

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～ 2009

課題番号：19750042

研究課題名 (和文) 可視光増感部位を有する機能性触媒による光反応の開発

研究課題名 (英文) Development of photoreactions by functional catalysts which contain a visible-light sensitizing unit

研究代表者

高尾 昭子 (TAKAO AKIKO )

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00345357

研究成果の概要 (和文)：

光増感性ルテニウムポリピリジルユニットを有する遷移金属錯体を合成し、その触媒活性を調査した。触媒設計について、光増感ユニットおよび架橋配位子上の置換基効果を系統的に調査した結果、ビピリジル配位子上に電子供与性基、架橋配位子上には電子吸引性基を導入すると、スチレン類の光二量化反応の速度が劇的に向上することを見出した。このような置換基の組み合わせにより、ビピリジル配位子の性質を帯びた LUMO+1 およびビピリミジン配位子の性質を帯びた LUMO 間のエネルギー差が拡大することにより MLCT 遷移が反応中心が配位したビピリミジン上へ優先的に遷移することに由来する。

研究成果の概要 (英文)：

Various transition-metal complexes containing visible-light absorbing Ru(II) polypyridyl moiety have been synthesized. Systematic studies on the catalytic activities of the Ru-Pd catalysts revealed that the introduction of electron donating group on the bipyridyl ligands and the electron withdrawing group on the bridging ligand led to the drastic rate acceleration. The origin of the acceleration is most probably due to the expansion of energy gap between the LUMO+1 and LUMO orbitals which lead to the preferential MLCT toward the bridging ligand.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,200,000	0	1,200,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	630,000	3,930,000

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：太陽光・ルテニウム、触媒反応

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 錯体化学の分野では光合成活性中心のモデル錯体の合成とそれらの電子・エネルギー

移動プロセスの解明、また、光合成反応の鍵となる電荷分離錯体の物性研究などが精力的に進められてきた。これらの研究の中でモ

デル錯体の構成ユニットとして (1) 可視光捕捉部位 (電子ドナー) および (2) 電子アクセプターを組み合わせた錯体が多く合成され、可視光照射に伴う励起種の生成 → 失活 → 電荷分離錯体の生成に至る各過程が速度論的に研究され、励起種の寿命を支配する様々な因子が明らかにされてきた。

(2) Ru ポリピリジル錯体は、可視部に強い吸収があり、さらに、強い発光を示す安定な錯体であることから、発光性・光機能性材料としての利用や人工光合成モデル錯体の光吸収ユニットとして用いられ、様々な構造を有する錯体の合成と物性研究が盛んに進められてきた。

## 2. 研究の目的

可視光エネルギーを用いて触媒的有機合成反応へ展開された例はほとんどない。本研究は、可視光エネルギーを化学反応へ展開し、様々な合成反応へ利用しうる触媒システムの開発を目的としている。

## 3. 研究の方法

上記の目的のため、可視光エネルギー捕捉部位と外部基質活性化部位を同一分子内に有する錯体を合成し、その物性調査とともに分子内光増感を利用した触媒反応への展開を目指した。このような光増感性の錯体は (1) 光エネルギー捕捉部位、(2) 架橋配位子、(3) 反応活性部位、の 3 つの構成ユニットを持つ。これらの各ユニットについて系統的に調査することにより、最適なユニットを持つ光触媒の合成へとフィードバックする。

