

永 田 央 (准教授) (1998 年 3 月 16 日着任)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体と有機色素を用いた光励起電子移動系の開発と触媒反応への展開
- b) 金属錯体を用いた光合成酸素発生複合体のモデル研究
- c) 空間制御された大型有機分子内での電子移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ポルフィリンとピリジン・ジホスフィン配位子を結合した化合物を合成し、これを用いて一連のポルフィリン・コバルト錯体結合化合物を合成した。補助配位子としてペンタメチルシクロペンタジエニルを用いた場合、+3 価の錯体が得られ、ポルフィリンの蛍光は強い酸化的消光を受ける。一方、補助配位子としてターピリジンを用いた場合、+2 価の錯体が得られた。この錯体は常磁性種であるにもかかわらず、ポルフィリンの蛍光消光は比較的弱かった。以前に報告した常磁性金属錯体結合ポルフィリンでは、ポルフィリンの励起一重項からの系間交差が常磁性種の存在により加速され、酸化還元を伴わない消光が見られていたが、今回の系はこれとは異なっている。この結果は、常磁性金属錯体を結合したポルフィリンでも、電位を適切に設定すれば光励起電子移動を主要反応経路に導くことができることを示唆しており、今後の分子設計に重要な手がかりを与える。
- b) 光合成酸素発生複合体に見られるマンガン多核カルボキシラト錯体を合理的に合成するため、トリアリールメシチレン骨格を用いたトリカルボン酸配位子について検討した。この配位子はアリール・アリール結合の回転障害のため、3 つのカルボン酸側鎖がメシチレン平面に対して同じ向きに突き出しており、多核錯体を形成するのに適切な位置となっている。鉄・マンガン錯体を合成し、鉄錯体については X 線構造解析により期待通りの錯体が形成していることが確認できた。また、これらの錯体を用いて、植物の光化学系 II タンパク質複合体の酸素発生部位の再構成実験を試みたところ、これらのマンガン錯体は無機マンガン塩よりも効果的に再構成を起こすことがわかった。
- c) ベンズアニリド型 dendrimer を結合したポルフィリン合成を行った。この骨格は剛直性と比較的高い溶解度とを合わせ持っており、キノンプール分子の基本骨格として有望であることがわかった。

B-1) 学術論文

T. NAGATA, T. NAGASAWA, S. K. ZHARMUKHAMEDOV, V. V. KLIMOV and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Reconstitution of the Water-Oxidizing Complex in Manganese-Depleted Photosystem II Preparations Using Synthetic Binuclear Mn(II) and Mn(IV) Complexes: Production of Hydrogen Peroxide," *Photosynth. Res.* **93**, 133–138 (2007).

T. NAGASAWA and T. NAGATA, "Synthesis and Electrochemistry of Co(III) and Co(I) Complexes Having C₅Me₅ Auxiliary," *Biochim. Biophys. Acta* **1767**, 666–670 (2007).

T. NAGATA and Y. KIKUZAWA, "An Approach towards Artificial Quinone Pools by Use of Photo- and Redox-Active Dendritic Molecules," *Biochim. Biophys. Acta* **1767**, 648–652 (2007).

T. NAGATA, "Automated Design of Protecting Molecules for Metal Nanoparticles by Combinatorial Molecular Simulations," *J. Organomet. Chem.* **692**, 225–233 (2007).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1999–2000).

学会の組織委員

International Meeting “Photosynthesis in the Post-Genomic Era: Structure and Function of Photosystems” 組織委員 (2006).

学会誌編集委員

Biochimica and Biophysica (“Photosynthesis” Special Issue), Guest Editor (2006).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「ナノ分子の分類・合成・活用法(基礎電子化学)」, 2007年4月–6月.

東京工業大学資源化学研究所, 「人工分子で光合成を組み立てる(化学エネルギー変換論)」, 2007年11月13日.

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」, 永田 央 (2004年–2005年).

基盤研究(C), 「人工キノプールのを用いた光合成物質変換系の構築」, 永田 央 (2007年–2009年).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題(a)については, 光照射下での反応を追求していく。有望な予備的結果が得られており, 金属錯体部分の酸化還元電位を系統的に変化させて挙動の変化を観測する必要がある。研究課題(b)については, より複雑な錯体設計が可能な配位子を開発していく。現在検討している配位子は, 一部が課題(a)の金属錯体と共通の合成ルートを持つため, 効率よく開発を進めることができる。研究課題(c)については, 新しい骨格を採用することで合成操作を大幅に省力化できると考えており, 独自性の高いキノプールの化学をさらに発展させる足がかりを得た。

分子研在任中の目標は, 上記(a)～(c)の要素をすべて盛り込んだナノサイズ分子を開発することである。そのためには(a)(b)で用いている配位子をさらに精密に設計する必要があり, また(c)の分子のハンドリングをさらに高める必要がある。次年度はこれらの問題点を意識しながら具体的な結果を出して行く。

また, 植物の光合成分子との融合が興味深い展開を見せつつある。未だ萌芽的な段階ではあるが, 将来の研究展開のため, 所外(海外)研究者との共同研究を引き続き継続して行く。