani, *Coord. Chem. Rev.*, **190**, 1169 (1999).
- 3) H. Kitagawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10068 (1999); M. Kuwahara, K. Yonemitsu, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2163 (2001); M. Mitsumietal., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11179 (2001); M. Mitsumietal., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2767 (2002).
- 4) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954).
- 5) S. Kanda, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30**, 192 (1957).
- 6) S. Kanda, S. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1070 (1961).

- 7) J-P. Fargesed. : *Organic Conductors*, Marcel Dekker, Inc. : NY (1994).
- 8) T. Mitani, H. Kitagawa, "Electron-Proton Co-Operation in 1-D Metallic States" in "*Electrical and Related Properties of Organic Solids*", R. W. Munnand, A. M. B. Kuchta, ed. 3. High Technology, Vol. 24, 403-413, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers (1997).
- 9) M. Fujishima, S. Kanda, T. Mitani, H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **119**, 485 (2001) ; H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 346 (2003).
- 10) M. Fujishima, S. Kanda, R. Ikeda, T. Kawamura, H. Kitagawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **379**, 223 (2002) ; M. Fujishima, S. Kanda, R. Ikeda, T. Kawamura, T. Mitani, H. Kitagawa, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- 11) M. Fujishima, Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **133**, 433 (2003) ; M. Fujishima, R. Ikeda, T. Kawamura, H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **135**, 411 (2003).
- 12) Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, and H. Kitagawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **379**, 89 (2002) ; Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **133**, 431 (2003) ; Y. Nagao, R. Ikeda, K. Iijima, T. Kubo, K. Nakasuji, H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **135**, 283 (2003).
- 13) R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn*, **17**, 975 (1962).
- 14) R. Schults, J. Huot, G. Liang, S. Boily, G. Lalande, M. C. Denis, J. P. Dodelet, *Mater. Sci. Eng.*, **A267**, 240 (1999).
- 15) G. Schmid, *Chem. Rev.*, **92**, 1709 (1992).
- 16) C. Sachs, P. Pundt, R. Kirchheim, M. Winter, M. T. Reetz, D. Fritsch, *Phys. Rev. B***64**, 075408 (2001).
- 17) N. Tushimaetal., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7448 (1991) ; T. Teranishi, M. Mikio, *Hyomen*, **35**, 439 (1997).
- 18) T. Mütschele, Kirchheim, *Scr. Metall.*, **21**, 1101 (1987).
- 19) T. Ishimoto, M. Tachikawa, M. Yamauchi, H. Kitagawa, H. Tokiwa, U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 503 (2003).
- 20) Y. Isobe, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, *Synth. Met.*, **135**, 757 (2003).
- 21) H. G. Zheng, J. H. Liang, J. H. Zeng, Y. T. Qian, *Mater. Res. Bull.*, **36**, 947 (2001).

<北川 宏、山内 美穂>

ポルフィセン金属錯体の錯体化学的、有機化学的修飾による酸化還元挙動の制御

(九大院工・久枝研究室) 大川原 徹

【緒言】

天然にはポルフィリンやその類縁体を骨格にもつ配位子が多数存在し、それぞれの構造で応じた機能を発現している。これらのテトラピロール系配位子は中心金属に4つの窒素で配位し、光物性や軸配位子を利用した触媒反応、電気化学的応答など様々な性質を示す。ポルフィリンは最もポピュラーなテトラピロールであるが、近年ではその機能改変やポルフィリンとの比較を目的として、様々な人工のポルフィリン異性体が合成されてきた^{1,2}。ポルフィセンはそれらの中でもポルフィリンとは特に大きく異なる性質を示す。ポルフィセンは4つのピロール環が2ヶ所で直結、2ヶ所がエチレンで架橋された構造をしている(Figure 1)。これまでに当研究室では、再構成により酸素親和性が著しく向上したミオグロビンや³、光励起によるオレフィンの空気酸化反応など⁴、ポルフィリン錯体では見られない興味深い性質について報告してきた。

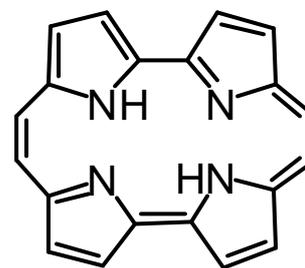


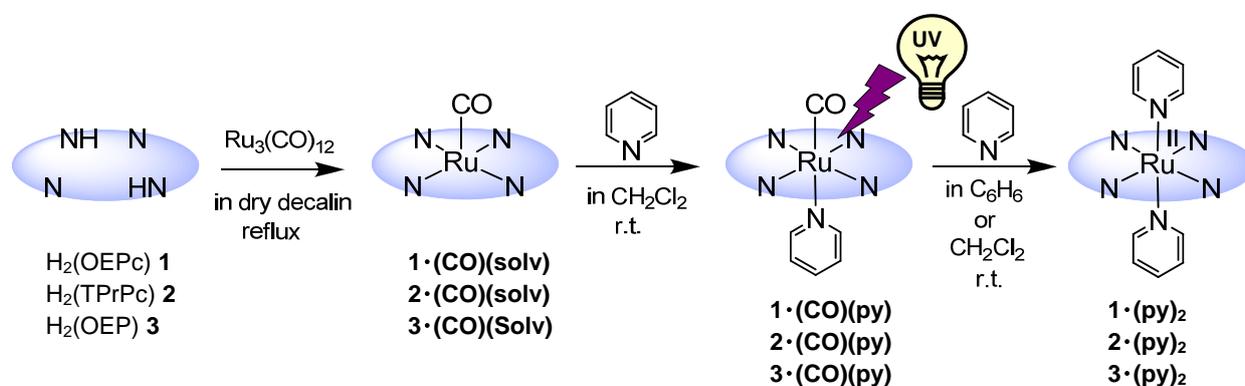
Figure 1. ポルフィセンの構造

本研究では次なる研究課題として、ポルフィセンの酸化還元挙動の制御を行うことを目的とした。そこで本研究では中心金属としてルテニウムに着目した。ルテニウムは4つの窒素の平面内に完全に収まることができ、ポルフィセンにおいてもポルフィリンとほとんど変わらぬ構造をとることが期待される。本研究ではさらに、カルボニル配位子の光誘起置換反応を利用して錯体化学的にポルフィセン錯体の酸化還元電位を制御する実験を行った。また、有機化学的なポルフィセンの修飾が酸化還元挙動にどのような影響を及ぼすかをルテニウムと同じように平面構造をとるニッケルを中心金属に用いた錯体で評価した。なお、本研究ではポルフィセン配位子として 2,3,6,7,12,13,16,17-オクタエチルポルフィセン $H_2(OEPc)$ **1**、2,7,12,17-テトラプロピルポルフィセン $H_2(TPrPc)$ **2**、さらに参照化合物として 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチルポルフィリン $H_2(OEP)$ **3** を用いた。

【結果と考察】

(1). ルテニウムポルフィセン錯体の合成と光誘起配位子置換反応

カルボニル配位子を軸配位子に有するルテニウム錯体は C. M. Che らによって報告された方法をもとに合成した(Scheme 1)⁵。同定は 1H NMR、UV-vis、IR スペクトルによって行った。それらの一部は X



Scheme 1. ルテニウム錯体の合成と配位子置換反応

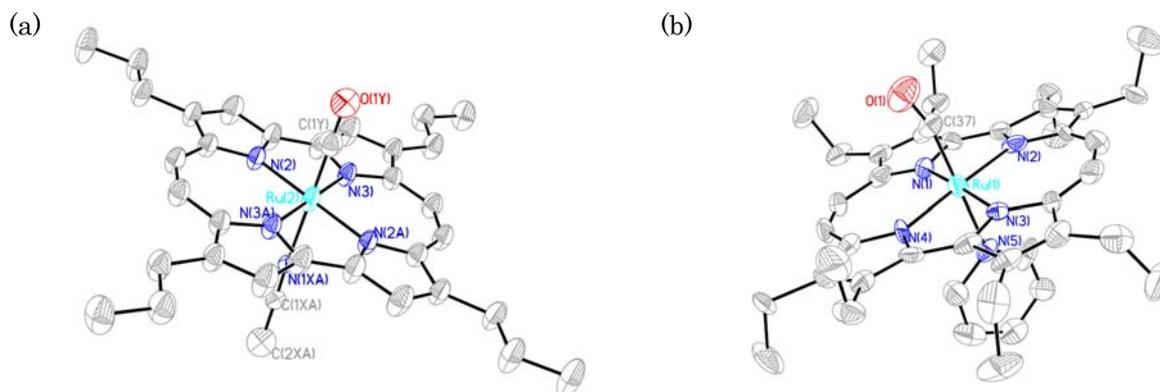


Figure 2. ルテニウムポルフィセン錯体の ORTEP 図
(a) Ru(TPrPc)(CO)(CH₃CN), (b) Ru(OEPc)(CO)(py)

線結晶構造解析にも成功しており、ルテニウムは完全にポルフィセンの平面内に収容されている (Figure 2)。

カルボニル配位子は紫外光照射によって脱離することが知られている⁶。ピリジン存在下で錯体 **1**・(CO)(py)–**3**・(CO)(py) に紫外光照射を行うと、吸収スペクトルが等吸収点を通して変化した。光反応生成物の同定は ¹H NMR、IR、ESI-MS スペクトルによって行いビスピリジン錯体 **1**・(py)₂–**3**・(py)₂ であることを確認した。

ルテニウム錯体はカルボニル配位子が結合していると金属のレドックスが抑制されるが、カルボニル配位子が脱離するとレドックス活性になる。そこで中心金属の酸化還元電位がテトラピロールの種類および軸配位子の種類によってどのように影響を受けるかを評価するため、新たに光反応を用いてビスシアノピリジン錯体 **1**・(cpy)₂–**3**・(cpy)₂、ビスジメチルアミノピリジン錯体 **1**・(dmap)₂–**3**・(dmap)₂ を合成し、合計 9 種の錯体の CV を測定した (Figure 3)。その結果、軸配位子あるいは環構造に応じて Ru²⁺/Ru³⁺ の酸化還元電位が最大で 0.7 V シフトすることが分かった。さらに興味深いことに、軸配位子が同じポルフィリン錯体とポルフィセン錯体を比較すると、ポルフィセンの方が中心金属が 0.2 V 酸化されやすくなることが分かった。X 線構造から、ルテニウムは平面内に収容されていることから立体的な効果は無く、これは純粋にポルフィセンが中心金属に対して電子を押し出す、あるいは *d* 軌道を不安定化させる効果を有しているものと結論付けることができる⁷。

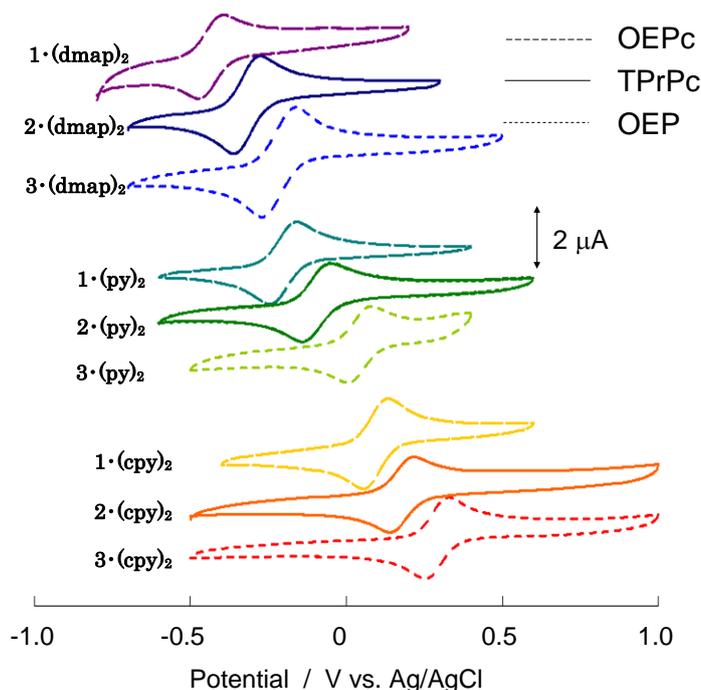


Figure 3. サイクリックボルタモグラム
0.1 M TBAP-CH₂Cl₂, 走引速度 0.1 V/s

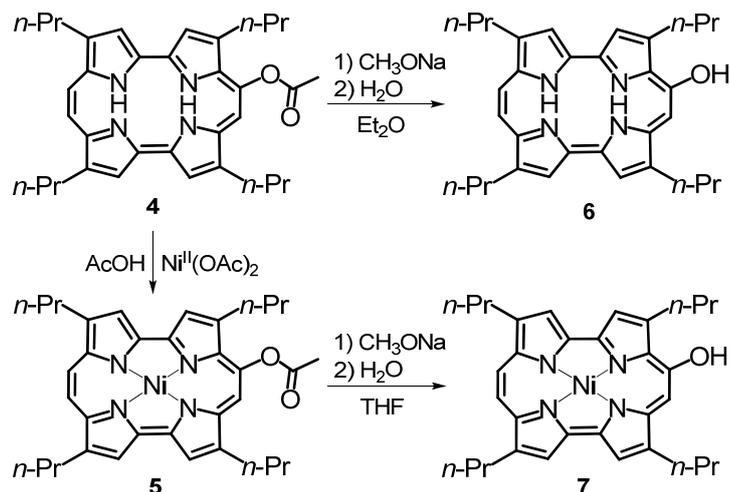
Table 1. Ru²⁺/Ru³⁺の酸化還元電位 (V vs. Ag/AgCl)

		Tetrapyrrole		
		OEPc	TPrPc	OEP
Axial	dmap	-0.44	-0.32	-0.22
	py	-0.20	-0.10	-0.02
	cpy	+0.09	+0.18	+0.29

(2). ポルフィセン環側鎖へのヒドロキシル基の導入とその酸化還元挙動への影響

芳香族化合物の側鎖にヒドロキシル基を導入した分子では、ヒドロキシル基の部分の脱プロトン化、ケト-エノール互変異性、酸化還元活性など様々な興味深い物性が発揮される。そこでポルフィセンの側鎖にヒドロキシル基を導入し、その性質を調べた。

前駆体である **4** は E. Vogel らによって報告された方法をもと合成し⁸、ニッケルとの錯形成を行った後にアセチル基を脱保護してヒドロキシル基を有するポルフィセン **6** およびその錯体 **7** を合成した (Scheme 2)。メソ位にヒドロキシル基が導入されたポルフィリンは通常、エノール体よりもケト体である



Scheme 2. ヒドロキシポルフィセン錯体の合成

るオキソフロリンという構造を優先的にとる⁹。しかし、今回合成したヒドロキシポルフィセン **6**, **7** はポルフィセン環のプロトンに由来するピークは通常の場合と同様に反遮蔽効果で低磁場領域に現れており、ケト型では存在していないことが示唆された。これは、UV-vis スペクトルでポルフィセンの $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯に大きな変化が無いことから推察できる。ここへ塩基としてナトリウムメトキシドを添加したところ、UV-vis スペクトルが劇的に変化した (Figure 4)。

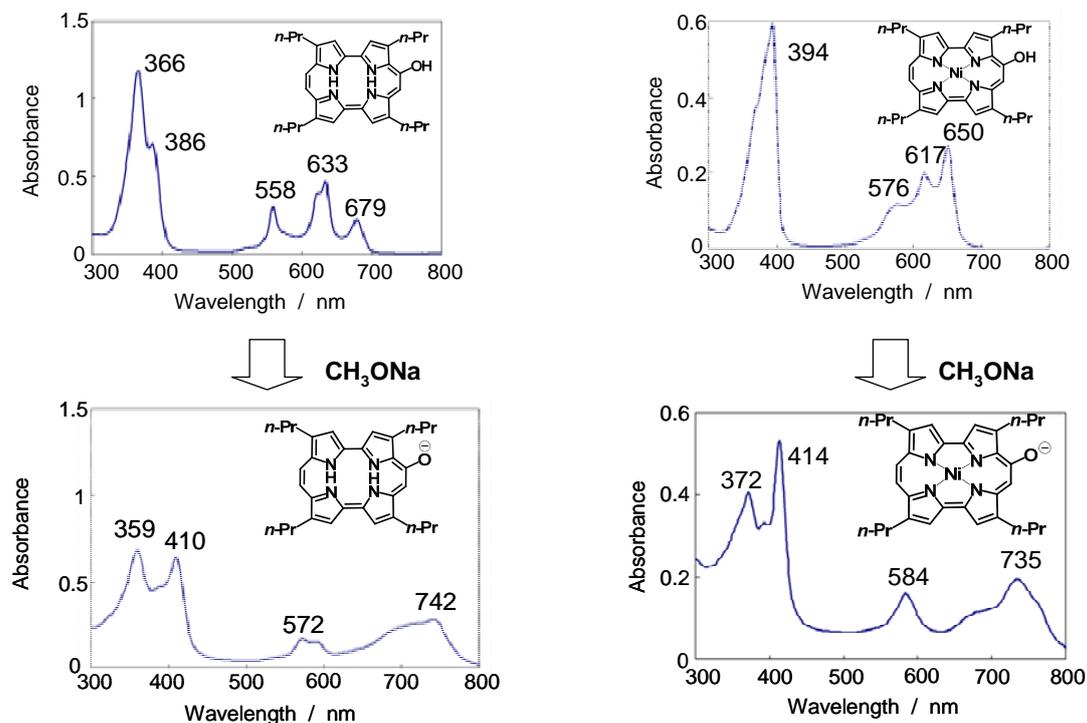


Figure 4. 脱プロトン化に伴う吸収スペクトル変化

次に、ヒドロキシポルフィセン錯体 **7** の酸化還元挙動を CV で評価した(Figure 5a)。その結果、脱プロトン化することによりボルタモグラムが大きく変化し、新たに+0.08 V vs. Ag/AgCl に不可逆なピークが現れ、酸化還元挙動が大きく変化することを見出した(Figure 5b)。また、分光電気化学測定により、脱プロトン化した状態で+0.2 V で錯体を酸化した際には、ポルフィセンの π - π^* 遷移に由来する吸収が大きく減少したことから、配位子の酸化が起こり、ラジカル種が生成したものと考えられる。

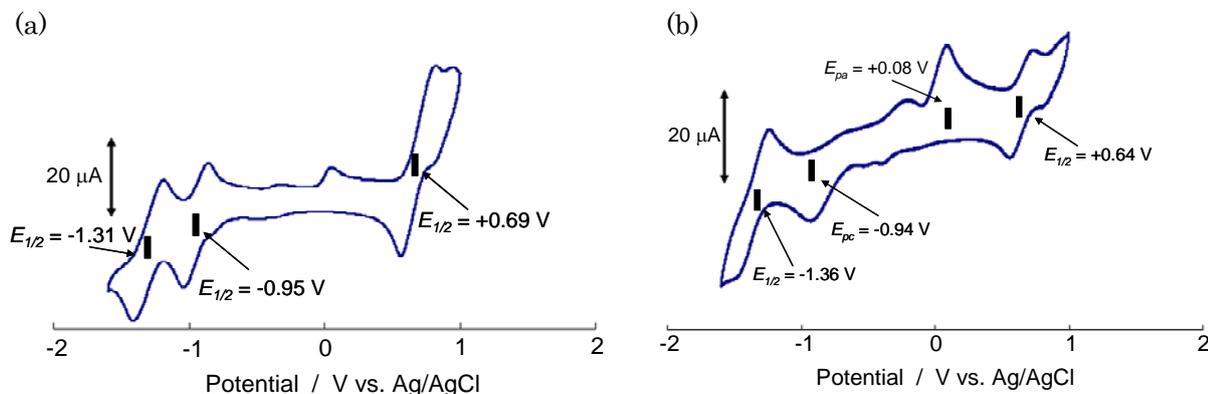


Figure 5. 錯体 **7** のサイクリックボルタモグラム

(a); 0.1 M TBAP-THF, 走引速度 0.1 V/s, (b); (a) + 1 当量 CH₃ONa.

【結言】

配位子置換反応を用いて新規ルテニウムポルフィセン錯体を合成し、ポルフィセン配位子の中心金属に及ぼす電子的影響について評価した。また、側鎖にヒドロキシル基を導入したポルフィセンを合成し、配位子の酸化還元が非常に低電位で起こり、ヒドロキシル基の脱プロトン化によって酸化還元挙動が大きく変化することを見出した。

【謝辞】

本研究は九州大学大学院工学研究院・久枝良雄教授、阿部正明准教授、鳶越恒助教のご指導の下、行われたものです。ルテニウム錯体の X 線結晶構造解析では足柄志保氏、前田大輔氏にサンプルの調整、測定、解析を行っていただきました。また、常日頃から助言、相談などをしてくれた研究室の方々、学会等で有益な討論をして下さった全ての方々に、この場を借りて御礼申し上げます。

【参考文献】

1. C. J. Fowler, J. L. Sessler, V. M. Lynch, J. Waluk, A. Gebauer, J. Lex, A. Heger, F. Z.-y-Rivero, E. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3485.
2. D. Sanchez-Garcia, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 215.
3. T. Matsuo, H. Dejima, S. Hirota, D. Murata, H. Sato, T. Ikegami, H. Hori, Y. Hisaeda, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16007.
4. D. Maeda, H. Shimakoshi, M. Abe, Y. Hisaeda, *Dalton Trans.* **2009**, 140.
5. Z.-Y. Li, J.-S. Huang, C.-M. Che, C. K. Chang, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2671.
6. M. Hoshino, Y. Kashiwagi, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 673.
7. T. Okawara, M. Abe, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 906.
8. E. Vogel, P. A. Koch, A. Rahbar, A. D. Cross, Derivatives of porphycene for photodynamic therapy of cancer, U.S. patent 5244671, **1991**.
9. A. H. Jackson, G. W. Kenner, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 302.