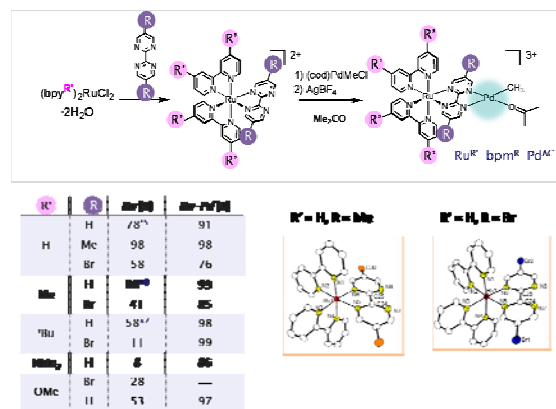
## 4. 研究成果

(1) 新規光増感性 Ru-Pd 錯体を用いた光二量化反応と置換基効果。

光増感ユニットへの置換基の導入は、光物性を大きく変化させることから、これらのユニットを有する Pd 錯体を合成し、光触媒反応への置換基効果を検討した。Pd 錯体の合成は、対応する単核錯体  $[(bpy^R)_2Ru(bpm^R)]^{2+}$  を合成したのちに、Pd ユニットの作用させることにより、良好な収率で合成することに成功した (Scheme 1)。表中に示した一連の Pd 錯体について、スチレン類の二量化反応を調べたところ、R' に電子供与性基、R に電子吸引性置換基を有する Pd 錯体が最も高い活性を示すことを見出した。

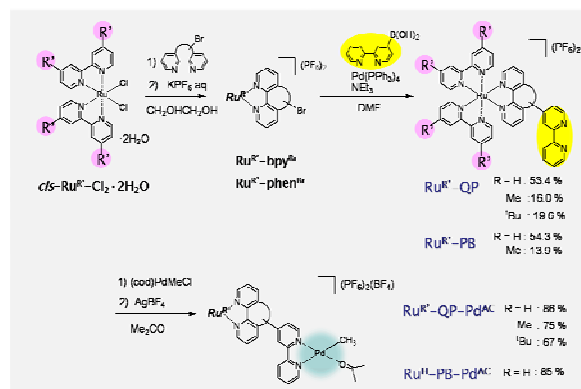
(2) 種々の架橋配位子を有する光増感性 Ru-Pd 二核錯体の合成。

光増感性錯体の、触媒活性に与える因子として励起三重項寿命に着目した。架橋配位子として用いたビピリミジン配位子は、光増感部位の近傍に反応活性中心を配置させることができ、かつ、様々な置換基を導入するこ



Scheme 1

とが可能のため、非常にすぐれた架橋配位子と言える。しかしながら、ビピリミジン配位子を導入すると錯体の励起三重項寿命が  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  に比べ、1/10 程度へ短くなる。 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  骨格を有する錯体への展開を目指し、quarterpyridine (QP), phenanthrin-bipyridyl (PB) 配位子を架橋配位子とする錯体を合成した (Scheme 2)。



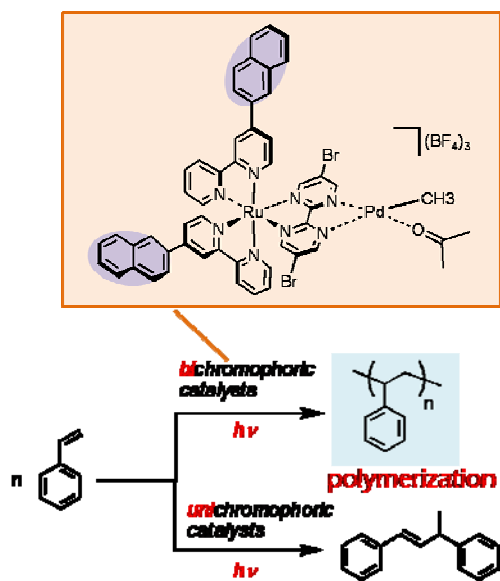
Scheme 2

合成したこれらの  $Ru^R$ -QP(-Pd),  $Ru^R$ -PB(-Pd) 錯体の励起三重項寿命 (蛍光寿命) を調査したところ、予想通り  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  に匹敵する長い寿命を保持していることがわかった。PB 配位子は、phenanthroline の 5 位上の水素と bipyridyl 配位子の 3,5 位の水素との立体反発により配位子間の二面角が 60 度近くなり、共役が途切れていることがわかる。QP 配位子を持つ Pd 錯体は、オレフィン類に対して触媒活性を示すのに対して、PB 配位子を持つものはほとんど示さなかった。したがって、 $Ru \cdots Pd$  間の電子的共役を保持することは、光触媒活性を示すためには必須であることがわかった。QP 配位子をもつ触媒の活性自身は、ビピリミジン配位子を持つものに比べ、若干劣るものの、ビピリミジン配位子では、Pd フラグメントが解離するような、配位性の高い基質との反応へも展開

