

色素の光励起に後続して共存する化学種との間に励起エネルギーや電子のやり取りが起こる光誘起反応は、太陽電池や人工光合成の素過程となる重要な反応である。しかしながら、溶液状態における分子間光誘起反応の効率は励起状態の色素と消光剤との衝突頻度に依存するため、高い効率を得るためには長寿命な三重項状態をとる色素を用いても 1–100 mM 程度の消光剤を必要とする。また、ストークスシフトの小さい蛍光色素を用いる場合には、再吸収や色素間の濃度消光が起こるために高効率な光誘起反応を含む光機能システムの構築には、緻密な系の設計を要する。本研究では直径 300 nm 以下の微小球状イオン交換媒体であるナノイオンキャリア [1] の内部に 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) 誘導体を担持・濃縮し、さらに遷移金属錯体と複合化した新規発光システムを構築した。

DPA にビニル基 (vDPA) またはトリメチルアンモニウム基を導入した誘導体 ( $[\text{DPA-N}_2]^{2+}$ ) を合成し、前者においてはナノイオンキャリア合成の際に共重合、後者ではナノイオンキャリアに担持することで DPA を複合化したナノイオンキャリア試料を得た。いずれにおいても DPA 部位は高量子収率の強い蛍光を示し、特に  $[\text{DPA-N}_2]^{2+}$  ではナノイオンキャリア内に担持・濃縮しても 0.81 の蛍光量子収率が得られた。さらに、DPA 誘導体とルテニウム(II)、オスミウム(II)またはパラジウム(II)を中心としてもつカチオン性金属錯体を担持した金属錯体–DPA 複合ナノイオンキャリア試料を調製し、その光化学物性の詳細を評価した。特に  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-ビピリジン) と  $[\text{DPA-N}_2]^{2+}$  を共担持した系においては、いずれの化学種もごく少ない量しか担持されていないにもかかわらず  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  と  $[\text{DPA-N}_2]^{2+}$  間における双方向の励起エネルギー移動が観測され、さらにその発光挙動が図 1 のように酸素分子の存在によって応答して変化することを見出した。

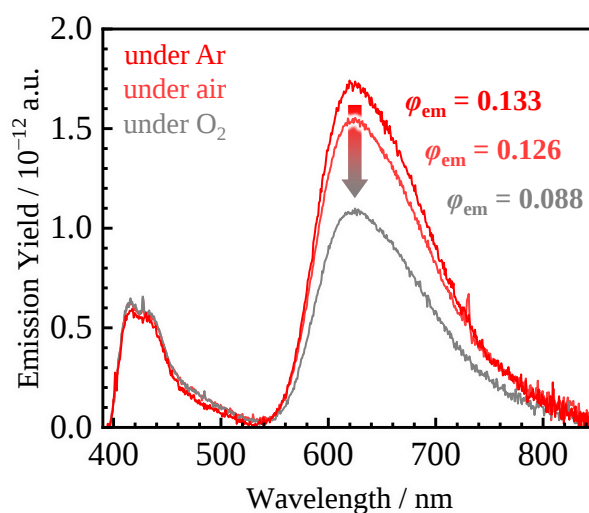
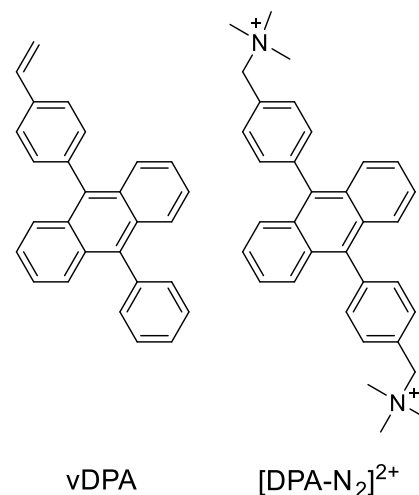


図 1 .  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ – $[\text{DPA-N}_2]^{2+}$  共担持キャリア試料 ( $[\text{DPA-N}_2]^{2+}$ : 10 nmol/mg,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ : 50 nmol/mg) の発光スペクトルの酸素応答性。

## 文献

- 1) H. Yamamoto, M. Taomoto, A. Ito, D. Kosumi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, 401, 112771.