有機金属酵素創製の試み

名古屋大学物質科学国際研究センター 渡辺 芳人

はじめに

同じ化学科の中であって、生化学研究室が蛋白質や核酸を扱うことに誰も疑問は持たないわけだが、「有機化学や無機化学の研究室で蛋白質を扱う」となると、変わった研究室ということになるのが普通であろう。しかし、ちょっと考えてみて欲しい。不斉触媒の開発は、有機合成分野では日常的に行われている研究である。一方で、酵素は、我々の体の中で様々な不斉合成を触媒していることはみんなが知っている。当然、「我々が希望する反応を触媒する酵素」を作り上げる技術が開発されれば、有機化学者も酵素化学の分野にこぞって参入すると期待される。

現実存在する酵素を合成反応に使う研究は多数あり、不斉加水分解反応を触媒するリパーゼなどはその代表格だと言える¹⁾。この反応は可逆反応なので、アルコールとカルボン酸が存在する条件では、エステル合成も可能となる。しかしながら、非天然基質に対してリパーゼがどのような特異性・選択性で加水分解反応を触媒するかは、スクリーニング的手法で網羅的に調べる必要があり、カスタムメイドの触媒というわけにはいかない。

さて、私の研究室では、長年にわたって酸化反応を触媒するヘム酵素の研究を行っている。代表的なヘム酵素として、シトクロムP450、西洋わさびペルオキシダーゼ (HRP) やシトクロムcペルオキシダーゼ (CcP)、カタラーゼがよく知られている (表1)²⁾。ヘム酵素は、活性中心 (触媒中心) がヘムと呼ばれる鉄ポルフィリン錯体によって構成されている酵素の総称であり、蛋白質を使った研究以外に、合成金属ポルフィリン錯体を酵素のモデル錯体として利用した膨大な研究が行われている³⁾。化学者の場合は、ほとんどの方がモデル錯体を用いた研究を行っている。私自身は、蛋白質を使った酸

表1 ヘム蛋白質・酵素の代表的な機能

機能	蛋白質・酵素
酸素分子の運搬・貯蔵	ヘモグロビン・ミオグロビン
末端酸化酵素	シトクロムオキシダーゼ
一酸素原子添加酵素	シトクロム P-450
過酸化水素依存酸化反応	ペルオキシダーゼ
過酸化水素の分解	カタラーゼ
一酸化窒素 (NO) 合成	一酸化窒素 (NO) 合成酵素
一酸化窒素の還元	一酸化窒素還元酵素
ヘムの分解	ヘムオキシゲナーゼ
小分子のセンシング	FixL, CooA, etc

化反応から研究に入り (1970年代)、活性種のキャラクタリゼーションとその生成機構を研究するために、モデル錯体を使った研究へと順番にシフトしていった (1980年代)。モデル系による活性種生成機構の詳細が分かった段階で、「蛋白質の中でも同じ反応が進行しているのだろうか?」という興味が湧き始め、再び酵素自体を対象にする研究へと戻ることにした (1990年代)。

90年代の酵素研究は、分子生物学の興隆によって70年代の研究とは様変わりである。70年代は、ウサギの肝臓から単離した酵素を使っていたが、90年代には、遺伝子工学的に大腸菌で作らせた酵素を使い、必要に応じて特定の部位にあるアミノ酸を置き換えたミュータントも自在に作成できる段階に入っていた。

1. 酵素設計の第一歩: ミオグロビンミュータント

ヘム酵素が酸化反応を触媒することを紹介したが、血液中のヘモグロビン (Hb) や筋肉中に存在するミオグロビン (Mb) も活性中心を鉄ポルフィリンが構成している。HbやMbの触媒中心の近傍構造は、CcPのようなペルオキシダーゼに似ているにもかかわらず (図1)、これ

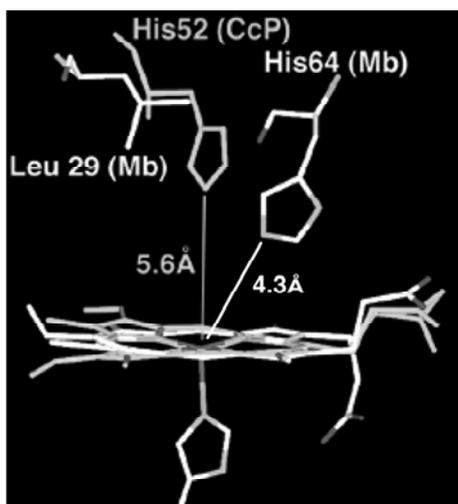
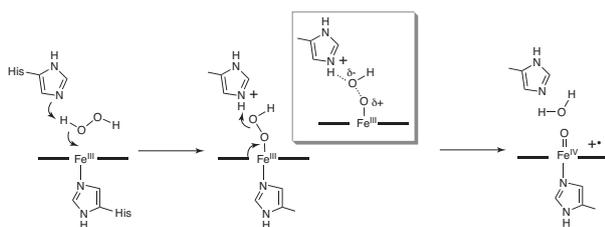


図1 シトクローム c ペルオキシダーゼ(CcP)とミオグロビン(Mb)のヘムを重ね合わせて表示

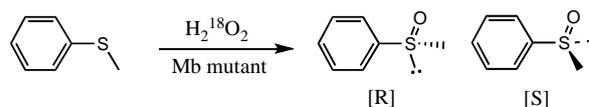
らのヘム蛋白質の生理機能は酸素分子の運搬・貯蔵であり、酸化反応を触媒することは出来ない。構造的に類似しているにもかかわらずその化学的な機能(反応性)が異なるというからには、そこには反応論的な理由があるはずである。そういう目で図1の構造を比較すると、鉄イオンとヒスチジン(His)の距離がMbとCcPでは、約1Åほど異なる事に気づいた。

ヘム酵素による酸化反応では、高原子価状態の酸化活性種として $O=Fe(IV) Por^+$ の生成が重要である。過酸化水素とペルオキシダーゼの反応を例にとると、スキーム1に示すように、鉄に結合した過酸化水素は $Fe-O^{(\delta+)}-O^{(\delta-)}H$ のように分極し、 $O-O$ 結合のイオンの解裂によって $Fe=O + ^-OH$ が生成する必要がある。ヘム近傍に存在するHisのN-Hは、その分極構造を安定化させる役割があると考えられている。そこで、MbのHis64の位置をペルオキシダーゼ類似の位置に移動することにした。具体的には、His64を立体障害の少ないロイシン(Leu)に置換し、



スキーム1 過酸化水素によるヘム酸化活性種生成機構

表2 Mb ミュータントによる不斉酸化



Protein	Turn over (/min)	^{18}O content	e.e.(S)
マッコウクジラMb	0.13	92	25
leu29His/His64Leu	5.5	97	97
Phe43His/His64Leu	47	96	85
His64Asp	150	ND	6
His64Asp/Val68Ala	120	ND	84

29番目のアミノ酸であるLeu29あるいは43番目のフェニルアラニン(Phe43)をHisに置換したミュータントを作成した。それぞれのミュータントをH64L/L29H Mb、H64L/F43H Mbと呼ぶことにする。この他にHis64をグルタミン酸に置き換えたH64D Mbを含めた酸化反応の結果を表2に示す。高い不斉選択性と反応性の大幅な増加は明らかである。

最終的に、過酸化水素とMbミュータントの反応で $O=Fe(IV) Por^+$ が生成していることは、ストップフロー法による吸収スペクトルによって確認した⁴⁾。

このように、蛋白質の部位特異的な改変は人工的な金属酵素を作り上げる上で非常に重要な手法であることが分かる⁵⁾。

2. 合成錯体でミオグロビン活性中心を再構成

上記のような手法で作成したミオグロビンミュータントは、有機基質に対する一酸素添加反応(monooxygenation)のみならず、過酸化水素の分解(catalase反応)や基質の一電子酸化反応(peroxidase反応)も触媒するなど、ヘム酵素全般の反応機構を検討・実証する良いモデル蛋白質であるという意味で、重要な結果だと自負している⁵⁾。しかしながら、このアプローチは、「すでに存在するヘム酵素の機能をミオグロビンに導入」したに過ぎず、天然には存在しない機能を賦与する事は出来ない。

そこで、ミオグロビンからヘムを取り除き(apo-Mbと呼ぶ)、様々な反応を触媒する金属錯体や有機金属化合物によってミオグロビンを再構成することにした。ヘムは、ミオグロビンの93番目のアミノ酸であるヒスチジン(His93)に配位して

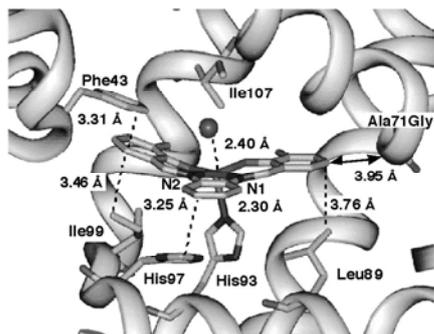


図2 Fe(Schiff base)•Mbの結晶構造

いるので、合成錯体もHis93に配位することが出来る構造にすればよいと考えた。合成錯体再構成ミオグロビンの作成は、当初考えていたほどには簡単ではなかった。ヘムは400 nm付近にsoret帯と呼ばれる吸光係数の大きい特徴的な吸収があり、UV-visスペクトルで直ぐに見分けることが出来るが、非ヘム系の合成錯体には特徴的な吸収がないため、再構成が出来たか否かを簡便に判断できない。さらに、His93に錯体が配位したとしても、親和性が低い場合、単離・精製の段階で錯体が蛋白質から抜け出る可能性が高く、錯体配位子と周辺アミノ酸間の相互作用、例えば疎水相互作用や π - π 相互作用などを考慮した配位子設計が必要となる。

数年の泥コネを経て、図2に示すシッフ塩基錯体が、ヘムの位置に配位結合や疎水相互作用などによって安定に取り込まれていることが結晶構造から明らかになった。その後、図3に示すように、様々

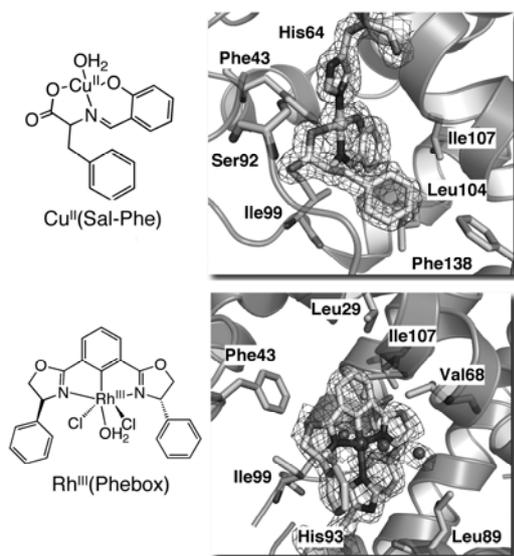


図3 CuやRh錯体を取り込んだMbの結晶構造

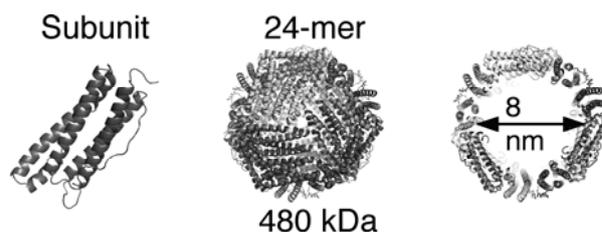


図4 フェリチン(Fr)のサブユニットと全体構造

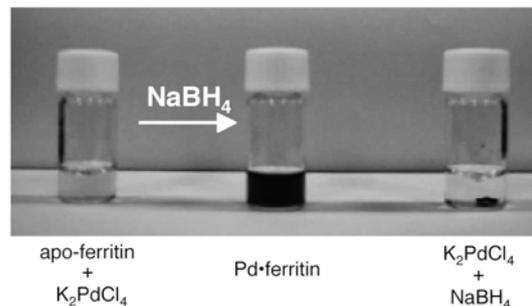


図5 Pd-Frの作成

な配位構造の錯体や有機金属化合物をapo-Mbと再構成することに成功している⁶⁾。結晶構造からも明らかのように、再構成された人工金属蛋白質や有機金属蛋白質の金属周辺には、様々な反応を進めるための十分な空間がないために、期待された触媒反応活性は非常に低いものであった⁷⁾。

そこで、広い反応空間を提供する蛋白質として、「鉄貯蔵蛋白質であるフェリチン (Fr)」に着目した。このアイディアは、現在京都大学准教授の上野隆史先生の発案である。

3. フェリチン内部空間の利用

フェリチンは、我々の脾臓で鉄イオンを貯蔵する役目を担う巨大蛋白質である。24個のサブユニットで構成され、内径が約8 nmの球状構造を取っている安定な蛋白質 (図4) で、鉄イオン以外にも様々な金属イオンを取り込むことが知られている。鉄イオンを含まないapo-Frの作成は容易に出来る。そこで、Pd²⁺イオンをapo-Fr内部に導入し、還元剤でPd(0)の金属クラスターを作成することを計画した。Pd²⁺イオンがapo-Frに取り込まれるか否かを記述した論文が無かったため、導入条件探索、含Pd-Frの単離精製、取り込まれるPd²⁺イオン数の決定など、これまで行ったことのない研究手法に戸惑いながらも、最終的に、約300個のPd²⁺イオンが

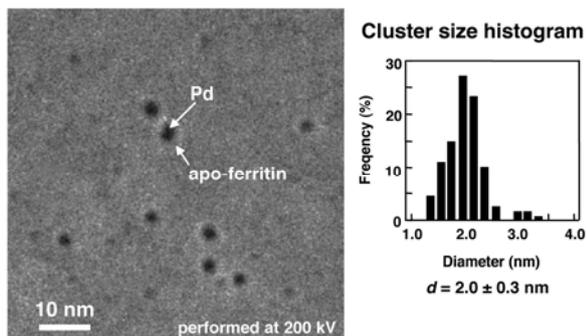


図6 Pd•Frの電顕画像とクラスターサイズの分布

apo-Frの内部空間に取り込まれ、単離精製後も内部に留まることが分かった⁸⁾。

NaBH₄で還元すると、淡黄色の溶液が茶色へと変化するが、Pd(0)に由来する金属Pdの沈殿は見られなかった(図5)。得られたPd-Frを、極低温下でTEM観測を行ったところ、Pd(0)は、平均2 nmのほぼ均一なクラスター構造を取っていることが分かった(図6)⁹⁾。触媒としてオレフィン類の接触還元を行ったところ、図7のように、置換基の大きさに依存する基質選択性が得られた。ちなみに、縦軸のTOFはPdクラスターの1原子当たりの活性であり、Pd-Fr当たりでは300倍、すなわち毎分350回程度の回転数となる。

apo-Frに取り込まれる金属イオンは、3つのサブユニットの接合部分に形成される空間(三回軸チャンネルと呼ばれる)を通して蛋白内部に取り込まれることが知られている。また、チャンネルにはアスパラギン酸が数多く存在するが、有

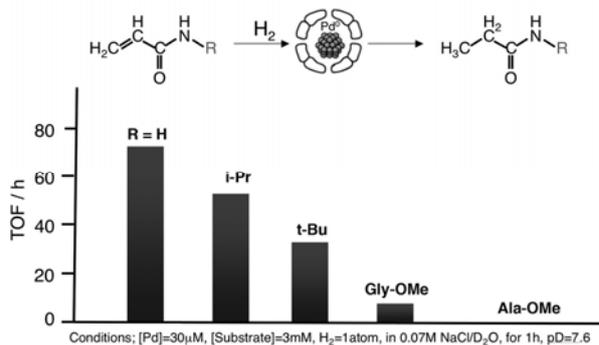


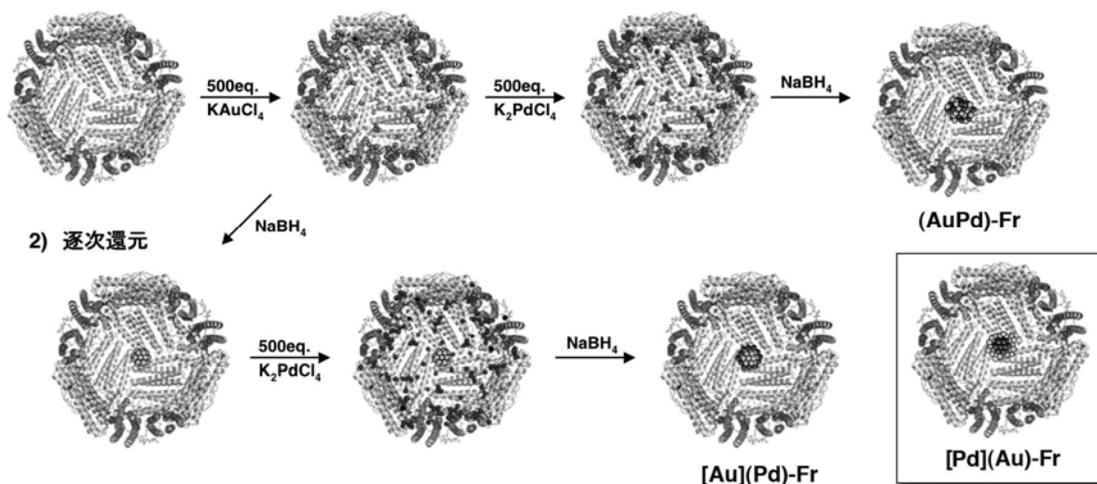
図7 Pd•Frによるオレフィンの接触還元

機分子がこのチャンネルを通過すると考えられている。従って、基質のサイズが大きすぎるとチャンネルを通過しづらくなり、還元反応活性が低くなる。また、基質にカルボン酸を導入すると、還元反応はほとんど進行しない。

Pd²⁺イオンの取り込み実験の過程で、1) 取り込まれるPd²⁺イオンの量が一定値以上にならないこと、2) 取り込まれたPd²⁺イオンは、蛋白質の精製過程で蛋白質内部に留まっていることから、蛋白質の内部表面にPd²⁺イオンが配位する部位、例えばシステインやヒスチジンなどが配位子として作用している可能性が考えられた。

Pd²⁺イオンの代わりにAu³⁺イオンをapo-Frに導入したところ、導入可能なイオン数は約200個であり、結合サイトもPdイオンと一部異なることがわかり¹⁰⁾、PdイオンとAuイオンの

1) 共還元



スキーム2 apo-FrにAu・Pdイオンを加えて還元する「共還元」による合金(AuPd)作成と、「逐次還元」によるコア・シェル(Auコア・PdシェルおよびPdコア・Auシェル)の作り分け

共存も可能であることが予測された。そこで、apo-Fr 内部での Au-Pd バイメタル粒子、すなわち、(a)合金構造を目指し、Fr 内部に Au イオンを挿入後、さらに Pd イオンを挿入して還元する「共還元」と、(b)コアシェル構造を目指して、Au ナノ粒子を内包した Fr に Pd イオンを挿入、還元する「逐次還元」を行った (スキーム 2)。共還元では Au/Pd の合金が生成するが、逐次還元の場合、Au と Pd を加える順番によって Au がコアになる [Au](Pd) と Pd がコアを形成する [Pd](Au) の作り分けが可能となる。

TEM測定から、apo-Fr内部にそれぞれ 2.2 ± 0.2 nm、 2.4 ± 0.3 nmの粒子形成が確認された。さらに、HRTEM、EDS測定から、Frに内包されている粒子は結晶性であり、Au、Pdによりバイメタル化していることが示された。また、それぞれを触媒とした場合の水素化反応性は、コアシェル型Au-Pd粒子内包Frでは、モノメタルのPd粒子内包Frと比較して活性が向上した。一方、合金型では顕著な活性の向上は見られなかった。この違いは、コアシェル型では粒子表面をPd原子が覆っているため、活性サイトが合金型に比べ多いためと考えられる¹⁰⁾。

さらに、apo-Fr 当たり 50 当量の Pd^{2+} イオンを加えた Pd-Fr 複合体の X 線結晶構造解析から、Pd イオン集積初期段階の観察に成功した。その後、apo-Fr 内部表面への Pd イオン集積過程の解明を目指し、1 分子の apo-Fr 当たり 100 当量、200 当量の Pd イオンを集積させた Pd-Fr 複合体の X 線結晶構造解析を行った。図 8 に

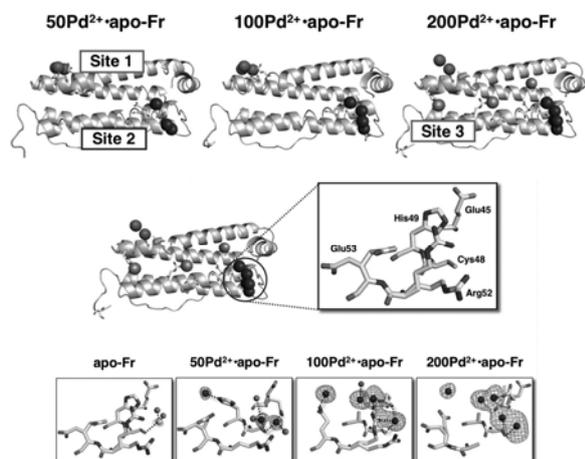


図 8 Fr 内部空間に結合した Pd イオンの結晶構造

結果を示しているが、順次 Pd^{2+} イオンの結合数が Fr 当たり 144、192、264 ヶ所と増加している様子がうかがわれる。また、初期過程では結合サイトは 2 ヶ所であったが、金属イオンの増加に伴って、第三の結合サイトが出現している。図 8 (下部) には、結合サイト 2 で Pd イオンが結合するアミノ酸側鎖を示している¹¹⁾。

さて、50 当量の Pd^{2+} イオンを加えた場合、実際に蛋白質に取り込まれた金属イオン数は、金属イオン濃度 (ICP 測定) と蛋白定量から算出されるが、その数は 36 ± 3 個であった。100 当量、200 当量の Pd イオンで処理した蛋白では、それぞれ 92 ± 7 、 239 ± 3 個となり、結晶構造から得られた結合数とは異なる結果となった。特に、結合する金属イオンが少ない時にその差が際だって大きい。これは、Fr が 24 個のサブユニットから構成される対称性の良い球状構造を取っていることに起因する。

例えば、図 9 (上部) に示すように、蛋白全体で 3 個の金属イオンが異なる部位に配位したとする。この構造を解くと、得られるサブユニット上に、24 個のサブユニット全てを重ね合わせた上でサブユニット当たり平均された電子密度が得られ、結果として、3 ヶ所の金属イオンの結合が一つのサブユニット上に現れることになる。もちろん、電子密度は極端に低い値となる。さらに、同一のアミノ酸側鎖が複数の配位構造を与える事になる。図 8 の結合サイト 2 に示されている Glu45 を例に取り説明すると以下のようなになる。

