

MERIT 長期海外派遣報告書

2015年1月5日～2015年3月18日

理学系研究科化学専攻西原研究室博士2年 服部 陽平

背景

ドイツのゲッティンゲン大学 (George-August-Universität Göttingen) の Guido Clever 教授の研究室に滞在し、約二ヶ月半研究を行った。ゲッティンゲン大学は1734年設立と長い歴史のある大学であり、数多くの著名人を輩出していることで知られている。ゲッティンゲン大学出身または教鞭をとった人物には、化学の分野に絞ってもデバイ、ラングミュア、ネルンストといった教科書で名前を見る人物が名を連ねている。Clever 教授は、自己集合錯体による分子ケージや DNA ナノアーキテクチャといった超分子の研究を行っており、若くして多くの成果を出している。2007年から2010年まで、東大の塩谷研究室にいて日本について詳しく、最近の日本国内の学会等にも出席している。

私は学部四年生から西原研究室で研究を行い、修士では二核銅錯体の酸化還元挙動や錯形成反応に関する研究、博士では蛍光性ラジカル及びその錯体の光化学に関する研究を行ってきた。錯体化学という分野は同じであるが、錯体の大きさや目標のやや異なる分野である。超分子化学は近年最も注目を集める分野の一つであり、その研究手法や方向性には非常に興味があったため、Clever 研への派遣を希望し、快諾していただいた。



写真1、ゲッティンゲン大学の化学科の建物

研究内容

構造中にゲスト分子を特異的に取り込める分子ケージは、有害物質の分離や触媒反応、ドラッグ・デリバリー等への応用が考えられている。Clever 研では、バナナ型配位子4つをパラジウム金属イオン2つに配位させてできる分子ケージを開発してきた。これらの分子ケージは単純な構造でありながら、バナナ型配位子の中央部には様々な機能性部位を組み込むことができ、これまでに光や酸化還元に応答して、形が変わる分子ケージ等が報告されている (M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1319-1323. M. Frank, J. Hey, I. Balcioglu, Y.-S. Chen, D. Stalke, T. Suenobu, S. Fukuzumi, H. Frauendorf, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10102-10106.)。

私は Clever 研で、様々な分子ケージの電気化学応答に関する研究を行った。1、光応答性の DTE ケージの電気化学応答について調べた。通常の DTE 配位子では閉環体のみが酸化により、開環体への異性を示すことが知られていたが、バナナ型配位子に DTE を組み込んだ分子では閉環体のみが酸化活性をしめすものの、開環体への異性は起こらず分解してしまうことがわかった。これは DTE に配位部位を加えたことによりその部分が酸化に弱くなってしまったためと考えられた。2、酸化活性なゲストを持つ、ホスト-ゲスト錯体のゲストの電気化学測定を行い、ケージ内に取り込まれることによって

ゲスト分子の酸化活性が失われることを見出した。ゲスト分子が電気化学的に保護されていることは、ゲスト分子がケージ内部に高い親和性で取り込まれていることの証明となった。3、還元活性部位を持つ配位子の還元電位の比較を行った。置換基の変遷による還元電位の変化を系統的に調べたが、分子ケージを形成すると還元反応は不可逆になってしまうことがわかった。分子ケージは分子の形状が限定されているため、様々な酸化状態で安定な構造をとるのは難しい場合があり、他の研究報告例でもこのような現象はしばしば見られている。4、還元活性な分子ケージの還元挙動が、ホスト-ゲスト錯体の形成によりどのように変化するのかを観測した。まずは十分な錯形成定数を持つゲスト分子の探索から研究を始めた。NMR 滴定実験により、交換反応の比較的遅いアニオン性のゲスト分子の一つを見つけることができた。ゲスト分子の有無はカチオン状態である分子ケージ内部の負電荷の密度分布を変化させると考えられるため、ケージの還元への影響が出ると考えられる。ゲスト分子を滴定しながら電気化学測定を行ったところ、還元ピークの形状変化とシフトが見られた。これは、ゲストのアニオンがケージ内にあることで、ケージ還元が起こりにくくなったためと解釈された。

研究生活

ドイツに着いてまず気がついたのは安全意識の高さである。ICE には非常時に窓ガラスを割るための工具がついているし、大学の研究棟の構内には日本では考えられない数の消火器が並んでいた。最初に安全講習を受ける必要があり、廊下には重い金属とガラスの扉が多かった。

研究室の人はドイツ語を話すことが多かったが、必要なときは英語でわかりやすく話してくれたため困ったことはなかった。英語をわかりやすく話してくれる点は英語圏の国より寧ろ楽だったかもしれない。普通の店や町の人もある程度積極的に英語を使ってくれるため、観光や買い物の際もそれほど困ることはなかった。英語が得意でないのは日本人の大きな欠点であると感じた。一方で、最も重要な言語は挨拶・お礼、次に数字等で、言葉はそれほどわからなくてもコミュニケーションできることも経験した。文字情報も重要で、電車の表示や通りのほとんどに名前がついていて表示の看板があることはかなり役に立った。国内では机上の空論で語られがちな国際化に必要なものについて考える事ができた。

質量分析等、一部の測定については技官の人が行う仕組みになっていた。作業は能率的になるが、自分で測りたいことやすぐに結果が欲しいこともあるので一長一短だと思う。

ワークライフバランスがかなり重要視されているようだった。研究室のコアタイムは9時から18時まで、20時以降残ることもできるが記名が必要で、廊下等も消灯してしまうため残っている人は少ないと考えられる。食堂も平日の昼しかやっておらず、不便ではあるが配慮が徹底していた。

日本と比べれば比較的少ないと考えられる研究時間や少ない人数（10人前後）に関わらず、Clever 研では最も進歩の速い分野でよいペースで論文を出している。このことは分子設計の目的やアイデアが明快であることが理由になっていると感じた。学生に研究について聞いた時も説明が明快でよく自分



写真2、研究室メンバーと

の扱う分子の特長について理解していた。

総括・謝辞

短期間ではあるが異なるテーマの課題に取り組むことで、自己集合錯体やホスト-ゲスト系の扱い方、分光電気化学など、新たな知見を得られた。これまでと異なる環境、しかも文化や言葉も異なる環境において研究をすることに慣れることで、適応能力が付き、国際的な活動をすることに自信がついた。相対的に研究の方法を見直すことにもつながったので、今後の研究方針に活かしていきたい。

貴重な経験をさせてくださった Guido Clever 教授、Clever 研のメンバー、派遣の仲介、助言をしてくださった西原教授、草本助教、このような機会を後押しし援助してくださった MERIT プログラムに深い感謝を申し上げます。