できることがわかった。スチレンと CO との共重合体を与えることを見出した。

(3) 紫外光増感ユニットを含むバイクロモフォリック錯体の合成と反応性。

太陽光は、紫外光から可視光を含む連続スペクトルであり、かつ、芳香族ユニットを導入することによりルテニウムポリピリジル錯体の励起三重項寿命が著しく伸長することが報告されている。この効果を組み入れた錯体の合成を目指し、紫外光を吸収する芳香族クロモフォアとしてナフタレンやピレンを連結したルテニウムポリピリジルユニットを光増感ユニットとして持つパラジウム錯体の合成を目指した。芳香族クロモフォアの種類や、ルテニウムユニットの連結様式を検討した結果、ナフタレンを直接 C-C 単結合を介して連結することにより、ナフタレンからルテニウムユニットへのエネルギー効率が高く、励起三重項寿命が十倍程度伸長することを見出した。このような錯体を触媒として、スチレン類との光触媒活性を調査したところ、ポリマー化が進行することを明らかにした (Scheme 3)。



Scheme 3

以上示した (1)-(3) の研究成果を総合すると、種々の光増感性錯体の合成し、その触媒活性を調査するとともに、物性として① 吸収、発光特性、② 励起三重項寿命、電気化学特性を調査し、DFT 計算により分子軌道を明らかにすることによって、触媒活性を向上させるための分子設計指針を確立することができた。すなわち、MLCT 遷移が架橋配位子側へ偏る置換基を組み入れる、架橋配位子には電子的共役を保持する、長い励起三重項寿命を維持することの 3 点が重要な設計指

針となることを明らかにした。

## 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)

[雑誌論文] (計 13 件)

① Kei Murata, Masaharu Ito, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. Photocatalytic Styrene Polymerization by Novel Bichromophoric Pd Catalyst having Long Excited-state Lifetime. In revision, manuscript No. CL-100440, **2010**, (査読あり)。

② Akiko Inagaki, Munetaka Akita. Visible-light Promoted Bimetallic Catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1220-1239. (査読あり)

③ Yuya Tanaka, Takuya Ishisaka, Akiko Inagaki, Takashi Koike, Claude Lapinte, Munetaka Akita. Photochromic Organometallics with a Dithienylethene (DTE) Bridge, M-C-DTE-C-C-M [M = MCp\*(dppe)]: Photoswitchable Molecular Wire (M = Fe) vs. Dual Photo- and Electro-chromism (M = Ru). *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 4762-4776., (査読あり)。

④ Tomohide Saita, Hiroyuki Nitadori, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. Syntheses and photophysical properties of visible-light-absorbing Ru(II) polypyridyl complexes possessing (pyridylpyrazolyl)metal tethers. *Journal of Organomet. Chem.*, **2009**, 694 (19), 3125-3133. (査読あり)。

⑤ 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」 40 巻 1 号 (2009), p18-25. (査読あり)。

⑥ Akiko Inagaki, Hiroki Nakagawa, Munetaka Akita, Keiichi Inoue, Makoto Sakai, and Masaaki Fujii. Synthesis of Pd complexes directly linked to the light-absorbing [(bpy)<sub>3</sub>Ru]<sup>2+</sup> unit and their photochemical reactions toward styrenes. *Dalton Trans.*, **2008**, 6709-6723. (査読あり)。

⑦ Gou Higashihara, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. Syntheses of Di- and Trinucleating Ligands having Triethylbenzene Core with N,N-Bidentate Tethers. Their Complexation toward Pd and Rh Organometallic Fragments. *Dalton Trans.*, **2008**, 1888-1898. (査読あり)。

