

π共役系遷移金属多核錯体の電子ポテンシャル場設計と反応制御

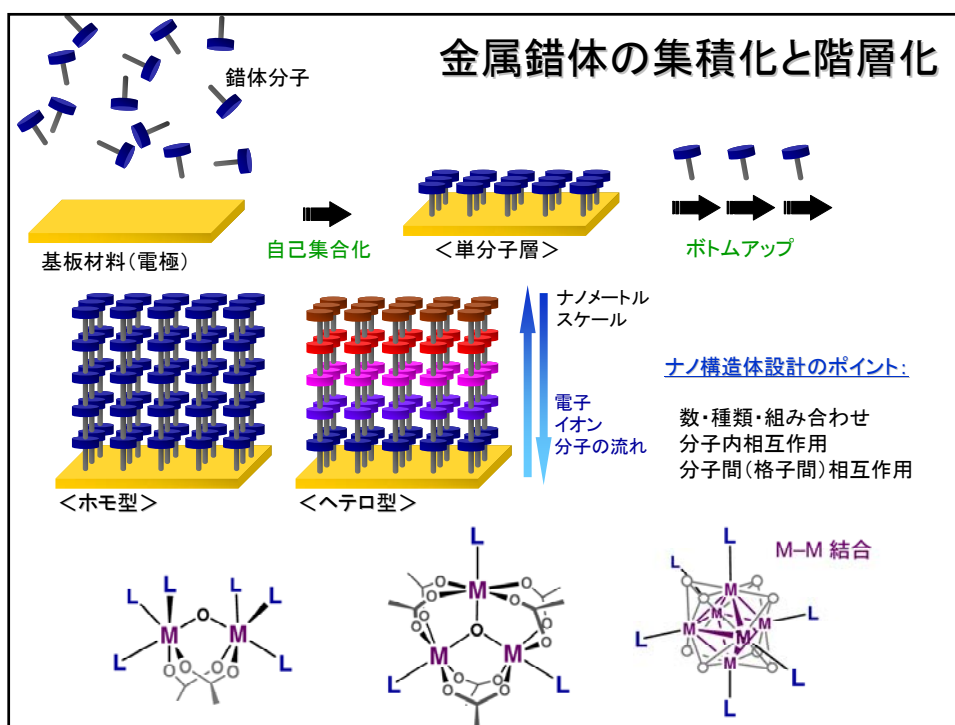
阿部 正明

九州大学大学院工学研究院
応用化学部門(分子)



九州大学 伊都キャンパス(福岡市西区;平成17年10月～)

理化学研究所 研究会
「分子系の構造と電子状態 —『生物物質科学』を目指して」
平成 19年 4月 4—6日



ビルディングユニットとしての金属錯体

多様な性質:

- 配位数・幾何構造
- 光吸収特性
 - d-d, $\pi \rightarrow \pi^*$, CT (metal-to-ligand, ligand-to-metal, metal-to-metal)
- 混合原子価
- レドックス反応
- 配位子置換
- 外場応答性(電位・光・プロトン・ルイス酸・溶媒・電解質アニオン・熱・圧力 等)

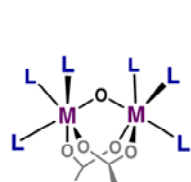
集積化:

- 架橋配位子による多量体化(集積型錯体・配位高分子の合成)
- 機能増幅・機能のヘテロ化
- 空間構造の形成
- $p\pi-d\pi$ 相互作用(Electronic communication)

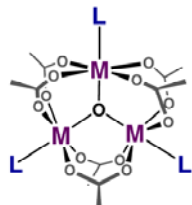
展開:

- 分子スイッチ・分子センサー・分子メモリー
- ナノ配線化・積層化 ナノ空間構造を活かした分子・イオン認識、捕捉、活性化
- 光電変換・光学材料
- 触媒

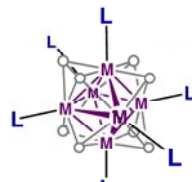
多核金属錯体の有用性



(V, Mn, Fe, Ru, etc.)

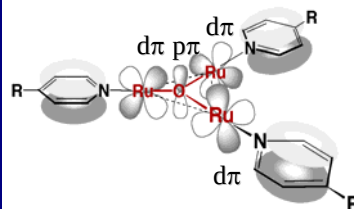


(V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Ru, Rh, etc.)



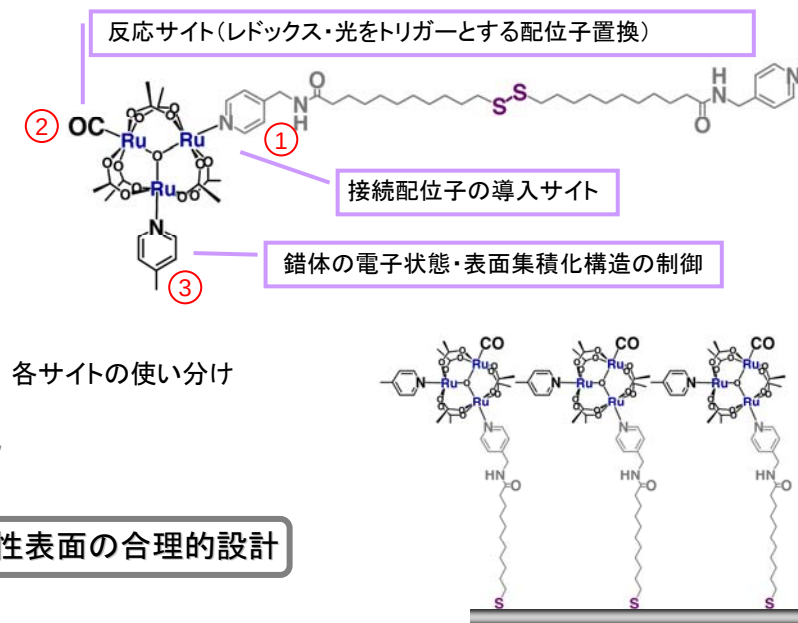
(Cr, Mo, W, Re, etc.)

