



外部刺激に応答する分子触媒

防衛大学校 平原 将也

「触媒反応」。化学、特に人工光合成に関わる研究に携わると、反応系の触媒回転数や頻度を上げることが主たる目標とするのが常です。最適な基質、溶媒、光の波長、温度、犠牲剤、・・・しかしながら私たちが目標としている天然の光合成は、光、温度といった複数のファクターが変化の中で日々反応を駆動させています。

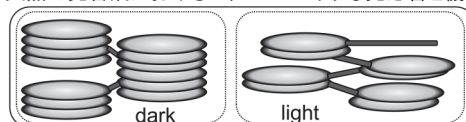
天然の光合成の舞台となる葉緑体中において、反応場となるチラコイド膜は、複雑に折りたたまれた複雑な三次元構造を形成しています。さらに膜の構造が外部刺激により動的に変化することで(右上図 a)、消光過程、たんぱく質の修復、および電子移動過程を制御していると考えられています¹。

私の研究は、天然の光合成のような外部刺激による集合体の(1)構造制御と(2)機能制御を、人工分子系でも達成することを目的としています。この目的を達成すべく、私は光異性化するルテニウム錯体を鍵分子として研究活動を行っています。本ニュースターでは関連する私の少し前の研究と最近の研究について紹介いたします。

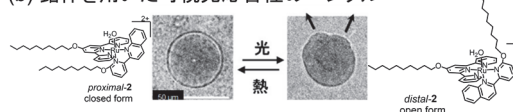
外部刺激に応答する分子集合体を構築すべく、右上図(b)に示す二本の長鎖アルキル鎖を有する両親媒性ルテニウム錯体に合成しました。この錯体はリン脂質と混合すると、ベシクルが得られます。両親媒性錯体は光異性化によって分子の形状が変化するため、光刺激でベシクルの形態が変化しました。すなわち、可視光刺激⇒メゾ領域での形態変化を達成しました²。

近年では、このルテニウム錯体の機能(水の酸化触媒活性)に着目し、外部刺激に応答する触媒反応系の構築を目指しています。外部刺激応答性の触媒は有機分子で活発に研究されており、分子モーターやアゾベンゼンといったフォトクロミック部位と触媒部位を構築素子と有する分子において、紫外光に応答する触媒反応系が報告されてい

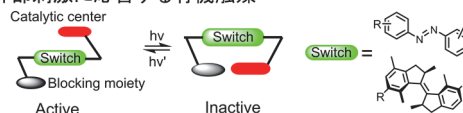
(a) 天然の光合成におけるマクロスコピックな光応答と機能



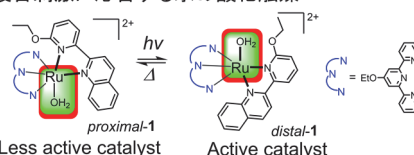
(b) 錯体を用いた可視光応答性のベシクル



(c) 外部刺激に応答する有機触媒



(d) 複合刺激に応答する水の酸化触媒



ます³。これらの系では、光反応部位と触媒部位は全く別個に存在し、構造変換する部位そのものには触媒活性はありません。

一方、ルテニウム錯体は、触媒反応部位と、光異性化で鍵となる部位はともに、ルテニウムアクア部位です(右上図(d))。触媒活性を制御するのは、アクア配位子近傍の二座配位子であり、これまでの全く異なる戦略で刺激応答性の触媒を設計することが可能です。右上図(d)の錯体は光刺激を受けると、光異性化反応によって *proximal-1* から触媒活性の高い *distal-1* へと異性化します。さらに熱刺激を加えると逆方向の熱異性化によって *proximal-1* へと戻ります。熱異性化に伴い、水の酸化触媒活性は元のレベルに戻ります。このように複合的外部刺激による触媒活性の制御を達成しました⁴。

今後の目標は外部刺激⇒メゾ領域の形態変化+触媒活性の制御というチャレンジングな系の構築ですが、一步一步着実に研究を進めたいところです。

- (1) M.P. Johnson *et al.*, *Nat. Plants*, **2018**, *4*, 116-127.
- (2) M. Hirahara *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2590-2594.
- (3) B. L. Feringa *et al.*, *Science*, **2011**, *331*, 1429-1432.
- (4) M. Hirahara *et al.*, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12825-12828.