

令和 2 年 4 月 22 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04121

研究課題名(和文) 光増感性パラジウム錯体による重合反応制御

研究課題名(英文) photopolymerization switching by light-sensitive palladium complexes

研究代表者

高尾 昭子(稲垣昭子)(Takao (Inagaki), Akiko)

首都大学東京・理学研究科・准教授

研究者番号：00345357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究において、可視光増感性ルテニウム、イリジウム、銅(Ⅱ)錯体を組み込んだM-Pd二核錯体の合成とそれらを用いた重合反応制御に関する研究を進めた。合成手法を工夫することによっていずれの錯体についても単一の錯体の合成に成功した。いずれの錯体もNMRや単結晶X線構造解析によってその分子構造を明らかにした。

これらのパラジウム錯体はスチレン類の重合反応に対して鋭敏な光応答性を示した。すなわち光のON/OFFに応じて重合反応の進行と停止を精密に制御することが可能である。この結果は、外部刺激による重合反応制御が可能であることを示している。さらに、本反応を利用して共重合反応へと展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本申請研究を通じて、様々な光増感性ユニットとパラジウムユニットを組み合わせることによって、分子間増感反応とは異なる様式で、「分子内光増感」を利用した光反応へと展開可能であることを示した。

近年、可視光を使用した触媒反応はそのクリーンさから注目を集めており、ルテニウムやイリジウムを可視光増感剤として用いたフォトレドックス触媒反応が開発されてきた。しかしこれらの反応の大半はラジカル反応であり、従ってその反応はどのようなラジカル種を合成に利用するかという観点からの応用研究が主流である。本系はパラジウムという汎用性の高い有機金属部位を導入し、パラジウムサイトにおける配位重合反応制御を実現した。

研究成果の概要(英文)： We developed syntheses of various palladium complexes containing a Ru(II), Ir(III), or Cu(I) photosensitizing unit. According to the photosensitizing unit, we developed a suitable synthetic route for the fine synthesis of the palladium catalysts. All the catalysts have been fully characterized by NMR spectroscopy and some of the structures have been determined by single crystal X-ray diffraction studies.

All the catalysts showed highly light-sensitive reactivity toward light irradiation, which led to the control of initiation and stopping of the polymerization by just switching on and off the light source. The results showed that the polymerization can be controlled by the external stimuli. We expanded the reaction to copolymerization.

研究分野：有機金属化学、光化学、錯体化学

キーワード：光増感 パラジウム 可視光 重合反応制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本申請研究は、光エネルギーを用いた触媒的分子変換システムの開発を目指したものであり、研究開始当初は、光エネルギー補足部位として主にルテニウム(II)ジイミン錯体とその誘導体を用いてきた。既存の研究の過程で光エネルギー補足部位としてイリジウム(III)フェニルピリジン錯体を採用し、さらに励起寿命伸長を目的としてナフタレン部位を導入した錯体が、高い触媒活性と光に対する鋭敏応答性を示すことを見出した。このような光エネルギー補足部位とパラジウムアルキル錯体を融合した光触媒を用いると、スチレン重合反応を鋭敏に制御し、様々な重合体の合成へとつながることを予備的に見出していた。

2. 研究の目的

1で述べた研究背景のもと、本研究では、より高性能な光触媒の開発と重合反応への展開を目指すものである。

3. 研究の方法

光増感性パラジウム錯体による重合反応制御に関する研究方法は、(1)触媒の合成と開発(2)重合反応の精査、および(3)反応機構解析の3つに分類し、以下その詳細を概説する。

(1)の触媒合成においては、特に光反応効率に大きな影響を与えるクロモフォアユニットに着目し、現状用いている中で最も高活性なナフチル基を連結したイリジウム(III)シクロメタレート錯体のほかに、ジホスフィン配位子自身を光吸収部位として利用する触媒など、あらたな触媒開発を進める。

(2)重合反応については、特に得られたポリマーの分子量や分子量分布のデータを解析し、共重合体の場合は、その組成に関する情報を収集する必要がある。これらのデータを蓄積することによって、重合反応としての特性を明らかにすることが可能である。また一方で、「光」を用いた重合反応であることからその反応自身が予想した配位重合であるかどうか確認するためにも、対照実験としてカチオン重合、ラジカル重合か否かを丁寧に調査する。