- ◆ 複数の金属中心 + 配位子
- ◆ M-M相互作用、M-L相互作用
 - π 共役性(特に $d\pi-p\pi$ 相互作用)
 - 多段階の酸化還元挙動、混合原子価の発現
- ◆ 酸化状態の制御
 - 配位子置換・分子認識特性の制御
 - ナノ構造体形成
- ◆ 架橋配位子のチューニング
 - プロトン共役電子移動
 - (錯体連結体における)ユニット間相互作用

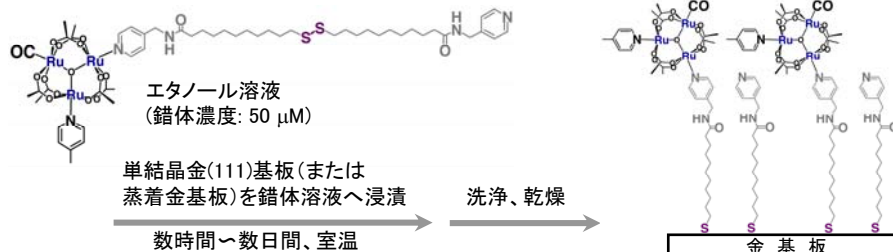


F. A. Cotton et al. (1972)
T. J. Meyer et al. (1978)
C. P. Kubiak et al. (2003)

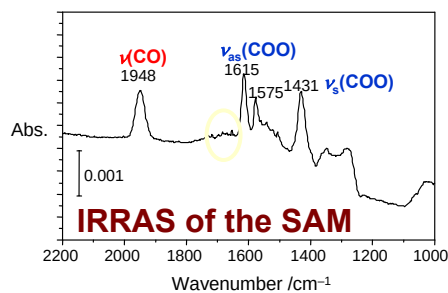
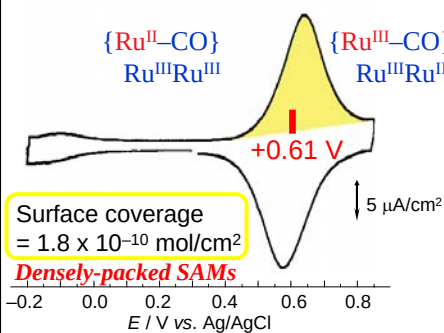
混合配位子型の多核錯体



自己集合化単分子層の形成

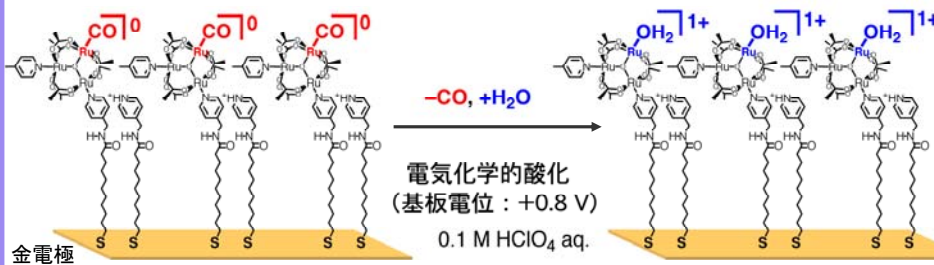


CV of the SAM (0.1 M HClO_4 aq)

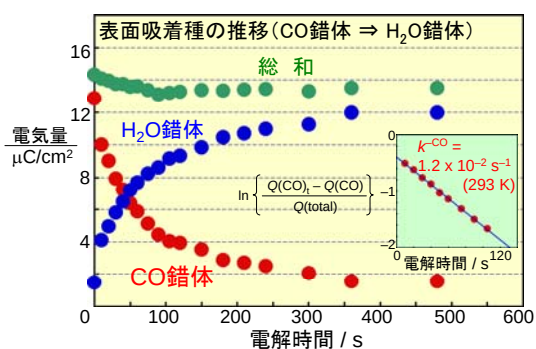
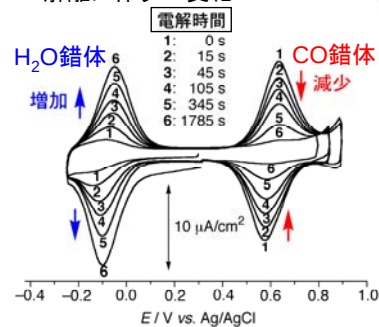


Ellipsometric thickness: $2.1(\pm 0.2) \text{ nm}$
Water contact angle: $53(\pm 1)^\circ$

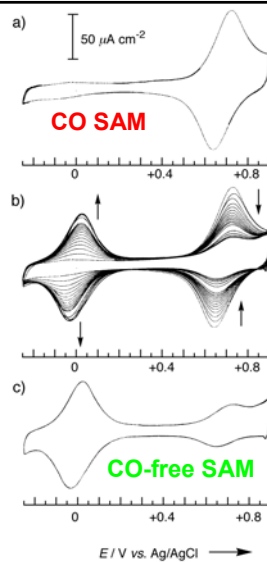
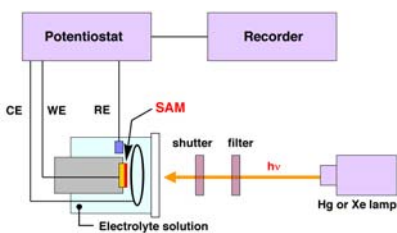
ルテニウム三核錯体単分子層におけるCO解離反応



