

平成22年 6月 1日現在

研究種目： 特定領域研究
 研究期間： 2006～2009
 課題番号： 18065009
 研究課題名（和文）金属-金属結合を構造モチーフとしない非クラスター型多核金属錯体に関する研究
 研究課題名（英文）Study on polynuclear species not supported by metal-metal bonds

研究代表者
 穂田 宗隆 (AKITA MUNETAKA)
 東京工業大学・資源化学研究所・教授
 研究者番号：50167839

研究成果の概要（和文）：多核金属種は、金属中心の共同作用により、単核種では達成されない化学反応を実現できる可能性がある。本研究では、多核金属錯体中の構成金属中心による触媒機能分担に着目し、特に太陽光エネルギーによって促進される有機金属触媒反応に焦点をあてて研究を行った。太陽光エネルギー収集部位として[Ru(bipy)₃]²⁺様種を、触媒機能部位としてパラジウム種を含んだ二核触媒を設計、合成した結果、オレフィン類の二量化や重合反応が可視光照射によって促進されることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Polynuclear species are expected to display chemical properties, which cannot be realized by mononuclear species. In this study we focus on catalytic activity induced by cooperation of the component metal centers. We have found that dinuclear species containing a [Ru(bipy)₃]²⁺-like unit as the light-harvesting unit and a Pd center as the catalytic transformation center show catalytic activity for dimerization and polymerization of olefins, which is remarkably enhanced by irradiation of visible light..

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------|------------|
| 2006年度 | 8,100,000 | 0 | 8,100,000 |
| 2007年度 | 8,100,000 | 0 | 8,100,000 |
| 2008年度 | 8,100,000 | 0 | 8,100,000 |
| 2009年度 | 8,100,000 | 0 | 8,100,000 |
| 年度 | | | |
| 総計 | 32,400,000 | 0 | 32,400,000 |

研究分野：有機金属化学・錯体化学

科研費の分科・細目：合成化学

キーワード：合成化学、触媒・化学プロセス、多核金属錯体

1. 研究開始当初の背景

多核金属錯体は単核錯体には見られない金属中心の共同作用による機能発現が期待され、金属—金属結合によって構造が保持されたクラスター化合物を中心に研究が進め

られてきた。このような状況の中で、基質のサイズによりフィットしやすく、金属—金属結合の解裂などによる分解を防ぐことができる補助配位子によって多核構造が保持される系に焦点を当てて研究を開始した。

2. 研究の目的

特に太陽光によって促進される有機金属触媒反応に焦点を当てて研究を行った。太陽光エネルギーの有効利用はさまざまな方法で行われており、触媒反応の観点からは水の分解や二酸化炭素の還元など無機小分子の転換反応は広範に研究が展開されているのに対し、有機反応に関する研究は皆無に近い状況であったので、1. で述べた多核錯体の機能に着目して触媒設計して、この方面への展開を図った。

3. 研究の方法

太陽エネルギーを吸収できる金属ユニットと触媒機能を有する金属ユニットを適当な架橋配位子で二核化した触媒を設計した。具体的には、太陽光吸収ユニットとしては、 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 様構造やポルフィリンに着目し、触媒ユニットとしてはパラジウムを含む二核触媒系を設計・合成し、その不飽和炭化水素類に対する触媒機能を調査した。

4. 研究成果

(1) 二核錯体 $[(\text{bipy})_2\text{Ru}(\mu\text{-bpm})\text{Pd}(\text{Me})(\text{S})]^{3+}$ [S=溶媒]が、オレフィン類の二量化を触媒的に進行させることを明らかにした。触媒反応の推進には可視光照射が必須であり、光照射の ON-OFF に応じて、反応進行のスイッチングが可能である。bipy および bpm 配位子上の置換基を調整することによって触媒活性を調整することも可能で、分子軌道計算などと合わせて考察した結果、HOMO である Ru の軌道から bpm 配位子へのエネルギー移動によって反応が促進されていることを明らかにした。

太陽光エネルギーをより効率的に利用するために、bipy 部分にナフチル基などの紫外光吸収部位を結合させると、反応の効率が向上する上に、反応が二量化から重合に変化し、さらに光照射時間に応じて分子量を調整できることを明らかにした。

