

**Design and Construction of Photo-induced Energy Transfer Systems  
toward Molecular Switching Devices**

(分子スイッチング素子を指向した光誘起エネルギー移動系の設計と構築)

赤坂 哲郎

1. 緒言

分子素子とは、1分子で演算素子としての機能を果たすもので、入力部・演算部・出力部を併せ持つ。その中でも、スイッチング機能をもつ素子は分子素子の重要な要素となる。本研究では、高感度で検出が容易であり、スイッチング刺激や入・出力波長に多様性をもたせることができる等の理由から入力・出力情報として光を用いた。光吸収としての光情報が入力されるドナーと光情報を出力するアクセプターの間にスイッチングユニットを導入し、スイッチングユニットに外部から刺激を与えることで入・出力部クロモフォア間の光誘起エネルギー移動過程を制御する。複数のクロモフォアをネットワーク状に組み合わせることで高度な機能を発現させることが可能であり、発展性に富む。

2. プロトン付加/脱プロトン化によるエネルギー移動のスイッチング

光入力部となる光増感部に要求される性能は、1) 大きな光吸収能を示すこと、2) エネルギー移動に適した励起状態特性をもつこと、3) エネルギー・アクセプター部位との結合形成が容易であること、などである。この要求を満たす光増感部として 4,4'-diphenyl-2,2'-bipyridine ( $\text{Ph}_2\text{bpy}$ ) と dppz-NH<sub>2</sub> (7-amino-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine) を有する Ru 錯体、および、この光増感部にアミド結合を介してアクセプター部位となる Os 錯体を導入した Ru/Os 錯体を設計、合成し、光誘起エネルギー移動およびプロトン付加/脱プロトン化によるスイッチング挙動について調べた。

$\text{Ph}_2\text{bpy}$  を持つ Ru/Os 錯体  $\text{Ru}(\text{Ph})\text{-NHCO-Os}$  および bpy を持つ Ru/Os 錯体  $\text{Ru-NHCO-Os}$  (Fig. 1) の吸収スペクトルより  $\text{Ph}_2\text{bpy}$  を有する錯体は bpy 配位子をもつ錯体と比較して、光増感部に要求される大きな光吸収能を示すということが明らかとなった。Ru/Os 複核錯体において、Os 錯体からの発光強度は、 $\text{Ru}(\text{Ph})\text{-NHCO-Os}$  の方が  $\text{Ru-NHCO-Os}$  に比べ 2.4 倍大きくなった。この発光増加は、励起波長 440 nm での吸光度の増大 (1.56 倍) による寄与だけでは説明がつかず、増感部位である Ru 錯体部からのエネルギー移動の増大が寄与していることを示している。

また、Ru/Os 複核錯体  $\text{Ru}(\text{Ph})\text{-NHCO-Os}$  において dppz 配位子のフェナジン環窒素へのプロトン付加により、Os 錯体からの発光が減少した。プロトン付加により Ru 錯体部でのエネルギー消失過程が増加するので、この Os 錯体からの発光減少は Ru 錯体部の光増感能のスイッチオフ状態であると考えられる。このプロトン付加/脱プロトン化による変化は可逆的で繰り返し可能である。

これらの結果を併せると、 $\text{Ph}_2\text{bpy}$  と dppz-NH<sub>2</sub> を有する Ru/Os 錯体  $\text{Ru}(\text{Ph})\text{-NHCO-Os}$  は、大き

な光吸収能を持ち、  
 効率良くエネルギー  
 移動を起こし、さら  
 にプロトン付加/脱  
 プロトン化による光誘  
 起エネルギー移動の  
 スイッチング機能を  
 示すことを明らかにした。

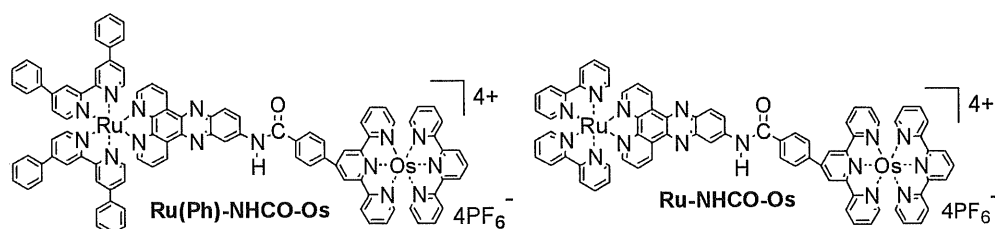


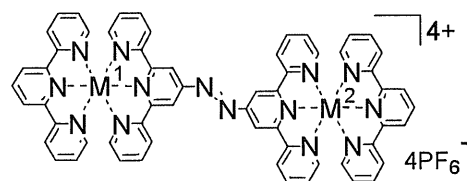
Fig. 1 Structures of Ru(Ph)-NHCO-Os and Ru-NHCO-Os.

