

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月16日現在

機関番号：22604
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22550062
 研究課題名（和文）酸化還元スイッチによりオンオフ制御可能なフォトクロミックルテニウム二核錯体の創製
 研究課題名（英文）Development of on-off controllable photochromic dinuclear ruthenium complexes by redox switch
 研究代表者
 山口 素夫（YAMAGUCHI MOTOO）
 首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
 研究者番号：60174637

研究成果の概要（和文）：

ピラジン架橋ルテニウム二核錯体は可視光照射により架橋配位子が選択的に解離して色変化を示し、熱により再生するためフォトクロミック特性を有する。酸化還元により容易に変換可能なベンゾキノーン-ヒドロキノンをスイッチ部位として導入した新規な二核錯体を合成し光解離速度を測定したところ、ベンゾキノーン体では光解離の抑制効果が見出され、外部因子により制御可能な新規なフォトクロミック材料への応用の可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：

Pyrazine-bridged dinuclear ruthenium complexes show color change in solution by selective dissociation of the bridging ligand under visible-light irradiation. The dinuclear complexes display photochromic behavior, since they are recovered by heating. In this study, we synthesized the dinuclear complexes having redox responsive switching moieties, such as benzoquinone and hydroquinone, and the photodissociation rates of these complexes have been measured. It was found that the photodissociation rate of the dinuclear complexes having benzoquinone moieties was depressed. The observation suggests that the application of the complexes developed in this study to the new photochromic material which is controllable by external factor would be possible.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、無機化学

キーワード：多核錯体、フォトクロミズム

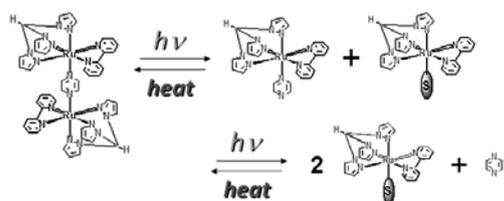
1. 研究開始当初の背景

(1)ルテニウム錯体は光反応性を示すものが多く光化学的に興味深く、光デバイスへの応用が期待されている。単核ルテニウム錯体の配位子の光解離反応は、一般に可視光による

電荷移動(MLC T)吸収帯の励起により生じた一重項励起状態から三重項励起状態への遷移を経て、配位子場三重項状態(LF³)となり配位子の解離が起こると考えられている。Sauvageらは、置換基を持つ配位子を

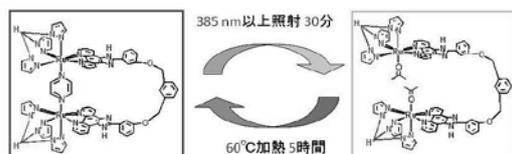
有する単核ルテニウム錯体の光配位子置換反応の研究をおこない、高高い置換基がある場合、主として立体効果により高い量子収率で効率的な置換反応が起きると報告している(2005)。単核ルテニウム錯体のフォトクロミズム特性の研究は過去にいくつか報告されているが(中島,1998; Sauvage, 2004; Hasek, 2002; Rack, 2003 など)二核錯体から単核錯体への光解離反応を利用したフォトクロミック特性の研究は今までに例がない。

(2)ルテニウム錯体は光活性であり、MLCT吸収帯で励起され配位子の解離や置換が起こることが知られている。一方ルテニウム二核錯体には、単核錯体に比べMLCT吸収帯が大きく長波長シフトするものがある。当研究室では、三座配位子と二座配位子からなる混合配位型ルテニウム錯体をピラジンなどで架橋した対称型二核錯体を合成し、その溶液に照射すると架橋配位子の配位結合のみが選択的かつ効率的に解離し、単核錯体となることを見出した。様々な配位子の組み合わせを検討したところ、トリス(ピラゾリル)メタンを配位子とする場合には効率よく光解離し(量子収率=14%)100nm以上の大きな吸収変化が観測された。またビス(ピラゾリル)ピリジンの錯体では、アセトン中で光解離させた後、溶液を加熱すると二核錯体が再び得られることが確認された(収率75%)。照射と加熱を繰り返すと溶液色が可逆的に黄色と橙色の間で変化し、フォトク



ロミズムを示した。

二核錯体再生反応の効率を上げるため、さらに三座配位子を共有結合で連結した連結型ピラジン架橋二核錯体を合成し、その光解離反応および熱二核再生反応を検討したところ、収率100%で解離と再生を可逆的に繰り返すことに成功した。照射により溶媒の配位したアセトン錯体が生成しピラジンは解離するが、熱反応により連結型ピラジン架橋二核錯体が再生する。