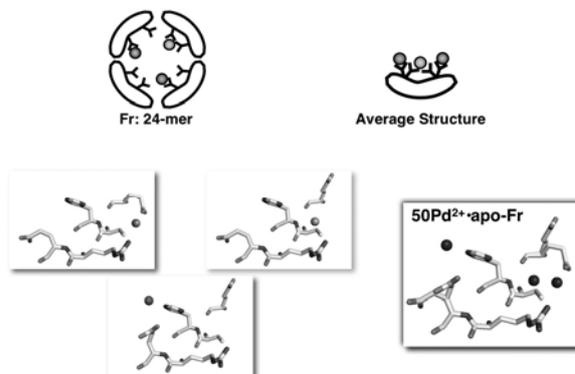


図 9 Fr 全体に結合した Pd イオンが、サブユニット上に重ねられて解析されるイメージと、解析された個別の配位構造 (50 当量処理 Pd-Fr の結合サイト 2)

50 当量で処理して得られた Pd-F からは、144 の結合サイトが見つかり、サブユニット当たり 6 個の Pd イオンが同時に結合している様なイメージが得られる。一方、金属定量から、Fr 当たり 36 個の Pd イオンが取り込まれ、サブユニット換算で、平均 1.5 個の Pd イオンしか実際には存在していないことになる。従って、結合サイト 2 には、最大 1 個の Pd イオンしか実際には存在していないと結論される。すでに述べたように、結晶構造は 24 個のサブユニットの重ね合わせとして解析され、同一アミノ酸側鎖に対して複数の構造が得られる。こうした点を考慮して 50 当量で処理した Pd-Fr について構造を解析すると、少なくとも図 9 下部に示すような Pd イオンの 3 種類の配位構造が推定される¹¹⁾。

特に、金属イオンの数の変化に対応して、配位するアミノ酸側鎖の位置が大きく変動しており、そうした柔軟な構造変化が、環境に応じた金属イオン取り込みを可能にしているであろう。

4. フェリチン内部空間に有機金属化合物を導入

ここまでは、単純な金属イオンをフェリチン内部に導入した研究を紹介してきたが、Pd(allyl)イオンを導入した結果について紹介する¹²⁾。

二量体である [Pd(allyl)Cl]₂ を apo-Fr に対して 100 当量加えて処理すると、ほぼ定量的に pd(allyl)-Fr 複合体が得られる。結晶構造は 1.70 Å

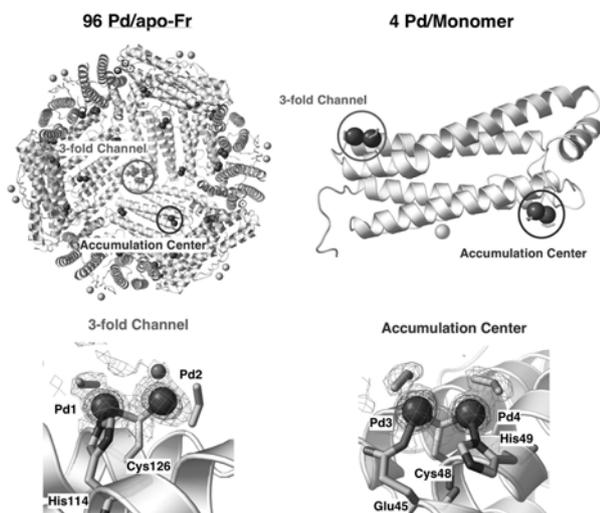


図 10 Fr 内部空間に結合した Pd(allyl) の結晶構造

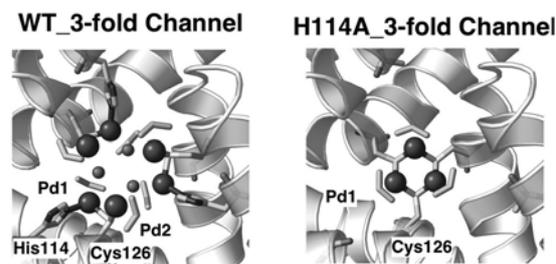


図 11 三回軸チャンネルの His114 を削除して形成された Pd(allyl) クラスター構造

分解能で解析でき、図10に示すように2ヶ所の結合部位が見つかった。サブユニット当たり4個の Pd(allyl)イオンが配位し、Fr 当たり総計 4 × 24 = 96 個のイオンが含まれている。3回軸チャンネル部分の配位構造を詳しく見ると、システイン由来の SH 基が2個の Pd イオンを架橋しており、allyl 基と His114 (Pd1) あるいは allyl 基と水分子 (Pd2) による 4 配位平面構造を取っている。一方、蛋白質内部の比較的疎水的な環境部位でも、同様なシステインによる架橋構造が形成されている (図10)。フリー状態の Pd²⁺ イオン (図8) と大きく異なる配位構造であることは、全く予想しなかった結果である。

なお、3回軸チャンネルの配位子となっている His114 をアラニンに置換したミュータントを作成したところ、3つのサブユニットのシステインが3個の Pd イオンを架橋した3核クラスターが生成した (図11)。この構造は、電子伝達系でよく見かける鉄 - 硫黄クラスターのモデルと見なすこともでき、システインの配置を適切に設計できれば、より複雑なクラスター構造を作り上げる

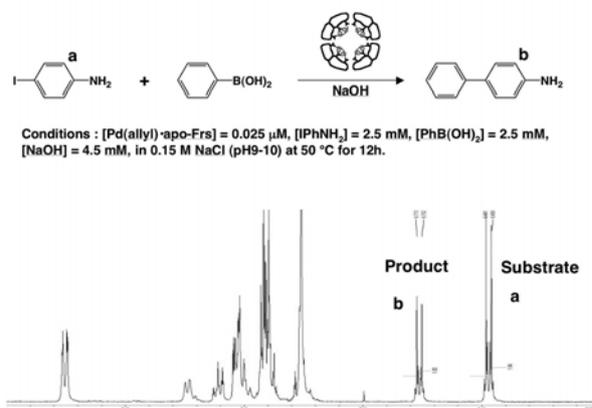


図 12 Pd(allyl)-Fr による鈴木カップリング反応

ことも可能と考えられる。

さて、Pd(allyl)イオンをapo-Fr内部に導入したのは、鈴木カップリングのようなC-C結合形成反応が蛋白質内部で可能かどうか検討するためであった。そこで、*p*-I-アニリンとフェニルホウ酸のカップリング反応を検討した。反応生成物は¹H NMR測定によって、*p*-アミノビフェニルのみである事を確認した (図12)。なお、Fr当たりのTOFは約3,500である。

ここで紹介した含金属イオンFr複合体の構造解析や触媒反応は、今後さらに検討を重ね、どこまで有機金属が触媒する反応を蛋白内部で達成可能なのか、突き詰めていきたい。

まとめ

本稿では、最近我々が行っている**次世代に繋がる人工金属酵素の創製**のための試みを紹介してきた。特に、フェリチンという巨大な蛋白質の内部空間を利用する反応設計は、従来の研究とは本質的に異なる独創的な研究であると自負するものであるが、まだまだ努力不足であることは率直に認めざるを得ない。今後、有機化学や錯体化学分野の研究者が、蛋白質をあたかも試薬の一つであるかのように扱う時代が来ることを夢見て、本稿を閉じたい。京都大学に移動した上野隆史先生をはじめ、研究室の諸氏には深く感謝するものである。

参考文献

- 1) 赤井周司, 北泰行 「有機合成化学協会誌」 **65**, 772-782 (2007).
- 2) 渡辺芳人「蛋白質・核酸・酵素」**49**, 2253-2259 (2004)
- 3) Y. Watanabe, "Model Studies on Heme Monooxygenases." In: Funabiki T (ed) Oxygenases and Model Systems, vol 19. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp 223-282, 1997.
- 4) S. Ozaki, M.P. Roach, T. Matsui, and Y. Watanabe, "Investigations of the Roles of the Distal Heme Environment and the Proximal Heme Ligand in Peroxide Activation by Heme Enzymes via Molecular Engineering of Myoglobin," *Acc. Chem. Res.* **34**, 818-825 (2001).
- 5) Y. Watanabe, H. Nakajima, and T. Ueno, "Reactivities of Oxo and Pperoxo Intermediates Studied by Hemoprotein Mutants," *Acc. Chem. Res.*, **40**, 554-562 (2007).
- 6) (a) M. Ohashi, T. Koshiyama, T. Ueno, M. Yanase, H. Fujii, and Y. Watanabe, "Preparation of Artificial Metalloenzymes by Insertion of Chromium(III)Schiff Base Complexes into Apo-myoglobin Mutants," *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1005-1008 (2003); (b) T. Ueno, M. Ohashi, M. Kono, K. Kondo, A. Suzuki, T. Yamane, and Y. Watanabe, "Crystal Structures of Artificial Metalloproteins," *Inorg. Chem.* **43** 2852-2858 (2004); (c) T. Ueno, T. Koshiyama, M. Ohashi, K. Kondo, M. Kono, A. Suzuki, T. Yamane, and Y. Watanabe, "Coordinated Design of Cofactor and Active Site Structures in Development of New Protein Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6556-6562 (2005).
- 7) (a) S. Abe, T. Ueno, P.A.N. Reddy, S. Okazaki, T. Hikage, A. Suzuki, T. Yamane, H. Nakajima, and Y. Watanabe, "Design and Structure Analysis of Artificial Metalloproteins: Selective Coordination of His64 to Copper Complexes with Square-Planar Structure in the apo-Myoglobin Scaffold," *Inorg. Chem.* **46**, 5137-5139 (2007); (b) Y. Satake, S. Abe, S. Okazaki, N. Ban, T. Hikage, T. Ueno, H. Nakajima, A. Suzuki, T. Yamane, H. Nishiyama, and Y. Watanabe, "Incorporation of a Phebox Rhodium Complex into apo- Myoglobin Affords a Stable Organometallic Protein Showing Unprecedented Arrangement of the Complex in the Cavity," *Organometallics*, **26**, 4904-4908 (2007).
- 8) T. Ueno, M. Suzuki, T. Goto, T. Matsumoto, K. Nagayama, and Y. Watanabe "Size Selective Olefin Hydrogenation by a Pd Nanocluster Provided in the Apo-Ferritin Cage," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2527-2530 (2004).
- 9) T. Ueno and Y. Watanabe, manuscript in preparation.
- 10) T. Ueno and Y. Watanabe, unpublished results.
- 11) T. Ueno, M Abe and Y. Watanabe, manuscript in preparation.
- 12) S. Abe, J. Niemeyer, A. Abe, Y. Takezawa, T. Ueno, T. Hikage, G. Erker, and Y. Watanabe, "Control of the Coordination Structure of Organometallic Palladium Complexes in an apo-Ferritin Cage," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10512-10514 (2008).

金属錯体を触媒とする水の分解反応

九州大学大学院理学研究院化学部門

錯体化学研究室（酒井研）助教

正岡 重行

現在のエネルギー・環境問題を克服する上で、太陽光エネルギーを用いて水を直接分解し、水素と酸素を製造する人工光合成技術に関する研究が高い注目を集めている。太陽光を用いた水の可視光分解反応の研究は、半導体などの無機物質を用いた“不均一系光触媒”による研究¹⁻³と、金属錯体や有機分子を用いた“均一系光触媒”による研究の二つに大別される。本研究では、触媒活性点の反応性を分子レベルで制御することが可能な後者の“均一系光触媒”を研究対象としている。

均一系光触媒による水の可視光分解は、1970年代より、多くの研究者により活発に研究されてきた領域である⁴。しかし、30年以上経った現在でも、水の可視光完全分解を高効率で進行させる均一系光触媒システムは構築できていない。これは、水素発生側半反応の触媒開発では一定の成功を収めているのに対して⁵、酸素発生側半反応を促進する優れた触媒が存在しないためである。



当研究室においても、金属錯体触媒を用いた水からの水素発生反応を精力的に進めてきた⁶⁻⁹。最近では、光増感作用と触媒作用を併せ持つ [Pt(terpy)Cl]⁺ 錯体

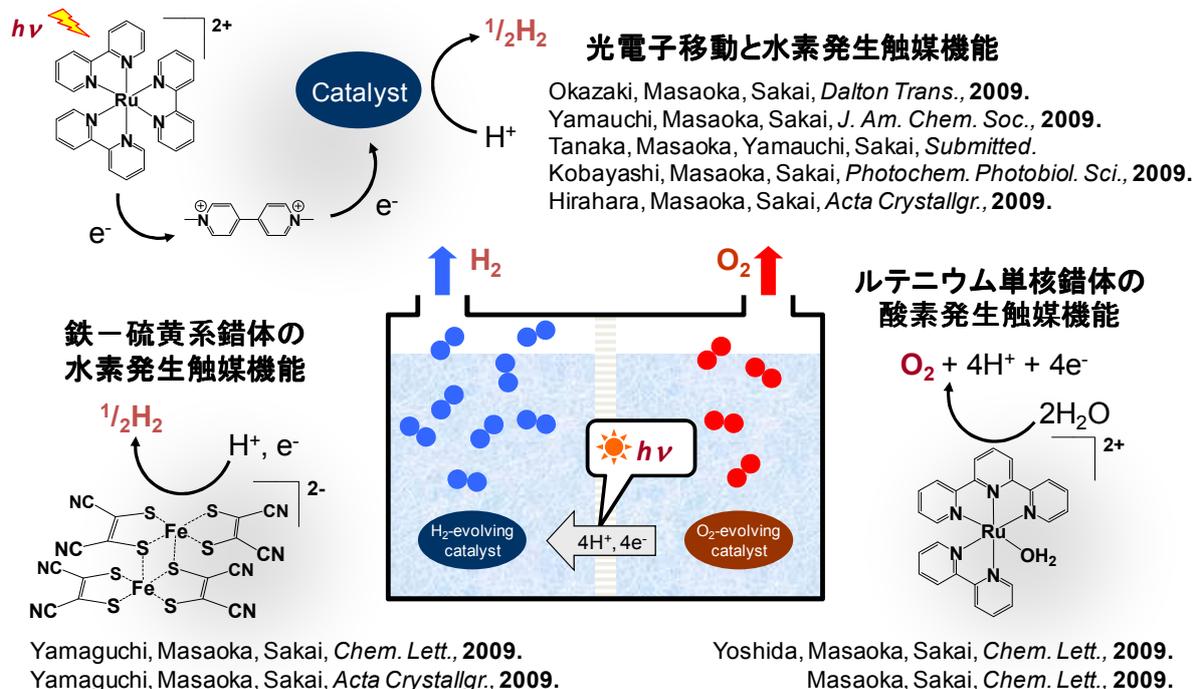


図1. 金属錯体を用いた水の分解反応に関する最近の研究成果

の二機能複合型光触媒機能¹⁰や光非照射下における白金(II)錯体の水素発生触媒機能と耐久性¹¹に関して報告した。また、白金などの貴金属を用いず、安価でクラーク数(地表の元素重量%)の高い元素を用いた水素発生触媒として、鉄-硫黄系錯体を用いた水素発生触媒の開発にも成功している¹²。

光化学的な水の還元反応に対しては、これまでに多くの研究者により報告されている。一方で、水の酸化反応の研究は水素発生側ほど進んでいないのが現状である。これは、酸素発生反応が4電子移動を必要とする多電子反応である事が、高い触媒回転数で酸素発生反応を行うことの弊害となっているためである。このような多電子過程を効率よく進行させるため、通常、単核ではなく、二核以上の多核錯体が触媒として格段に効果的であることが指摘されてきた^{13,14}。最も代表的な例は Meyerらによって報告されたルテニウム二核錯体 $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{4+}$ (通称 Ru blue dimer)であり¹⁵、その後20年以上、二核錯体を主な研究対象として、酸素発生触媒の開発が行われてきた¹⁶⁻¹⁸。

ところが、最近の我々の研究により、図2に示すルテニウム単核錯体1-4が特異的に高活性であることが判明した(図3)^{19,20}。触媒反応前後の吸収スペクトルを測定したところ、

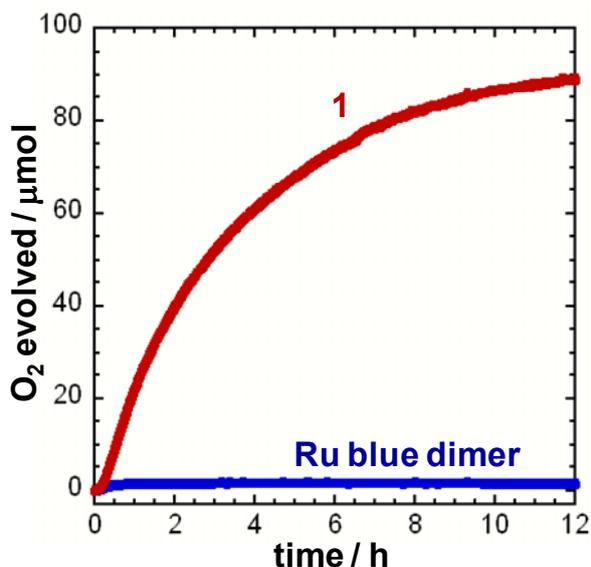


図3. 錯体1またはRu blue dimerを触媒とした時の酸素発生曲線。酸化剤として400 μmol のCe(IV)を用いている。

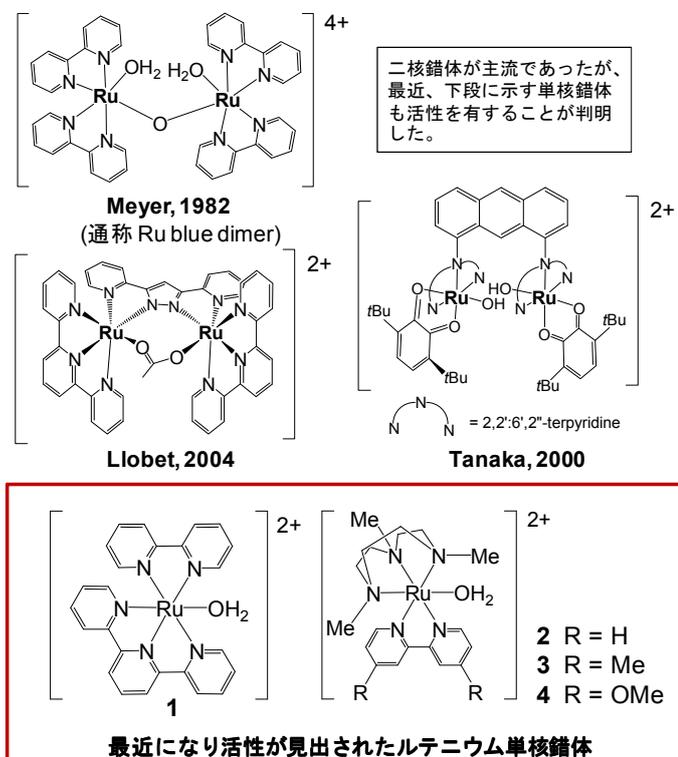


図2. 酸素発生触媒能を有する代表的な金属錯体

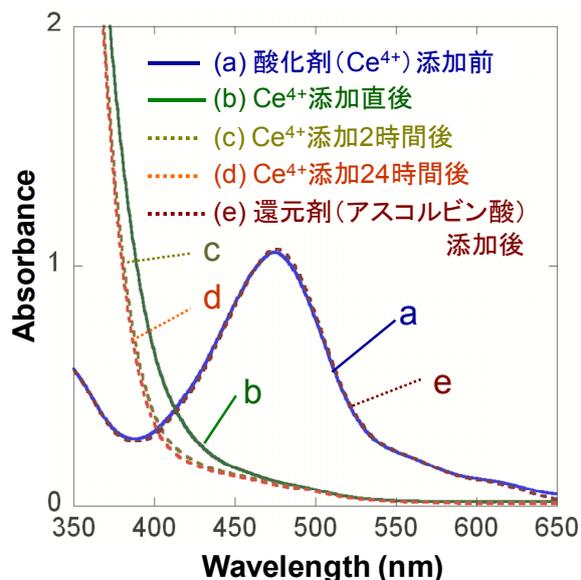


図4. 酸素発生反応前後の錯体1の吸収スペクトル。反応前(青実線)と反応後(赤点線)の吸収スペクトルが一致

錯体触媒が酸素発生反応後もほとんど分解していないことが明らかとなった(図4)。触媒回転数は最高で300以上、酸化剤の酸素変換効率は95%以上であり、ほぼ定量的な酸素発生反応が進行している。耐久性に乏しい点が課題であった酸素発生触媒の領域において、このような極めて高い耐久性を有する錯体触媒が見つかったこと、また、それらが単核錯体であったことは、大変驚くべき事実である。

本講演では、最近活性が見出されたルテニウム単核錯体触媒に関する話題を中心に、金属錯体を用いた水の分解反応に対する最近の研究成果を紹介する。

【文献】

- 1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- 2) K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7851.
- 3) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253.
- 4) V. Balzani, L. Moggi, M.F. Manfrin, F. Bolletta and M. Gleria, *Science*, **1975**, 189, 852.
- 5) A. J. Esswein and D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, **2005**, 107, 4022.
- 6) H. Ozawa, M. Haga and K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4926-4927.
- 7) H. Ozawa, Y. Yokoyama, M. Haga and K. Sakai, *Dalton Trans.*, **2007**, 1197-1206.
- 8) K. Sakai and H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2753-2766.
- 9) M. Kobayashi, S. Masaoka and K. Sakai, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2009**, 8, 196-203.
- 10) R. Okazaki, S. Masaoka and K. Sakai, *Dalton Trans.*, **2009**, in press.
- 11) K. Yamauchi, S. Masaoka and K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8404-8406.
- 12) T. Yamaguchi, S. Masaoka and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 434-435.
- 13) I. Romero, M. Rodríguez, C. Sens, J. Mola, M. R. Kollipara, L. Francàs, E. Mas-Marza, L. Escriche, A. Llobet, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1824.
- 14) S. Masaoka, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2008**, 51, 66-67.
- 15) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4029.
- 16) T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1479.
- 17) C. Sens, I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7798.
- 18) R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12802.
- 19) S. Masaoka and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 182-183.
- 20) M. Yoshida, S. Masaoka and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 702-703.