### 3. 酸化還元制御による Ru/Os 二核テルピリジン錯体型分子スイッチ

本研究室ではこれまでに、アゾ基を有する二核 Ru/Os ビピリジン錯体が、アゾ部への酸化還元刺激によって Ru 中心から Os 中心へのエネルギー移動を制御することのできる分子フォトニクススイッチとして働くことを見出している。本研究では、入・出力部の空間配置をより明確にするために、テルピリジン (tpy) を用いた。アゾテルピリジン (azotpy) 配位子を有するテルピリジン型 Ru ホモ二核 (Ru-azotpy-Ru)、Os ホモ二核 (Os-azotpy-Os)、Ru/Os ヘテロ二核 (Ru-azotpy-Os) 錯体を合成し (Fig.2)、その電気化学的、光物理的性質を調べた。

これらの二核錯体中の架橋 azotpy 配位子の還元電位は、無置換 tpy 配位子よりも正側にシフトしており、tpy 配位子に影響を与えることなく選択的に azotpy 配位子のみを還元することができることが明らかとなった。Ru-azotpy-Os において、架橋 azotpy 配位子を定電位電解によって還元する ( $-0.90\text{V vs Fc/Fc}^+$ ) と、これらの錯体の吸収スペクトルは azotpy への MLCT 吸収帯が減少、tpy への MLCT 吸収帯が増大し、還元体は Os 中心からの発光を示した。Os-azotpy-Os の還元体と Ru-azotpy-Os の還元体の励起スペクトルを比較することにより、

Os 錯体からの発光のうち Ru 錯体部からのエネルギー移動による寄与は約 40% であることが判明した。再酸化によって吸収・発光スペクトルとも可逆的に元に戻り、この Ru/Os 二核テルピリジン錯体は、アゾ部への酸化還元刺激によって Ru 中心から Os 中心へのエネルギー移動を制御することのできる分子フォトニクススイッチとして働くことが示された。



Ru-azotpy-Ru  $M^1 = M^2 = \text{Ru}$   
 Os-azotpy-Os  $M^1 = M^2 = \text{Os}$   
 Ru-azotpy-Os  $M^1 = \text{Ru}, M^2 = \text{Os}$

Fig. 2 Ru/Os azotpy complexes.

### 4. 入力部にクマリンを用いた三元系における分子スイッチ

上記セクションでは、光誘起エネルギー移動のスイッチングユニットとしてアゾ基を導入した Ru/Os 二核テルピリジン錯体の性質を調べたが、この二元系錯体では Ru 錯体と Os 錯体の MLCT 吸収帯が重なるために、入射光によって出力部である Os 錯体も同時に励起されてしまうという問題点がある。そこで、光入力に対する応答性の向上を目的として、Ru/Os 錯体において吸光度の少ない 390 nm 付

近に吸収帯をもち、Ru 錯体の MLCT 吸収帯に発光を有し、化学修飾しやすいアミノ基をもつ 7-amino-4-trifluoromethylcoumarin (coumarin 151、C151) を入力部に導入し、クマリン-Ru-Os 三元系への拡張をおこなった (Fig.3)。比較的長い励起寿命を持つクロモフォアを用いて三元系へ拡張することで、クロモフォアを介した長距離エネルギー移動を可能にし、エネルギー移動過程を制御するためにクロモフォア間に様々な機能性ユニットを導入することができる。

吸収スペクトルおよび Os 錯体の発光波長における励起スペクトルより、三元系錯体 (C151)<sub>2</sub>-Ru-ph-Os では 390 nm における吸収の 66%がクマリンに由来するものであり、クマリン部の選択励起能が向上した。また、Os 錯体からの発光におけるクマリンおよび Ru 錯体からのエネルギー移動の寄与は 69%で、クマリンから Os 錯体へのエネルギー移動効率は 54%であった。

スイッチング部としてアゾ基を導入した三元系錯体 (C151)<sub>2</sub>-Ru-azo-Os は前セクションでの Ru-azotpy-Os と同様に、選択的に azotpy 配位子のみを還元することができることが明らかとなり、還元体の吸収スペクトルは azotpy への MLCT 吸収帯が減少、ttpy への MLCT 吸収帯が増大した。また、中性体、還元体ともに 390 nm 付近にクマリン部位由来の吸収が存在し、還元体における 390 nm でのクマリン部位の吸光の割合は全吸収の約 79%であった。この波長で励起すると、中性体ではほとんど発光が消光するのに対し、還元体では 790 nm 付近に Os 錯体由来の発光を示した。この三元系錯

体還元体の励起スペクトルを二元系錯体 Ru-azotpy-Os 還元体のそれと比較したところ、Os 錯体の発光のうちおよそ 70% がクマリンおよび Ru 錯体部からのエネルギー移動によるものであることが明らか

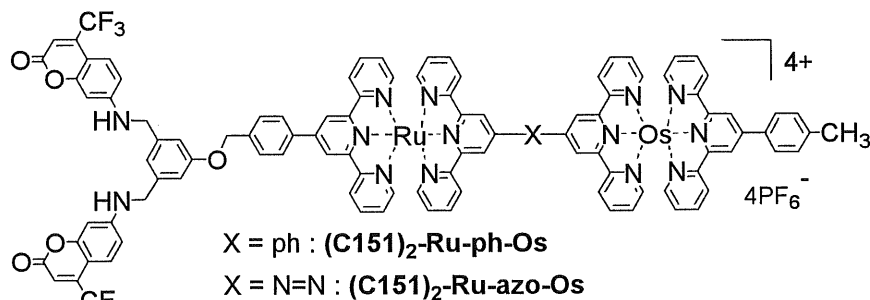


Fig. 3 Structures of (C151)<sub>2</sub>-Ru-ph-Os and (C151)<sub>2</sub>-Ru-azo-Os.

となった。この寄与は二元系錯体の時の 40% に比べ大きく改良され、三元クロモフォア系においては方向性のあるエネルギー移動のスイッチングが達成された。

## 5. まとめ

本研究では、分子スイッチング素子を指向した光誘起エネルギー移動系の設計と構築をおこなった。光入力部となる増感部位、出力部、スイッチング部をブロックとして捉え、各ブロックを組み合わせていくという本研究の方法は、光誘起エネルギー移動を制御する系の構築を容易にし、入出力シグナルや外部刺激に多様性を持たせるだけでなく、ユニット間に複数のスイッチを導入する、あるいはエネルギー移動の方向を変えるといった拡張性の高いシステム構築に向けた基礎的知見として有用である。