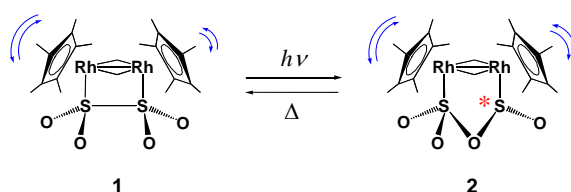


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-2. 錯体の光物性と触媒
小項目	1-2-2. 金属錯体を用いる結晶相光反応の展望

概要（200字以内）

結晶相光応答分子、特にフォトクロミック化合物は、分子性フォトニクス材料として注目を集めつつある。しかし合成の方法論、光物性、光反応ダイナミクス等、解決および解明すべき基礎的課題を多く残している。本研究分野では、錯体分子の特性を活かして、これら3点の課題にチャレンジするとともに光誘起による結晶のモルフォロジー変化のダイナミクスの解明とそれを基盤とした光駆動ナノアクチュエーターの開発に向けた基礎研究を行う。



ジチオナイト錯体の結晶相光異性化

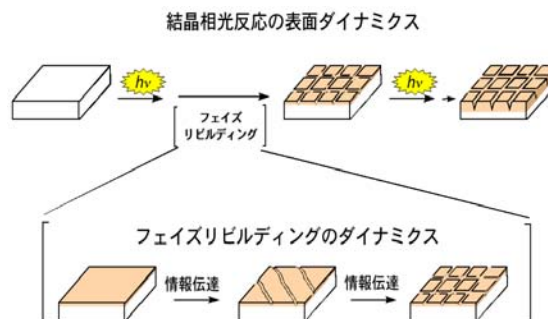
現状と最前線

結晶相光反応の研究は、日本ではじまり、現在でも世界のトップレベルを維持している。大橋等はコバロキシム錯体を用いて、はじめて結晶相光反応を明らかにした。そして現在では入江等によるジアリルエテン誘導体結晶を用いた研究が世界で最も注目されている<sup>1)</sup>。特に結晶相フォトクロミック化合物は、フォトニクス時代の中核を担う分子性材料として考えられ、メモリーデバイスやスイッチング機能をもつ光素子に向けた基礎・応用の研究が活発に行われている。しかし合成やフォトクロミズム達成の方法論、クリスタルエンジニアリング、光物性の点で多くの解決すべき問題点をのこしている。

現在までに知られているフォトクロミズムを実現する方法は、開環・閉環、水素移動、シス・トランス異性化等でごく限られ、化合物の例も極めて少ない。しかも合成が簡便でなく多量合成が難しい。近年、磯辺等によって<sup>2)</sup>、ごくありふれた無機イオンであるジチオナイトイオン  $O_2SSO_2^{2-}$  が光感応基として働くロジウム錯体  $[(Cp^*Rh)_2(\mu-CH_2)_2(\mu-O_2SSO_2)]$  (1,  $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ) が見いだされた。この錯体は、選択的酸素移動をともなう結晶相フォトクロミズムを示し、これまで例を見ない100%の変換効率で  $[(Cp^*Rh)_2(\mu-CH_2)_2(\mu-O_2SOSO)]$  (2) との間を可逆的に異性化する(概要の図参照)。この系が特別高い変換効率を示すのは、量子収率も高く(10%)、 $\lambda_{max}(\mu-O_2SSO_2) > \lambda_{max}(\mu-O_2SOSO)$  による逆フォトクロミズムが働いていること、更に光化学的性質  $\epsilon_{\lambda_{max}(\mu-O_2SSO_2)} > \epsilon_{\lambda_{max}(\mu-O_2SOSO)}$  により、反応が進めば進むほど結晶に光が透過しやすくなってい

ることによる。また結晶相を保ったまま可逆的な異性化を繰り返すことができるのは、異性化に際して、大きな構造変化がないこと、そして光応答基であるジチオナイト周りの反応空間の柔軟性(Cp\*環の回転運動等)に起因している。これらの結果は、錯体分子を用いて、方法論の拡張をはかることおよびより優れた光応答システム(逆フォトクロミズム、吸光係数が減少するような性質をもつ系)の設計が可能であることを示している。

また錯体分子は、金属原子を含んでいるため結晶構造に多様な異方性を有し、特異なモルフォロジー変化を示す可能性があるにもかかわらず、このことについての研究は、ほとんどない。中井らは、錯体1を用いて、光誘起による結晶のモルフォロジー変化をAFMで追跡し、モルフォロジー変化を引き起こすフェイズリビルディングのダイナミクスを世界ではじめて、解明した。現在、錯体分子結晶の多様なモルフォロジー変化を利用して、光駆動ナノアクチュエーターの開発に向けて研究を進めている。



- 1) *Photochromism: Memories and Switches* (Ed.: M. Irie), Special ed. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, *Molecular Switches* (Ed.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Science* **2004**, *304*, 278.
- 2) H. Nakai, M. Mizuno, T. Nishioka, N. Koga, K. Shiomi, Y. Miyano, M. Irie, B. K. Breedlove, I. Kinoshita, Y. Hayashi, Y. Ozawa, T. Yonezawa, K. Toriumi and K. Isobe, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **2006**, *45*, 6473.

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (1) 結晶相フォトクロミズムを実現する簡便な錯体分子合成方法の開発
  - (2) 量子収率及び変換反応効率の向上: 逆フォトクロミズムの利用、光反応生成物の吸光係数の減少
  - (3) 光変換から生ずる結晶ひずみを分子運動によって解消する手法
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (1) 可逆的光応答の繰り返しに対する安定性の向上
  - (2) 結晶モルフォロジー変化を検出する手法および機器の改良・開発
  - (3) 光駆動型結晶相ナノアクチュエーターの実現

#### キーワード

結晶相光反応、結晶相反応ダイナミクス、逆フォトクロミズム、結晶モルフォロジー変化

(執筆: 磯辺 清)