Strongly Correlated Electrons in Molecular Systems Fascinations in *p-d* Systems

Hidetoshi FUKUYAMA

*Department of Applied Physics, Faculty of Science, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan*

Electrons in molecular solids are in general strongly correlated because of the narrow width and anisotropy of energy bands reflecting characteristic features of molecular orbitals. This results in various dramatic phenomena due to strong correlation, such as Mott transition and charge ordering. With metallic ions, typically d-electrons, such effects of strong correlation in molecular solids can have different features, some of whose examples will be introduced in this paper. A possible and natural extension of such studies to bio-related molecular systems, such as metallo-proteins, is discussed briefly.

§1. Pursuit of conducting molecular solids

Science of conducting molecular solids has experienced remarkable progress in past years. After the observation of semiconducting properties in dyestuffs^{1),2)} and doped perylene³⁾ similar to typical semiconductors like Si the important step was the realization of truly metallic state (in contrast to semiconductors with very low carrier density and then without well defined Fermi surface) by charge transfer between two different kinds of molecules, called charge transfer salts.⁴⁾ At the same time not only metallic but also many superconducting systems have been synthesized so far.⁵⁾ A remarkable achievement in this context is the realization of metallic states in molecular solids consisting of a single kind of molecule,⁶⁾ single component molecular metals, $[M(\text{tmdt})_2]$ with $M = \text{Ni}, \text{Au}$. The existence of the Fermi surface in single component molecular metals has been indeed identified by de Haas van Alphen oscillations.⁷⁾

§2. Strong correlated electrons in molecular solids

Through these studies on conducting molecular solids it has become clear that electrons in molecular solids are in general strongly correlated leading to Mott transition and charge ordering with particular spatial pattern. This is due to relatively narrow width and anisotropy of energy bands reflecting a small overlap between molecular orbitals, which have strong spatial anisotropy.

Theoretically, electronic states of conducting molecular solids are properly described by tight-binding approximation based on molecular orbitals as was originally clarified by the activities of Kobayashi group.⁸⁾ Actually the results of analysis of de Haas van Alphen oscillations agree well with the first principle band structure calculations together with tight-binding approximation based on molecular orbitals in both DCNQI₂Cu⁹⁾⁻¹¹⁾ and $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$.^{7),12)} In accordance with these findings the effects

typeset using *PTPT*E_X.cls (Ver.0.9)



Fig. 1. Two characteristic insulating state in the quarter-filled bands depending on the degree of dimerization; charge ordering (a) or dimer Mott (b) for weak or strong dimerization, respectively.

of strong Coulomb interaction have been systematically studied^{13)–16)} in terms of extended Hubbard model with not only on-site but also inter-site interactions on top of one-particle states derived from tight-binding approximation.

Experimentally, molecular solids consisting of BEDT-TTF (abbreviated as ET) molecules are of particular interest, which have a composition ET_2X with molecules, X, working as anions with valence -1 . In this family of ET_2X , which show two-dimensional conduction, there exist many possible spatial arrangements of ET molecules in the unit cell and corresponding diversity of electronic properties have been revealed experimentally.¹⁷⁾ In ET_2X where the energy bands are quarter-filled, one can expect interesting competition between different types of insulating states resulting from strong correlation, charge ordering and Mott (dimer Mott) insulators, depending on the degree of dimerization as schematically shown in Fig.1. Moreover it turned out¹⁵⁾ that, besides the degree of dimerization, there is another key parameter which characterizes the degree of frustrations represented by transfer integrals t and t' as shown in Fig.2; square lattice for $t'/t \ll 1$ and triangular one for $t'/t \sim 1$. In the latter case of triangular lattice together with strong dimerization, i.e. in frustrated dimer Mott insulators, the spin liquid state, which has been predicted by Anderson many years ago,¹⁸⁾ has first been observed experimentally in κ - ET_2X .^{19),20)} On the other hand in α - ET_2X ($X = I_3$) with weak dimerization the phase transitions as a function of temperature to charge ordered states have been observed with sharp drop in magnetic susceptibility.²¹⁾ For the metallic state in this system, a very interesting fact has theoretically been indicated that electronic energy spectra near the Fermi energy are those of massless fermions described by the “tilted Weyl equation”^{22),23)} as shown in Fig.3, which fact is expected to resolve the long standing experimental mysteries observed in transport properties.²¹⁾

§3. p - d interactions in molecular solids

As described in Sec.2 electrons in molecular solids are in general strongly correlated leading to various typical phenomena resulting from strong Coulomb interactions between conduction electrons. Moreover there are cases where such conduction p electrons are interacting with d electrons. In the presence of such p - d coupling even more interesting features are expected depending on the degree of localization of d electrons, which act like localized spins if the wave functions are localized, while d electrons hybridize strongly with conducting p electrons if d states are not so localized, each of which will be discussed separately in the following.

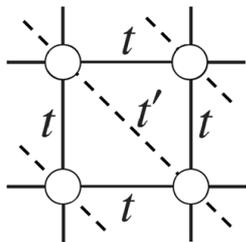


Fig. 2. Basic transfer integrals, t and t' , bridging between square ($t'/t \ll 1$) and triangular ($t'/t \sim 1$) lattices. Each circle stands for either an ET molecule or its dimer.

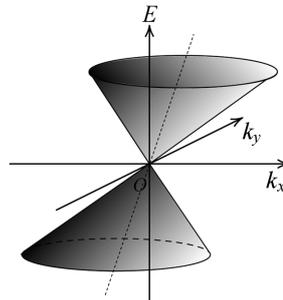


Fig. 3. The energy spectra described by tilted-Weyl equation for α -ET₂I₃.

3.1. d electrons as localized spins

The typical examples of p - d coupled systems, where d electrons works as localized spins, are as follows; Two-dimensional λ -BETS₂(FeCl₄) with Fe³⁺ in high spin state, $S = 5/2$, is antiferromagnetic insulator²⁴⁾ where coupling between conduction p electrons and localized Fe spins is effective.^{24),25)} This system shows superconductivity under high magnetic field applied precisely parallel to conducting layers,²⁶⁾ which has been ascribed to Jaccarino-Peter mechanism.

Another example is one-dimensional phthalocyanine, TTP[FePc(CN)₂]₂,²⁷⁾ with similar Fe³⁺ but in the low spin state, $S = 1/2$, where localized spins exist on every lattice site (periodic Kondo systems) but density of carriers (holes) are half. Here interesting interplay between charge localization and magnetic ordering is expected,²⁸⁾ though further clarifications both experimentally and theoretically are needed for this interesting problem.

One of the typical examples of p - d coupling with localized d spins, though not in molecular solids, is the copper oxides (cuprates) high temperature superconductors, where the doped holes couple strongly with localized spins of Cu²⁺ leading to Zhang-Rice singlet²⁹⁾ supporting the superconductivity with help of super-exchange interaction, J , between Cu spins.^{30),31)}

3.2. Strong hybridization between p and d electrons

There are several cases where the d electrons hybridize strongly with p electrons and then valences of d electrons fluctuate quantum-mechanically, whose examples will be introduced in the following.

The metal-insulator transitions in DCNQI₂Cu are remarkable both as a function of temperature and pressure.¹¹⁾ In metallic states the average valence of Cu is known to be $4/3$ from photoemission experiment.³²⁾ The insulating state sets in by the charge ordering of Cu ions with spatial pattern of valence(+1, +1, +2)^{33),34)} which collaborates together with the charge density wave transition of p electrons with the same spatial periodicity. This concomitance of spatial periodicity in the ordering³⁵⁾

will be the cause of metal-insulator transition, which is strongly of first order with large hysteresis.

Another example is the single component molecular metals introduced in Sec.1, $[M(\text{tmdt})_2]$ whose molecular structure is shown in Fig.4. The transition metals, M , are located at the center of this molecule and band structure calculations^{36),37)} have disclosed the fact that d states are strongly hybridized with molecular orbitals of tmdt 's located on both sides of M . In the case of $M = \text{Au}$ a magnetic phase transition has been identified by NMR experiment³⁸⁾ whose origin has been analyzed based on both first principle band structure calculations³⁷⁾ and the extended Hubbard model³⁹⁾ deduced there-from.

Recently it has been clarified that in clusters of transition metals sandwiched by benzene molecules arrayed one-dimensionally, (MnBz_{n+1}) , magnetic moments could align ferromagnetically up to some length, e.g. $n \sim 4$ for V ions.⁴⁰⁾ The electronic structure calculations⁴¹⁾ have disclosed that the hybridizations between d orbitals and $\text{Bz } p$ orbitals are crucial for ferromagnetic alignment.

Moreover it is interesting to note that in electronic states near the Fermi energy of the recently discovered Fe oxypnictides superconductors⁴²⁾ the hybridization between Fe d orbitals and pnictides (typically, As) p orbitals are very strong.⁴³⁾

It is to be noted that the spatial coordination between metallic ions and surrounding p orbitals is similar to those of planar phthalocyanine, MPc , shown in Fig.5, which have been widely studied so far.⁴⁴⁾ Here it is known that stacking pattern and then crystal structure vary depending on M .

§4. Myoglobin

It is important to note that the relative spatial location of metallic ions and p electrons in Figs.4 and 5 is in essence similar to myoglobin as shown in Fig.6, a typical and important protein containing metallic ions (metalloproteins) at the action center. Hence it is expected that understanding of electronic states in p - d molecular solids will give important clues for the understanding of functionalities of some kinds of proteins. Here knowledge of *local structure and associated electronic states (spectroscopies)* are crucially important. However experiments have not been carried out on these subjects because of various experimental difficulties. Now Shin and collaborators⁴⁵⁾ have succeeded in observing d - d transitions in soft x-ray emission spectroscopy (SXES)

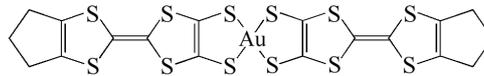


Fig. 4. The molecular structure of $[M(\text{tmdt})_2]$ with $M = \text{Au}$.

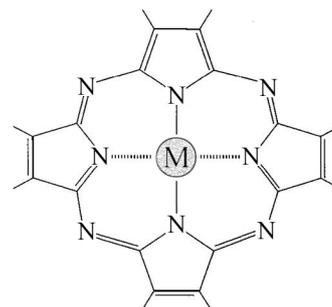


Fig. 5. A phthalocyanine molecule with a metallic ion M at the center.

in myoglobins and identifying the existence of strong mixing between Fe d orbitals and porphyrin p orbitals. To the knowledge of author this is for the first time that experimental results of the energy scheme of d states in heme proteins have been clarified. This is very encouraging and expected to open a new direction in condensed matter science, which may be called "Bio-material science."⁴⁶⁾

§5. Toward *Bio-Material Science*

It is true that bio-materials, whose typical elements are proteins and DNA, are condensed matters since they consist of molecules which are coupled together strongly. Their structures, however, do not have spatial periodicity and have rooms to accommodate large structural changes. Even in such cases without lattice periodicity one may hope, encouraged by the success in molecular solids, that the electronic states of bio-related materials can be studied once a proper version of tight-binding approximation is introduced. If this is achieved,⁴⁷⁾ research studies similar to those in conventional solid state will become possible to such bio-related materials. To implement this view it is crucial, though not

easy, to identify important and at the same time feasible research targets to be attacked based on the viewpoint of condensed matter science both experimentally and theoretically. Preliminary results of efforts in this direction are as follows;⁴⁸⁾

Local structures and electronic states of

1. DNA
2. metallic ions in proteins
3. metallic clusters (e.g. Fe_4S_4) in proteins
4. functional molecules (e.g. retinals) in proteins

In order to substantiate efforts, however, collaborations among various disciplines, physics, chemistry, biology and electro-engineering are necessary.

Acknowledgements

Author thanks many colleagues for stimulating discussions both in experimentally and theoretically.

References

- 1) D. D. Eley, *Nature* **162** (1948), 819.
- 2) H. Akamatsu and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 810.
- 3) H. Akamatsu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature* **173** (1954), 168.

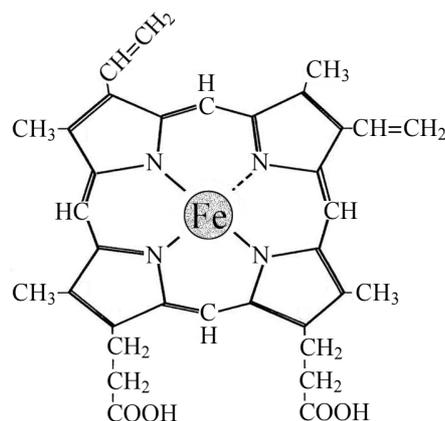


Fig. 6. A schematic planar representation of myoglobin in the vicinity of a Fe ion.

- 4) For review, various papers in Chemical Review **104** (2004), Number 11.
- 5) H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006), 051003.
- 6) A. Kobayashi, Y. Okano and H. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006), 051002.
- 7) H. Tanaka et al., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004), 10518.
- 8) T. Mori et al., Bull Chem. Soc. Jpn. **57** (1984), 627.
- 9) S. Uji et al., Phys. Rev. B **50** (1994), 15597.
- 10) T. Miyazaki, K. Terakura, Y. Morikawa and T. Yamasaki, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 5104.
- 11) R. Kato, H. Kobayashi and A. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989), 5224; R. Kato, Bul Chem. Soc. Jpn. **73** (2000), 515.
- 12) S. Ishibashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005), 843.
- 13) H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996), 2158.
- 14) H. Seo and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 1249.
- 15) C. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003), 840.
- 16) For a review, H. Seo, C. Hotta and H. Fukuyama, Chem. Rev. **104** (2004), 5005.
- 17) C. Rovira, Chemical Review **104** (2004), 5289.
- 18) P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8** (1973), 153.
- 19) K. Kanoda, Hyperfine Interactions **104** (1997), 235; J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006), 051007.
- 20) Y. Shimizu et al., Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 107001.
- 21) K. Kajita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992), 23, N. Tajima et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006), 051010.
- 22) S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006), 054705.
- 23) A. Kobayashi, S. Katayama, Y. Suzumura and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007), 034711.
- 24) H. Kobayashi et al., Chemical Review **104** (2004), 5265.
- 25) C. Hotta and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000), 2577.
- 26) S. Uji and J. S. Brooks, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006), 051014.
- 27) T. Inabe and H. Tajima, Chem. Rev. **104** (2002), 5503.
- 28) C. Hotta, M. Ogata and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **95** (2005), 216402.
- 29) F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37** (1988), 3759.
- 30) P. W. Anderson, Science **237** (1987), 1196.
- 31) For a review, M. Ogata and H. Fukuyama, Rep. Prog. Phys. **71** (2008), 036501.
- 32) I. H. Inoue et al., Phys. Rev. **45** (1992), 5828.
- 33) A. Kobayashi et al., Solid State Commun. **64** (1987), 45.
- 34) T. Kikuchi et al., Phys. Rev. Lett. **98** (2007), 066402.
- 35) H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992), 3452.
- 36) C. Rovira et al., Phys. Rev. B **65** (2002), 081104.
- 37) S. Ishibashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005), 843; *ibid* **77** (2008), 024702.
- 38) Y. Hara et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008), 053706.
- 39) H. Seo et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008), 023714.
- 40) K. Miyajima et al., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004), 13202; *ibid* **129** (2007), 8473.
- 41) H. Weng, T. Ozaki and K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008), 014301.
- 42) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008), 3296.
- 43) For exsample, S. Ishibashi, K. Terakura and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008), 053709.
- 44) *Phthalocyanines, Properties and Applications* (ed. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH Publishers, New York, 1993)
- 45) S. Shin, private communications; Y. Harada et al., to be submitted.
- 46) H. Fukuyama, in *Frontiers in Materials Research*, ed. by Y. Fujikawa, K. Nakajima and T. Sakurai (Springer, 2008) p.11.
- 47) S. Tsuneyuki, private communications.
- 48) A report of the Forum "Electronic Properties of Molecular Assemblies" (2006); Symposium on "Structure and Electronic Properties of Molecular Assemblies - Toward Bio-Materials Science" (2007. 4. 4-6, RIKEN)

酸化チタン光触媒の現状と課題

藤嶋 昭

1. はじめに

二一世紀は環境の時代といわれています。

地球温暖化をはじめ、自動車排気ガスや酸性雨などによる大気汚染、森林伐採や難分解性有害物質などによる水質汚染など、地球の生態系に異変を引き起こすような環境汚染が重大な社会問題になっています。

最近では、私たちの生活環境を脅かす空気、水、或いは食品までにおよぶ様々な問題が顕在化しており、解決に向けた早急な技術開発が求められています。

室内外の環境破壊を促進する多種多様な有害化学物質への対策、例えば室内のホルムアルデヒドなどのシックハウス原因物質の除去や、室外のバスやトラックから排出される窒素酸化物の除去などが求められます。さらに病院などの院内感染問題をはじめとする抗菌・抗ウイルス対策、特に最近の新型ウイルス問題、或いは工場の跡地などでの土壌汚染対策なども、強く望まれています。健全な経済産業活動と安心・安全な生活環境の実現が急務となっていることは、皆様良くご存知のとおりです。

以上の状況からも、酸化チタン薄膜に光をあてると起こる光触媒が各方面から注目されてきています。

2. 光触媒が中学の教科書にも

光触媒という言葉は、最近ではテレビ・新聞・雑誌のほか、中学校や高校の教科書にも登場するようになり、だんだんと一般にも知られるようになってきています。図1には中学の理科の教科書の1ページを示します。

光触媒には、抗菌タイルや空気清浄機など、強い酸化力を利用したものや、鏡の曇り止めのように超親水性を利用したものなど、様々な応用製品があります。

光触媒の応用分野は住宅関連、家電製品、日用品、車輛、道路、空気処理、水処理、医療関連及び農業分野など非常に幅広い分野で実用化されてきています。光触媒市場規模は現在国内で八百億円、ヨーロッパやアジアでの市場を含めると1千億円といわれており、急速な勢いで拡大しています。将来は光触媒市場は数千億円に、さらには3兆円まで拡大するとの予測もあります。

光触媒は太陽エネルギーを利用した空気浄化、水浄化、抗菌・殺菌ができることから、環境に負荷をかけずに環境浄化できる技術として、上述のように国内だけでなくアジア、ヨーロッパ、アメリカなど海外からも注目され、その実用化が行われつつありますし、さらに効率の良い製品に向けての試みが盛んに行われてきています。

3. 光触媒が利用される場所

以上のように光触媒はクリーンな環境を作ることができ、快適な生活ができる方法として注目されています。光触媒のメリットを省エネルギーとしての観点から見ても次のようになります。

- ①自然エネルギー利用による省エネルギー
- ②メンテナンス軽減による省エネルギー
- ③環境負荷低減による省資源と省エネルギー

以下に代表的な応用例を挙げてみます。

住宅建材を中心とする市場への応用が盛んです。特に外装建材としての利用が最も目立ちます。光触媒付外装タイルを用いたビルや個別住宅が多くなってきていますし、窓ガラスに透明に酸化チタンがコーティングされ、汚れず、曇らない家などが増えてきています。

安心・安全な環境を提供する医療関連市場としては、光触媒殺菌タイルや手術室の床や壁のタイルとして用いられ、効果を発揮したのが、光触媒の応用のスタートでしたが、今では、カーテンや看護師の衣服、或いは空気清浄機などとして、光触媒系が活躍しています。さらに、がん治療法としても基礎研究が進み、抗がん剤の使用後の副

作用軽減としても検討されています。

空気処理としては、空気清浄機への応用がスタートでした。タバコの臭いをとるための新幹線のぞみN700系での活躍が新しいところで、2007年7月から使われています。ウィルスを殺すことができることからSARSや鳥インフルエンザに対する効果的方法としても注目されてきました。特に最近の新型ウィルスが問題になっていますが、ここでも活躍できると思います。

4. 光触媒の更なる市場拡大のために何が必要か

光触媒の利用される主な4つの領域、つまり空気浄化、水浄化、抗菌・殺菌、そしてセルフクリーニングのうち、今最も応用が進んでいるのが、セルフクリーニング作用の外装建材への応用で、最も大きな市場となっています。これはタイルやガラスに透明に酸化チタンをコーティングする利用法です。この領域への利用は今後益々拡大していくことが期待されていますが、これからは工場でコーティングするという製造方法以外に、通常のペンキのように、一般の消費者が自ら簡単にぬることができるものとして、光触媒塗料系が開発される必要があります。

水処理法としての応用では、農業における溶液栽培における水溶液の浄化のような、限られた量の水を光触媒処理することの可能性が検討されてきました。しかし大量の水を処理する場合への利用は非常に難しいのが実情です。水中に含まれている有機物などを光触媒表面に吸着させ、しかもその場所が光照射されていないと効果を発揮しません。このことが光触媒の水処理への応用を本質的に難しくさせていますが、何らかの新しい方法で水処理への路が開かれれば、その市場が大きいことは明らかです。

また、例えば光触媒が室内の壁紙などに利用が広がると、市場は大きくなります。これについては、可視光に応答できる酸化チタンについての研究が進められており、一部製品も出ています。この分野では、消臭や殺菌に対する明らかな効果を示すことができるかどうかは鍵になっています。酸化チタンに代わる酸化タングステンを用いる結果が報告され始めていて、NEDOの2007年からはじまったプロジェクトの成果が期待されています。

セルフクリーニングとしての利用について考えてみますと、今後の利用が期待されるのがガラスへの応用です。防曇を含めて、自動車の窓ガラスや建材としての利用が一段と進めば、その市場の大きさは莫大です。特に、人口が密集し、高層ビルが多い場所での利用が今後の普及のポイントです。東南アジアでは強い太陽光とシャワーとしての雨水を使用できますので、光触媒としての特性を有効に使うことができます。

