



## 共同研究者への感謝

岡山理科大学 満身 稔

岡山理科大学の満身と申します。この度は、本ニュースレターに寄稿する機会をいただき誠に有難うございます。

私は、この寄稿で紹介します金属ポルフィリン錯体を扱った研究を行う以前は、特異な電子状態に基づく機能・物性を発現する機能性配位高分子錯体の開発を行っておりました。当時、研究を行っていたカルボシキシラト架橋混合原子価三核金属(II,III,III)錯体どうしを繋ぐ架橋配位子として、二つのメソ位にピリジル基を有する金属ポルフィリン錯体に着目し、三核ユニットと金属ポルフィリンの間での電子移動によって特異な電子物性を示す配位高分子を作れないかと思い金属ポルフィリン錯体を扱う研究を開始しました。しかしながら、合成は行うものの目的とする錯体は得られず、金属ポルフィリン錯体のピリジル基が隣接する分子の金属に配位する自己集合によって多孔性配位高分子が得られるのみでした。ポルフィリン分子が規則正しく並んで自己集合する結晶構造を眺めていて、効果的な光捕集が可能ではないかと思い、予てより興味があった金属錯体による光エネルギーの捕集とそのエネルギーの利用に関する研究に着手しました。金属ポルフィリン錯体のみでの多孔性配位高分子では、捕集した光エネルギーの取り出しは難しいと思ひ、光合成が行う電荷分離をヒントに、光捕集能を有する亜鉛ポルフィリン錯体が自己集合によって形成する二次元格子の細孔内に C<sub>60</sub> を挿入した C<sub>60</sub> 内包多孔性亜鉛ポルフィリン錯体に基づく電荷分離システムの開発を行いました。幸運にも結晶を得ることができましたが、長寿命の期待を込めて電荷分離寿命を測定していただくと 0.25 ns と短寿命で、研究にたいへん行き詰まりを感じました。DFT 計算でお世話になっていた島根大学の片岡祐介先生に、この錯体を可視光増感剤、水素生成助触媒に白金コロ

イドを用いて光水素生成が可能かどうか調べていただいたところ、電荷分離は短寿命であっても光水素生成が起こることがわかり、研究の展開に希望が持てることとなりました。さらに、他の C<sub>60</sub> 内包多孔性亜鉛ポルフィリン錯体の結晶化を続けていくと、幸運にも亜鉛ポルフィリン合成の際の副生成物として含まれていたジアセチレン架橋亜鉛ポルフィリンダイマーが二つの C<sub>60</sub> をサンドイッチしたユニットから成る二次元シートを形成した C<sub>60</sub> 内包亜鉛ポルフィリンダイマー錯体が得られました。この錯体を機にジアセチレン架橋亜鉛ポルフィリンダイマーに関する研究をスタートしました。C<sub>60</sub> 内包多孔性亜鉛ポルフィリンダイマー錯体を可視光増感剤に用いて光水素生成を検討していただくと、電荷分離を示す C<sub>60</sub> 内包多孔性亜鉛ポルフィリン錯体だけでなく、多孔性亜鉛ポルフィリン錯体のみでも光水素生成が起こることも分かってきました。

一方、金属がコバルトや鉄の金属ポルフィリン錯体では CO<sub>2</sub> 還元触媒能を示すことから、多電子を蓄積できる金属が鉄やコバルトの金属ポルフィリンダイマーに基づく光化学的 CO<sub>2</sub> 還元触媒の開発も行っております。このうち鉄錯体について、大阪公立大学の中菌孝志先生に光化学的 CO<sub>2</sub> 還元触媒反応について検討していただいたところ、CO<sub>2</sub> 還元触媒として働くことが明らかとなり、更なる研究の展開が期待されます。共同研究者の方々により見出していただいたこれらの知見を集約して、金属ポルフィリンダイマーの構造的特徴を利用すれば、一方の金属ポルフィリンを可視光増感剤、もう一方を水素生成や CO<sub>2</sub> 還元の助触媒として利用することから、原理的に単一成分分子のみで機能できる可視光駆動型光触媒の開発が可能なることから、現在、研究を行っているところです。また、鉄やコバルトの金属ポルフィリン錯体の合成は亜鉛錯体のように容易ではないことから、均一系触媒からスタートし、今後、多孔性配位高分子に基づく不均一系触媒に展開する予定です。よろしくお願ひします。