⑧ Kazunori Uchida, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. Preparation and Photochemical Behavior of Organoruthenium Derivatives of Photochromic Dithienylethene (DTE): DTE-(RML)<sub>m</sub> (RML<sub>m</sub> = (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Ru(h<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>), (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)Ru(CO)<sub>2</sub>; n = 1, 2). *Organometallics*, **2007**, 26, 5030-5041. (査読あり)。

- ⑨ Akiko Inagaki, Shinichi Yatsuda, Shinichi Edure, Akiko Suzuki, Takeshi Takahashi, Munetaka Akita. Synthesis of Pd Complexes Combined with Photosensitizing of a Ruthenium(II) Polypyridyl Moiety through a Series of Substituted Bipyrimidine Bridges. Substituent Effect of the Bridging Ligand on the Photocatalytic Dimerization of  $\alpha$ -Methylstyrene. *Inorg. Chem.*, 46, 2432-2445, **2007**. (査読あり)。
- ⑩ Yuya Tanaka, Takehiro Ozawa, Akiko Inagaki, and Munetaka 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.* 928 – 933, **2007**. (査読あり)。
- ⑪ Yuya Tanaka, Akiko Inagaki, and Munetaka Akita. A photoswitchable molecular wire with the dithienylethene (DTE) linker, (dppe)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Fe-C $\equiv$ C-DTE-C $\equiv$ C-Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(dppe). *Chem. Commun.* 1169-1171, **2007**. (査読あり)。
- ⑫ Gou Higashihara, Masako Terada, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. C-C Coupling of Permetallated Ethene, ( $\mu_4$ -C=C)Ru<sub>2</sub>(FeCp\*)<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, with Alkynes, and Isolation of Labile MeCN Adduct, ( $\mu_4$ -C=C)Ru<sub>2</sub>(FeCp\*)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(NCMe)<sub>2</sub>. *Organometallics* 26, 439 – 444, **2007**. (査読あり)。
- ⑬ Miyuki Hirasa, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. Ruthenium and Chromium Complexes Bearing pH-indicators as the  $\eta^6$ -Arene Ligand: Synthesis, Characterization, and Protonation Behavior *J. Organomet. Chem.* 692, 93-110, **2007**. (査読あり)。

[学会発表] (計 31 件)

- (1) 村田 慧・稲垣 昭子・穂田 宗隆 「芳香族およびルテニウムポリピリジルバイクロモフォアを有するパラジウム錯体の合成とスチレン類の触媒的光オリゴメリゼーション」日本化学会第 90 春季年会 2010.3.29 近畿大学。
- (2) 板倉 亮・稲垣 昭子・穂田 宗隆・大沢 正久 「可視光増感性 Ru(II)錯体を複合化させた Ni 触媒によるアリールハライドの触媒的脱ハロゲン化反応」日本化学会第 90 春季年会 2010.3.29 近畿大学。
- (3) 安 祐輔・稲垣 昭子・穂田 宗隆 「ルテニウムポルフィリンを光捕集ユニットとして含むパラジウムアルキル錯体の合成と物性」日本化学会第 90 春季年会 2010.3.29 近畿大学。