(3)反応機構の解析については、上述の(2)と関連して、どのような重合機構であるかを踏まえたうえで、その反応におけるどの素反応に光の効果が表れるのかを明らかにする。そのためには、まず反応機構を提唱し、反応中間体を特定し、各素反応の明暗の速度差を明らかにする。これらの実験事実をもとに、計算科学において、励起状態の構造変化や電子構造変化を明らかにし、光の触媒に対する本質的な効果を明らかにすることを目指す。

4. 研究成果

本申請研究において得られた成果を以下に詳述する。

(1)新規触媒開発:本申請研究において新たに合成した触媒を図1に示す。1で概説した通り、研究開始当初は可視光増感部位としてルテニウムジイミン錯体を用い、ジイミン配位子の一部をピピリミジンへ置換し、反応サイトとしてパラジウムを中心としてPtやRuなどの有機金属ユニットを導入してきた。その後、イリジウム(III)シクロメタレートヘナフチル基を連結した可視光増感ユニットの性能が優れ、パラジウム上で種々の重合反応が進行することを見出してきた。本申請研究の期間中この光触媒の開発を進め、Cu-Pd錯体やBINAP^{naph}-Pd錯体を新規に開発した(図1)。Cu-Pd錯体はR1, R3上に多様な置換基を導入可能であり、その合成方法も2

ステップで高収率で合成可能である。一方 BINAP^{naph}-Pd 錯体は市販の BINAP では光触媒として機能しないものの、BINAP のリン上の置換基をナフチル基に置換することによって、そのパラジウム錯体が光触媒として機能することを見出

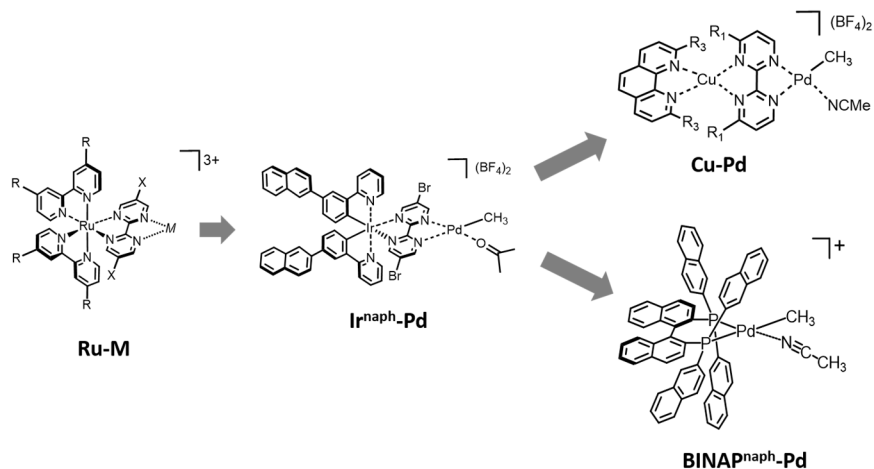
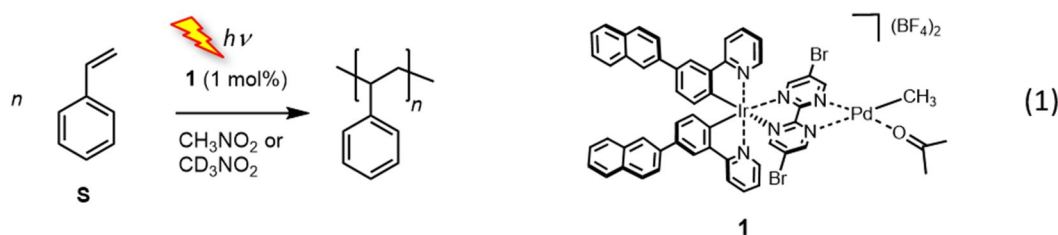


図 1. 光触媒

した。これらの錯体はいずれも NMR によって詳細に同定が完了し、その一部の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにしている。また、これらの基本的な光物性は紫外可視吸収スペクトルによって吸収波長や吸光係数を明らかにした。

(2) 重合反応:

