

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-11. 金属錯体光化学
小項目	

<p>概要（200字以内）</p> <p>現状と最前線将来予測</p> <p>これまで金属錯体への認識を覆すような励起電子状態の解明と併行して、励起状態ダイナミクスの詳細が特に超高速分光的手段によって明らかにされつつある。また一方、有機化合物との差別化の意識が進み、応用を視野にいった光機能性を求める傾向が強まった。結晶中や第3遷移金属錯体など取り扱う物質系も広がった。今後、光多重機能性など応用面との連携を求める方向と量子力学に基づく確固たる基礎の解明が進むと期待される。</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>【金属錯体光励起状態の超高速ダイナミクス】金属錯体の中にはこれまで中心金属の常磁性やあるいは大きなスピン軌道相互作用のため、緩和が速く第一励起状態であるにも関わらずその挙動が部分的にしか明らかでないものが多くあった。特に第2, 第3遷移金属錯体は反磁性種であっても配位子の蛍光でさえ観測されないのが通常とされてきた。ところが最近年、超高速分光法が適用され、これらの光物理的過程が直接観測されるようになった。特に複雑な過程ではなく、非常に基本的且つ重要な場合のダイナミクスが明らかになってきた。例えば、ルテニウムトリスビビリジン錯体では電荷移動励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差過程は全く謎であったが百フェムト秒オーダーでの過程が明らかになった。また、銅(I)のフェナントロリン誘導体錯体では、光励起に伴う、中心金属の銅イオン価数変化と連動した基底状態：正四面体—励起状態：平面の構造変化の時間分解ダイナミクスが明らかにされた。これらの問題は自然科学の根本的な原理と深く関係し、金属錯体光化学の、特にその物理化学的側面における位置付けをかえるものと考えられる。</p> <p>【光機能性錯体】金属錯体光化学の分野的な意味付けとして、光機能性を重視する方向が強まってきた。特に有機化合物では難しいあるいは不可能な機能を実現する、あるいははるかに効率よくという意味で応用を目指した研究も多くなってきた。</p> <p>数年前までは①金属錯体の光誘起スピンクロスオーバー現象に基づく光メモリー材料への応用と②ルテニウム錯体を用いたグレッツェルセルによる太陽光エネルギーの電気エネルギー変換等が目立ったが、最近ではEL（エレクトロルミネッセンス）や水素発生触媒、また発光性</p>	

<p>を機能につなげた金属錯体等への期待が高まっている。おそらく、将来、金属錯体に特有の酸化還元能や配位子交換能とのくみあわせた多重機能性錯体への方向へと進む可能性が高いのではないかと推察される。</p>
<p>【電子移動、エネルギー移動】比較的単純な二化学種間の電子移動反応のダイナミクスやメカニズムに関する研究は少なり、エネルギー移動と競争する過程や、あるいは機能性と関連する研究が増加している。一方、エネルギー移動に関しては、特にエネルギー共鳴現象(ドナーとアクセプターの強い相互作用)と古典的なエネルギー移動 (Förster や Dexter 機構で説明可能な弱い相互作用) の場合の中間的な場合についての研究が光合成の光集光系のメカニズムと関連して広がっている。</p>
<p>【スピンと磁性】高周波・高磁場 ESR の発展と時間分解 ESR 法の成熟に伴い、常磁性金属錯体の励起状態とそのダイナミクス、また、金属錯体を含む光反応の中間体のラジカル・不對電子種の検出の進展が期待される。昨年、基底状態で常磁性の金属錯体の光励起状態におけるスピン分極の観測が時間分解 ESR 法によって初めて報告された。また、磁性については光誘起のスピンクロスオーバー現象においてマクロな立場でもアプローチが進み特に協同効果が注目を集めている。</p>
<p>【結晶中での発光挙動】金属錯体単結晶中において、近接するユニットの金属イオン間及び配位子間の相互作用によって新たな電子励起状態が生じ、発光が観測される例が多く報告されるようになった。特に結晶内のパッキングが温度、圧力、蒸気圧に含まれる溶媒の結晶中への取り込みによって変化し、それゆえに可逆的に発光特性(波長、収量)が変化する金属錯体の光化学が進展した。</p>
<p>【第二、第三遷移金属錯体】特に Ir, Pt を中心金属として第二、第三遷移金属イオンを含む錯体が盛んに取り扱われるようになった。Ir (III) は特にフェニルピリジン誘導体との錯体が EL 素子への応用を視野にいれ企業での研究も行われている。また Pt (II) 錯体は光駆動の水素発生触媒として期待が寄せられている。これまで余り知られていなかった第三遷移金属イオンをもつ錯体の光科学的な新しい性質・機能が見出されて、またそれに連動して新規の錯体が合成されつつある。</p>
<p>将来予測と方向性</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> <li>二発光中心をもつ多核錯体での二重発光のメカニズムの解明</li> <li>励起一重項—三重項の速い項間交差など基礎光物理化学過程の高速ダイナミクスの解明</li> <li>光誘起の多重機能性をもつ錯体系の創出</li> </ul> </li> <li>・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> <li>スピン副準位を含めた金属錯体励起多重項のダイナミクスの解明</li> <li>金属錯体をクリーンな触媒とする太陽エネルギー利用(水素発生を含む)媒質(溶媒、結晶)との相互作用による光物理・光化学過程の解明</li> <li>共鳴現象を含んだエネルギー移動、電子移動の解明</li> </ul> </li> </ul>
<p>キーワード</p>
<p>機能性、エネルギー、超高速分光、スピン、結晶</p>

(執筆者：浅野素子)