CO解離に伴うCV変化

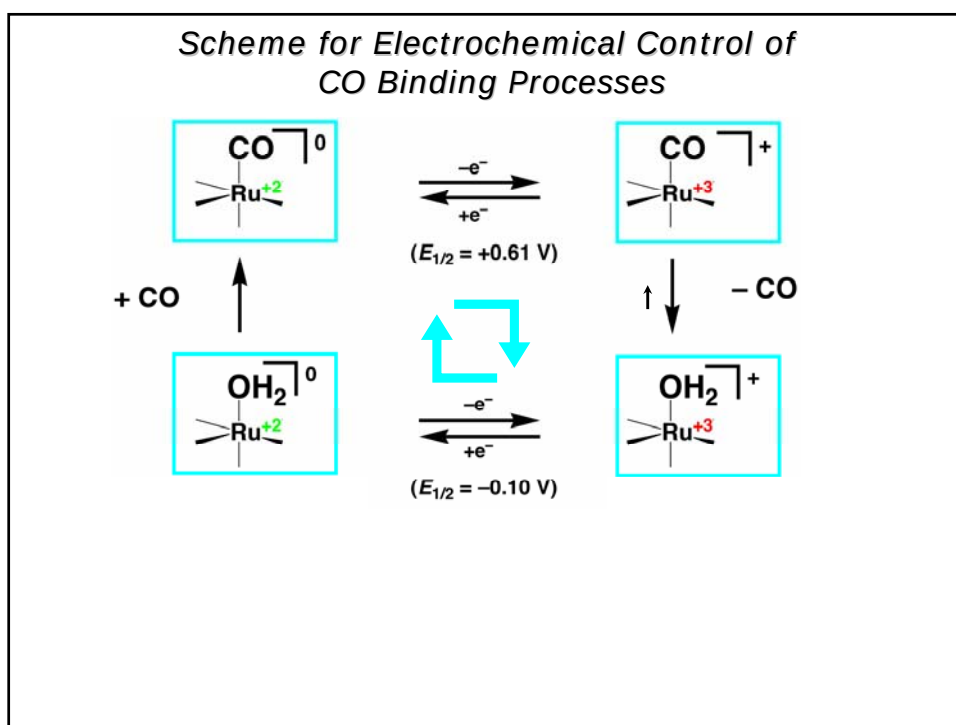
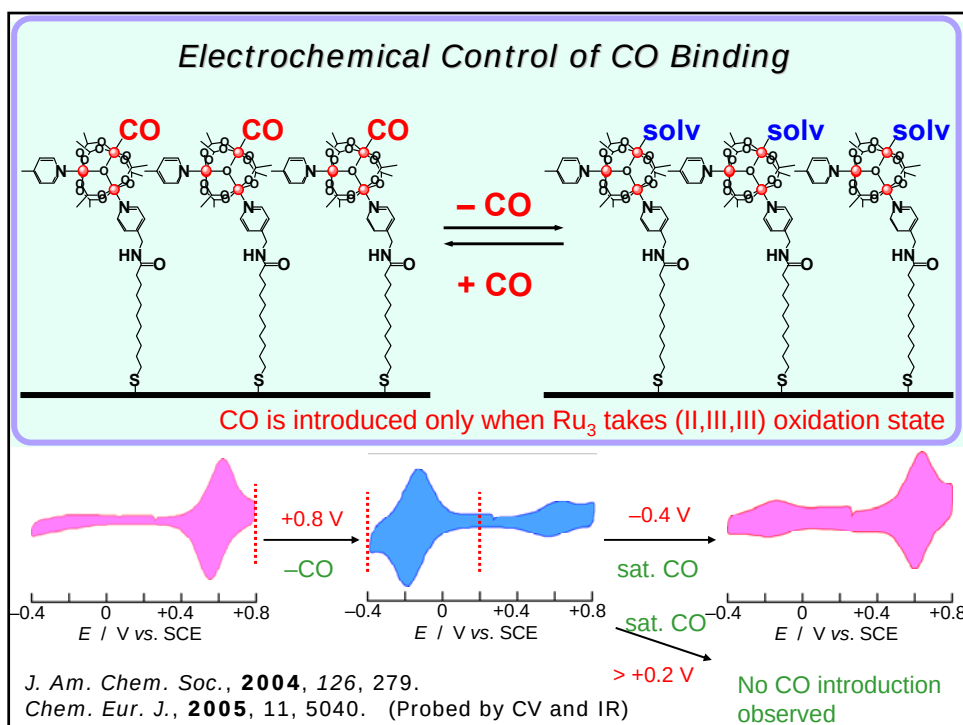


Photoinduced CO Dissociation

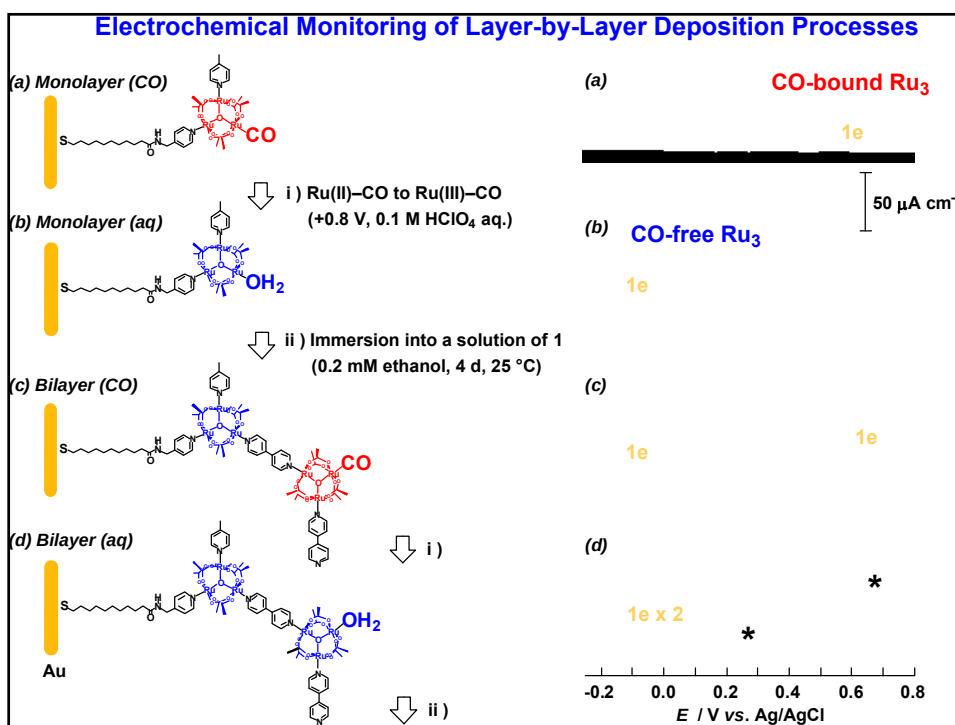
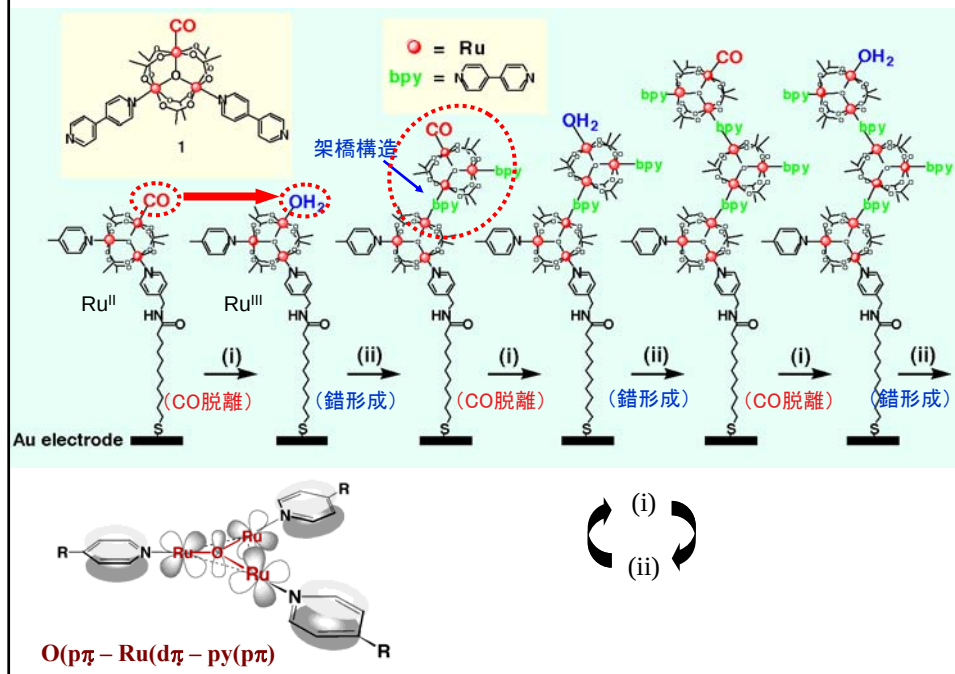