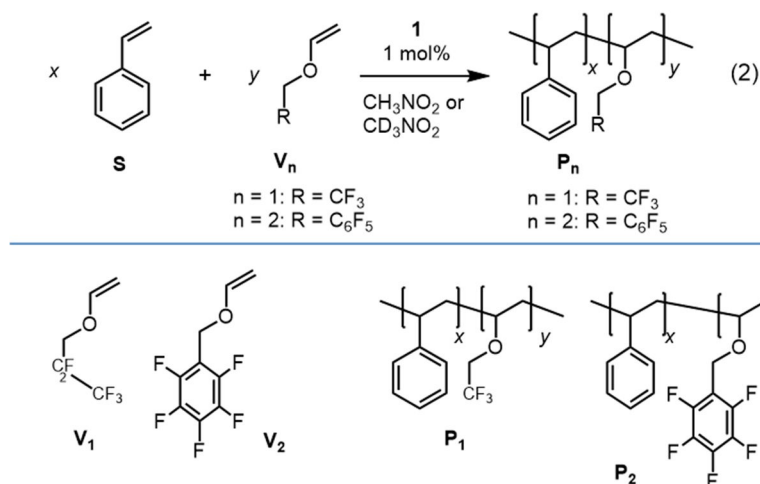
(i) スチレン単独重合：得られたポリマーの分子量、分子量分布を精査した。図 1 中の Ir^{naph}-Pd 触媒(1) を 1mol% 存在下、ニトロメタン中でスチレンとの反応を試みたところ、 $\lambda > 420$ nm 光照射条件下では分子量 $M_w, M_w/M_n$ がそれぞれ 7500, 1.4 のポリスチレンを得た(式(1))。この反応は暗所下ではほとんど進行せず、わずかながら二量体が得られるのみである。本反応は、ラジカルトラップ剤 (TEMPO, 2,6-di-*tert*-butylphenol)、カチオントラップ剤 (KPF₆, 2,6-di-*tert*-butylpyridine) いずれを触媒に対して 10 当量共存させても同様の反応が進行することから、ラジカル重合、カチオン重合ではないことが示され、オレフィンの配位重合であることが強く示唆された。



また、本反応の時間変化を追跡したところ、時間の経過とともに得られるポリマーの分子量が 1 次的に増加することが示され、リビング的な挙動を示すことを明らかにした。

(ii) スチレン - ビニルエーテル共重合：(i) の結果を踏まえ、ビニルエーテル類との共重合反応へと展開した。ビニルエーテル類は反応性が高く、1 を用いると暗所下でも比較的速やかに反応が進行し、ポリビニルエーテルを得る。一方光照射下では、これらの反応速度が増大した。このような特性を生かしてスチレン、ビニルエーテル類との共重合反応を検討した。

触媒 1 に対してそれぞれ 50 当量のスチレンとトリフルオロエチルビニルエーテルあるいはペンタフルオロベンジルビニルエーテルを加えて光照射すると、スチレン - ビニルエーテル共重合反応が進行した(式(2))。ビニルエーテルとして V_1, V_2 を組み合わせるとそれぞれ分子量 (M_w) = 5000, 20000 程度の共重合体を得た。共重合体の DSC を測定したところ、ガラス転移温度がポリスチレン単独と比べて大幅に低い、単一の T_g が観測された。これは、得られたポリマ



ーがポリスチレン、ポリビニルエーテルの混合物ではなく、単一の共重合体であることを強く支持するものである。

このような各モノマーの光に対する応答性を利用して、光照射パターンを種々変更することによって異なる含有量を持つ共重合体の合成に取り組んだ。たとえば、ポリビニルエーテル V_1 とスチレンとの共重合反応を図のような光照射パターンで行ったところ (図 2, pattern 1~3)、それぞれのパターンに応じて異なるモノマー配列の共重合体を得た。現状 DSC でのみの調査に留まるが、 $T_g = 50^\circ\text{C}$ 付近の共重合体を得た。モノマーの種類によって光応答性は異なるものの、外部刺激である光を利用したポリマー合成へとつなげることができた。モノマー V_2 との共重合体などを含めた詳細は *Organometallics* **2018**, *37*, 359–366 へ掲載済みである。