5. KAST などでの最近の研究

筆者が直接実施している最近の光触媒に関する研究の概略を以下に示します。

(1) エレクトロスピンニング法によるTiO₂ファイバー

有機チタン化合物をマイクロシリンダーから3000V印加下のアルミニウム薄膜に向けて、噴射する方法であるエレクトロスピンニング法(図2)を用いて、光触媒ファイバーを作ることができます。空気中のアセトアルデヒドや水中のフェノールの酸化分解用ファイバーとして効果があることがわかってきています。有機チタン化合物に有機タングステン化合物を混合した試薬を用いることで、可視光応答を示す物も出来てきており、ホルムアルデヒド分解用光触媒材料として使えそうです。

(2) Ti板やW板の電解酸化によるナノホール系光触媒材料の生成

Ti板やW板をフッ化水素を含む酸性電解液中で陽極酸化をすると、これら金属表面にTiO₂やWO₃のナノホール構造の光触媒特性を示す材料を作成することができてきています。図3にSEM写真を示しますが、これらも良好な光触媒特性を示しています。

(3) 新しい印刷系への応用

光照射された酸化チタン表面は強い酸化力と超親水性特性を示します。この二つの反応を用いると基本的には印刷系に用いることができることとなります。図4にその基本的システムを示します。このシステムは印刷母材の再利用が可能で、しかも、カラー印刷にも容易に応用できることがわかっています。具体的に利用されることを期待しています。

(4) 光触媒系と電解系とのハイブリットによる水処理

水汚染が重要な問題になって来ています。特に中国での工場排水問題は深刻であることはしばしば、報道されています。我々は北京の中国科学院の研究所や南京の東南大学の教授達と共同で、光触媒系を用いた水浄化の課題に取り組んでいます。特に文部科学省の振興調整費の補助を3年間にわたり受けることができ、光触媒系にプラスす

るダイヤモンド電極系を用いたハイブリット系を組み、しかもこれらを作動させる電力源として太陽電池を用いる自律型水処理系を研究しています。図5にその概略図を示します。今後はNEDOの助成を受けつつ実施して行く予定です。

(5) DOEとの共同によるHg除去

アメリカでの環境問題の一つが石炭火力における、石炭中に含まれているHgによる大気汚染があるといえます。筆者は2009年4月、DOEの研究所に招かれて光触媒の研究現状を2日間に渡り、講演させてもらいましたが、その折、Hgの光触媒による除去についての共同研究を行うことについて、話し合ってきました。非常に難しいテーマではありますが、光触媒法でHg固定ができれば素晴らしいと思っています。

6. おわりに

光触媒のことが前述のように中学校や高校での教科書にも取り上げられていますし、セルフクリーニングを中心に世の中での認知度も上がってきています。

今後、環境にやさしい技術として光触媒が広く普及してゆくことを望んでいます。

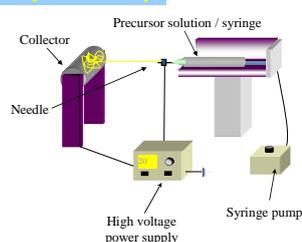


図1 中学校の理科の教科書の1ページには光触媒が説明されている。

Electrospinning method



Schematic illustration of experimental setup

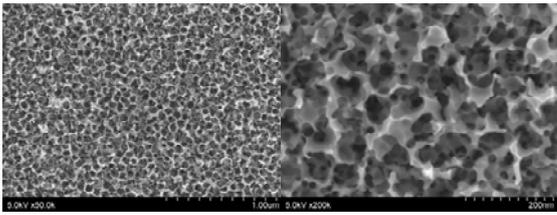


Nanofiber electrospinning unit



図2 酸化チタンファイバーができるエレクトロスピニング法

Anodized WO₃ nanoporous



The surface of tungsten substrate forms a nanoporous structure by anodization

図3 Tiの電解酸化法で生成した酸化チタンナノチューブ

印刷版作製手順

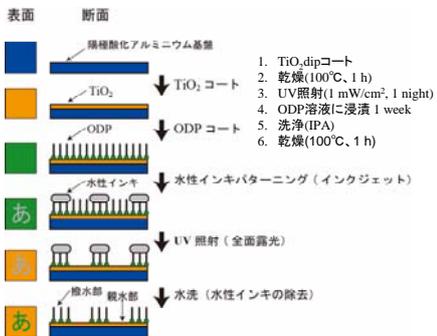


図4 光触媒法を用いた新しい印刷法

An overview of the system

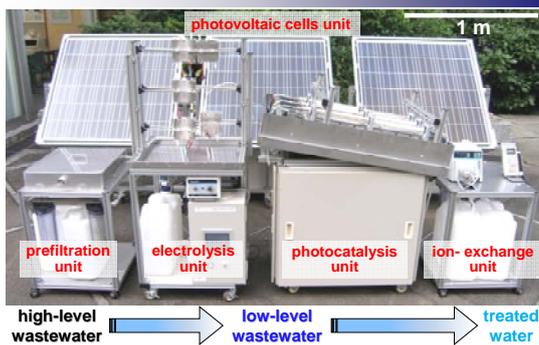


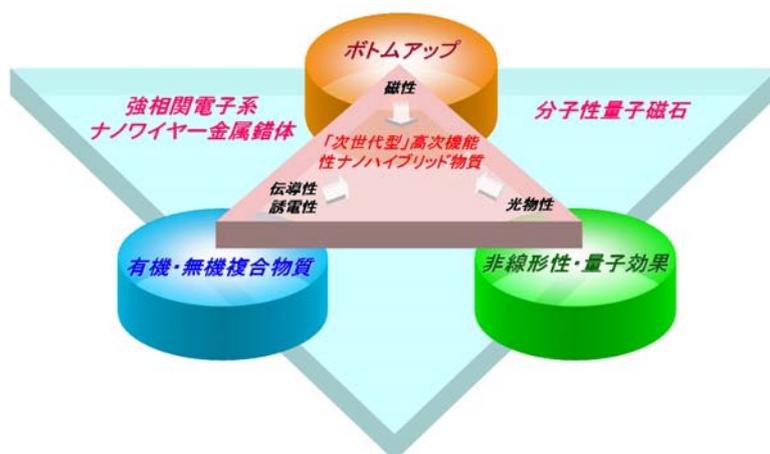
図5 ダイヤモンド電極を用いる電解法と光触媒法のハイブリット系による水処理装置

次世代型高次機能性ナノ金属錯体

分子性量子磁石から巨大三次非線形光学効果まで

東北大学大学院理学研究科・山下正廣

ナノサイエンスが対象とするサイズ(1nm~100nm)は原子・分子のサイズとバルク材料のサイズの間位置し、その特異なサイズ故に原子・分子やバルクの世界では見られないような新奇な「非線形性」や「量子効果」が観測される。研究対象とする無機・有機ハイブリッド物質はこれまであまりナノサイエンスの研究対象とはなっていなかったが、電子状態だけでなく構造や機能性も自由に制御できることからナノサイエンスにとって非常に有望なターゲットである。これを用いて、磁性、伝導性、光物性、誘電性などの機能が複数絡み合った**高次機能性**に焦点を当て、そこから発現が期待される「**新奇非線形性や量子効果**」に基づき、近未来に実現が期待される「量子コンピューター」、「光コンピューター」、「大容量高速光通信」、「高密度磁気メモリー」、「単分子メモリー」などの基礎となる「**次世代型**」高次機能性ナノハイブリッド物質の創出をすることが目的である。



対象とするナノハイブリッド化合物は大きくわけて、**強相関電子系ナノワイヤー金属錯体**と**分子性量子磁石**の2種類である。強相関電子系化合物は電子相関に基づくスピン・電荷・格子のカップリングによる様々な物性や機能性を発現する。本研究では具体的には強相関電子系ナノワイヤー金属錯体の大きな三次非線形性(Nature, 405, 929(2000))を利用して、1) 光で光の位相や振幅を制御する光変調器の創出、2) 光で光の経路を切り替える光スイッチ、3) 光で光の透過率を切り変えるオン・オフスイッチ、4) 光だけで論理演算を行う光コンピューターの基礎研究、さらには 5) 光誘起相転移の創成(電荷密度波状態(CDW) ⇄ モット絶縁体 ⇄ 金属 ⇄ 超伝導)、6) 非線形伝導を利用した新奇サイリスタ現象の創成、7) 強相関電子系と電子・格子系錯体を用いたナノ・ヘテロ界面におけるテラヘルツ発信や二次非線形光学効果の創成、8) ナノ・ヘテロ接合による超構造を用いた光学素子や電気素子の開発と両極性(Ambipolar)電解トランジスター(FET)による発光 FET デバイスの創成、などである。

また分子性量子磁石を用いて、

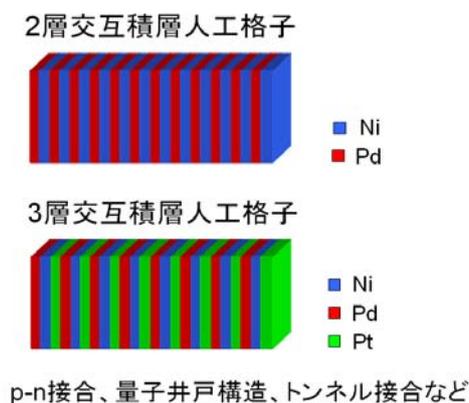
- 1) 三核格子スピン系連結により量子コンピューターの基礎となる論理ゲートの作成、
- 2) 光誘起量子磁石 ⇄ 古典磁石スイッチングによる磁気メモリーシステムの創出、
- 3) 高伝導分子性量子磁石による量子巨大磁気抵抗(GMR)と量子スピントロニクス
- 4) 量子電界

効果トランジスタ(量子 FET)の創成、5)単分子メモリーの創出、などを行っている。

まず、強相関電子系錯体の非線形現象を用いたプロジェクトについて説明する。

1) 強相関電子系金属錯体を利用したナノ界面の創成

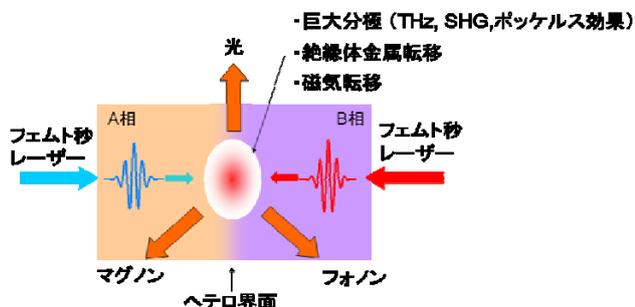
我々が研究対象とする化合物はハロゲン架橋ナノワイヤー金属錯体である。金属イオンが Ni の場合は強相関電子系であるが Pd の場合は電子・格子系である。これらは架橋ハロゲンや面内配位子やカウンターイオンを変えることにより、電子状態(バンドギャップ)を意のままに自由に幅広く変えることができる(0.5 eV~4 eV)など、従来の半導体にはできない特徴を持っている。申請者はこれまでにこの種の化合物を 300 種以上合成している。さらに Ni 錯体において世界最高の三次非線形光学効果(Nature, 450, 923(2000))を持つことを見いだしている。これらの化合物群は電気化学的に結晶成長させることが可能であるために、結晶成長速度およびサイズを自在に制御することが可能である。これらの錯体の結晶成長を精密に制御することにより、p-n 接合、量子井戸構造、さらにはトンネル接合など、従来のボトムアップ法では不得手とされてきた結晶中におけるナノ界面の制御が可能になる(右図)。既に強相関電子系の Ni 錯体と電子・格子系の Pd 錯体のナノレベルでのヘテロ接合に成功している。



2) ナノ・ヘテロ界面における新奇光誘起非線形現象の探索

電子相関と電子・格子相互作用が協奏、競合する強相関電子系錯体では、ソリトンやポラロンなどの非線形励起や、さらには高次の非線形現象としての光誘起絶縁体—金属転移、磁気転移などによる光学応答が期待される。本研究ではヘテロ界面を有する系にこのような非線形励起を生成することによって、バルクでは観測されない新しい巨大応答を創出することをめざす。

原子、分子レベルで制御されたナノ・ヘテロ界面には、電子相関と対称性の破れの結合によって、新たな界面電子相ができると予想される。この「電荷・スピン・格子+ナノ・ヘテロ界面」の結合による電子相の片側あるいは両側に、非線形励起を生成した場合、これが界面と衝突、相互作用する際には、バルクとは異なった電子相関と電子・格子相互作用の協奏、競合関係を感じるはずである。その時、界面で生じる(あるいは解消する)フラストレーションは様々な巨大光—電子応答を誘発するはずである。例えば、電子相関による電荷局在と界面

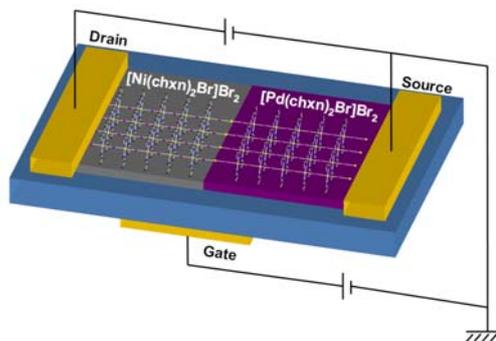


での対称性の破れは、大きな二次非線形分極(テラヘルツ電磁波発生、第二高調波発生)の発生を期待させる。また、異なる絶縁相(モット絶縁体—パイエルス絶縁体)の界面では、電子的な不安定性と構造不安定性が協力しあって、高効率な光誘起—金属転移が起きること

が期待される。本研究では、ナノ・ヘテロ界面における新たな光誘起非平衡電荷・スピン・格子ダイナミクスの科学とそれに基づく光機能性を、広領域（可視～テラヘルツ）のフェムト秒ポンププローブ分光やコヒーレント制御など先端的な分光法により開拓する。

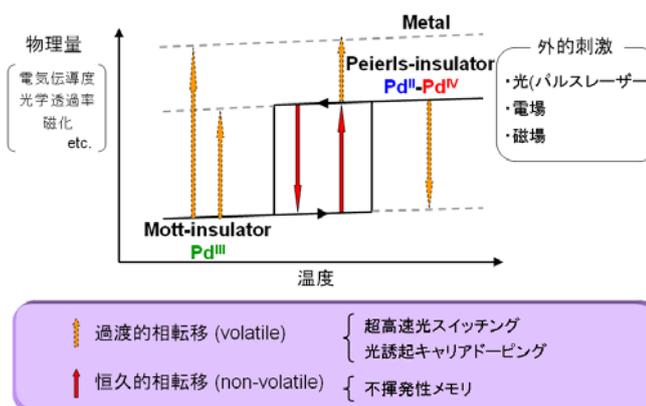
3) 強相関電子系ナノ・ヘテロ界面を利用した新奇ナノデバイスの創出

強相関電子系-電子格子系ナノ・ヘテロ界面を利用した電界トランジスタ(FET)デバイスを作成し、n型とp型の接合による整流作用や、電子と正孔の衝突による発光デバイスの創出をめざす。さらに本研究では強相関電子系金属錯体のナノ界面を用いて、電界効果によるキャリア量の制御により新奇伝導相の構築も目指す。特にベースとなる金属錯体がモット絶縁体である場合はキャリアをドーピングすると同時に電子相関も変調するので、より劇的なスイッチングや波長可変の発光トランジスタの設計が可能となる。ホール効果測定によるキャリア量の測定などを行い、強相関電子系-電子格子系のデバイス化という未開拓の分野を切り開く。



4) 逆パイエルス相転移を起す Pd 錯体の光誘起スイッチング創成

ナノワイヤーPd錯体は電子・格子相互作用のために Pd(II)-Pd(IV)混合原子価状態（パイエルス絶縁体）を取るが、我々はカウンターイオンに長鎖アルカンスルホン酸イオンを用いることにより 200K で Pd(III)モット絶縁体状態に逆パイエルス相転移することを世界で初めて見いだした。これは長鎖アルカンスルホン酸イオン間の化学的なプレッシャーによるものである。相転移点ではヒステリシスを持つた



めに、光励起によりモット絶縁体⇄パイエルス絶縁体間相転移の可能性があり、不揮発性メモリーとしての創出が期待される。一方、低温相の Pd(III)モット絶縁体相の電荷移動吸収帯のピークで光励起すると Pd(II)-Pd(IV)CDW 相（パイエルス絶縁体相）への相転移が、一方、電荷移動吸収帯の高エネルギー側で光励起すると金属状態への相転移が観測されている。これらは超高速光スイッチなどへの展開が期待される。このようにいろいろな電子状態をとる Pd 錯体を様々な波長の光で励起することによる様々な状態間の超高速スイッチが可能であり、これを用いてこれまでにない新奇な非線形スイッチング現象の創出を目指す。

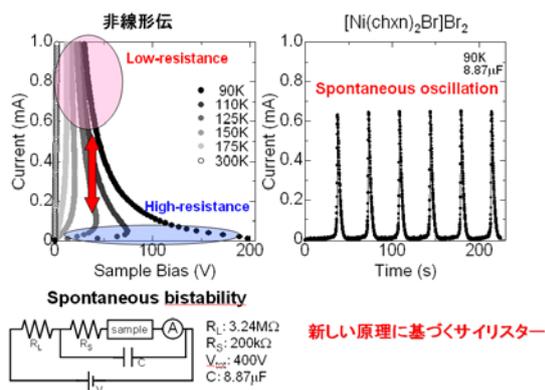
5) 強相関電子系 Ni(III)錯体のサイリスタ現象のメカニズム解明

強相関電子系 Ni(III)モット絶縁体は高抵抗であるが、これに高い電圧を加えると非線形伝導を示し低抵抗状態に変化（負性抵抗）する。これにコンデンサーを繋いだ回路を用いると、きれいな高抵抗⇄低抵抗の振動現象が観測される（サイリスタ現象）。現時点では低抵抗状態がどのような電子状態を取っているかは不明であるが、サイリスタ現象を利用したデバイス

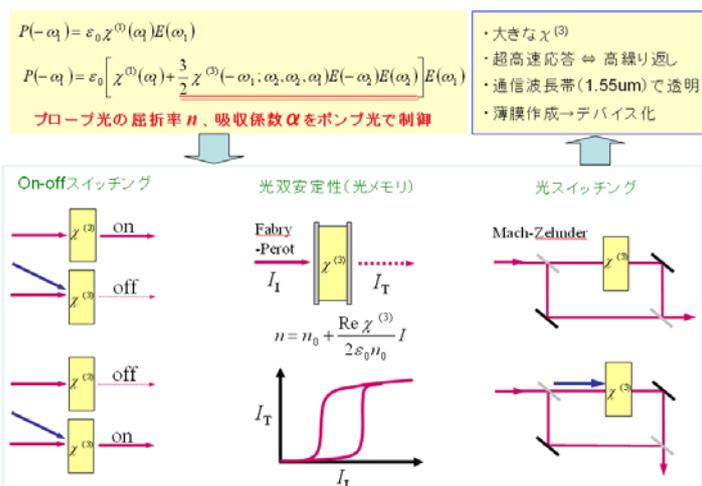
化の可能性がある。本研究ではサイリスタ現象のメカニズムの解明とそれを利用したデバイス化を目指す。

6) 巨大な三次非線形光学を用いたデバイスモデルの基礎物理学構築

巨大な三次非線形光学効果を示す物質に透明領域の光を照射すると通過する(on)が、これにポンプ光とプローブ光を同時に照射することにより二光子吸収により off 状態となる。一方、電荷移動吸収帯のピークの光を照射すると off であるが、ポンプ光とプローブ光を照射することにより吸収飽和により on 状態となる。このような on-off スwitching を探求する。また、非線形光学材料を干渉板で挟むことにより光双安定状態からなるヒステリシスを持たせることにより光メモリー機能を持たせる。さらに、屈折率の違いを利用し、光の位相を変える光スイッチングの開発などを目指す。



新しい原理に基づくサイリスタ

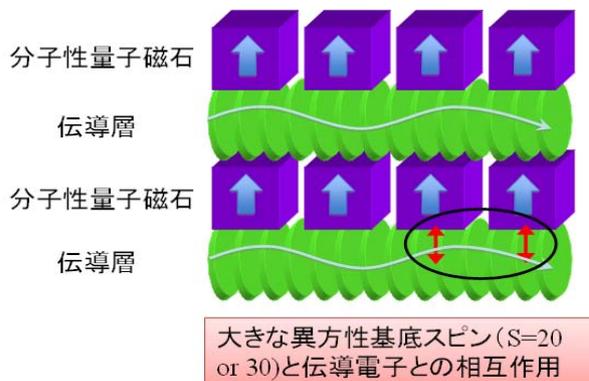


次に、分子性量子磁石を用いた量子効果のプロジェクトについて説明する。

従来、磁石とは電子スピンの相互作用によって三次元的に秩序化することにより自発磁化をもつ物質のことを指す言葉であったが、近年、これまでの磁石の定義を覆し、**単一の分子、あるいは単一の鎖が単独で磁石としての性質を持つ物質(単分子磁石や単次元鎖磁石)**が注目を集めている。これらの磁石は、分子単独の性質である量子効果やサイズ効果など、従来の磁石とは異なる性質を示すことから、従来の古典磁石と対比して量子磁石と呼ばれており、近年注目を集めている。本研究課題では、この量子磁石をスピントロニクスなどに応用し、多重機能性を創出し、まったく新しいサイエンスを展開する。以下に具体的な研究内容を述べる。

1) 量子巨大磁気抵抗(GMR)および量子スピントロニクスの創出

我々は世界で初めて伝導性単分子量子磁石の合成に成功した (Inorg. Chem., 46, 9661(2007))。まだ、半導体であるために単分子量子磁石と伝導電子との相互作用は非常に