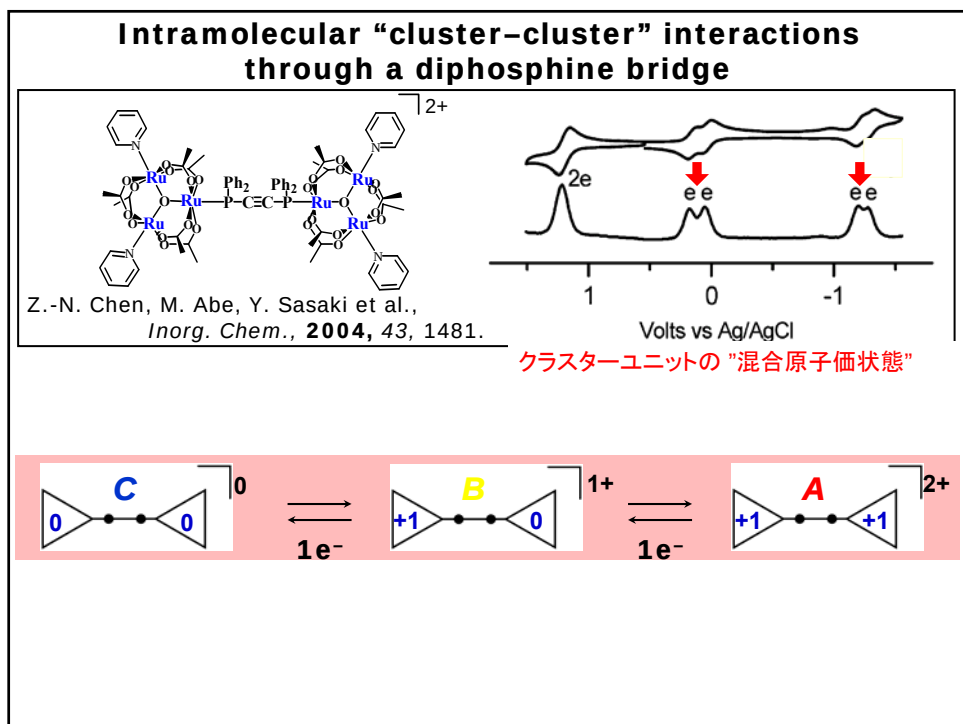
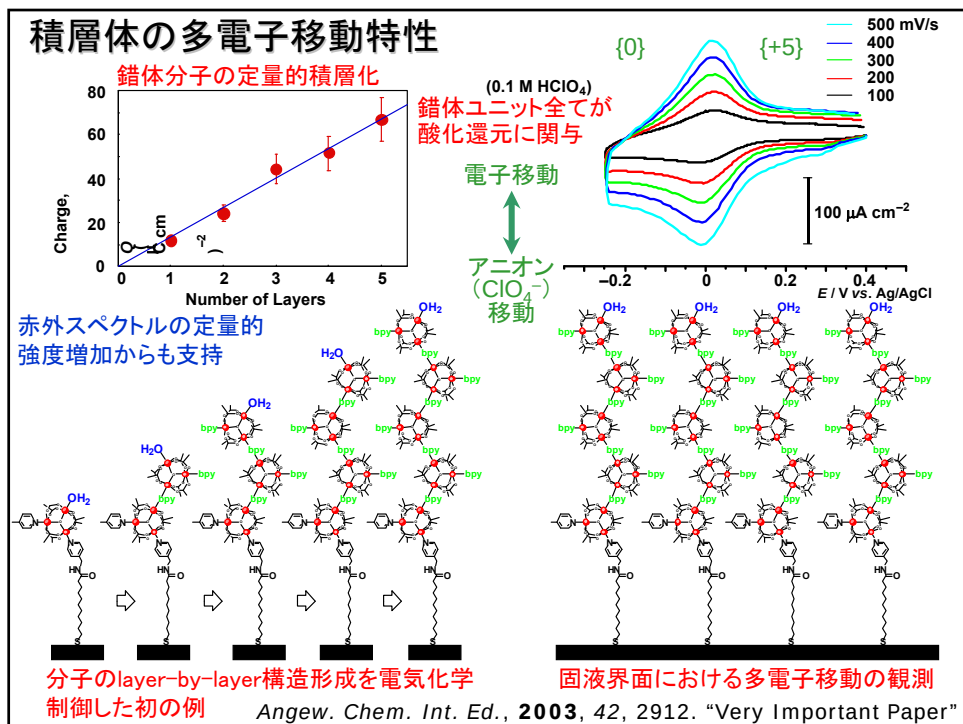
Electrolyte media: 0.1 M HClO₄ aq
Potential applied during irradiation: +0.3 V
Scan rate: 0.5 V/s

Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 416.