(3)一方我々は、三座配位子と二座配位子か

らなる混合配位型ルテニウム錯体の配位子にベンゾキノンを導入すると、単座配位子の光解離反応が大きく減速されることを見出した。配位しているアセトニトリルの光解離速度を測定すると、対応するヒドロキノン体に比べ、ベンゾキノンは1/40~1/50と遅くなった。これは励起状態における光誘起電子移動(PET)により失活されたためと考えられる。ベンゾキノンは容易にかつ可逆的にヒドロキノンに還元できるので、酸化還元により光配位子解離反応のスイッチングに成功したことになる。そこでこれらを統合して、酸化還元スイッチを有するルテニウム二核錯体を合成すれば、照射による単核錯体への解離反応と、熱による二核錯体再生反応が可逆的に起き、さらに酸化還元でスイッチを切り替えることにより光解離反応すなわちフォトクロミズムのオンオフ制御が期待される。

2. 研究の目的

(1)ルテニウム錯体の光反応の研究において、我々はすでに酸化還元スイッチングによる配位子光解離のオンオフ制御、および二核錯体から単核錯体への可逆的光解離反応を利用したフォトクロミズムの実現に成功している。そこでこれらを統合して、酸化還元スイッチを有する新規なフォトクロミック特性を持つ光機能性ルテニウム二核錯体を合成する。照射による単核錯体への解離反応と熱による二核錯体再生反応が可逆的に起き、さらに酸化還元によりスイッチを切り替えることで光解離反応に基づくフォトクロミズムのオンオフ制御が期待される。

(2)またこのような光機能性ルテニウム二核錯体の開発の基礎として、高効率で光解離反応をオンオフ制御することが可能な単核ルテニウム錯体の探索を行う。オン型の錯体とオフ型の錯体における光解離反応の速度比がより大きく、さらに光解離反応自体の速度の大きい錯体を得ることを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

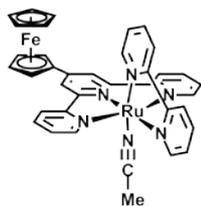
(1)三座-二座混合配位型ルテニウム錯体の三座配位子にベンゾキノンを導入すると、単座配位子の光解離反応は他の錯体に比べ約40~50分の1と大きく減速する。これは光誘起電子移動(PET)により失活されるためと考えられる。

そこで、これらの錯体の単座配位子であるアセトニトリルのかわりにピラジンを配位させ、さらにピラジンで架橋することにより対称型ルテニウム二核錯体を合成した。それぞれのルテニウム錯体は三座配位子であるターピリジン上に酸化還元スイッチであるベンゾキノナーヒドロキノン部位を一つずつ

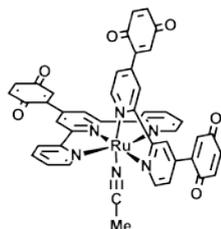
有する。各々の二核錯体のアセトン溶液に可視光を照射して、二核錯体から単核錯体への光解離反応の反応速度を測定した。また参照錯体として、ジメトキシフェニル基を有する錯体についても同様の実験を行った。

(2) 三座-二座混合配位型ルテニウム錯体の三座配位子に導入する酸化還元スイッチとしてベンゾキノーン-ヒドロキノン部位を用いると、単座配位子の光解離反応は大きく変化し、ベンゾキノーン型の場合に光解離反応が抑制される。これは励起状態においてアクセプター性のベンゾキノーン部位への光誘起電子移動 (PET) が起こるため失活されると考えられる。

そこで、オンオフの効率をさらに向上させることを目指して、ルテニウム単核錯体を用いた光解離反応における新たな酸化還元スイッチとして、フェロセン-フェロセニウム部位の導入を検討した。三座配位子にフェロセンまたはフェロセニウム部位を導入した混合配位型単核アセトニトリル錯体を新たに合成して、そのアセトニトリルの光解離反応を行い比較することにより、酸化還元スイッチングによる配位子光解離反応のオンオフ制御を検討した。



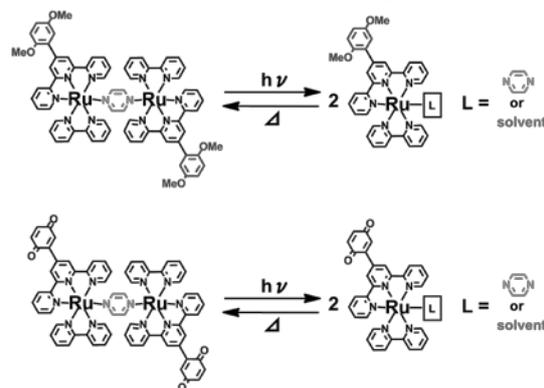
(3) すでに二座配位子ピリジンに二つのベンゾキノーン-ヒドロキノン部位を酸化還元スイッチとして導入したものを検討しており、ベンゾキノーン体における抑制効果は約 1/10 程度であった。そこで三座配位子ターピリジンに 1 つ、二座配位子ピリジンに 2 つ、合計 3 つの酸化還元スイッチを導入した錯体を合成し、その配位子光解離反応のオンオフ制御を検討した。



