



可視光とレドックス刺激に 応答する分子触媒

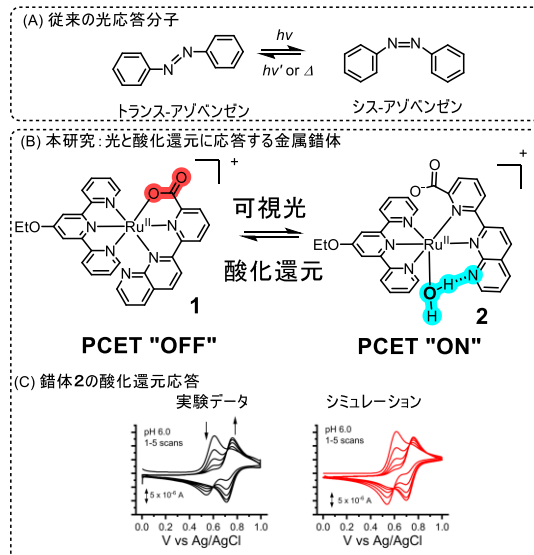
大阪工業大学 平原 将也

大阪工業大学の平原と申します。このコラムでは私の最近の研究について紹介させていただきます。

光や温度、化学物質など外部からの刺激により分子の構造や性質が可逆的に変化する分子スイッチとして、アゾベンゼン、ジアリルエテンなどのフォトクロミック分子が主として知られています (図A)。

この研究では、ルテニウム原子を中心金属とした金属錯体を用いて、可視光とレドックス刺激に応答する分子スイッチを報告しました。この研究の分子設計において肝となったのが、光解離しうるカルボキシル基 (図B・赤色ハイライト)と、アクア配位子、窒素原子間の分子内水素結合 (図B・水色ハイライト)です。

錯体 **1** に光を照射すると、カルボキシル基の光解離とアクア配位子の配位によって錯体 **2** へと構造が変化し、一方、錯体 **2** は、酸化還元反応 (レドックス刺激) を引き金に、錯体 **1** へと徐々に構造変化が起きました。アクア配位子を持つ錯体 **2** はプロトンと電子が同時に移動するプロトン共役電子移動(PCET)を示す一方、カルボキシル基が配位した錯体 **1** はPCETを示しません。したがって、本系は可視光と電気化学刺激 (レドックス刺激) に応答してPCETをON/OFF制御できる分子スイッチといえます。ルテニウムアクア錯体は水の酸化触媒としてもふるまうことから、水の酸化に伴う触媒電流が光とレドックス刺激に応答して変化しました。反応機構は少し複雑なので割愛させていただきますが、錯体 **2** から錯体 **1** へのレドックス刺激による変換は自己触媒的に進行するという興味深い挙動が実験とシミュレーション (図C) から明らかになりました。



この系の面白いところは、なんといっても錯体 **2** のサイクリックボルタムメトリーです。スキャンしていくと構造が変わっていくのですが、その挙動が強く pH に依存しています。pH によってレドックス誘起の構造変換反応速度が二桁変化します。

と、こんな感じで駆け足で研究を紹介させていただきました。この研究成果は、卒業研究生3名の結果をベースとしています。当時(2024年度)の卒研生が図Cの実験データを持ってきたときは、何かの間違いだと考え、数回再現性を取り直してもらいました。その後この反応性が pH によって強く依存することがわかるととんとん拍子に研究が進んでいきました。研究の要である、準安定的な錯体 **2** の結晶を得ることにだいぶこずり、結晶データなしで論文を書こうとしていたところ、卒業研究生がうまく結晶を作製してくれ、結果がまとまりました。卒業研究でもうまくはまれば、いい論文になるのだとこの仕事から学ぶことができました。

参考文献：M. Hirahara et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, in press, DOI: 10.1002/anie.202514500