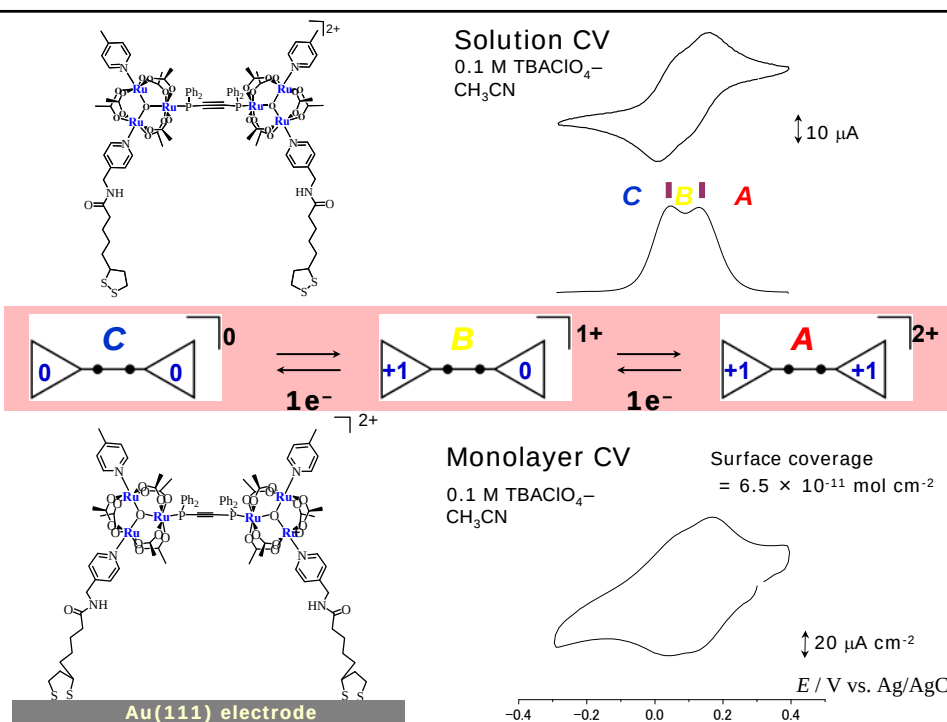
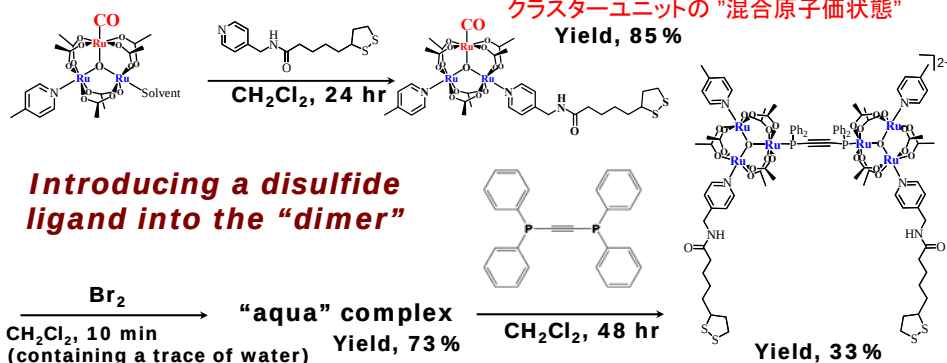
錯体積層構造の逐次的構築

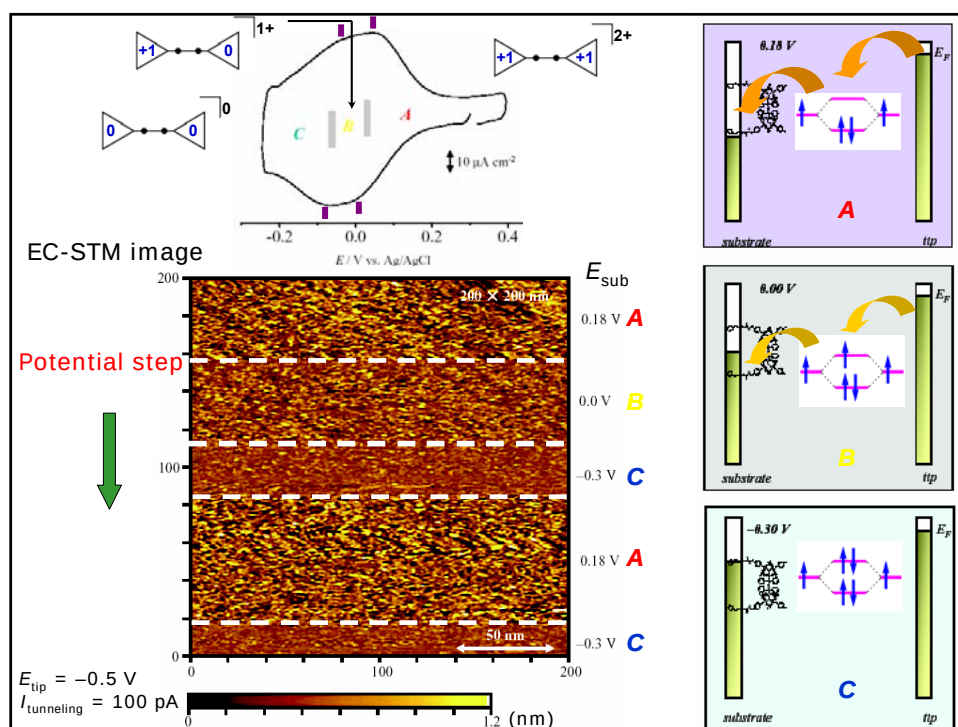
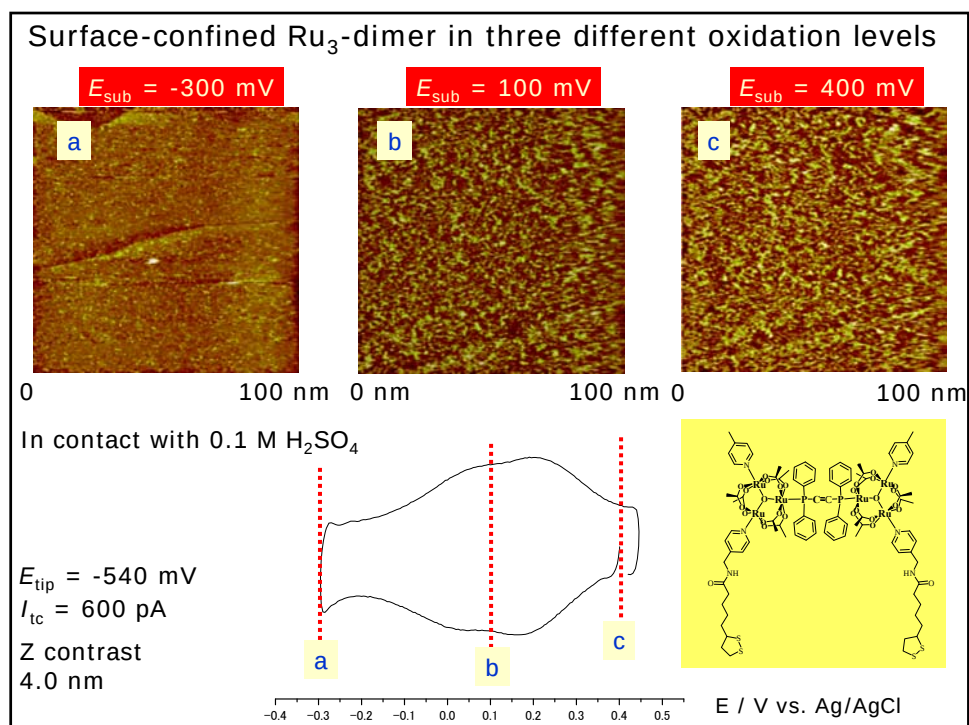




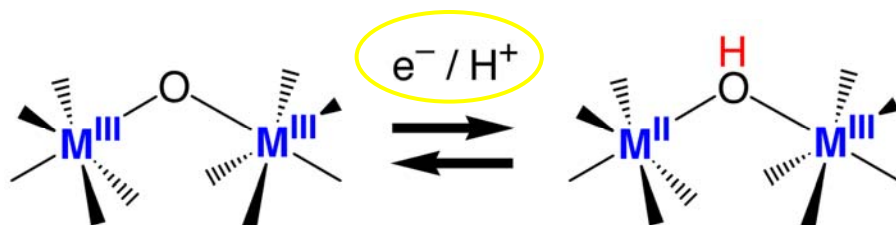
Z.-N. Chen, M. Abe, Y. Sasaki et al.,
Inorg. Chem., **2004**, 43, 1481.