(2) 上記の概念を拡張すべく、様々な異核二核種を選択的に合成することを目的にした合成研究を行った。その結果 PNNN 配位子という非対称配位子から出発して、試薬の加える順序を入れ替えるだけで、金属配置が逆転した触媒種を選択的に合成できることを明らかにした。中間体などを単離、構造決定した結果、最初の金属を加えて生成する 1:1 付加体が単純な付加体ではなく、二量化した超分子構造を形成していること、その構造上での

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 31 件)

- ① Y. Tanaka, T. Ishisaka, A. Inagaki, T. Koike, C. Lapinte, M. Akita, "Photochromic Organometallics with a Dithienylethene (DTE) Bridge, $\text{M-C}\equiv\text{C-DTE-C}\equiv\text{C-M}$ [M= $\text{MCp}^*(\text{dppe})$]: Photoswitchable Molecular Wire (M= Fe) vs. Dual Photo- and Electro-chromism (M= Ru).", *Chem. Eur. J.*, 4762 – 4776, 2010 年, 査読あり.
- ② A. Inagaki and M. Akita, Visible-light Promoted Bimetallic Catalysis, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1220 – 1239, 査読あり.
- ③ Y. Tanaka, T. Koike, and M. Akita, 2-Dimensional molecular wiring based on toroidal delocalization of hexaarylbenzene, *Chem. Commun.* **2010**, 印刷中、査読あり.
- ④ Y. Tanaka, T. Koike, and M. Akita, Reversible, Fine Performance Tuning of Organometallic Molecular Wire by Addition, Ligand Replacement and Removal of Dicobalt Fragments, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 印刷中、査読あり.
- ⑤ T. Koike, M. Akita, "Photoinduced Oxyamination of Enamines and Aldehydes, with TEMPO Catalyzed by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ", *Chem. Lett.*, 166 - 167, 2009 年, 査読あり.
- ⑥ T. Saita, H. Nitadori, A. Inagaki, M. Akita, "Syntheses and photophysical properties of visible-light-absorbing Ru(II) polypyridyl complexes □possessing (pyridylpyrazolyl)metal tethers", □*J. Organomet. Chem.*, 694, 3125 – 3133, 2009 年, 査読あり.
- ⑦ Takashi Koike and Munetaka Akita, Photoinduced Oxyamination of Enamines and Aldehydes with TEMPO Catalyzed by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, *Chem. Lett.* **2009**, 166 – 167, 査読あり.
- ⑧ Y. Matsuura, Y. Tanaka, and M. Akita, *p*-Diethynylbenzene-based molecular wires, $\text{Fe-C}\equiv\text{C-}p\text{-C}_6\text{H}_2\text{X}_2\text{-C}\equiv\text{C-Fe}$ [$\text{Fe} = \text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{dppe})$]: Synthesis, substituent effects and unexpected formation of benzodifuran complex, *J.*

- Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1840 – 1847, 査読あり.
- ⑨ Y. Tanaka, J. A. Shaw-Taberlet, F. Justaud, O. Cador, T. Roisnel, M. Akita, J.-R. Hamon, and C. Lapinte, Electronic and Magnetic Couplings in Free and π -Coordinated 1,4-Diethynyl-naphthalene-Bridged [Cp*(dppe)Fe]ⁿ⁺ (n = 0, 1) Units, *Organometallics* **2009**, *28*, 4656–4669, 査読あり.
- ⑩ 稲垣昭子、穂田宗隆、可視光エネルギーを利用した触媒的分子変換、*光化学協会誌* **2009**, *40*, 18 – 25, 査読あり.
- ⑪ A. Sugie, H. Furukawa, Y. Suzaki, K. Osakada, M. Akita, D. Monguchi, and A. Mori, Electrophilic Substitution of Thiophenes with Arylpalladium(II) and Platinum(II) Complexes: Mechanistic Studies on Palladium-Catalyzed CH Arylation of Thiophenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 555-562, 査読あり.
- ⑫ J. Kuwabara, H. Mori, T. Teratani, M. Akita, T. Kanbara, Regioregulated Syntheses of Poly(aminopyridine)s by Pd-catalyzed Amination Reaction, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 997-1001, 査読あり.
- ⑬ K. Okamoto, T. Yamamoto, M. Akita, A. Wada, and T. Kanbara, Chemical Stimuli Induced Phosphorescence Modulation of Secondary Thioamide-Based Pincer Platinum Complexes, *Organometallics* **2009**, *28*, 3307-3310, 査読あり.
- ⑭ G. Higashihara, A. Inagaki and M. Akita, “Syntheses of novel di- and trinucleating ligands having a triethylbenzene core with N,N-bidentate tethers: their complexation toward Pd and Rh organometallic fragments”, *Dalton Trans.*, **2008**, 1888 – 1898, 査読あり.
- ⑮ A. Inagaki, H. Nakagawa, M. Akita, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, “Synthesis of Pd complexes directly linked to the light-absorbing [(bpy)₃Ru]²⁺ unit and their photochemical reactions toward styrenes,” *Dalton* **2008**, 6709 - 6723, 2008 年, 査読あり.
- ⑯ M. Akita and T. Koike, Organometallic Chemistry of Polycarbon Species: From Clusters to Molecular Devices, *Dalton Trans.* **2008**, 3523-3530, 査読あり.
- ⑰ K. Motoyama, T. Koike, M. Akita, “Remarkable Switching Behavior of Bimodally Stimuli-responsive Photochromic Dithienylethenes with Redox-active Organometallic Attachments”, *Chem. Commun.*, 5812 - 5814, 2008 年, 査読あり.
- ⑱ A. Mori, A. Sugie, H. Furukawa, Y. Suzaki, K. Osakada, and M. Akita, Electrophilic Substitution of Platinum(II) Complexes with Thiophene Derivatives, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 542-543, 査読あり.
- ⑲ H. Nagai, M. Akita, M. Osawa, “Photo-activation of Pd-catalyzed Sonogashira coupling using a Ru/bpyridine complex as energy transfer agent”, *Dalton Trans.*, 827 – 829, 2007 年, 査読あり.
- ⑳ A. Inagaki, S. Yatsuda, S. Edure, A. Suzaki, T. Takahashi, M. Akita, “Synthesis of Pd Complexes Combined with Photosensitizing Ruthenium(II) Polypyridyl Moiety through a Series Bipyrimidine Bridges. Substituent Effect of the Bridging Photocatalytic Dimerization of α -Methylstyrene”, *Inorg. Chem.*, *46*, 2432 – 2445, 2007 年, 査読あり.
- ㉑ Y. Tanaka, A. Inagaki, M. Akita, “A photoswitchable molecular wire with the dithienylethene (DTE) linker, (dppe)(η -C₅Me₅)Fe-C \equiv C-DTE-C \equiv C-Fe(η -C₅Me₅)(dppe).”, *Chem. Commun.*, 1169 - 1171, 2007 年, 査読あり.
- ㉒ K. Uchida, A. Inagaki, M. Akita, “Preparation and Photochemical Behavior of Organoruthenium Derivatives of Photochromic Dithienylethene (DTE): DTE-(RML_m)_n.”, *Organometallics*, *26*, 5030 - 5041, 2007 年, 査読あり.
- ㉓ M. Hirasa, A. Inagaki and M. Akita, Ruthenium and Chromium Complexes