Polymerization patterns

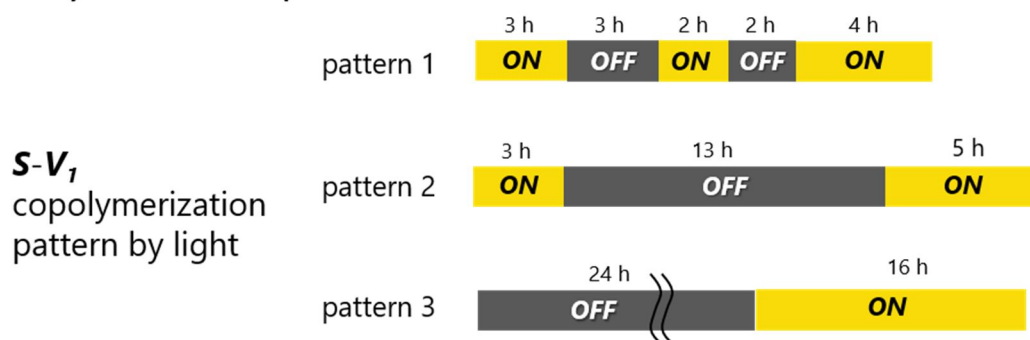


図 2. 光照射パターン

(3) 反応機構の解析：反応中心として、共通してパラジウム - アルキル錯体を用いていることから、パラジウム上でのアルケンの挿入機構に焦点をあてて反応機構を調査した。(2) の結果から、上述の光反応が配位重合反応であることを踏まえ、各素反応における光の効果や光による電子構造変化を含めて考察した。

図 3(a) に、これまで DFT 計算により明らかにしたルテニウムジイミン部位を増感ユニットとして持つパラジウム触媒を用いた、触媒のアルファメチルスチレン二量化反応における律速段階の光による構造変化を図示した。このように光照射に伴い、パラジウム周りが大きくなれば、パラジウム - 炭素結合が 0.3 \AA 伸長することを明らかにしている (図 3 (a))。ここでは、このパラジウム - 炭素結合の伸長、すなわち結合が弱まることによって律速段階である 2 分子目の挿

入過程が促進される。これと同様に、増感ユニットとしてイリジウムシクロメタレートを用いても、挿入過程が促進されることによって競合する β -H 脱離反応より、モノマー挿入反応が優先されることによってポリマー鎖が成長することが示唆される(図4)。図3 (b), (c) に示す通り、モノマーによってこの光による変化の度合いが異なるため、光の応答性がモノマーに応じて異なってくるものと考えられる。現在、本系についても DFT 計算を進めており、同様な構造変化が観測されており、より詳細な電子構造変化について明らかにしている。

図4に示した予想反応機構については、対応する中間体の単離には至らなかったものの、反応系中の ESI-MS 測定を行うことにより、中間体 C から溶媒(solv.) が外れた π -アリル錯体の質量数を観測し、NMR スペクトルにおいてもその特徴的なシグナルが観測された。これらの結果は、本系においても中間体 C から D への挿入反応が律速段階であり、ここに光による大きな促進効果が寄与することを支持するものである。

以上本申請研究において得られた主な研究成果であり、ここに十分記載できなかったものについては学術論文において報告した。

(a) α -methylstyrene 挿入機構

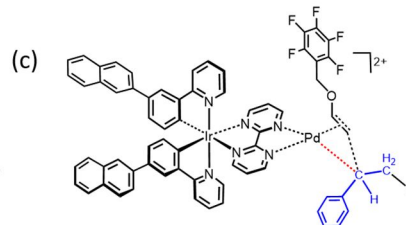
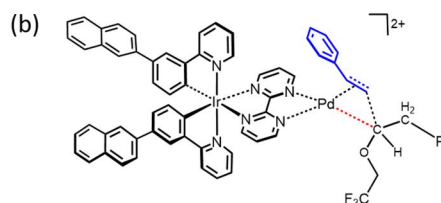
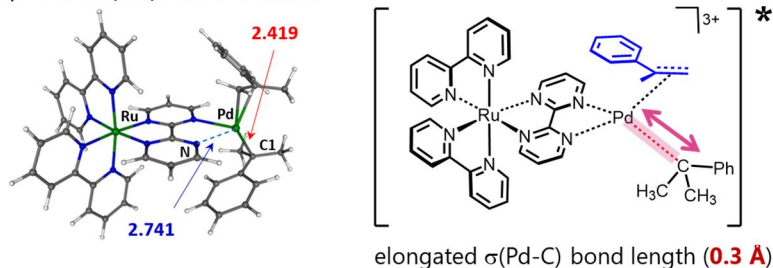


