

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) ビピリジン・ターピリジンの二成分結合型配位子のコバルト(II)錯体と亜鉛ポルフィリンを含む系について、新しい光反応を見いだした。ポルフィリン・コバルト錯体連結化合物、もしくはポルフィリンとコバルト錯体の1:1混合物を触媒量添加し、ヒドロキノンと3級アミンを含む溶液を可視光で照射すると、対応するキノンが生成した。酸化剤となっているのは溶媒のクロロホルムであるが、ポルフィリン・コバルト錯体・光照射のいずれが欠けても反応は進行しないので、ポルフィリンの光励起電子移動によりコバルト(I)化学種が発生し、これがクロロホルムと反応することで後続反応が進行すると考えられる。
- b) 有機色素として、これまでのポルフィリンに加えてフタロシアニンに着手した。フタロシアニンは一般的に溶解性の悪さが課題であるが、かさ高い疎水性置換基を8つ導入することで、ヘキサン等を含む広範囲の有機溶媒に可溶性なフタロシアニンを合成できた。亜鉛錯体とフリーベース体のそれぞれについて蛍光発光測定、電気化学測定を行い、ポルフィリンに比べて酸化還元を受けやすい一方、励起エネルギーが低いことを確認した。キノンとチオフェノール共存下で可視光を照射し、キノンをヒドロキノンに変換する光反応がポルフィリンと同様に進行することを見いだした。ただし、ポルフィリンよりも低い励起エネルギー（亜鉛ポルフィリン：2.1 eV，亜鉛フタロシアニン：1.8 eV）で反応が進行することは注目に値する。
- c) これまで展開してきたキノンプールの化学をさらに拡張するため、剛直なベンズアミド系 dendrimer 骨格を用いたキノンプール分子の合成を行った。酸化還元電位の異なるキノンを位置特異的に導入するため、キノンの保護基および合成手順について吟味を加え、2種類の異なるキノンを持つキノンプールの分子の合成に成功した。

B-1) 学術論文

H. OZAWA, M. KAWAO, T. NAGATA, S. UNO and K. NAKAZATO, "Fabrication of Microspheres from Phthalimide-Substituted Porphyrin Derivatives," *Chem. -Asian J.* **5**, 2393-2399 (2010).

T. NISHINO, R. NEGISHI, M. KAWAO, T. NAGATA, H. OZAWA and K. ISHIBASHI, "The Fabrication and Single Electron Transport of Au Nano-Particles Placed between Nb Nanogap Electrodes," *Nanotechnology* **21**, 225301 (6 pages) (2010).

H. UOYAMA, K. S. KIM, K. KUROKI, J.-Y. SHIN, T. NAGATA, T. OKUJIMA, H. YAMADA, N. ONO, D. KIM and H. UNO, "Highly Pure Synthesis, Spectral Assignments, and Two-Photon Properties of Cruciform Porphyrin Pentamers Fused with Benzene Units," *Chem. -Eur. J.* **16**, 4063-4074 (2010).

## 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).

The 70<sup>th</sup> Okazaki Conference “Molecular Mechanism of Photosynthetic Energy Conversion: The Present Research and Future Prospects” 組織委員 (2010).

### 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, 「化学エネルギー変換論」2010年7月.

## B-10) 競争的資金

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).

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).

科研費基盤研究(C), 「人工キノールを用いた光合成物質変換系の構築」永田 央 (2007年–2009年).

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).

科研費基盤研究(C), 「時系列外部刺激を用いた分子機能の動的制御」永田 央 (2010年–2012年).

## C) 研究活動の課題と展望

本年度は、コバルト錯体とポルフィリンを用いた新しい光反応を見いだしたことが最も大きな進歩であった(課題(a))。この反応は、ヒドロキノンを電子源として還元反応を駆動するものであり、先に開発したキノンの光還元と合わせて、形式的には光合成のZ-スキームを構成する素反応が出揃ったことになる。ただし、現状では酸化側・還元側とも反応自体が無価値なことが問題である。酸化側は水の酸化を、還元側は二酸化炭素の還元を最終目標とすべきであり、そのための分子触媒の開発を続ける必要がある。

また、生体内の化学エネルギー変換には、光/化学の他にも重要で興味深いものが多い。とりわけ興味深いのは、シトクロム $b_6f$ やATP合成酵素に見られる分子内の大きな構造変化である。合成分子でこのような系に近づくにはどのようなアプローチが有効か、検討を始めているところであり、今後の研究につなげていきたい。