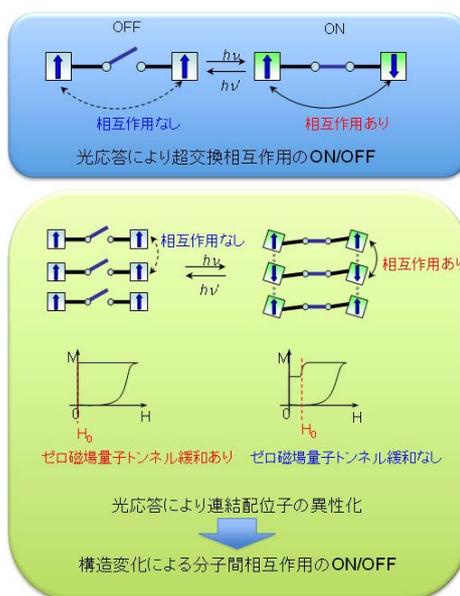


弱い。そこで金属状態や超電導体を取りやすい伝導性アクセプター分子[M(dmit)]を用いる。これまでの GMR において磁性サイトは遷移金属イオンであったためにスピン量子数は最大で $S = 5/2$ である。しかしながら磁性サイトに単分子量子磁石を用いた場合、 $S=10, 20, 30$ などの巨大な人工合成スピンを作成することが可能となる。このような巨大量子スピンと伝導電子との相互作用によるこれまでにない全く新しい量子巨大磁気抵抗や量子スピントロニクスが期待される。

また、伝導電子と単分子量子磁石との相互作用により、単分子量子磁石間のコヒーレントが大きくなる結果、スピントロニクスが困難になるために、ブロッキング温度（単分子量子磁石として振る舞う温度）が飛躍的に上昇することも期待される。

2) 光誘起相転移錯体やフォトクロミック分子を用いた単分子量子磁石⇔単一次元鎖量子磁石⇔古典磁石（バルク磁石）間スイッチングの創出

Mn2 核サレン錯体は単分子量子磁石的挙動を示すが、これを高スピン Ni(II)錯体で連結することにより単一次元鎖量子磁石とすることができる。この連結錯体を Fe(II)ビピリジン錯体で連結すると、低スピンでは $S=0$ のために単分子量子磁石として働くが、光を照射することにより高スピンにすると $S=2$ となり、単一次元鎖量子磁石となる可能性がある。このように光誘起による単分子量子磁石⇔単一次元鎖量子磁石スイッチング機能を発現させる。また、単分子量子磁石をフォトクロミック分子で連結した 2 量体において、開環状態では π 共役がないため相互作用がなくて単分子量子磁石のままであるが、光照射により閉環状態では π 共役を通じた反強磁性的相互作用による古典磁石（バルク磁石）へとスイッチングすることが期待される。このように光誘起相転移やフォトクロミックを用いた単分子量子磁石、単一次元鎖量子磁石⇔古典磁石間スイッチングを目指す。



3) 単分子メモリーの創成

単分子量子磁石は究極の単分子磁気メモリーとして働く可能性を持っている。従来のフロッピーディスクが 10^9 bits であるのに対して、単分子量子磁石 1 分子が 1 個のメモリーとして働くならば 1 モルで 10^{23} bits のメモリーとなり 1 兆倍以上のメモリー容量となる。問題は 1 個の分子に対してどのように情報をインプットアウト

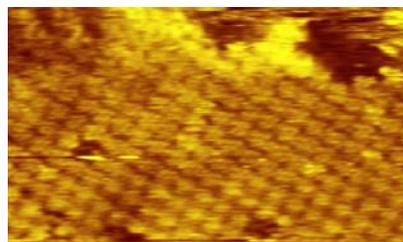
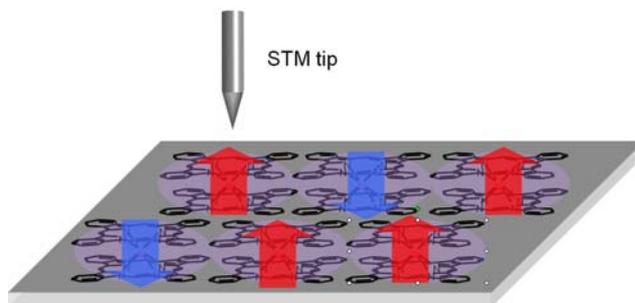


図 単分子磁石の STM 像

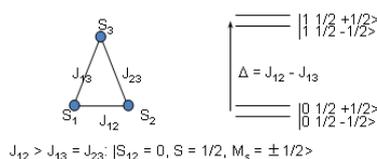
プットするかによる。我々はフタロシアニン希土類単核単分子磁石をターゲットとし、スピン偏極 STM を用いて研究を進める。この化合物の特徴は、1) ブロッキング温度（量子磁石になる温度）が 30K 以上と比較的高い、2) 平面分子でありかつ真空蒸着が容易である、3) 磁気軸が基盤に対して垂直なために STM チップによりアクセスが容易である、などである。本

申請者らはこれまでに、フタロシアニンを用いた単分子磁石を基板上に真空蒸着し、STMによる分子観察に既に成功している(右図)。本研究課題において、スピン偏極STMにより1分子にアクセスし、スピン状態(アップスピン or ダウンスピン)の直接観測(読み出し)を行い、さらには、STM探針による情報書き込みを行う技術を開発し、単分子メモリーの可能性を追求する。もし、スピン偏極STMによるスピン情報の直接観測に成功すれば、応用上極めて画期的である単分子スピン情報へのアクセスが実現されるだけでなく、磁化緩和現象をリアルタイム、且つ、リアルスペースで観測することが可能であり、非平衡状態からの緩和という、これまで熱力学的に、すなわちマクロスコピックにのみ理解されていた現象を、ミクロスコピックに理解することが可能になることから、基礎科学的にも極めて重要であると考えられる。



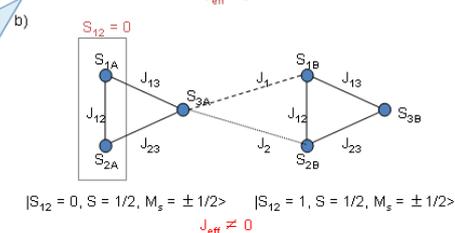
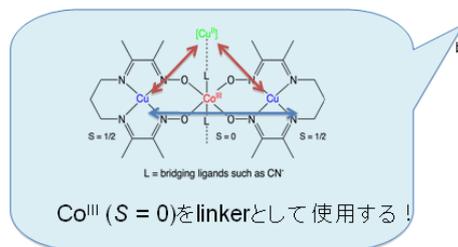
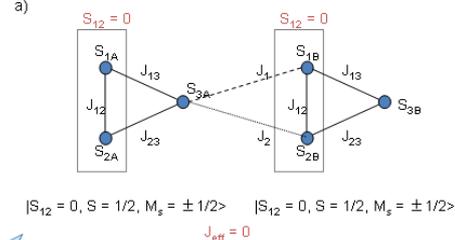
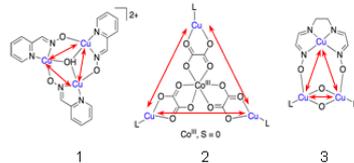
4) 量子コンピューターの基礎となる論理ゲートの構築

量子コンピューターに必要な「量子論理ゲート」の構築を目指す。量子論理ゲートとして不可欠な要素が状態のON/OFFあるいは0/1操作である。二等辺三角形の三角格子錯体を連結することにより一次元系の開発を行い、その



最近、理論物理の分野では、二等辺三角格子を一次元に連結し、その相互作用を制御することにより論理ゲートを構築する方法が盛んに議論されている。

より現実的に合理的設計法を提案し、量子スピンを制御する方法を提案する。



後、外場としてパルス磁場を用いた磁場勾配によりゲートのON/OFF操作の可能性を探る。

(略歴)

1982年 九州大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了 (理学博士)

1983年 九州大学教養部助手

1987年 名古屋大学教養部助教授

1998年 名古屋大学大学院人間情報学研究科教授

1999年 東京都立大学大学院理学研究科教授

2004年 東北大学大学院理学研究科教授 (現在に至る)

(専門) 錯体固体物性化学

(連絡先) 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

「頑張れ！」と「Enjoy!」

東北大学大学院理学研究科 山下正廣

スポーツメンタルトレーナーの白石先生の「心を鍛える言葉」という著書は単にスポーツ選手に対してだけではなく我々研究者にとっても非常に示唆にとんだ内容を持っている。

例えばオリンピックが行われる前に日本では何個のメダルを取れるかの予想がしばしば行われる。この予想はオリンピックの開催される1年くらい前から日本人選手の記録を世界中の記録と比べて3位以内であればメダルが取れる可能性があると考えて予想をするものである。しかしながらいまだかつて予想以上のメダル数を獲得したことはなく、大幅に下回ることが多い。1年以内に世界新記録を樹立したからメダルが確実に期待される日本人選手も本番では予選で落ちることも多い。日本人は本番に弱いといわれる由縁である。一方、外国人選手の中ではこれまで目立たなかった選手が本番で予想以上の力を発揮してメダルを獲得することがしばしばある。何故なのか？この理由を白石先生は明確に解き明かしている。

日本では応援するときに「頑張れ、頑張れ！！」というのが普通である。この「頑張れ」という言葉は「我を張れ」から来ているらしいが、日清・日露戦争のときに兵隊を送るときに「頑張れ！！頑張れ！！」と言われるようになったことから出来たらしく、富国強兵の言葉であり、戦争用語であり白石先生は嫌いであると述べている（私も戦争は嫌いである）。しかしながら普通の日本人は選手を応援するときにほとんどの人が「頑張れ、頑張れ！！」という。このことが実は日本人選手にとっては応援ではなくて逆にプレッシャーになるらしい。日本人選手にとってオリンピックの本番に向けて最大限の練習と努力をして、これ以上出来ないという最高に緊張しているときに「頑張れ、頑張れ！！」と応援されると緊張感だけが高まるだけで普段の本当の実力が出せなくなる場合が多いわけである。このことが日本人が本番に弱い理由であると白石先生は述べている。それでは外国人は何と行って応援するのであろうか？「頑張れ」という言葉と完全に一致する言葉は英語やその他の外国語に無いそうである。それでは外国人は応援するときに何と行って応援するのであろうか？英語では「enjoy!! enjoy!!」と言って応援するというのである。つまり、外国人は選手が最高の練習と努力をしてきてベストの状態オリンピックに出場しているの

で、応援するときには「楽しんでやりなさい(enjoy)」と応援するわけである。そのため外国人選手は本番ではリラックスして実力あるいは実力以上の力を出すわけである。

ゴルフのタイガーウッズや世界のトップクラスのスポーツ選手は必ず一流のメンタルトレーナーが付いており、科学的なメンタルトレーニングを日常的に行っている。タイガーウッズは、以前はラフに打ち込んでイライラして、その後は緊張感が途切れて大幅に崩れることが多かったが、今は一流のメンタルトレーナーが付いているために、どんな場面でも冷静にプレーが出来るようになり、優勝する回数が増えている。当然、練習を人一倍行っていることはいまでも無い。一方、日本のスポーツ界は依然として「非科学的な精神主義とトレーニング」が横行している。日本の監督やコーチは自分の個人的な経験に基づく主観的な指導しかできていないのである。これでは日本人がスポーツの世界でトップに立つのは難しいと考えられる。日本人選手も最高の科学的な練習とメンタルトレーニングと努力をしたら、本番ではスポーツをもっと「enjoy」すべきである。応援する側も選手の緊張感をときほぐすような工夫をすべきである。

同じようなことが科学の世界でもしばしば見られる。科学の世界でもいつでも世界中で熾烈な研究競争が行われている。研究がうまくいかないスタッフや学生に向かって科学的な指導をせずに、単に「もっと頑張れ！！」という精神主義がしばしば見られる。サボっているスタッフや学生に言うのならば仕方が無いが、これ以上ない最高の努力をしているスタッフや学生には「もっと研究をenjoyしなさい」というのが最高の励ましになるであろうし、最適のアドバイスであり、研究の新展開にとってもっとも重要であるといえよう。単に「もっと頑張れ」というのは逆効果である。我々、研究者は最高の努力をしたならば、今こそ研究をもっと「enjoy」することが重要である。

とりわけ、最近の文部科学省や政府の財政誘導による応用科学偏重の科学技術政策に振り回されること無く、自らの知的好奇心に基づく本来の学問の自由と真理探究の基礎科学を今こそ「enjoy」すべきである。今年のノーベル物理学賞の日本人受賞者の受賞理由を見てもつくづく考えさせられる昨今である。

「教育」と「Education」

東北大学大学院理学研究科 山下正廣

スポーツメンタルトレーナーの白石先生は「心を鍛える言葉」という著書の中で「教育と Education」の違いについて興味深い意見を述べている。「教育」という言葉の語源は明治時代に「Education」という言葉が日本にもちこまれ、これを「教育」と訳して以来、いまでは日本人の誰もが普通に用いている。しかしながらこの「教育」という言葉は実は、目上の人が目下の人に教える、あるいは知っている人が知らない人に教える、師匠が弟子に教えるというように、上から下へのトップダウン型に近い意味を持っている。「Education」という英語の本来の意味はどういうことであろうか？例えば小学生の息子が試験で90点の答案用紙を持って帰ってきたとしよう。日本人のほとんどの親は「お前はここを間違えたから100点を取れなかったんだ。もっと頑張れ。もっと気をつけろ。そうすれば100点を取れるようになるだろう」というであろう。一方、英国では90点を取った息子に対して「Good boy! Good boy! お前は90点も取って素晴らしいじゃないか。ここを間違えなかったらもっと素晴らしいよ」というのである。つまり、「Education」という言葉は子供の能力を最大限に引き出すという意味を持っているのである。そのために90点を取ってきた息子に対して最大限に誉めるのである。一方、日本人は90点を取ってきた息子に対して始めに誉めずに、なぜ間違えたのかを責めるために、息子はやる気をなくすわけである。つまり、英国では子供に対してポジティブに考えながら育てるのに対して、日本ではネガティブに考えながら育てるのである。このために日本人は本番で実力あるいは実力以上の力を出せないのに対して、欧米人は本番で実力を出せるのである。このようなことが先に述べたように選手を応援するときに「頑張れ」と「Enjoy」の違いとして現れるのであろう。

このことは研究に対しても言えることである。院生や学生に研究テーマを与えるときにはディスカッションを十分に行い、彼らの個性や気力をうまく判断して、彼らの実力を最大限に引き出すようにすべきである。つまり院生や学生に対して「教育」をするのではなくあくまで「Education」をすべきである。昨今の無気力な院生や登校拒否の多い院生を見ているとつくづく「Education」が今の日本の大学には重要であると考えさせられる。

多脚型アンカー配位子をもつルテニウム錯体の電極固定とその光電流応答
 Electrode immobilization of ruthenium complex having multipod anchoring ligand and
 its photocurrent responses

中央大・理工 金井塚 勝彦
 Chuo Univ., Katsuhiko Kanaizuka
 E-mail: katsu-09@kc.chuo-u.ac.jp

機能性分子デバイス作製という研究分野は、もともと金属を錆びさせないために反応性の低い有機分子などで金属の表面を覆う防食の研究から発展した。金属を錆びからガードするため、金属表面に有機分子などの保護剤で覆ったことがスタートである。防食の科学は、金属表面を覆う分子についての研究（単純な有機分子から複雑な分子へ）さらに、その分子を金属にコーティングする方法（より強くはがれないように）についての研究がされてきた。その流れが変わったのは、1980年代、金属錯体を電極の上にコーティングしたところ、電極間に1方向の電流が流れることを発見したことからである。その成果は防食の科学だけでなく、錯体電極化学へと新たな世界の扉を開いたのである。錯体化学者は、金属表面の分子設計や分子の固定方法について工夫を繰り返した。例えば、導電性高分子やレドックス活性・発光性などの金属錯体といった機能性分子にしてみる。固定化する方法ではシンプルで安価な溶液キャスト法から、スピコート、蒸着、LB、SAM、LbL法など様々な方法を試されてきた。様々な機能性分子と固定化手法を組み合わせることによって、我々の生活に不可欠な材料すなわちデバイスが次々と生み出され、現在私たちの生活の中で欠かせない存在になろうとしているのである。

電極表面において錯体などの機能性分子の配向を制御することは、次世代のデバイス構築における重要な課題となっている。¹⁻³ 本研究では、分子の配向を制御するために基本骨格としてホスホン酸基をアンカー部位に四点持つ垂直配向可能な四脚型ルテニウム錯体(図1)を用いた。^{4,5} この錯体1は0.8 V (vs. Ag/AgCl)にRu(III/II)の酸化還元電位をもつ。ルテニウムが酸化される正方向(0V +1V)の電位パルスを印加した後に錯体のMLCT吸収帯にあたる500 nmの定常光を照射すると、カソード過渡電流が観測された。この後、負方向(0V -1V)の電位パルスをかけ、光照射して光電流を測定すると反対のアノード過渡電流

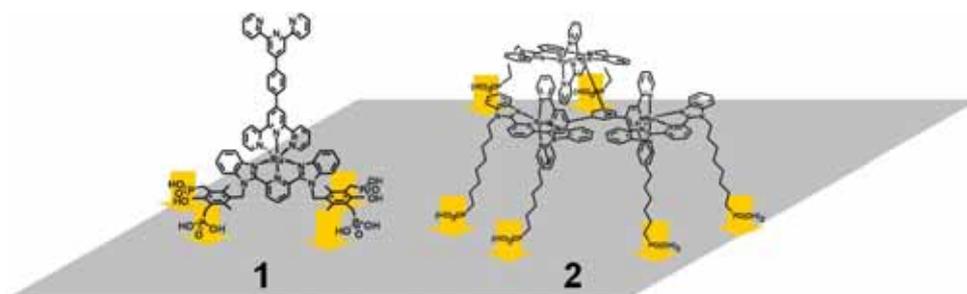


図1．四脚型ルテニウム錯体1および2の構造と表面固定化イメージ

が観察された。錯体がない場合にはこのような応答性は観察されないことから、錯体修飾 ITO 膜はパルス電位の印加により起こる錯体の酸化を表面にメモリしていることがわかった。錯体 2 を用いて同様の実験を行った場合には、錯体が酸化される電位パルスを印加しても、このような光過渡電流の反転現象は観察されなかった。さらに、測定溶媒中の電解質濃度および錯体膜の表面分子の高さを増大させることで、アノード電流は変化しないのに対して、カソード光過渡電流値のみが増大することが明らかになった。これらの結果から、密度の高い錯体膜 1 において、酸化還元とともにカウンターイオンのトラップ効果により非ファラデー電流が観測されたものと解釈できる。講演では、錯体修飾電極の作製、電気化学および光電気化学挙動について説明する。

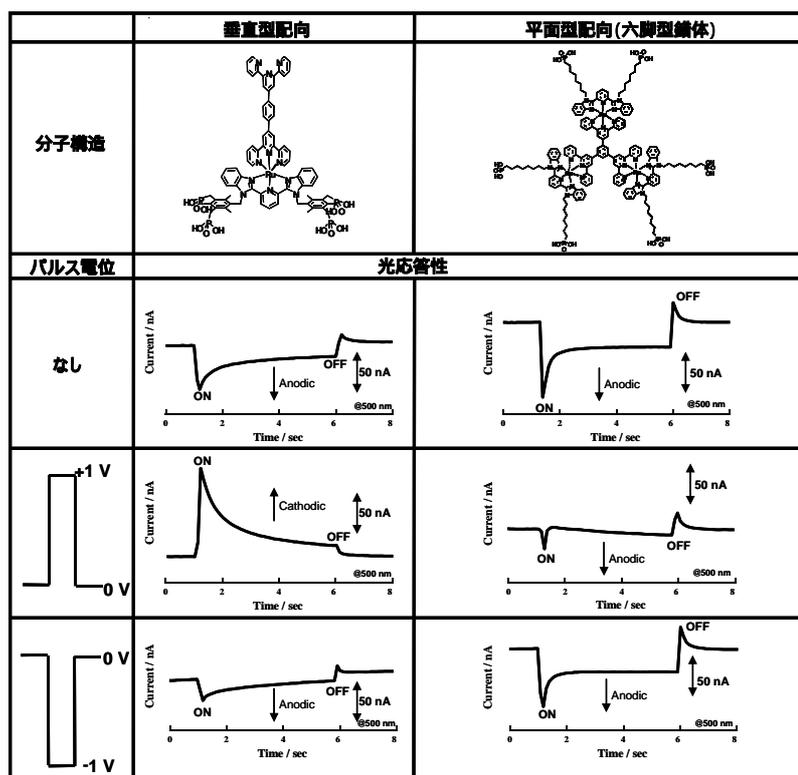


図 2 . 界面分子構造の違いによる錯体 1 および 2 の電位パルス印加後の光過渡電流応答

参考文献

- (1) Construction of Highly Oriented Crystalline Surface Coordination Polymers Composed of Copper Dithiooxamide Complexes. K. Kanaizuka, R. Haruki, O. Sakata, M. Yoshimoto, Y. Akita, H. Kitagawa. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15778 (2008).
- (2) Photocurrent-Generating Properties of Organometallic Fullerene Molecules on an Electrode. Y. Matsuo, K. Kanaizuka, K. Matsuo, Y.-W. Zhong, T. Nakae, E. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5016 (2008).
- (3) Construction of Redox- and Photo-functional Molecular Systems on Electrode Surface for Application to Molecular Devices. H. Nishihara, K. Kanaizuka, Y. Nishimori, Y. Yamanoi. *Coord. Chem. Rev.*, 251, 2674 (2007).
- (4) Fabrication and Functions of Surface Nanomaterials based on Multilayered or Nanoarrayed Assembly of Metal Complexes. M. Haga, K. Kobayashi, K. Terada, *Coord. Chem. Rev.* 251, 2688 (2007).
- (5) Synthesis, Electrochemical, and Molecular Inclusion Properties of 'Canopied' Trinuclear Ruthenium Complexes with Six Anchoring Groups on an ITO Electrode. K. Terada, K. Kobayashi, M. Haga, *Dalton Trans.*, 4846 (2008).