図 3. 各モノマー挿入過程

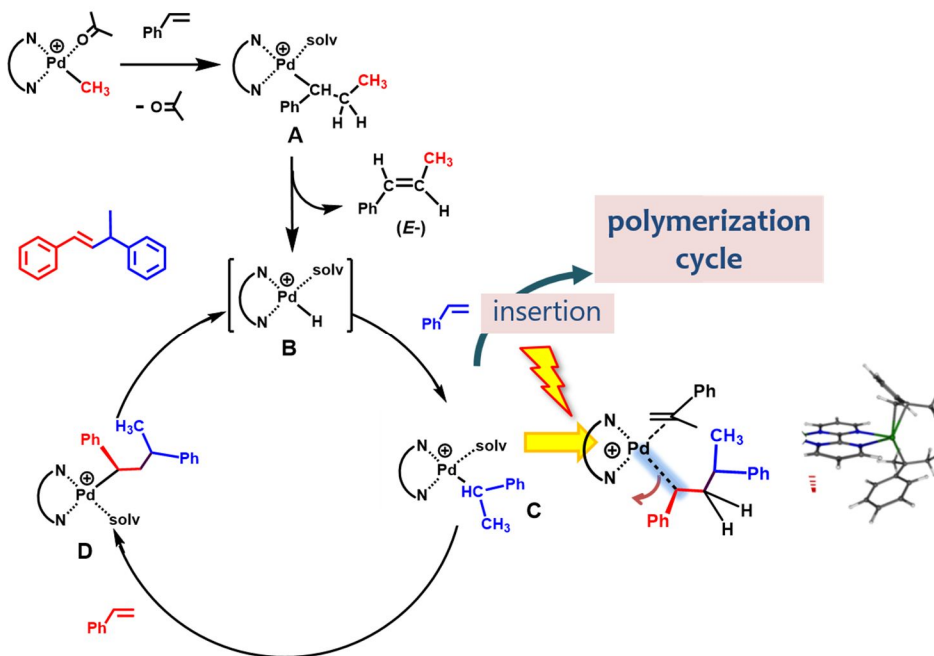


図 4. スチレン単独重合反応機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kikuchi Shinnosuke, Saito Kazuma, Akita Munetaka, Inagaki Akiko	4. 巻 37
2. 論文標題 Nonradical Light-Controlled Polymerization of Styrene and Vinyl Ethers Catalyzed by an Iridium/Palladium Photocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 359 ~ 366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00783	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinnosuke Kikuchi, Kazuma Saito, Munetaka Akita, Akiko Inagaki	4. 巻 37
2. 論文標題 Non-Radical Light-Controlled Polymerization of Styrene and Vinyl Ethers Catalyzed by an Iridium - Palladium Photocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 359-366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00783	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Siwas Phungsripheng, Munetaka Akita, Akiko Inagaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Substituent Effect of the Bridging Ligand in the Trinuclear Ru Complexes on Photocatalytic Oxygenation of a Sulfide and Alkenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12996-13006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b01764	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuko Matsusaka, Shoji Shitaya, Kotohiro Nomura, Akiko Inagaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis of Mono, Di, and Trinuclear Rhodium Diphosphine Complexes Containing Light-Harvesting Fluorene Backbones	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1027-1030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.6b02423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuko Matsusaka, Shoji Shitaya, Kotohiro Nomura, Akiko Inagaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis of Mono, Di, and Trinuclear Rhodium Diphosphine Complexes Containing Light-Harvesting Fluorene Backbones	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1027-1030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.6b02423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Mukuta, S. Tanaka, A. Inagaki, S. Koshihara, K. Onda	4. 巻 1
2. 論文標題 Direct Observation of the Triplet Metal-centered State in [Ru(bpy) ₃] ²⁺ Using Time-resolved Infrared Spectroscopy	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Select, 2016, 1, 2802-2807	6. 最初と最後の頁 2802-2807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201600747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Phungsripheng, K. Kozawa, M. Akita, A. Inagaki	4. 巻 55
2. 論文標題 Photocatalytic Oxygenation of Sulfides and Alkenes by Trinuclear Ruthenium Clusters	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3750-3758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.5b02518	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 C. Son, A. Inagaki	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis and Photocatalytic Activity of a Naphthyl-Substituted Photosensitizing BINAP - Palladium Complex	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1331-1334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C5DT04228C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shitaya Shoji, Nomura Kotohiro, Inagaki Akiko	4. 巻 47
2. 論文標題 Synthesis of di- and trinuclear iridium polyhydride complexes surrounded by light-absorbing ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12046 ~ 12050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT00998H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Moeko, Kojima Shuhei, Inagaki Akiko, Seki Koichi, Takao Toshiro	4. 巻 885
