

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属錯体

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	1-2-8. 配位子の光解離を利用した光機能性ルテニウム錯体の創製とその応用

概要（200字以内）

ルテニウム錯体は光化学的に活性であり、光による配位子置換反応や異性化反応を起こしたり、強い蛍光を放つなど特色のある錯体が数多く知られている。

光照射による配位子解離反応とそれにより生じた不飽和種と他の化学種の反応を利用して、錯体触媒によるアルカンの光酸化や、フォトクロミック材料をはじめさまざまな分子素子や分子マシンへの応用が研究されており、近い将来、大きな発展が期待されている。

$\text{Ru}-\text{L}$  《光機能性ルテニウム錯体》  
 $\downarrow$  光照射  $\rightarrow$  配位子の光解離  
 $-\text{L}$   
 $\text{Ru}-\square$   
 配位不飽和種  
 $\rightarrow$  光酸化触媒  
 $\rightarrow$  フォトクロミック材料  
 $\rightarrow$  分子素子  
           分子マシン

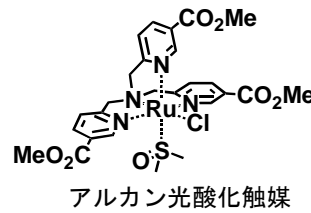
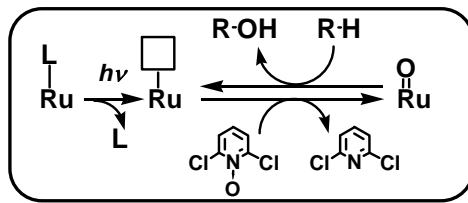
現状と最前線

ルテニウム錯体の多くは可視部に MLCT による吸収を持ち、光化学的に活性である。MLCT 吸収帯で励起されると異性化反応を起こしたり、配位子の一部が解離し配位不飽和種を生成するものがある。解離反応が起こる原因は、光照射によりルテニウムの d 電子が配位子の  $\pi^*$  軌道へ電荷移動を起こすことによって生成した MLCT 励起状態と、反結合性の LF 三重項状態のエネルギーレベルが近いと考えられており、次のようなさまざまな応用が研究されている。

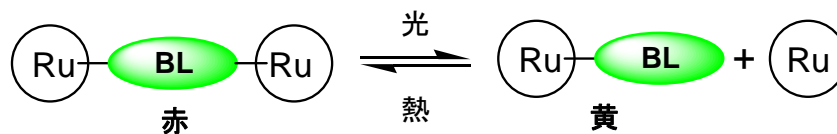
1) 光異性化 ジメチルスルホキシドなどの配位子を持つ錯体では、可視光照射により S 配位から O 配位へと異性化を起こすことが知られている。異性化により可視吸収スペクトルと大きな色の変化を伴い、さらに熱反応により熱力学的に安定な S 配位に戻る可逆的な反応であるため、J. J. Rack らによりこれを用いたフォトクロミック材料や光素子への応用が検討されている。



2) 錯体触媒による光酸化反応 香月らはニトロシル(salen)ルテニウム錯体が光照射下においてアルコール酸化やアルケンのエポキシ化の効率的な触媒となることを報告した。また、山口はクロロ (DMSO) TPA ルテニウム錯体が可視光照射によるアルカン酸化の効率的な触媒となることを見出している。MLCT 吸収帯での励起によりニトロシルやジメチルスルホキシドが解離し、生じた配位不飽和種と分子状酸素やピリジン N-オキシド類との反応により活性種が生ずると考えられている。(TPA=トリス (ピリジルメチル) アミン)

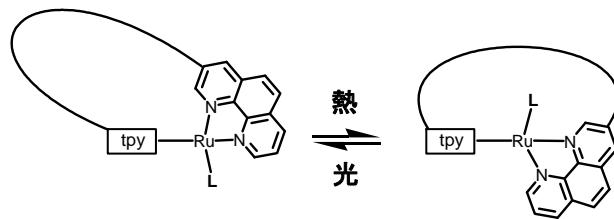


3) フォトクロミズム 光照射による配位子置換反応に伴うルテニウム錯体の色変化をフォトクロミズムに利用する研究が行われている。Sauvage らはカテナン型ルテニウム錯体を用いたフォトクロミズムを報告した。色変化は可逆的だが、光反応と熱反応を異なる溶媒中で行う必要がある。一方、山口は二核錯体の MLCT 吸収が単核錯体に比べ長波長シフトを示すことを利用して可視光照射により大きな色変化を示すフォトクロミック二核錯体を合成し、同一溶媒中でのフォトクロミズムの実現に成功している。



4) 分子マシン 上記の Sauvage らによるカテナン型ルテニウム錯体は分子マシンのプロトタイプとも考えられる。さらに Sauvage らは terpyridine と phenanthroline 誘導体を共有結合で連結した混合配位型ルテニウム錯体を合成し、その2種の幾何異性体間の相互異性化を光反応と熱反応により可逆的に行い、大きな分子の構造変化を光と熱で可逆的に制御することに成功している。これも MLCT 励起による配位子解離を利用した分子マシンのプロトタイプの一つと考えられる。

以上のように、光照射による配位子解離を利用した光機能性ルテニウム錯体は分子素子や分子マシン、さらにはナノロボットなど多くの応用が考えられており、今後の大きな発展が期待されている。



V. Balzani, M. Venturi, and A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003, p.37. B. Champin, P. Mobian, and J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 358-366 (2007).

#### 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
  - ・ 光機能性ルテニウム錯体を利用した分子メモリーや論理回路の構築。
  - ・ 光のみで駆動される分子マシンや分子素子の開発。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 光で駆動されるナノロボットを利用した分子やイオンの輸送、分子識別、エネルギー貯蔵など、光機能性ルテニウム錯体を構成ユニットとして組み込んだナノマシンの開発と応用。

#### キーワード

ルテニウム錯体、配位子の光解離、アルカン酸化触媒、フォトクロミズム、分子マシン