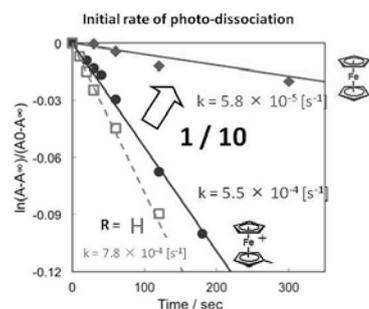
4. 研究成果

(1) ベンゾキノーン-ヒドロキノン部位を導入した三座配位子ターピリジンおよび二座配位子ピリジンを有する単核ルテニウム錯体を用いてピラジン架橋二核錯体を合成し、可視光照射による架橋配位子の選択的解離反応の制御を目指して研究を行った。まず単核ピラジン錯体を合成し、可視光照射によるピラジンの光置換反応を検討したところ、ベンゾキノーン体ではヒドロキノン体に比べ反応速度が約 15 分の 1 に低下し、酸化還元スイッチによる光置換反応の制御に成功した。つぎに二核錯体における架橋配位子の選択的解離反応の制御の検討を行った。ヒドロキノン体は溶媒のアセトンへの溶解度が低

かったため正確な測定値を得ることが出来なかったため、代わりにジメトキシフェニル基を導入した錯体を用い、これとベンゾキノーン体の比較を行ったところ、ベンゾキノーン体ではジメトキシフェニル体に比べ反応速度は約 6 分の 1 に低下した。以上の結果より、ピラジン架橋ルテニウム二核錯体の架橋配位子の光解離反応を酸化還元スイッチにより制御する可能性が示唆された。



(2) 三座配位子にフェロセンまたはフェロセニウム部位を導入した三座二座混合配位型単核アセトニトリル錯体を新たに合成して、配位したアセトニトリルの光解離反応を比較したところ、フェロセン体の方では反応速度は約 10 分の 1 に低下した。これは励起状態においてフェロセンがドナーとして働き、フェロセンからの光誘起電子移動により配位子光解離反応が失活されたためと考えられ、今までとは異なるタイプの酸化還元ス



イッチの開発に成功した。

(3) 三座配位子ターピリジンに 1 つ、二座配位子ピリジンに 2 つ、合計 3 つのベンゾキノーン-ヒドロキノン酸化還元スイッチを導入した三座二座混合配位型単核アセトニトリル錯体を合成し、配位したアセトニトリルの光解離反応を比較したところ、ベンゾキノーン体の方では反応速度は約 70 分の 1 に低下した。すべてのキレート配位子に酸化還元スイッチを導入することで、配位子光解離反応のオンオフ制御がより効率的となることが明らかとなった。

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)

[学会発表] (計23件)

- ①森山良太, 平山暁子, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) 自己集合によるルテニウム環状多核錯体の合成 日本化学会第93春季年会2013年3月23日, 滋賀.
- ②保坂太一, 江口智文, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) 新規非対称型ルテニウム二核錯体の合成と配位子光解離反応の検討 日本化学会第93春季年会2013年3月23日, 滋賀.
- ③金曾祐一, 伊藤宗宣, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) ルテニウム錯体による可視光照射下での有機ハロゲン化物の脱ハロゲン化反応の検討 第62回錯体化学討論会2012年9月21日, 富山.
- ④平山暁子, 小原 眞, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) 大環状三核錯体および四核錯体の自己集合による合成と包接挙動 第62回錯体化学討論会2012年9月21日, 富山.
- ⑤江口智文, 正野大河, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) 三座-二座混合配位型ルテニウム錯体の合成と配位子の光解離反応の検討 第62回錯体化学討論会2012年9月21日, 富山.
- ⑥ Motowo YAMAGUCHI (代表), Makoto OBARA, Kiyoshi SATO, Synthesis of Macrocyclic Multinuclear Ruthenium Complexes and their Inclusion Behavior and Photochemical Reaction 2010 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem2010) 2010年12月18日, ハワイ (アメリカ)
- ⑦ Motowo Yamaguchi (代表), Sara Tsuyuki, and Kiyoshi Sato, Light-induced Selective Dissociation of Pyrazine-bridged Diruthenium Complexes, 40th International Conference on Coordination Chemistry, September 10, 2012, Valencia (Spain).
- ⑧金曾祐一, 伊藤宗宣, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) ルテニウム錯体による可視光照射下での有機ハロゲン化物からのハライドイオン引き抜き反応の検討 第24回配位化合物の光化学討論会2012年8月7日, 駒場.
- ⑨ Motowo YAMAGUCHI (代表), Akiko HIRAYAMA, Makoto OBARA and Kiyoshi SATO, Synthesis of Macrocyclic Trinuclear and Tetranuclear Ruthenium Complexes by Self-Assembly: Photoreaction and Inclusion Behaviour (Plenary Lecture) 19th International Symposium on Pure and Applied Coordination Chemistry, August 3, 2012, Sapporo (Japan).
- ⑩濱崎 彩, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) ピ