- (4) Akiko Inagaki "Development of visible-light-driven catalytic transformation system of organic molecules" International Symposium on Chemical Conversion of Light Energy. 2010.3.28. Kinki Univ., Osaka.
- (5) Kei Murata・Akiko Inagaki・Munetaka Akita. "Syntheses and Photophysical Properties of Pd Complexes Containing a Bichromophoric Moiety: Extended Photocatalytic Activity under UV-vis Irradiation" 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics. 2009. 10.30. Rennes, France.
- (6) Akiko Inagaki "Catalytic alkene activation by visible-light sensitive palladium complexes." 4th International Symposium for Young Elements Chemists, 2009 Workshop on Organometallic Chemistry. 2009. 10.28. Kyushu University.
- (7) 板倉 亮・稲垣 昭子・穂田 宗隆・大沢 正久 「光増感性 Ru(II)錯体と Ni 錯体を複合化させた触媒によるアリールハライドの触媒的カップリング反応」第 59 回錯体化学討論会, 2009. 9.27 長崎大学文教キャンパス。
- (8) 村田 慧・稲垣 昭子・穂田 宗隆 「可視光増感ポリピリジルルテニウム及び芳香族クロモフォアを複合化したバイクロモフォアを有する Pd 錯体の合成と反応性」第 59 回錯体化学討論会, 2009. 9.27 長崎大学文教キャンパス。
- (9) A. Inagaki・S. Yatsuda・H. Nitadori・M. Akita. "Photo-catalytic Reactions of Olefins by Pd Complexes with Photosensitizing Ru(II) Polypyridyl Moiety" 18<sup>th</sup> ISPPCC 2009.7.8, Gateau Kingdom Sapporo.
- (10) H. Nitadori・A. Inagaki・M. Akita. "Substituent Effect of the Photosensitizing Ruthenium-Palladium Complexes on the Photocatalytic Dimerization of  $\alpha$ -Methylstyrene." 18<sup>th</sup> ISPPCC 2009.7.6, Gateau Kingdom Sapporo.
- (11) K. Murata・A. Inagaki・M. Akita. "Syntheses and Photophysical Properties of Pd Complexes Containing a Bichromophoric Moiety: Extended Photocatalytic Activity Under UV-vis Irradiation." 18<sup>th</sup> ISPPCC 2009.7.6, Gateau Kingdom Sapporo.
- (12) 村田 慧・稲垣 昭子・穂田 宗隆。「可視光増感ポリピリジルルテニウム及び紫外光吸収ユニットを複合化したバイクロモフォアを有する Pd 錯体の合成と光化学特性」日本化学会第 89 春季年会 2009.3.28. 日本大学理工学部船橋キャンパス。
- (13) 板倉 亮・稲垣 昭子・穂田 宗隆・大沢 正久 「光増感性 Ru(II)錯体と Ni 錯体を組み合わせ

せたハロゲン化アリアルルの触媒的ホモカップリング反応」日本化学会第 89 春季年会 2009.3.28. 日本大学理工学部船橋キャンパス。

(14) 稲垣昭子 「可視光エネルギーを利用した触媒的分子変換」第 5 回触媒相模セミナー 2008.11.13. 相模中央研究所

(15) 稲垣 昭子・中川 裕揮・穂田 宗隆「可視光増増部位を C-C シグマ結合で連結したビピリジルパラジウム錯体の合成と触媒的光反応」第 102 回触媒討論会 2008.9.25. 名古屋大学

(16) 似鳥 広幸・稲垣 昭子・穂田 宗隆「可視光増感性ポリピリジルルテニウム-パラジウム錯体を用いたスチレン類との光二量化反応における配位子の置換基効果」第 58 回錯体化学討論会 2008.9.22. 金沢大学角間キャンパス

(17) 似鳥 広幸・稲垣 昭子・穂田 宗隆. 「可視光増感性ポリピリジルルテニウム-パラジウム錯体を用いたオレフィン類との光二量化反応における配位子の置換基効果」第 21 回配位化合物の光化学討論会, 2008.8.6. 北里大学相模原キャンパス

(18) Akiko Inagaki, Takeshi. Takahashi, Hiroki. Nakagawa, Shinichi. Yatsuda, Munetaka. Akita. "Syntheses and Photocatalytic Reactions by Pd Complexes Containing Ru(II) Trisbipyridyl Moiety as a Visible-Light Absorbing Unit" ICC 14 Pre-Symposium Kyoto, 2008.7.9. Kyoto University.

