

# 研究報告書

## 「可視光エネルギーを駆動力とする触媒的分子変換システムの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 稲垣 昭子

### 1. 研究のねらい

本研究は、可視光エネルギーを精密有機合成反応における促進エネルギーとして利用しうる触媒システムの開発を目指している。太陽は膨大かつ無尽蔵なエネルギーを地球上に供給しているものの、希薄かつ断続的であるためにその効率的な利用が難しい。その太陽光を用いた発電や給湯システムはあるものの、精密有機合成反応へと利用した例はほとんどないのが現状である。われわれは、太陽光の主成分である可視光エネルギーを駆動力とする触媒的分子変換システムを構築するために、可視光を捕捉し、光照射下安定で、高活性を示す触媒を合成し、これを用いた触媒システムの構築を目的としている。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

光エネルギー捕捉ユニットとして可視光増感性ルテニウムポリピリジルユニットと、触媒中心となる有機金属ユニットを組み合わせることにより、様々な光増感性金属錯体を合成し、それらの同定や光物性を解明した。また、これらの錯体を用いて、可視光照射時におけるアルケン類の触媒的二量化反応の活性を比較することにより、光増感効果の高い触媒設計の指針を得ることができた。本系においては、光励起に伴う MLCT (metal-to-ligand charge transfer) がより反応中心側となる架橋配位子へ遷移させることにより、挿入反応に有利な構造変化をもたらすことが明らかとなった。このような実験事実は、DFT による励起状態計算および時間分解 IR を用いた高速分光においても裏付けられた。

このような事実をさらに触媒設計に生かし、さらに光増感効果の高い錯体合成に取り組んだ。光増感効果を高めるもう一つの因子として励起寿命に着目し、励起状態寿命が長くなることが報告されているバイクロモフォア錯体の合成に取り組んだ。可視光を吸収する色素としてルテニウムポリピリジル錯体およびイリジウムシクロメタレート錯体を選択し、もう一方の多環式芳香族(紫外光吸収)色素としてナフタレンを連結し、これらを直接連結した錯体のみが最も長寿命の励起種を生成することを明らかにした。このような錯体を用いると、可視光照射条件下で効率的にスチレン類の重合反応が進行し、光照射を停止すると重合反応も停止する。このような特色を生かし、暗所下で活性の高いモノマーと、照射時のみ重合するモノマーを組み合わせることにより、ブロック共重合体の組成を光で制御しえることが分かった。

#### (2) 詳細

## 研究テーマ A: 新規光増感性錯体の合成

我々は、可視光エネルギーを利用できる触媒開発として、新しい光増感性錯体の開発に取り組んだ。触媒部位として、有機金属ユニットを選択し、これらを可視光エネルギー捕捉ユニットと架橋配位子により連結することとした。(図1)

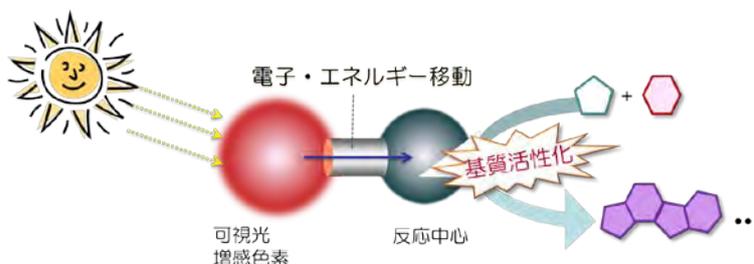


図 1 光増感性錯体

可視光捕捉ユニットには、としてルテニウム(II) ポリピリジル錯体およびイリジウム(III) シクロメタレート錯体を選択し、有機金属ユニットには様々な N,N-二座配位子と錯形成する Pd, Rh, Ru, Pt ユニットの導入に成功している。これらを連結する架橋配位子として主に窒素四座配位子である 2,2'-ビピリミジン配位子を選択した。これ以外にも、ビピリミジン配位子上の置換基導入や、新たな窒素多座配位子の合成にも成功している(図2)。