ラジン架橋部位を持つルテニウム錯体の自己集合による環状多核錯体の合成 第61回錯体化学討論会2011年9月18日, 岡山.

⑪平山暁子, 小原 眞, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) 環状多核ルテニウム錯体の自己集合による合成とその包接挙動 第61回錯体化学討論会2011年9月18日, 岡山.

⑫ 山口素夫 (代表), 水野義隆, 正野大河, 佐藤 潔 酸化還元スイッチをもつルテニウム錯体の光反応 第61回錯体化学討論会2011年9月17日, 岡山.

⑬露木紗羅, 正野大河, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) スイッチング機能をもつルテニウム二核錯体の合成とその光反応の検討 第61回錯体化学討論会2011年9月17日, 岡山.

⑭ Motowo YAMAGUCHI (代表), Taiga MASANO, Yoshitaka MIZUNO, Sara TSUYUKI, and Kiyoshi SATO, Redox-responsive Switches for Photochemical Reactions Based on Ruthenium(II) Complexes (招待講演) 18th Symposium on Pure and Applied Coordination Chemistry, August 6, 2011, Whistler (Canada).

⑮濱崎 彩, 韓 基成, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) ピラジン架橋部位を持つ新規なルテニウム環状多核錯体の合成 日本化学会第91春季年会2011年3月26日, 横浜.

⑯平山暁子, 小原 眞, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) ルテニウム環状多核錯体の合成とその包接挙動 日本化学会第91春季年会2011年3月26日, 横浜.

⑰ Tsuyuki SARA, Makoto OBARA, Ryouta TANABE, Kiyoshi SATO, Motowo YAMAGUCHI (代表), Characterization of Pyrazine-bridged Ruthenium Binuclear Complexes and Examination of Their Electrochromic Properties 2010 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem2010) 2010年12月16日, ハワイ (アメリカ)

⑱ Yoshitaka MIZUNO, Taiga MASANO, Kiyoshi SATO, Motowo YAMAGUCHI (代表), Development of the New Photochemical Functional Ruthenium Complex Showing Switching Property on Photochemical Reaction of a Ligand 2010 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem2010) 2010年12月16日, ハワイ (アメリカ)

⑲ Motowo YAMAGUCHI (代表), Makoto OBARA, Akiko HIRAYAMA, and Kiyoshi SATO, Syntheses of Photoresponsive Metalla-macrocyclic Complexes by Self-assembly and their Host-guest Complexation Behavior and Photoreactivity (招待講演) 2nd International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems 2010年12月12日, ハワイ (アメリカ)

カ)

⑳ Motowo YAMAGUCHI (代表), Makoto OBARA, Akiko HIRAYAMA, Kiyoshi SATO Development of Photoresponsive Ruthenium-square: Synthesis of Macrocyclic Tetranuclear Ruthenium Complex by Self-assembly and Its Inclusion Behavior (招待講演) The 17th International Symposium on Society of Pure and Applied Coordination Chemistry Oct. 14, 2010, 鹿児島.

㉑ 水野義隆, 正野大河, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) 配位子光解離反応におけるスイッチング機能を持つ新規な光機能性ルテニウム錯体の開発 第60回錯体化学討論会 2010年9月28日, 大阪.

㉒ 露木紗羅, 小原 眞, 田辺良太, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) ピラジン架橋ルテニウム二核錯体のエレクトロクロミズム 第60回錯体化学討論会 2010年9月28日, 大阪.

㉓ 土屋宏充, 小原 眞, 佐藤 潔, 山口素夫 (代表) サンドイッチ型ポルフィリンを有する光反応性ルテニウム二核錯体の合成と性質 第60回錯体化学討論会 2010年9月28日, 大阪.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 素夫 (YAMAGUCHI MOTOO)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
研究者番号：60174637

(2) 研究分担者

佐藤 潔 (SATO KIYOSHI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：40285101

(3) 連携研究者

該当なし