触媒は酵素にどこまで迫れるか？ 酸化反応を例として

九州大学大学院理学研究院 香月 勲

還元反応と酸化反応は化学の基本反応である。しかし、多くの還元反応の原子効率が 100%なのに反し、酸化反応の原子効率は至って低い。70 年代後半より、不斉酸化反応の研究がなされ、既に高エナンチオ選択性が達成されているが、原子効率の点では、70 年代後半から大きな改善は見られていない。

酸化反応の効率は、酸化剤の有効酸素含有量に大きく依存している。しかし、従来の酸化反応の研究では不斉触媒の改善に重点が置かれ、酸化剤の効率はあまり考慮されてこなかった。その結果、既存の不斉酸化法の多くが、反応の選択性は高いものの反応の効率が不十分である。

生体内ではさまざまな脱水素及び酸素原子移動型の酸化反応が進行しているが、それらの多くは、位置、化学、立体選択的に進行する。酸化剤は大気中酸素である。酸素原子移動反応の多くは 1 酸素原子移動であり、分子状酸素の有効酸素含有量は 50%ということになるが、副生成物は水であり環境に負荷を与えることはない。2 酸素原子移動を触媒する酵素(ジオキシゲナーゼ)もあり、この反応では酸素の有効酸素含有量は 100%である。脱水素型酸化、酸素原子移動型酸化のいずれでも、1 電子移動過程を含んでいる。生体酸化系には複数の酵素が関与する電子移動プロセスが存在し、酸化酵素の活性部位はタンパク質で構成された精緻な反応場の中にある。小分子量の金属錯体に、電子移動、不斉認識能を賦与し、生体内酸化と同様に温和な条件下(生体内：体温、有機反応：室温)で分子状酸素を用いる高エナンチオ選択的な酸化を実現することは不斉合成化学の重要な課題の一つである。

演者らは、1988 年より上記の目標に向けて、サレン錯体を用いる不斉酸化の研究を開始した。この間、共同研究者の地道な努力、注意深い観察、素晴らしいひらめきによって、徐々に問題の解決に向けた知見を得ることができた。生体内酸化反応に匹敵する反応の実現にはなお努力を要するが、原理的には実現可能なことを示せたものと考えている。

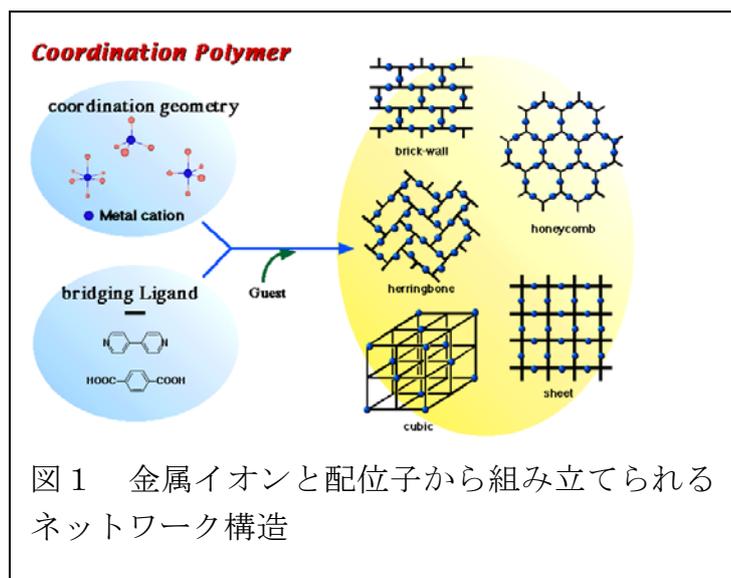
これまでに、可視光照射下の酸素原子移動反応(不斉エポキシ化、スルホ酸化)で、室温にて 90% ee および 95% ee を、脱水素型反応(メソ-ジオールの非対称化)では 93% ee を達成することができた。

現在、光非照射下での不斉酸化についても検討中である。これまでの研究経過について紹介する。

配位空間の化学はどのように生まれたのか？－歴史、今、未来－

京都大学物質－細胞統合システム拠点
北川 進

1. 空間構造の形成および機能を発現する上で配位結合が主要な役割を演ずる空間を「配位空間」と捉え、ナノサイズの空間（ナノ空間）を分子レベルで精密制御する新しい化学が出現してきた¹⁾。ナノサイズの空間を提供する物質、たとえば活性炭やゼオライト、新しくはカーボンナノチューブなどはナノサイズの特異な微小空間の効果によって機能を発現する事から、基礎科学的、応用的両側面から注目を集めている。その中で我々が研究対象として扱う多孔性配位高分子とは、有機分子と金属イオンとの複合化によってできるマイクロ孔 (<2nm) を有する新しい物質の事であり、近年加速度を増して研究が進んでいる²⁾。
2. ナノサイズの空間物質の重要性が益々増してきているにもかかわらず、その細孔を分子レベルで精密合成する技術はこれまで充分ではなかった。この分子組み上げで非常に有用な手法が、「自己集合」、を活用する化学的合成である。我々は、特にこの化学を進める鍵は「配位結合」にあると考える。配位結合は、共有結合ほど強くはなく、水素結合ほどは



弱くはない結合である。構成分子と金属イオンは、この結合を利用してマイルドな条件下で自動的に、多様な構造体に組み上がることができる。本講演では、「分子を用いて精密に設計し、随意に組み上げられた空間」を用いて、「未知の分子凝集、分子ストレス、分子活性化の諸現象を発見し、ナノサイズの空間における分子間相互作用、分子－表面の相互作用の法則を解明して、配位空間が展開する新しい化学」を提案し、その将来を述べる。

図1はビルディングブロックを用いて主要な空間モチーフを組み上げる道筋を示した。金属イオン（コネクター）と多座配位子（リンカー）の溶液を混合することで、無限骨格を持つ配位高分子結晶が合成できる。我々はこれを、ブロックゲームをするかのように組み上げることができる。このビルディングブロックのデザインにより、細孔のサイズと形状、ゲスト認識能を自在に制御することが可能である。この合成技術に加えてナノ空間を、「ポテンシャル傾斜と配置」や「エネルギーの蓄積やフロー」の視点から構築することで、電荷輸送、プロトン輸送などの化学的、物理的に重要な機能を自在に創成することが可能となる。また空間に取り込まれる分子集団の量子効果に基づく物性が見いだされうる。空間を構築するビルディングユニットを自在に系統的に交換し、合理的に研究の展開が図

られるならば、空間内での新規現象（マクロな分子集合には見られない量子効果に基づく物性や機能、非線形性、特異反応・触媒活性等）の発見、分子凝集、ストレス、変換を支配する特有の法則を見出しうる。即ち、新しい空間材料の化学が創成できる^{2,3)}。「配位空間の化学」は全く新しい視点の「空間のナノサイエンス・テクノロジー」であり、これから創出される配位空間物質は、実際、環境、エネルギー、バイオ課題にかかわる気体分子（ H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , NO , CO , C_2H_2 など⁴⁻⁶⁾）を自在に捕獲、貯蔵、変換、ひいては材料化する基盤技術の創成が期待される。次に気体の貯蔵、分離についての成果の一例を述べる。

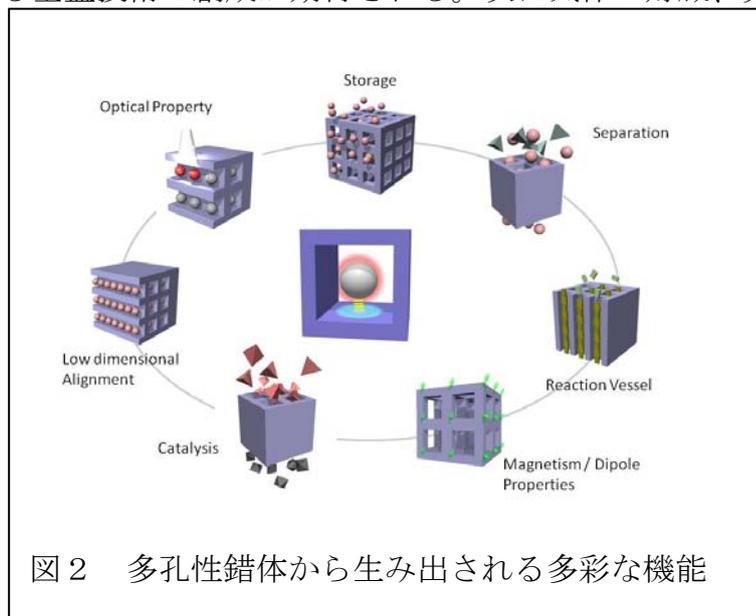


図2 多孔性錯体から生み出される多彩な機能

3. アセチレン分子は分子内の3重結合に由来する非常に反応性の高い分子である。我々は、この反応性の大きなアセチレンを多孔性金属錯体の特性を利用して、安定に吸蔵させることを目的に実験を行った。多孔性金属錯体の細孔表面は様々な原子によって構成されているがCPL-1の場合、塩基性の酸素原子が露出しており、この酸素原子とアセチレンの水素原子とが、静電的な相互作用（水素結合）を示す事が期待された。CPL-1に

アセチレンを吸着させた試料を、X線構造解析を行った結果、細孔中のアセチレン分子は表面の酸素原子と分子の両末端で水素結合し、1次元に整然と配列していた。細孔の容積とアセチレンの吸着量から、細孔内でのアセチレンの密度を見積もるとその値は $0.44g/cm^3$ で非常に高密度なものであった。またこれは常温で圧縮していくと爆発の危険のある限界値の200倍にも達するものであった。この結果は、アセチレン分子がある程度の距離を置いて整列することにより、爆発的な反応が阻害されているためであると考えられる。このCPL-1へのアセチレン吸着の特異性は二酸化炭素との比較によっても示された。アセチレンと二酸化炭素は、形状、臨界温度、沸点など非常に良く似た分子であるため、通常はそれぞれの多孔性物質への吸着挙動は似かよったものとなる。しかしながらCPL-1の両者の吸着量の差は最大で26倍量にもなっていた。

これは、ほんの一例であり、多孔性金属錯体の細孔には新しい科学が非常に多く存在する、“ナノ空間場”であり今後の展開が期待されるものである。

参考文献

- 1) S. Kiatagwa and R. Matsuda, *Coord. Chem. Reviews*, **2007**, *251*, 1 (Special Issue of Coordination Space).
- 2) 北川 進、*化学*, **2008**, *63*, 42.
- 3) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed. (Review)*, **2004**, *43*, 2334.
- 4) R. Kitaura, *et. al.*, *Science*, **2002**, *298*, 2358.
- 5) R. Matsuda, *et. al.*, *Nature*, **2005**, *436*, 238.
- 6) S. Kitagawa, *Nature*, 2006, **441**, 584.

後援・協賛

「錯体化学若手の会夏の学校 2009」は、下記の団体および企業から御後援、御協賛を頂きました。貴重な御支援に対して、厚く御礼申し上げます。

錯体化学会

日本化学会

中国電力技術研究財団

株式会社 エムスクエア

エダンググループジャパン 株式会社

エレメント 有限会社

株式会社 新興精機

正晃 株式会社

株式会社 東陽テクニカ

日本ベル 株式会社

株式会社 日本メデカルサイエンス

ブルカー・エイエックスエス 株式会社

ヤマナカヒューテック 株式会社

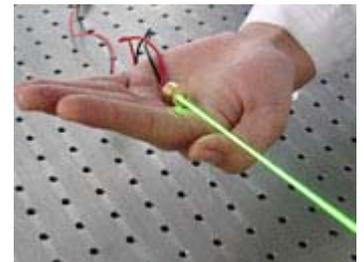
株式会社 リガク

和光純薬工業 株式会社

(五十音順)

金属錯体の光励起光に最適！

光誘起相転移、光反応、光触媒などの研究に小型レーザーはいかがですか。
魅力的な価格でのご提案をさせていただきます。是非ご検討下さい。



CW レーザー

CW UV - 青 - 緑 - 黄 レーザー

波長 (nm)	375	405	430	442	473	488	523	527	532	542	555	561	593
最大パワー(mW)	16	1000	15	500	150	20	300	300	500	200	200	200	50

CW 赤 TEM00 レーザー

波長 (nm)	638	642	655	656	660	671	690	785	808	830	852	914	980
最大パワー(mW)	40	75	70	200	200	200	40	120	120	100	100	100	1000

CW 赤外レーザー

波長 (nm)	780-990	946	1030	1047	1053	1064	1122	1313	1319	1338	1342	1444	1550
最大パワー(mW)	100	500	200	2000	2000	3000	1000	1000	1000	1000	1500	500	1000

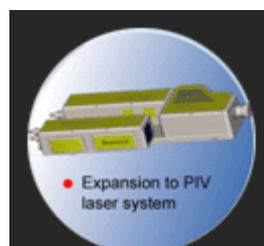
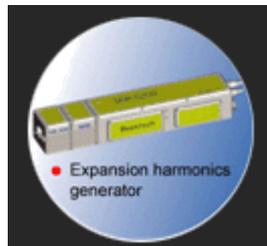
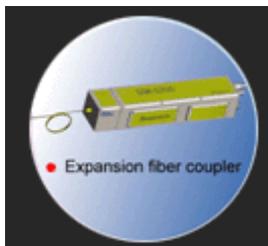
オプション

- ・ デジタル TTL オン/オフ コントロール、アナログ変調
- ・ ファイバーカップリング シングル/マルチモードファイバーカップリング対応
- ・ 超安定化 パワー安定性を 0.5% / 0.25% (24 時間)まで対応可能
- ・ ビームエキスパンダー レーザー径、拡がり角の変更可能
- ・ 超コンパクト Cr:LiSaF、Ti:Sapphire レーザー
- ・ シングルモードシードレーザー

デモ機(532nm、50mW)ございます。

非線形光学や時間分解などで、高いピークパワーをお探しの場合は魅力的な価格でパルス式レーザーをご提供いたします。是非お問合せ下さい。

YAG 励起: 266, 355, 532, 1064nm、YLF 励起: (1047-1053, 524-527, 349-351, 262-263, 209-211nm)
波長変換ユニット、ファイバーカップリングユニットにより、面倒な位置合わせが不要。



フェムト秒レーザー: 1530-1570nm: < 170-600fs、 > 100mW
1025-1070nm: < 150-500fs、 > 150mW
765-785nm: < 150-500fs、 > 30mW

ピコ秒レーザー: 1064nm: < 10ps、 > 10mW
ハイパワータイプ: < 10ps、 > 1W
1550nm: < 5ps、 > 100mW
1030nm: < 5ps、 > 1W

オプティクス、光学部品、パワーメータ、保護メガネなど、レーザー周りのものなら何でもお探しします。
お気軽にお問合せ下さい。

 **MSQUARE** 株式会社エムスクエア
http://www.mxmco.com info@mxmco.com

〒101-0051 東京都千代田区神田神保町 1-34-2F
TEL: 03-3294-0560 FAX: 03-3294-0563

〒815-0041 福岡市南区野間 1-10-18
TEL: 092-554-6800 FAX: 092-554-6802

物理化学系論文の英文校正

Publish or Perish



Results

- 学術専門誌 3,500誌超
- 投稿原稿 32,000稿超

Quality

- 世界第一線で活躍中のネイティブ科学者130名
- 内Chemistry専門校正者19名

Speed & Service

- 通常サービス:3営業日 特急サービス:翌営業日
- 論文の成功<読みやすさ>を提供します。

Recommended

世界の有力科学出版社が推薦

- Elsevier
- The American Chemical Society
- Taylor and Francis

エダンズ グループ ジャパン株式会社 料金・サービス等の詳細はお気軽にお問い合わせ下さい。HP上でもご覧いただけます。

〒810-0041 福岡市中央区大名1-4-23 ロワール大名1002

Tel:092-715-7208 Fax:092-715-7204 ☎ 0120-554-685

<エディティング部門>

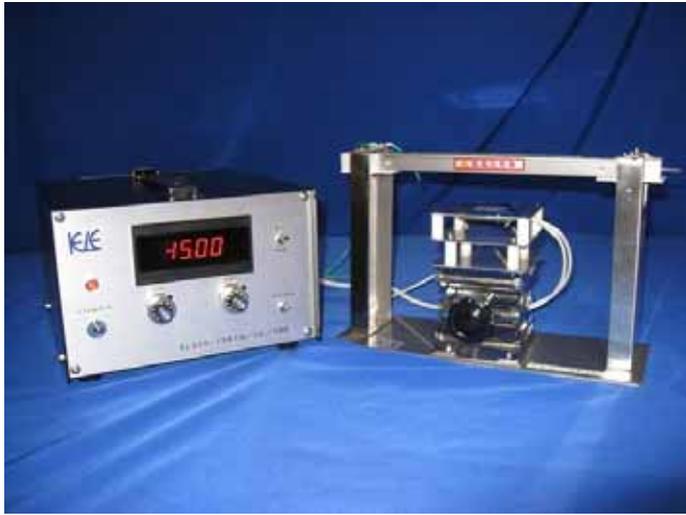
E-mail: edit@edanzediting.co.jp <http://edanzediting.co.jp>

右記のアドレスへアクセスして下さい。

初回**10%割引**させていただきます。(2009年12月末まで)

<http://edanzediting.co.jp/jsc2009>

コロナ放電システム ELSYSシリーズ



高圧電源、高電圧システムの

エレメント有限会社

TEL 042-786-5063

FAX 042-786-5065

URL <http://www.kocho.jp>

E-mail info@kocho.jp

〒229-0011 神奈川県

相模原市大野台 5-13-3

写真は ELSYS-15KNC1 型

システム標準価格 ¥ 4 8 0 , 0 0 0 . -

錯体化学実験用に開発されたたいへんシンプルなシステムです。

試料を 100 ~ 150 まで加熱しコロナ放電により電荷を帯電させます。

	ユニット名称	型式	数量
1	高圧電源ユニット	ELS30-15K2N/CC/100型	1
	入力電圧 AC100V 50/60Hz 5A ヒーター用 AC コネクタ 1 個 パワーコントロール 1 個 高圧出力電圧 0 ~ -15kV 2mA デジタル表示器 1 台 切換式 -15.00kV 2.00mA CV、CC 制御 高圧コネクタ-使用 外形寸法 W210 × H135 × D250mm		
2	コロナ放電電極ユニット	ELC-9KN2型	1
	タングステンワイヤ-0.05mm 1 本 材質 SUS304,POM 外形寸法 W270 × H173 × D100mm		
3	加熱ワークユニット	ELW-LJ1型	1
	使用温度範囲 常温 ~ 180 MAX 外形寸法 W80 × D80 × H55 ~ 130mm 手動上下		

グリッド電極仕様、温調計仕様等さまざまなご要望にお応えいたします。

電動シリンダーを用いた前後自動移動仕様もございます。

通常の直流高圧電源はもとよりエレクトロスピンニング用電源、MCP用電源、TOF用電源、高圧パルス電源、バイポーラ電源等多数取り揃えております。

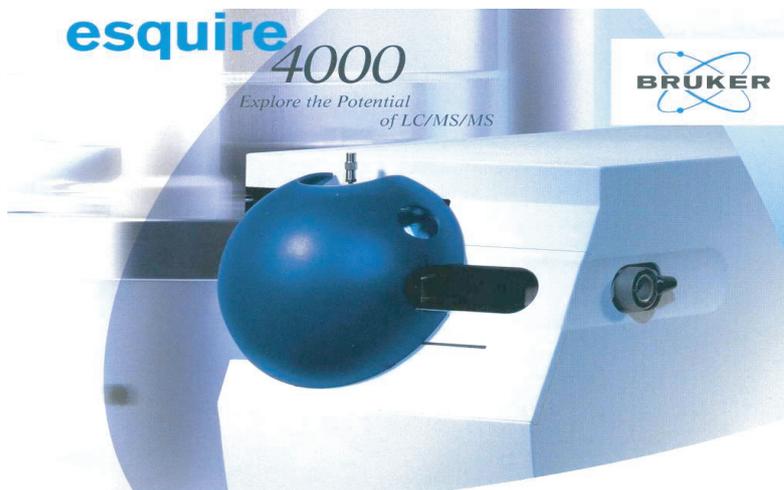
よろしければ “ **高圧電源のエレメント** ” とご検索ください！！



的確な情報で コンサルティング

科学研究のトレンドを的確に把握した上での、サポート、アドバイス。又、将来の研究ニーズを予測し、お客様の声に耳を傾け、研究開発を飛躍的に推進させる解決策をご提案いたします。

あらゆる分野における研究機関の環境づくりに
長年にわたって携わってきた実績から、
細かなニーズにお応えする提案力が「新興精機」にはあります。



ハイレベルな **製品** のご提案

熟練のスタッフによる定期的な整備などのアフターサービス体制は万全を期しており、万一のトラブル発生の際は打てば響く迅速な対応、的確なアドバイスでサポートしています。

的確な情報で研究開発をバックアップ

九州全域をカバーする新興精機のサービスエリア

信頼の **サポート** 体制

製品のメリットデメリットを的確に判断し、厳しい基準をクリアした高品質の製品をお届けするための体制作りも積極的に推進。
国際入札への参加を通じて、厳選された機器をお客様に提供しています。

