

## 永 田 央 ( 助 教 授 )

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 空間制御された大型有機分子内での光励起電子移動
- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 空間制御された大型有機分子内での光励起電子移動：内部に酸化還元活性基と光活性基をともに有する dendritic 分子を合成し、その光励起電子移動挙動について調べた。Dendritic 分子の骨格としては、内部にカルボン酸エステル官能基を持つものを新たに開発して利用した。この骨格は以下のような特徴を持つ： dendritic 分子における分岐ユニットの間にエステル官能基が置かれているため、分子が占める空間内に官能基が三次元的に均一に分布する、分岐ユニットの間隔が大きいため、隙間が多い構造であり、溶媒等が内部まで浸透しやすい。この dendritic 分子の中心(核部位)に porphyrin を結合し、エステル基を官能基変換して酸化還元活性基(フェロセンおよびキノン)を結合することで、porphyrin:フェロセン = 1:2, 1:6, 1:14 および porphyrin:キノン = 1:2, 1:6, 1:14 の分子をそれぞれ合成した。

porphyrin/フェロセン結合分子では、porphyrin の光励起によってフェロセンからの電子移動が起こる。電子移動の効率は porphyrin の蛍光消光によって見積もることができ、明確な世代依存性が観測された。すなわち、dendritic 分子の世代数が上がってフェロセンの数が増えるにつれて、蛍光消光の効率が高くなった。蛍光寿命の測定から、すべてのフェロセンが独立に消光に寄与していると仮定すると、dendritic 分子の第一・第二・第三世代の位置に結合しているフェロセンはそれぞれ  $9.5, 16, 3.8 \mu\text{s}^{-1}$  の速度で porphyrin の励起一重項と反応していることが導かれた。第二世代の位置が最も効率がよいのは、この dendritic 分子が porphyrin にかぶさるような配置をとっているためと考えられる。

porphyrin/キノン結合分子では、逆に porphyrin の励起状態からキノンへの電子移動が起こる。この系では、蛍光消光だけでなく、電子移動の後続反応としてキノンのヒドロキノンへの光還元を行うことができた。この反応では見かけ上、第一・第二・第三世代のキノンがすべて同様の速度で光還元を受ける。これは上記の dendritic 分子の構造に関する知見と一見矛盾するようだが、観測された光還元速度は電子移動の速度よりもはるかに遅いため、電子移動よりも後の段階が全体の速度を支配しているものと解釈できる。

- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発：光励起電子移動を利用する前段階として、cobalt-nickel 錯体を触媒とする電気化学還元反応について研究している。シクロペンタジエニル基を有する一連の half-sandwich 型 cobalt 錯体を合成して電気化学的挙動を調べたところ、プロトン存在下で還元波形が大きく変化することを見出した。

B-1) 学術論文

Y. KIKUZAWA and T. NAGATA, "Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 993–1000 (2004).

B-9) 学位授与

菊澤良弘, 「内部に機能性官能基が導入可能な dendリマーを用いた、多段階光酸化還元分子構築に関する研究」, 2004年9月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

萌芽研究, 「無機ナノ粒子を包含する単一分子素子を用いた光合成物質変換」, 永田 央 (2003年-2004年).  
特定領域研究(公募研究), 「デザインされた空孔を持つ有機分子と金属ナノ粒子の1:1複合体の調製」, (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

現在3つのテーマを平行して進めているが、過去2年で上記課題(a)については興味深い成果が得られつつある。すでに合成が完了している分子については、物理化学的測定について分子研内外の研究者の協力を仰いで、各々の理解を深めていく。複雑な分子の溶液中での構造を予測するため、計算化学的な手法も積極的に導入する。また、これらの分子骨格を元にして、空間制御された光励起電子移動を実現し、新しい機能発現を目指す。

課題(b)については、しばらくの間地道な探索が続くと考えている。興味深い反応が見つかれば(a)と組み合わせ、新しいタイプの光合成物質変換の開発を進める。

課題(c)も、最終的な目標は課題(b)と同じ位置にある。すなわち、金属ナノ粒子を酸化還元反応の場として使い、それを(a)の分子系と組み合わせ、光合成物質変換に展開することを目指している。現段階では、まだナノ粒子を単一の分子として扱う(つまり、保護分子とナノ粒子の1:1複合体を得る)方法が確立していないので、当面はそのための分子設計の探索を続ける。