クラスターユニットの "混合原子価状態"

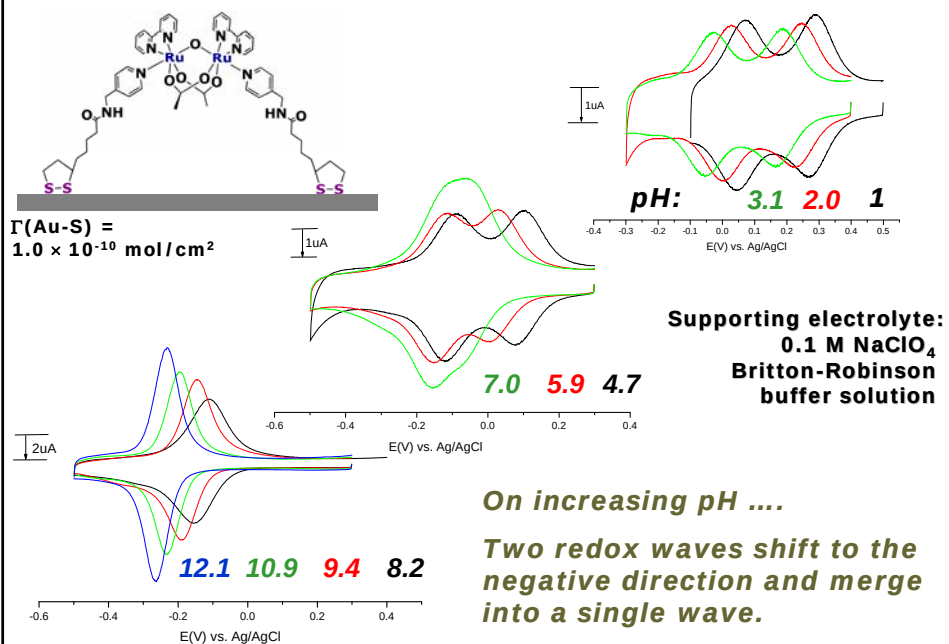


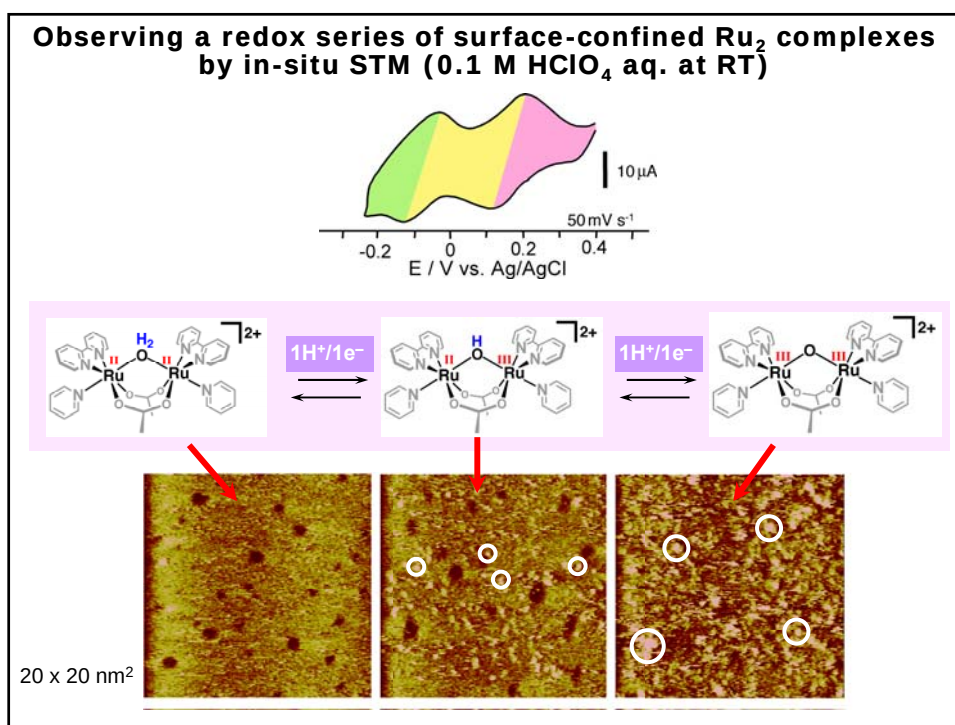
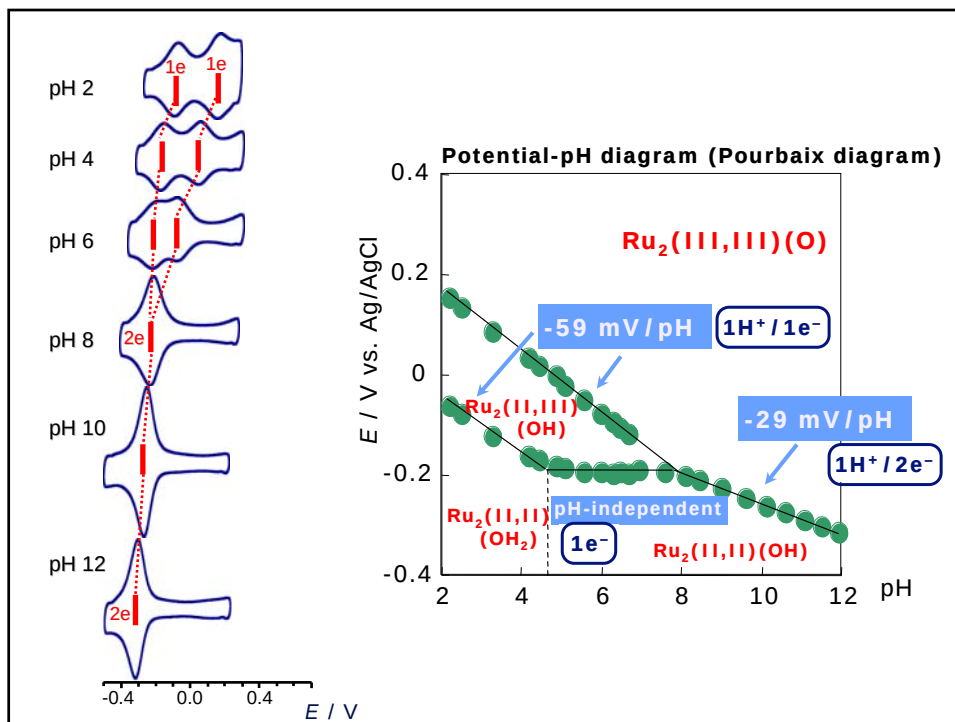