(19) 村田 慧・稲垣 昭子・穂田 宗隆「可視光増感性ルテニウムポリピリジルユニットにピレニル基を導入したマイクロモフォアを含むパラジウム錯体の合成」日本化学会第 88 春季年会 2008. 3.29. 立教大学池袋キャンパス

(20) Akiko Inagaki, Shinichi Edure, Shinichi Yatsuda, Akiko Suzuki, Takahashi Takeshi, Munetaka Akita. "Photocatalytic Reactions of Pd Complexes Containing a Visible-Light Sensitive Ru(II) Moiety" 日本化学会第 88 春季年会 Asian Symposium, 2008. 3.28. 立教大学池袋キャンパス。

(21) 高橋 健・稲垣 昭子・穂田 宗隆「ビピリミジンを架橋配位子とするポリピリジルルテニウム-パラジウム錯体の合成と光増感部位の置換基効果」日本化学会第 88 春季年会 2008. 3.27 立教大学池袋キャンパス

(22) 似鳥 広幸・稲垣 昭子・穂田 宗隆「光増感性ポリピリジルルテニウム-パラジウム錯体を用いたスチレン類の触媒的光二量化反応における光増感ユニットの置換基効果の検討」日本化学会第 88 春季年会 2008.

3.27 立教大学池袋キャンパス

(23) 中川裕揮・稲垣 昭子・穂田 宗隆 「可視光増感部位を C-C シグマ結合を介して基質活性化部位に連結させたビピリジルパラジウム、ロジウム錯体の合成と連結様式に関する考察」日本化学会第 88 春季年会 2008. 3.27. 立教大学池袋キャンパス

(24) 稲垣昭子・穂田宗隆「可視光増感性ルテニウムポリピリジルユニットを有する有機金属錯体の合成と光反応」文部科学省科学研究費特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第 3 回若手コロキウム 2008.3.15. 大阪

(25) 稲垣昭子 「可視光増感ユニットをもつパラジウム錯体による触媒的光反応」分子科学研究所シンポジウム 2007. 12.4. 岡崎

(26) 稲垣 昭子・谷津田 伸一・高橋 健・穂田 宗隆「可視光増感ルテニウムポリピリジル部位を有するパラジウム錯体の合成と触媒的光反応」第 54 回有機金属討論会 2007.10.28. 広島大学

(27) 中川 裕揮・稲垣 昭子・穂田 宗隆 「 $\sigma$ (C-C)結合を介してポリピリジルユニットを導入したパラジウムおよびロジウム錯体の合成と光反応」日本化学会第 1 回関東支部大会 2007. 9.28. 首都大学東京南大沢キャンパス

(28) 高橋 健・稲垣 昭子・穂田 宗隆. 「トリフルオロメチル基を有する新規架橋配位子を導入したポリピリジルルテニウム-遷移金属複核錯体の合成と置換基効果の検討」日本化学会第 1 回関東支部大会 2007. 9.28. 首都大学東京南大沢キャンパス

(29) 似鳥 広幸・斎田 智秀・稲垣 昭子・穂田 宗隆「ピリジルピラゾリル基を有する光増感性ポリピリジルルテニウム誘導体への遷移金属フラグメントの導入とプロトン化反応」日本化学会第 1 回関東支部大会 2007. 9.28. 首都大学東京南大沢キャンパス

(30) 稲垣昭子・穂田宗隆「可視光増感性ユニットを持つ有機金属錯体による触媒的光反応」第 100 回 触媒討論会 2007. 9.20. 北海道大学

(31) 稲垣 昭子・谷津田 伸一・高橋 健・穂田 宗隆「可視光増感ルテニウムポリピリジル部位を含むアルキルパラジウム錯体によるオレフィン類の触媒的光二量化反応」第 20 回配位化合物の光化学討論会 2007. 8.7. シーサイドホテル舞子ビラ神戸

〔図書〕(計 1 件)  
穂田宗隆・稲垣昭子「可視光を駆動力とする触媒的分子変換反応」『化学』Vol.62, No. 8 (2007), p70-71.化学同人 (査読なし)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高尾 昭子 (TAKAO AKIKO)  
東京工業大学・資源化学研究所・助教  
研究者番号：00345357

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし