

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) 多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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ターピリジン二単位とトリアゾールを結合した新しい三成分結合型二核化配位子を開発した。これらの配位子はコバルト(II)，ニッケル(II)塩と反応して二核錯体を形成した。フタラジン・ピリダジン架橋の配位子の場合はOH，Clといった $\eta^1, \mu_2$ 型架橋の錯体だったのに対し，トリアゾール架橋の配位子ではカルボキシラートが $\eta^2, \mu_2$ 型に架橋した錯体が得られた。5員環と6員環とで配位結合の方向が異なることを反映したものである。また，これらの錯体のサイクリックボルタモグラムを測定したところ，コバルト錯体に水を添加した場合に大きな酸化電流が観測された。水の酸化触媒として働いていることを示唆している。
- b) 金属フタロシアニンを増感剤とするキノンの光還元反応について引き続き調べた。キノン濃度に対する反応の初期速度依存性を調べたところ，濃度が高くなると初期速度が小さくなる特異な現象が見られた。この結果は，フタロシアニンの三重項から反応が進行していると考えれば説明できる。フタロシアニンの三重項エネルギーは1.13 eVと低いにも関わらず，電子移動型の反応が可能であることを示している。また，還元剤であるチオールの酸性度が高いほど反応が速いこと，および酸の添加により反応が加速されることから，キノンアニオンラジカルに対するプロトン化が後続反応の律速段階であることがわかった。

B-1) 学術論文

**H. KON and T. NAGATA**, "Synthesis, Properties and Photoreactions of the Hybrid Molecules Consisting of a Co<sup>II</sup> Mononuclear Complexes and Porphyrins," *Chem. -Eur. J.* **18**, 1781–1788 (2012).

**H. YAMAZAKI, S. IGARASHI, T. NAGATA and M. YAGI**, "Substituent Effects on Core Structures and Heterogeneous Catalytic Activities of Mn<sup>III</sup>( $\mu$ -O)<sub>2</sub>Mn<sup>IV</sup> Dimers with 2,2':6',2''-Terpyridine Derivative Ligands for Water Oxidation," *Inorg. Chem.* **51**, 1530–1539 (2012).

**M. NAKAMURA, H. TAHARA, K. TAKAHASHI, T. NAGATA, H. UOYAMA, D. KUZUHARA, S. MORI, T. OKUJIMA, H. YAMADA and H. UNO**, " $\pi$ -Fused bis-BODIPY as a Candidate for NIR Dyes," *Org. Biomol. Chem.* **10**, 6840–6849 (2012).

**Y. MIYAKE, T. NAGATA, H. TANAKA, M. YAMAZAKI, M. OHTA, R. KOKAWA and T. OGAWA**, "Entropy-Controlled 2D Supramolecular Structures of *N,N'*-Bis(*N*-alkyl)-naphthalenediimides on a HOPG Surface," *ACS Nano* **6**, 3876–3887 (2012).

## 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」2012年7月.

立教大学大学院理学研究科化学専攻, 「エネルギー変換の有機化学」2012年9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).

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

三成分連結型配位子を用いた複核錯体では、架橋配位子の構造を調節することで空き配位座の相互配置を制御できた。ただし、今回の配位子は合成が煩雑であることと、単結晶の育成が難しいため構造解析に手間取ることが問題点である。複核錯体の空き配位座の制御は新規な反応性開拓のため非常に重要であるため、一般性の高い合成手法の開拓と、単結晶作成技術の向上を目指す必要がある。

フタロシアニン系の光化学については、近赤外領域の励起エネルギーでも電子移動型の反応を実現できることを立証した。光励起電子移動を用いた物質変換は、光エネルギーの新たな活用法の開拓につながる重要なテーマであり、使える光の波長範囲が広がることの意義は極めて大きい。