

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) 二成分結合型配位子を用いた第一遷移金属錯体の構造と電気化学特性の制御
- b) 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
- 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) 前年度に開発したピリジン・ターピリジンの二成分結合型配位子について，さらに詳細に調べた。結合部分のメチレン鎖長が 3 ～ 6 のものについて，コバルト (II) 錯体の電気化学挙動を比較したところ，3 のもののみ酸化還元波に変化が見られた。コバルト (II) → (I) の過程に伴って，二種類の配位構造が混在していると考えられる。一方，鎖長が 4 ～ 6 のものは，酸化還元電位にわずかなシフトが見られるほかはほぼ同一の挙動を示した。これらの錯体は酸化還元を行っても安定であり，当然のことながらビス (ターピリジン) 型錯体を生成することはない。さらに興味深いことに，二成分結合鎖の外側に導入した置換基の有無に依存して，1 : 1 の単核錯体と 2 : 2 の複核錯体ができることもわかった。この結果は，金属配位子の設計において，新しい指針を提供する可能性がある。
- b) 上記二成分結合型配位子のコバルト錯体とポルフィリンの複合分子を合成し，その光化学挙動について調べた。合成は，最初に金属を含まない有機分子部分をすべて合成し，そのあと選択的に金属を挿入することによって達成した。定常状態の蛍光スペクトルは消光されていることが確認された。
- c) 前年度までのキノンプールの化学を拡張する目的で，デンドリマー骨格の代わりに直線状の骨格を用いたキノンプール分子の合成を行った。この分子では，キノンの集合体を棒状に配置することができ，2 つの異なる酸化還元系を結びつけるのに好都合である。また，酸化還元電位の異なるキノンの挙動を NMR で追跡できるように，フッ素原子を導入したキノンを 4 種類開発した。

B-1) 学術論文

H. KON and T. NAGATA, "Syntheses of the Terpyridine-Bipyridine Linked Binary Ligands and Structural and Redox Properties of Their Cobalt Complexes," *Inorg. Chem.* **48**, 8593–8602 (2009).

T. NAGATA, Y. KIKUZAWA, T. NAGASAWA and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **34**, 505–508 (2009).

T. NAGASAWA, S. I. ALLAKHVERDIEV, Y. KIMURA and T. NAGATA, "Photooxidation of Alcohols by a Porphyrin/Quinone/TEMPO System," *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 174–180 (2009).

H. YAMAZAKI, T. NAGATA and M. YAGI, "Non-Catalytic O₂ Evolution by [(OH₂)(Clterpy)Mn(μ-O)₂Mn(Clterpy)(OH₂)]³⁺ (Clterpy = 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine) Adsorbed on Mica with Ce^{IV} Oxidant," *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 204–209 (2009).

V. N. KURASHOV, S. I. ALLAKHVERDIEV, S. K. ZHARMUKHAMEDOV, T. NAGATA, V. V. KLIMOV, A. YU. SEMENOVA and M. D. MAMEDOV, “Electrogenic Reactions on the Donor Side of Mn-Depleted Photosystem II Core Particles in the Presence of MnCl_2 and Synthetic Trinuclear Mn-Complexes,” *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 162–166 (2009).

B-3) 総説，著書

S. I. ALLAKHVERDIEV, V. D. KRESLAVSKI, V. THAVASI, V. V. KLIMOV, T. NAGATA, H. NISHIHARA, B. ANDERSSON and S. RAMAKRISHNA, “Hydrogen Photoproduction by Use of Photosynthetic Organisms and Biomimetic Systems,” *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 148–156 (2009).

永田 央, 「人工分子で光合成系を組み立てる：キノンプールとその周辺」*光合成研究* **19**, 119–127 (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (1999–2000).

学会の組織委員等

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 Acta, “Photosynthesis” Special Issue, Guest Editor (2006).

Photosynthesis Research, “Recent Perspectives of Photosystem II” Special Issue, Guest Editor (2008).

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, 「基礎電子化学」(一部) 2009年7月.

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費萌芽研究, 「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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(C), 「人工キノンプールを用いた光合成物質変換系の構築」永田 央 (2007年–2009年).

文部科学省科研費新学術領域研究(研究課題提案型), 「ヘテロ複核金属錯体を触媒として用いる二酸化炭素の資源化」永田 央 (2009年–2011年).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は、二成分結合型配位子を用いた錯体化学に特に注力した(課題(a), (b))。この研究は、光合成型電子移動を用いた触媒的物質変換への基礎固めとして進めているものであるが、*Inorg. Chem.* に発表した論文への関心が意外に高く、手応えを感じている。来年度は、これまで使ってこなかった金属元素を取り入れつつ、触媒的物質変換を本格的に攻略したい。新しい元素には新しい配位子が必要であるため、二成分結合型の骨格はそのままに、配位部分の官能基を取り替えた化合物の合成を進めているところである。