- Bearing pH-indicators as the η^6 -Arene Ligand: Synthesis, Characterization, and Protonation Behavior, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692 93 – 110, 査読あり.
- ②④ G. Higashihara, M. Terada, A. Inagaki and M. Akita, C-C Coupling of Permetallated Ethene, $(\mu_4\text{-C}=\text{C})\text{Ru}_2(\text{FeCp}^*)_2(\text{CO})_{10}$, with Alkynes, and Isolation of Labile MeCN Adduct, $(\mu_4\text{-C}=\text{C})\text{Ru}_2(\text{FeCp}^*)_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$, *Chem. Commun.* **2007**, 1169 – 1171, 査読あり.
- ②⑤ Gou Higashihara, Masako Terada, Akiko Inagaki and Munetaka Akita, C-C Coupling of Permetallated Ethene, $(\mu_4\text{-C}=\text{C})\text{Ru}_2(\text{FeCp}^*)_2(\text{CO})_{10}$, with Alkynes, and Isolation of Labile MeCN Adduct, $(\mu_4\text{-C}=\text{C})\text{Ru}_2(\text{FeCp}^*)_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$, *Organometallics* **2007**, 26, 439 - 444, 査読あり.
- ②⑥ C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, “Synthesis of a Library of Ir-Containing Dinuclear Complexes with Bridging PNNN and PNNP Ligands (BL), $[\text{LM}(\mu\text{-BL})\text{M}'\text{L}']\text{BF}_4$, 1.”, *Organometallics*, 25, 1344 – 1358, 2006 年, 査読あり.
- ②⑦ C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, “Synthesis of a Library of Ir-Containing Dinuclear Complexes with Bridging PNNN and PNNP Ligands (BL), $[\text{LM}(\mu\text{-BL})\text{M}'\text{L}']\text{BF}_4$, 2.”, *Organometallics*, 25, 1359 – 1367, 2006 年, 査読あり.
- ②⑧ C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, “A New Method for the Conversion of Allyl Alcohol into π -Allyl Species Promoted by Nucleophilic Interaction with a CO Ligand”, *Chem. Commun.*, 1962 – 1964, 2006 年, 査読あり.
- ②⑨ M. Akita, Y. Tanaka, C. Naitoh, T. Ozawa, N. Hayashi, M. Takeshita, A. Inagaki, and M.-C. Chung, Synthesis of a Series of Diiron Complexes Based on Tetraethynylethene Skeleton and Related C_6 -Endiylene Spacers, $(\text{dppe})\text{Cp}^*\text{Fe-C}\equiv\text{C-C(R)}=\text{C(R)}-\text{C}\equiv\text{C-Fe Cp}^*(\text{dppe})$: Tunable Molecular Wires, *Organometallics* **2006**, 25, 5261 - 5275, 査読あり.
- ③⑩ K. Takano, A. Inagaki and M. Akita, Chelation-Assisted Facile C–N Bond Oxidative Addition of Spiroanthoxazines Photochromic by $\text{Ru}(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diene})(\eta^6\text{-naphthalene})$, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 434 – 435, 査読あり.
- ③⑪ Y. Tanaka, T. Ozawa, A. Inagaki, and M. Akita, Redox-active Polyiron Complexes with Tetra(ethynylphenyl)ethene and [2,2]Paracyclophane Spacers Containing Ethynylphenyl Units: Extension to Higher Dimensional Molecular Wires, *Dalton Trans.* **2006**, 928 - 933, 査読あり.
- [学会発表] (計 69 件)
- ① 穂田宗隆、Photocatalytic Organic Transformations Mediated by Dinuclear Species Having Photoharvesting $\text{Ru}(\text{bipy})_3$ -like Component、触媒とファインケミカルに関する国際シンポジウム、平成21年12月13-17日、Korea University・ソウル
- ② 穂田宗隆、Organometallic Polycarbon Polymetallic Species as Molecular Devices、第5回分子材料に関する日仏シンポジウム、平成21年10月28-30日、レンヌ・フランス
- ③ 小池隆司・穂田宗隆、Organometallic Dithienylethene Complexes: Dual Chromic and Switching Behavior、第14回有機金属および配位化学に関する日韓合同シンポジウム (平成21年10月8-10日、名古屋大学)
- ④ 穂田宗隆、Photocatalytic organic transformations effected by heterodinuclear systems with the $\text{Ru}(\text{bipy})_3$ -like light-absorbing units、協奏機能触媒に関する第2回国際シンポジウム、平成20年7月13-18日、東京大学
- ⑤ 穂田宗隆、Carbon rich organometallic species: From clusters to molecular devices、第22回国際有機金属化学会議、平成20年4月18-19日、レンヌ・フランス
- ⑥ 穂田宗隆、MOLECULAR WIRE-LIKE BEHAVIOR OF POLYCARBON-POLYIRON

COMPLEXES、第6回クラスター化合物に関する、日中間シンポジウム、平成18年10月22-27日、黄山・中国

- ⑦ Christian Dubs・田中修吉・山本俊樹・稲垣昭子・穂田宗隆、DYNAMIC POLYNUCLEAR PNNP AND PNNN COMPLEXES WITH DIVERSE METAL-METAL AND METAL-LIGAND INTERACTIONS、第22回国際有機金属化学会議、平成18年7月23-28日、サラゴサ・スペイン

6. 研究組織

(1) 研究代表者

穂田宗隆 (AKITA MUNETAKA)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号： 50167839

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし