

S2-5

レドックス応答性超分子金属錯体のエネルギー移動と電子移動

(日大理工)○大月 穰

分子は機能発現の最小単位なので、分子レベルで情報処理やエネルギー変換をする分子デバイスは究極のデバイスということができよう。このようなデバイス中では、分子どうしは電子移動やエネルギー移動によってコミュニケーションをとる。金属錯体はその多様な光活性、レドックス活性のために分子デバイスにおいて重要な役割を果たすことが予想される。これらの特性は、金属イオンと配位子の相互作用に由来するが、配位子にも光活性やレドックス活性をもたせることによって、さらに高度な機能性を示すことができる。

アゾピリジン部位をもつポリピリジン配位子によって架橋されたルテニウムあるいはオスミウム錯体は、架橋配位子の π^* 軌道のエネルギーが低いために、この部分が還元されやすい。電子スペクトルのMLCT吸収も、通常の $M \rightarrow \text{bpy}$ に加えて、 $M \rightarrow$ 架橋配位子による大きな吸収を、より低エネルギー側に示す。励起状態はもっぱら $M \rightarrow$ 架橋配位子のMLCT状態であり、通常の発光性MLCT励起状態とは異なり、ほとんど発光を示さない。ところが、架橋配位子を還元しておくと、励起電子が架橋配位子に移動することができず、 $M \rightarrow \text{bpy}$ タイプの励起状態になり、発光やエネルギー移動など、励起状態由来のプロセスが見られるようになる。この現象を利用すると、酸化還元に応じて発光やエネルギー移動をオン・オフする分子スイッチを作ることができる(図1) [1]。

本講演では、アゾポリピリジン配位子によって架橋された

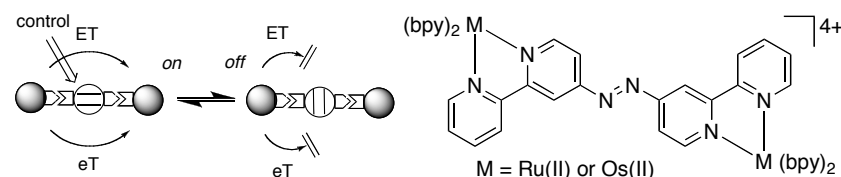


図1. 分子スイッチの概念と実例.

さまざまなルテニウム/オスミウム錯体の基本的な特性から、より複雑な多核錯体の挙動について述べる。特に最近の研究から、スイッチ付きアンテナモデルとして中心にオスミウム、周囲に3つのルテニウムをもつ多核錯体のフェムト秒過渡吸収による励起状態挙動 [2]、この種のルテニウム錯体のDNAの構造および配列を識別する発色センサーとしての機能 [3]、そして、このような d^6 六配位八面体錯体の固体表面への規則配列形成とそのレドックス特性 [4] などについて議論する。

- (1) J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 32.
- (2) J. Otsuki, A. Imai, K. Sato, D.-M. Li, M. Hosoda, M. Owa, T. Akasaka, I. Yoshikawa, K. Araki, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2709.
- (3) V. G. Gonzalez, T. Wilson, I. Kurihara, A. Imai, J. A. Thomas, J. Otsuki, *Chem. Commun.* **2008**, 1868.
- (4) J. Otsuki, T. Tokimoto, Y. Noda, T. Yano, T. Hasegawa, X. Chen, Y. Okamoto, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2311.