上述したような可視光捕捉ユニット、架橋配位子、有機金属ユニットを組み合わせた様々な光増感性錯体の合成に成功した。その中でテーマ C(後述)に関連して、パラジウムメチルユニットを導入した錯体について触媒反応探索が最も進み、それらの光物性調査を進めた。このように、電子的共役の強い連結様式を含む光増感性錯体の合成例は少なく、合成した錯体群はいずれも、これまでに例のない新規な錯体であり、その合成、光物性、反応性ともに大きなインパクトを与えた。

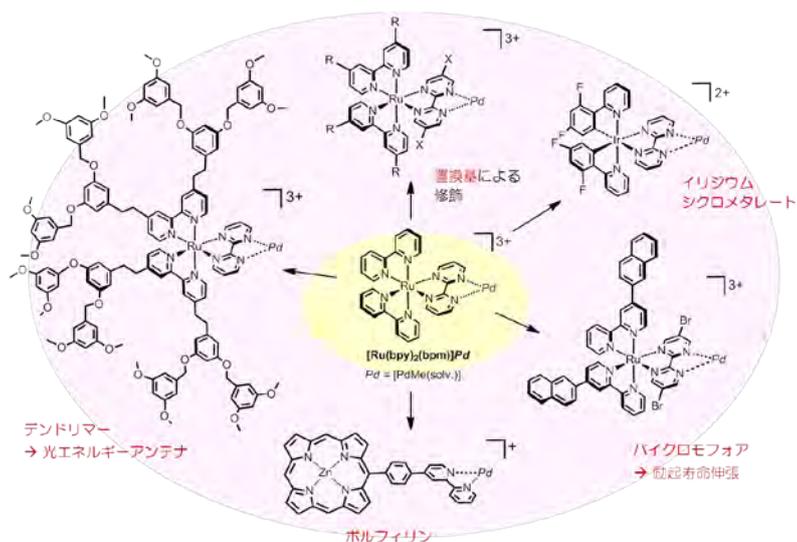


図 2. 様々な光増感部位を持つパラジウム錯体

### 研究テーマ B: 新規光増感性錯体の光物性調査

合成した一連の光増感性錯体の光物性として、紫外・可視吸収スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率、発光寿命測定を行い、系統的にその光物性を調査した。また、フォトドックスに関連した重要な物性の一つである酸化還元特性をサイクリックボルタンメトリーにより調査した。系統的な調査に基づき、どのような修飾、ユニットの選択が光物性の影響を与えるか理解することができた。

本系の特色の一つであるビピリミジンを導入した光増感ユニット  $[(bpy)_2Ru(bpm)]^{2+}$  の光化学過程自体、これまで明らかにされておらず、同領域のさきがけ研究者の一人である恩田先生（東京工業大学）との共同研究を通して、時間分解 IR による光化学過程の解析を進めた。

ピコ秒、ナノ秒領域の時間領域において、光励起種の架橋配位子側の C-H, C-C 伸縮振動数の変化が明確に観測された。これは、MLCT に伴い、電子遷移が架橋配位子側に起こることに伴う電子変化を反映していると考えられる。観測された各スペクトルピークを励起状態計算、重水素化体の測定によって帰属することができた（図 3）。