2. 論文標題 Effect of ring size on the properties of μ_3 -Cycloalkyne complexes: Synthesis of triruthenium complexes containing a perpendicularly coordinated μ_3 -Allenyl ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7 ~ 20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.01.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shitaya Shoji, Nomura Kotohiro, Inagaki Akiko	4. 巻 55
2. 論文標題 Light-driven catalytic hydrogenation of carbon dioxide at low-pressure by a trinuclear iridium polyhydride complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5087 ~ 5090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC00916G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sofue Yuki, Nomura Kotohiro, Inagaki Akiko	4. 巻 38
2. 論文標題 Synthesis and Photocatalytic Activities of Dinuclear Iridium Polyhydride Complexes Bearing BINAP Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2408 ~ 2411
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sofue Yuki, Nomura Kotohiro, Inagaki Akiko	4. 巻 未定
2. 論文標題 On-demand hydrogen production from formic acid by light-active dinuclear iridium catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 未定
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc00704h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計15件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 A Inagaki, S. Kikuchi, K. Nomura, M. Akita
2. 発表標題 Non-Radical Visible-Light-Controlled Copolymerization of Alkenes by an Iridium - Palladium Photocatalyst
3. 学会等名 The 28th international conference on organometallic chemistry (ICOMC 2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤原 知也・野村 琴広・稲垣 昭子
2. 発表標題 Cu(I)価フェナンソロリン骨格を含む光増感性 Cu-Pd二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下屋 庄司・野村 琴広・稲垣 昭子
2. 発表標題 フルオレンを含む光増感性二座リン配位子を有する三核イリジウムポリヒドリド錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲垣 昭子
2. 発表標題 Syntheses and Reactivities of Multinuclear Rhodium and Iridium Complexes Surrounded by Light-Absorbing Ligands
3. 学会等名 化生研国際フォーラム “Photo and Catalytic Science for Sustainable Society” (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲垣 昭子
2. 発表標題 Nonradical Visible-Light-Controlled Copolymerization of Styrene and Vinyl Ether by Ir-Pd Dinuclear Catalyst
3. 学会等名 化生研国際フォーラム “Photo and Catalytic Science for Sustainable Society” (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下屋 庄司・松阪 裕子・野村 琴広・稲垣 昭子
2. 発表標題 フルオレンを含む二座ホスフィンを有する光増感性ロジウム及びイリジウム多核錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲垣 昭子
2. 発表標題 光エネルギーを利用する有機金属触媒の設計
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区講演会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 稲垣 昭子
2. 発表標題 Design of visible-light-active photocatalysts for molecular transformation of organic compounds
3. 学会等名 ISHCXX (International Symposium in Homogeneous Catalysis) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 稲垣昭子、孫昌洙、上手大暉、野村琴広
2. 発表標題 Substituent effect of the bridging ligand in the trinuclear Ru complexes toward photocatalytic oxygenation
3. 学会等名 第28回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 菊池信之介 ・ 穂田宗隆 ・ 野村琴広 ・ 稲垣昭子
2. 発表標題 光増感性 Ir-Pd二核錯体を用いた可視光を駆動力とするスチレン類およびビニルエーテル類の重合反応
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Siwas Phungsripheng, Kotohiro Nomura, Akiko Inagaki
2. 発表標題 "Substituent effect of the bridging ligand in the trinuclear Ru complexes toward photocatalytic oxygenation of sulfide and alkenes "
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 菊池信之介・穂田宗隆・野村琴広・稲垣昭子
2. 発表標題 光増感性二座ホスフィンによって囲まれた多核ロジウム錯体の合成
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 稲垣昭子
2. 発表標題 光増感性有機金属錯体の設計と反応
3. 学会等名 第1回分子性触媒若手セミナー（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 菊池 信之介・穂田 宗隆・稲垣 昭子
2. 発表標題 光増感性パラジウム錯体を用いたスチレン、ビニルエーテル類の配位重合制御
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 下屋 庄司・松阪 裕子・野村 琴広・稲垣 昭子
2. 発表標題 フルオレンを含む二座ホスフィンによって囲まれた光増感性二核および三核ロジウム錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----