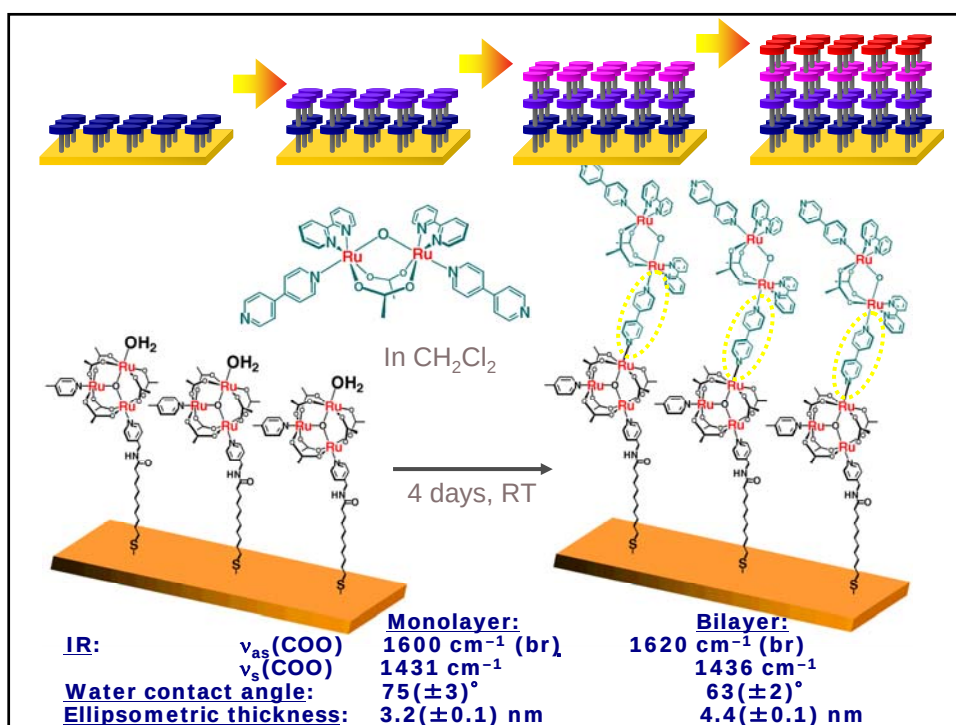
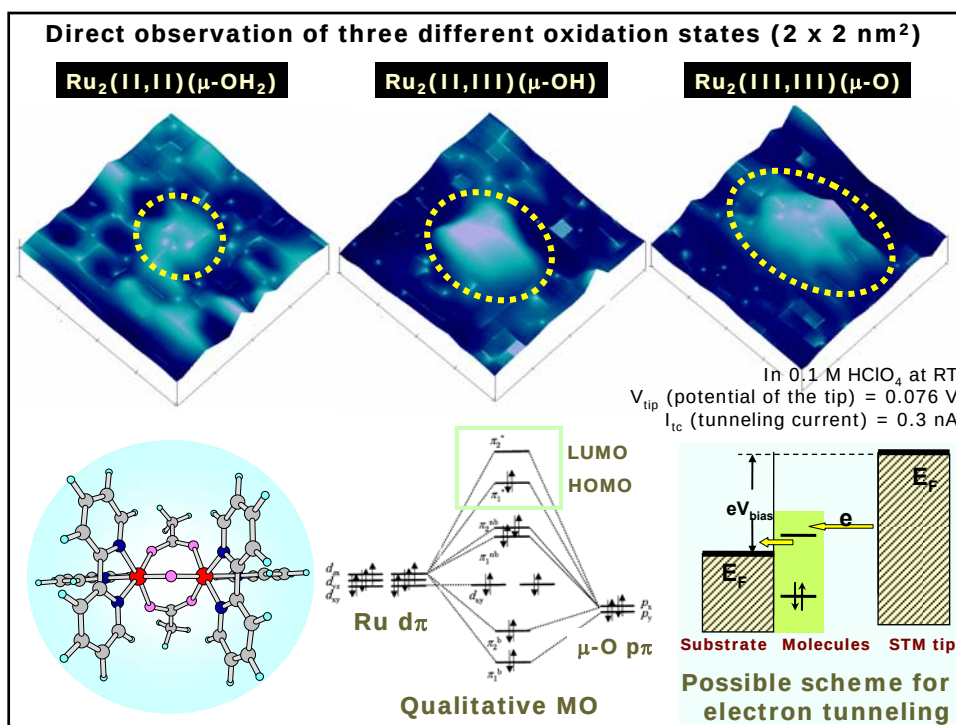
プロトン共役電子移動