【東京営業所】
〒101-0021 東京都千代田区外神田6丁目10番12号 TEL : 03-5818-8751

【北九州営業所】
〒807-0872 北九州市八幡西区浅川1丁目18番37号 TEL : 093-603-5680

本社 〒812-0054 福岡市東区馬出1丁目18番3号
TEL : 092-641-8451

工場 ■ 〒816-0063 福岡市博多区大字金の隈2丁目3番9号
TEL : 092-503-5327

【佐賀営業所】
〒849-0937 佐賀市鍋島3丁目9番6号 TEL : 0952-31-1095

【熊本営業所】
〒862-0920 熊本市月出4丁目4番130号 TEL : 096-385-6001

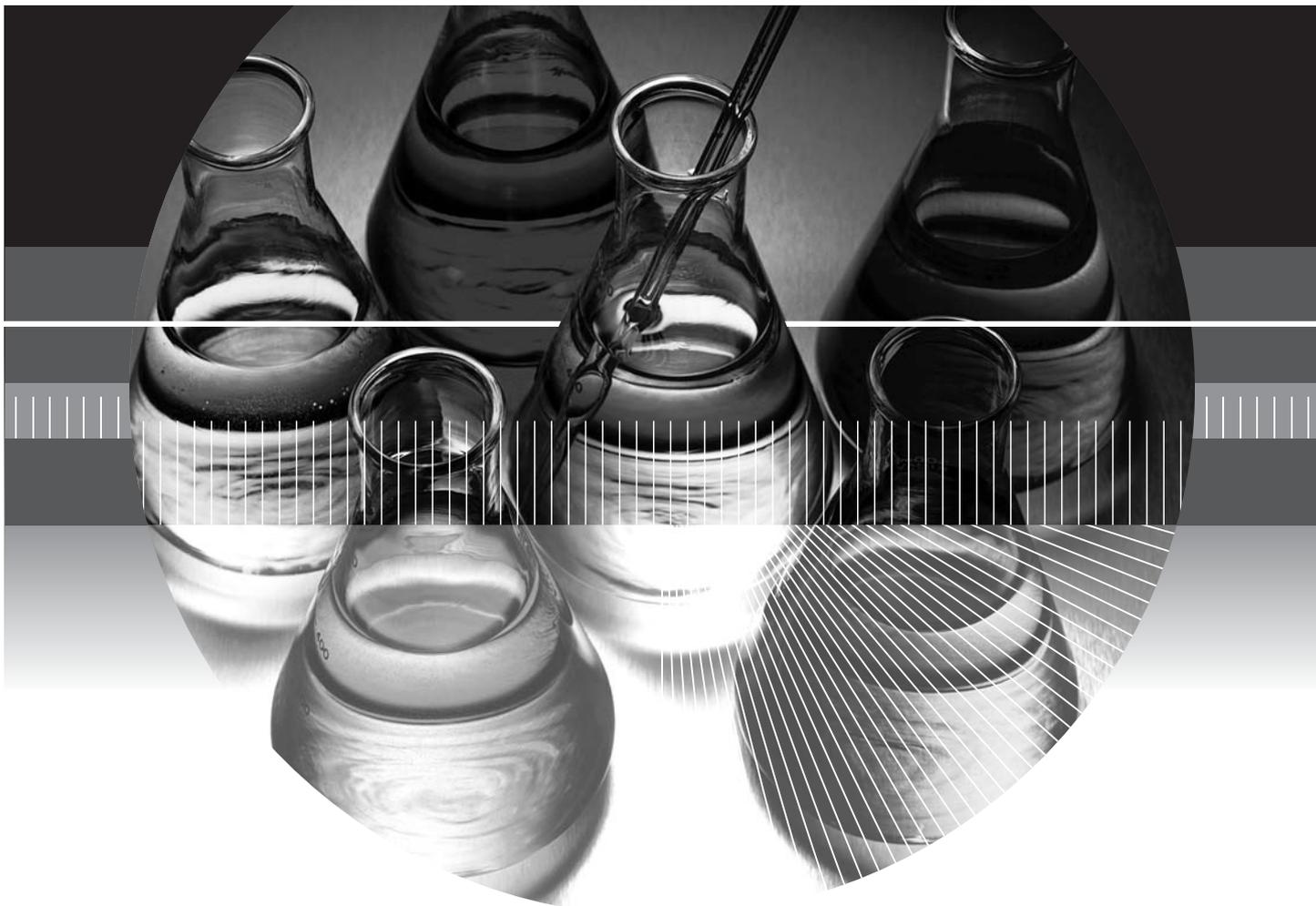
【宮崎営業所】
〒880-0929 宮崎市まなび野2丁目37番5 TEL : 0985-64-1533

【鹿児島営業所】
〒891-0113 鹿児島市東谷山5丁目35番12号 TEL : 099-263-6525



株式会社 新興精機 <http://www.shinkouseiki.co.jp>

【関連会社】 ~細胞保存・免疫細胞加工と先端医療技術の開発を専門とする医療支援事業専門会社~ CAセラピューティック



Think Perfection

お客様にとっての“パーフェクト”をめざして、正晃は常にユーザーの視点で考えています。



試薬
大学や官公立試験所、研究所をはじめ、各企業の研究に不可欠な試薬とそれに関連する最新の情報をタイムリーに提供しています。



診断薬
病院臨床検査室や検査センターなどに、豊富な専門知識をベースに、最適な診断薬を最新の情報・技術とともに提供しています。



器材
大学・企業などの研究機関、病院・検査センターなどの医療機関での検体採取から保存までに必要な器材を扱っています。



**化成品
電子材料**
産業や生活の幅広い分野で必要とされる化学工業製品や食品添加物およびIC生産に欠かせない洗浄剤・電子材料などを扱っています。



理化学機器
大学・官公庁・企業の試験研究機関へ国内外一流メーカーの最先端機器の販売と関連情報の提供およびメンテナンスを行っています。



**医療機器
医療材料**
高度化が進む医療現場に、診断に必要とされる各種検査機器と治療用機器などを専門的にサポート。また医療消耗品も提供しています。



ケアサプライ
介護福祉の時代に対応して、一般向けに在宅医療、在宅介護に関わる福祉用具や医療機器のレンタルと販売を行っています。



ITビジネス
医療や研究分野向けに画像診断・データベースソフトや検査業務支援システムなどを開発・提供し、最先端の研究を支援しています。



健康食品
「健康管理時代」のニーズに応じて、一般向けにオリジナルのフコイダン製品などの健康食品を開発・販売しています。



**コンピュータ
家電**
OA、AV機器、テレビや冷蔵庫からパソコン、デジカメなど、さまざまな一流メーカーの製品を取り扱っています。

ライフサイエンスをはじめとする科学技術は私たちの生活と未来を大きくリードし続けています。正晃は、総合試薬ディーラーとして培ったノウハウをお客様にとっての“パーフェクト”を起点に多彩な分野へ柔軟な対応で貢献いたします。

 **正晃株式会社**

www.seikonet.co.jp

本 社 福岡市東区松島3丁目34番33号
〒813-0062
TEL:092-621-8199(代)
FAX:092-611-4415

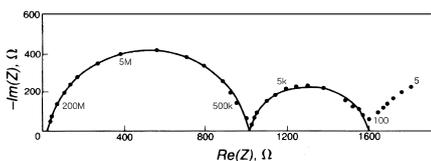
事業所	福岡第一	福岡第二	北九州
	久留米	大分	佐賀
	山口	下関	熊本
	沖縄	宮崎	鹿児島
	東京	長崎	広域

技術で飛行 [東陽テクニカ]

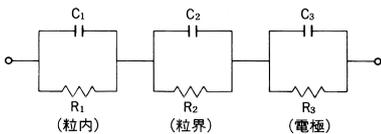


高周波から超低周波まで測定可能。

かつてない誘電率測定を実現！ 高抵抗100TΩ、広周波帯域10μHz～10MHz。



Pt/YSZ/Ptのコールコールプロット
粒内、粒界、電極界面が分離して測定されます。



英国ソーラトロン社製126096W型は、半導体、液晶、誘電材料などの誘電率、 $\tan \delta$ を超低周波から高周波まで高精度に測定するための測定システムです。

通常、インピーダンスアナライザ単体では計測不可能な $|Z| > 100\text{M}\Omega$ の高抵抗サンプルや $\tan \delta < 10^{-2}$ のような低誘電損失のサンプルでも測定が可能になります。

さらに、加熱炉やクライオスタットとの組み合わせにより、伝導度や誘電率の温度依存性の評価も行えます。

<特長>

- 測定周波数範囲：10μHz～10MHz(分解能8桁)
- インピーダンス測定範囲：100Ω～100TΩ($10^{14}\Omega$)
- キャパシタンス測定範囲：1pF～0.1F
- $\tan \delta$ 測定範囲： 10^{-4} ～ 10^0 (リファレンスモード)
- 電流測定範囲：1fA～100mA

<主な用途>

- 液晶材料及び配向膜のインピーダンス測定
- キャパシタ材料の低周波特性
- 複写機用感光材料のインピーダンス測定
- 電子ビームレジスト材料のインピーダンス測定
- トナー材料のインピーダンス、誘電率測定
- 導電性高分子やイオン性液体のインピーダンス測定

誘電率測定システム
126096W型

solartron
analytical

<http://www.toyo.co.jp/solartron/youudentai.html>

この広告に記載された社名および製品名は各社の商標または登録商標です。

東陽テクニカ

株式会社 東陽テクニカ 営業第2部
〒103-8284 東京都中央区八重洲1-1-6 ☎03(3279)0771 Fax03(3246)0645
<http://www.toyo.co.jp/solartron/> e-mail: SOL@toyo.co.jp

茨城 ☎029(851)1366 名古屋 ☎052(772)2971 大阪 ☎06(6443)9771

BELSORP-miniII

自動比表面積／細孔分布測定装置



定容量法により吸脱着等温線を自動測定し、BET多点法による比表面積及び細孔分布を求める装置です。独自の死容積測定法により液体窒素の液面コントロールが不要となり、低価格・コンパクトな専用装置を開発致しました。

- 全自動吸脱着等温線測定
- 3検体同時測定
- JIS Z 8830対応品
- 比表面積:0.01m²/g以上
- 細孔分布:直径0.7~200nm
- 吸着ガス:N₂,その他非腐食性ガス(オプション)
- 価格:¥5,000,000~(税別)

※別途パソコンが付属します。



NEW

BELSORP-max

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置



—高精度なマイクロ孔解析(超低相対圧 $P/P_0=10^{-9}$ から測定可能)—

特徴

- 業界初のフルスケール0.013KPa圧力計を搭載しており、 $P/P_0=10^{-9}$ の超低相対圧から再現性良く吸着等温線を測定し、高精度なマクロ孔解析が可能です。
- 各測定ポートに圧力センサーが取り付けられており最大3検体同時測定可能
- 弊社が開発したAFSM™法により定容量法測定が次世代へと進化しました。試料管の死容積変化を連続測定する事により高精度で再現性の良いデータが得られます。(Patent #3756919)
- データ解析ソフトBELMaster™ にさらに進化したNLDFT/GCMC細孔分布シミュレーションソフトウェア(BELSim™)が付属

基本仕様

- 測定内容 :比表面積、細孔分布、蒸気吸着等温線
- 測定試料数 :超低圧モード 2検体、標準モード 3検体同時測定
- 最少比表面積:0.0005m²/g以上(Kr)
- 細孔分布範囲:0.35~500nm(直径)
- 吸着ガス :N₂,Ar,Kr,CO₂,H₂,O₂,NH₃,H₂Oその他有機蒸気

BEL
BEL JAPAN, INC.

吸着現象を考える

日本ベル株式会社

大阪本社 〒561-0807 大阪府豊中市原田中1丁目9番1号

西日本営業所 TEL 06-6841-2161 FAX 06-6841-2767

東京支店 〒130-0021 東京都墨田区緑2丁目7番3号 ダイコービル4F

TEL 03-5638-4271 FAX 03-5638-4277

E-mail: sales@nippon-bel.co.jp URL: http://www.nippon-bel.co.jp

研究用総合機器販売



主要取扱メーカー

アズワン	栄研化学	三甲	ニッコーハンセン
アイワ医科	エムアイケミカル	サーモライン	ハンナインスルメンツ
アイシス	エレクター	セキスイメディカル	イナオブティカ
アラム	近江オドエアー	相互理化学	ビードレックス
アシスト	オリエンタル技研	テラオカ	フロンケミカル
安立計器	カートン光学	東京硝子器械	フィッシャー
飯田製作所	日本製紙クレシア	東栄	東洋リビング
富士インパルス	家田貿易	コクゴ	サーモフィッシャー
マルエム	ヴェルバクーリア	サンブラテック	ニチリョー
増田理化工業	三和化研工業	日本理化学器械	宮原計量器

株式会社 日本メデカルサイエンス

本 社 〒530-0041 大阪市北区天神橋2丁目1-60
TEL (06) 6353-1531 (代)・FAX (06) 6353-1602

E-mail: info@j-ms.co.jp

仙台営業所 〒983-0038 仙台市宮城野区新田2丁目13-22
TEL (022) 238-7034 (代)・FAX (022) 238-6257

E-mail: nms.sedi@sirius.ocn.ne.jp

北海道営業所 〒065-0019 札幌市東区北19条東2丁目11-11
TEL (011) 752-4313・FAX (011) 752-4213

E-mail: j_medekaru.hokkai@feel.ocn.ne.jp

Bruker AXS

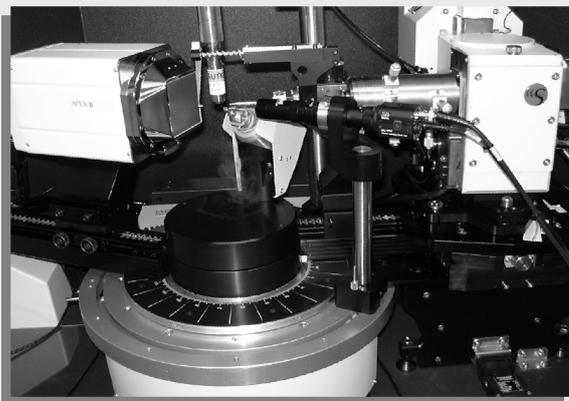
SMART APEX II ULTRA

高輝度X線源搭載CCD単結晶X線構造解析装置

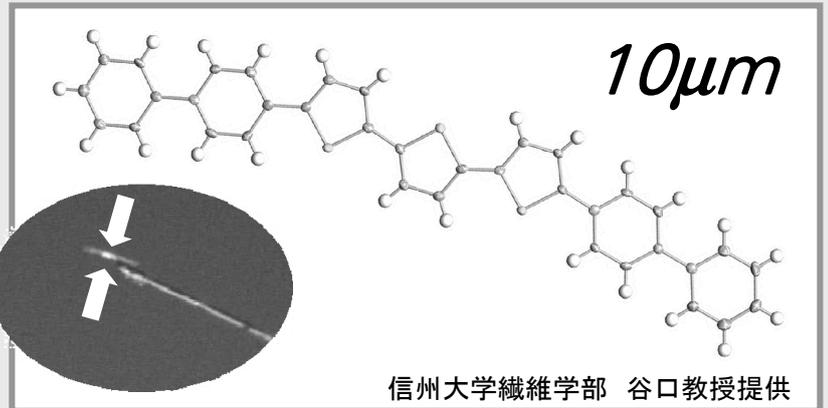
- 高輝度微小焦点X線源と集光型多層膜ミラーにより、100 μ m以下の微小結晶が測定可能
- Mo線源、Cu線源のどちらかを選択可能
- 今まで放射光施設を必要としたサンプルが、実験室で測定・解析可能



60 × 60mm 4KCCD搭載 APEXII 検出器



高輝度微小焦点 + 集光ミラー光学系



SMART APEX II DUO

2波長X線源搭載CCD単結晶X線構造解析装置

- 封入管球式のMo線源とCu線源の2つを1つの回折計に搭載、各線源による測定が自動的に続けて実行可能
- CCD検出器の感度はMo線源とCu線源の両方に対応
- スタンダードなMo線源による錯体・天然物などの低分子化合物の構造解析から電子密度解析、Cu線源を利用した絶対構造決定まで幅広いアプリケーションに1台で対応



SMART X2S

卓上型CCD単結晶X線構造解析装置

- 卓上型のX線構造解析システム
- サンプルセッティング、アライメント、測定、解析まで全自動化
- タッチパネル式で操作も簡単
- 冷却水の不要な空冷タイプ



ブルカー・エイエックスエス株式会社

横 浜 〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3-9
Tel.045-453-1960 (代) Fax.045-453-1825

大 阪 〒532-0004 大阪府大阪市淀川区西宮原1-8-29テラスキ第2ビル2F
Tel.06-6393-7822 (代) Fax.06-6393-7824

機能性材料の作成から、材料評価に至るまであらゆる場面で研究開発のサポートを展開します。



〒629-0153
京都府南丹市八木町八木嶋町ノ坪20番地
◆ ヤマナカヒューテック株式会社
担当: 田中 克典
TEL: 0771-42-5001 FAX: 0771-42-5987
E-mail: k_tanaka@hutech-web.com

Rigaku

X線構造解析がこんなに身近に…!!

卓上コンパクト

X線作業主任者不要

AC100V電源



NEW

デスクトップ単結晶X線構造解析装置 XtaLAB mini

■省スペース・省電力を実現

本体サイズは560(W)×400(D)×660(H)mmと世界最小。分光器に新規開発SHINEを採用し、X線出力は従来機の約4分の1(600W)でありながら同等の強度が得られます。電源もAC100Vのみで使用できます。

■自動測定・自動解析

構造式を入力するだけで、測定から構造解析まで自動で実行できるモードを搭載。初めて構造解析を行う方でも簡単に操作できます。

■新型CCD検出器MERCURY³

長年お客様に親しんでいただいたMERCURY CCD検出器をXtaLAB mini用に進化させました。0.3mm角程度の結晶であれば、2~3時間で測定が可能です。

■安全設計

インターロック機構の採用により、X線を照射したまま試料室の扉を開くことができない構造になっています。(X線作業主任者の選任不要)

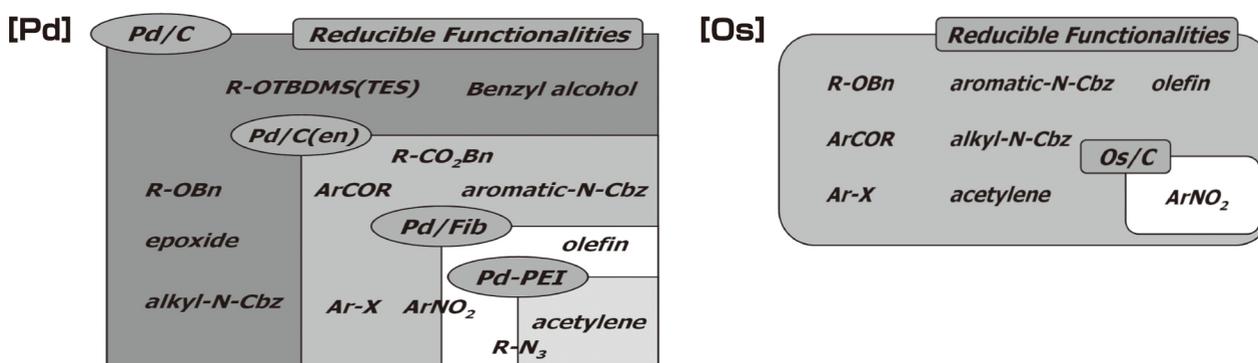
株式会社リガク

〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12 電話(042)545-8111<代表電話案内> FAX.(042)544-9795
●東京(03)3479-6011 ●つくば(029)852-3911 ●東北(022)264-0446 ●大阪(072)696-3387 ●名古屋(052)931-8441 ●九州(093)541-5111
●URL <http://www.rigaku.co.jp/>

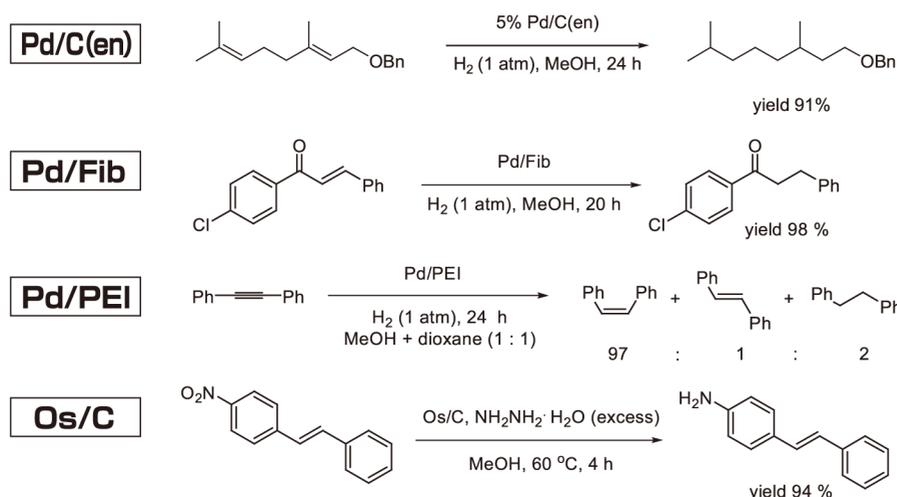
選択的還元触媒セット

- ◇ 官能基選択性に優れた 5 種類の還元触媒セットです。
- ◇ 触媒の種類を変えることで様々な化合物の合成が可能です。

還元反応における触媒活性の比較



官能基選択的還元反応例



【参考文献】

- 1) Pd/C(en) H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *J. Org. Chem.*, **63**, 7990 (1998).
- 2) Pd/Fib H. Sajiki, T. Ikawa, H. Yamada, K. Tsubouchi, K. Hirota., *Tetrahedron Lett.*, **44**, 171 (2003).
- 3) Pd/PEI H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, *Chem. Eur. J.*, **14**, 5109 (2008).

コード No.	品名	規格	容量
032-21041	Chemoselective Reduction Catalysts Set	有機合成用	1 セット

【内容】・ [Pd/C(en) (Pd 3.5 ~ 6.5%)] 1g ・ [Pd/C(en) (Pd 8.5 ~ 11.5%)] 1g ・ [Pd/Fib] 1g ・ [Pd/PEI] 1g ・ [Os/C] 1g ※各 1本

※ Pd/C はセットには含まれていません。

【関連商品】

品名	略名	規格	容量
Osmium-Activated Carbon (Os 3.5 ~ 6.5%)	Os/C	有機合成用	1g, 5g
Palladium-Activated Carbon Ethylenediamine Complex (Pd 3.5 ~ 6.5%)	Pd/C(en)	有機合成用	1g, 5g, 25g
Palladium-Activated Carbon Ethylenediamine Complex (Pd 8.5 ~ 11.5%)		有機合成用	1g, 5g
Palladium-Fibroin	Pd /Fib	有機合成用	1g, 5g
Palladium-Polyethyleneimine	Pd/PEI	有機合成用	1g, 5g
Palladium-Activated Carbon (Pd 5%)	Pd/C	有機合成用	5g, 25g, 100g
Palladium-Activated Carbon (Pd 10%)		有機合成用	5g, 25g, 100g

※ 商品検索は試薬ドットコム (<http://www.siyaku.com>) をご利用ください。

和光純薬工業株式会社

本社：〒540-8605 大阪府中央区道修町三丁目1番2号
 東京支店：〒103-0023 東京都中央区日本橋本町四丁目5番13号
 営業所：北海道・東北・筑波・横浜・東海・中国・九州

問い合わせ先

フリーダイヤル：0120-052-099 フリーファックス：0120-052-806

URL： <http://www.wako-chem.co.jp>

E-mail： labchem-tec@wako-chem.co.jp