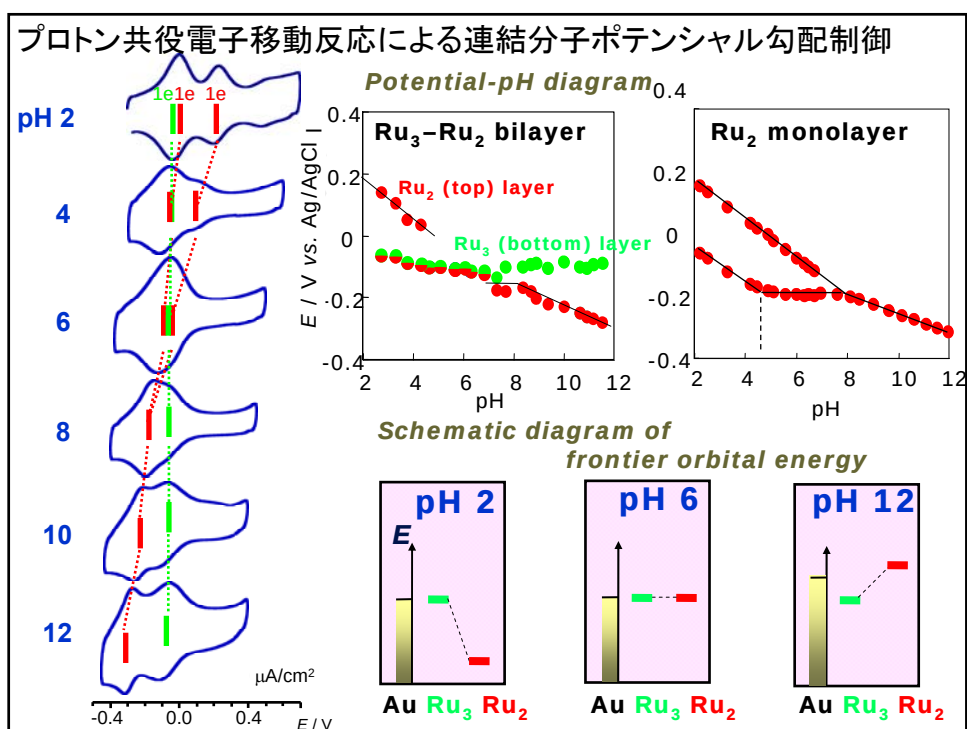
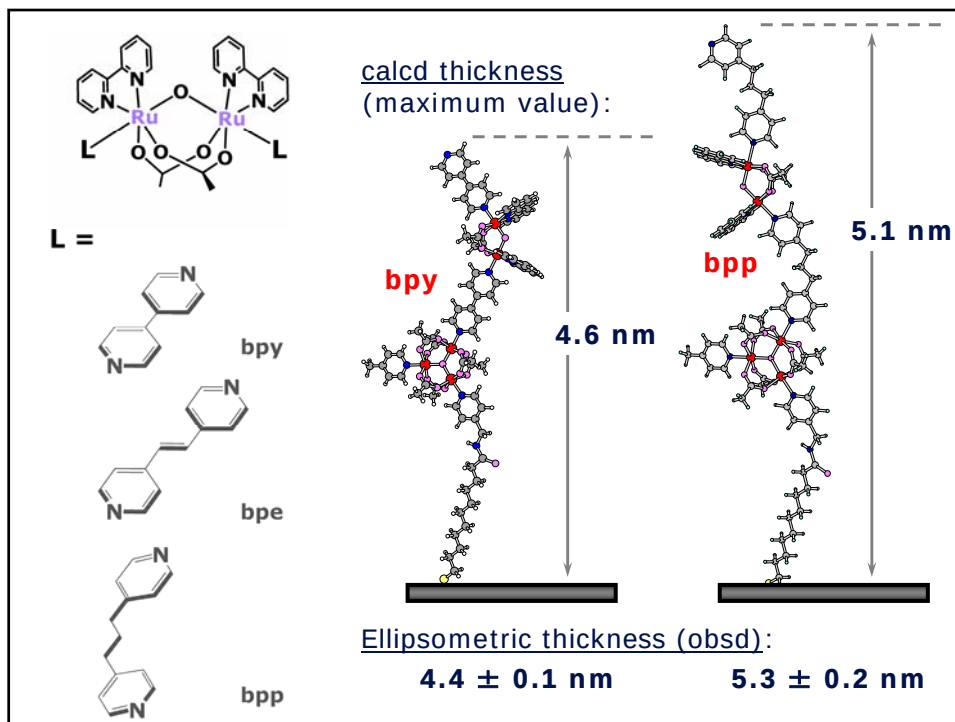


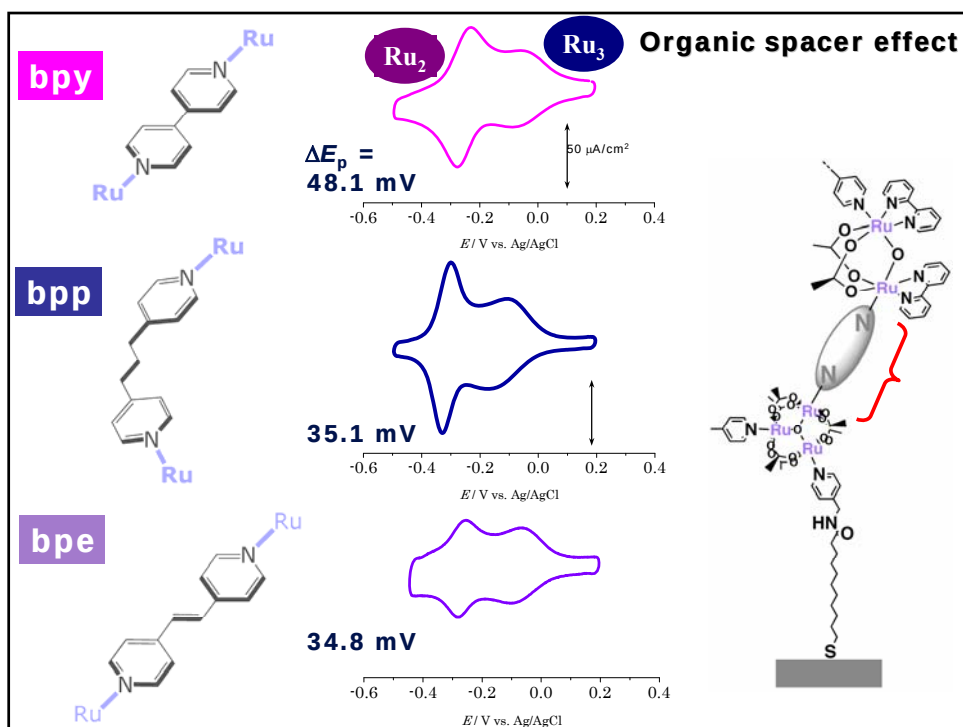
プロトン共役電子移動反応によるポテンシャル制御











謝 辞

■ 北海道大学大学院理学研究院化学部門

□ 錯体化学研究室

佐々木陽一 教授
(現、触媒化学
研究センター)

柘植清志 博士
野田浩之 博士
道 貴之 氏
上原広充 氏
近藤一幸 氏

□ 物理化学研究室

魚崎浩平 教授
近藤敏啓 博士
(現、お茶の水女子大学)

高草木達 博士
岡村昌幸 博士
増田卓也 博士



■ 北海道大学触媒化学研究センター

大澤雅俊 教授
叶 深 助教授
周 尉 博士
Hua-Xin Zhang 博士

■ 九州大学大学院工学研究院応用化学部門

久枝良雄 教授