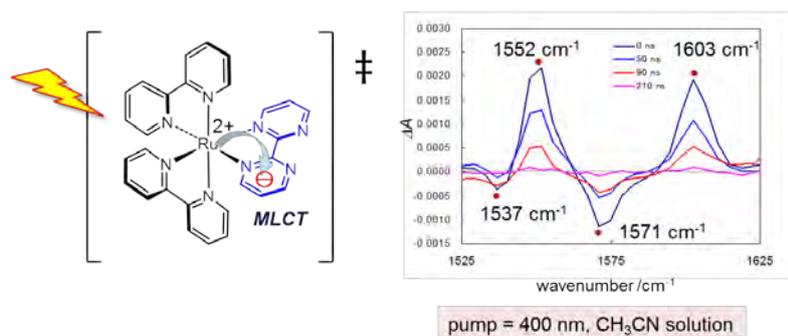


図 3. 時間分解 IR スペクトル（一部、400 nm, CH<sub>3</sub>CN 溶液）

### 研究テーマ C: 新規光増感性触媒の触媒反応探索

これら一連の触媒的光増感反応は、律速段階における基質が取り込まれた反応中間体の光励起状態が大きく影響するため、基質依存性が高い。特に、Pd-Me ユニートを触媒部位として導入した光増感性錯体の反応においては、アルケン類に対して高い触媒活性と光増感効果を示した。この系の中間体の光励起状態の構造を DFT 計算によって明らかにしたところ、励起状態では、基底状態と比べて図の Pd-C 結合が 0.3 Å も伸長することに伴い結合が弱まり、これが励起状態における光の促進効果であることが見出された（図 4）。

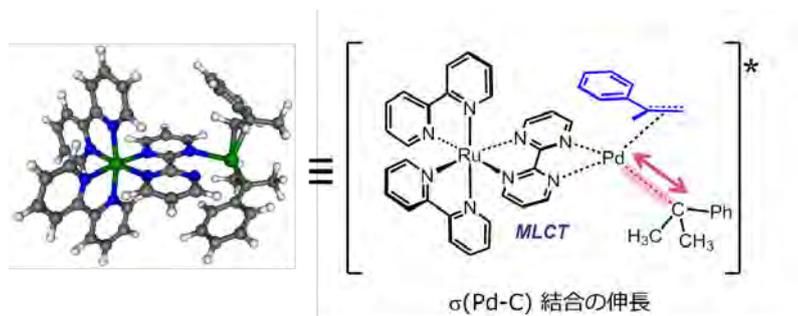


図 4. 励起状態における構造変化

合成した一連の光増感性触媒を用いて様々な反応へと展開した。たとえばナフチル基とルテニウムポリピリジルユニットあるいはイリジウムシクロメタレートを組み合わせたバイクロモフォア-Pd 触媒は、スチレン類の重合反応に高い光増感効果を示し、光照射時のみ重合反応が進行することを見出した。バイクロモフォア錯体の反応の特色を生かし、暗所下で重合する基質とスチレンの 2 種類の基質を組み合わせることにより、光照射時のみに主鎖にスチレンモノマーを導入したブロック共重合体が合成できることが分かった。ポリマー合成における新しい概念といえる。

様々な反応中心を導入することにより、多彩な触媒反応への展開が可能となった。Ru(bpy)(OH<sub>2</sub>) ユニットの新たな N2-N3 型架橋配位子を介してルテニウムユニットを導入することにより、これまでの Pd ユニットの反応とは異なる反応探索が可能となった。この錯体は水分子を酸化することにより Ru=O 種を生成し、これがスルフィド、アルケン類の酸化反応をフォトレドックスにより触媒することを見出した。今後はこの反応をアルカン類への反応へと展開する予定である。

### 3. 今後の展開

長寿命の光増感性錯体の合成と物性評価、反応性の調査を進めることによって、どのような触媒をデザインすればよいか、また、どのような反応性に対して光の効果を発現するのかといったことを系統的に調査することができた。このようなことを踏まえて様々な触媒を開発し、光でのみ実現しうるような反応開発を目指す。また、マイクロ秒、ピコ秒オーダーの短寿命光励起種の電子状態を明らかにすることによって光を用いる反応の本質を解明したい。

### 4. 自己評価

さきがけ研究での 3 年間に於いて、様々な光増感性錯体を合成し、その光物性や反応性の調査に集中することができた。特に、光による触媒の励起状態の電子構造に対する影響を、さきがけグループ内の共同研究により測定したデータによって、その一端を解明することができた。自グループ内では測定できない高速分光システムにより、時間分解測定を進めることができ、これはさきがけ研究の大きな成果である。また、分野の異なるアドバイザーとの豊富なディスカッションの機会により、多くの刺激を受けた。

「可視光エネルギーを利用した精密有機合成」という本来の狙いに対して、直接的にアプローチでき、光反応の効率化、重合反応制御システムを開発し、これらの系における光励起状態の違いなどを明らかにすることができた。さらには、Ru-Ru 二核錯体を用いたフォトレドックスによって水中の酸素添加反応を見出すことができ、水を酸素源とした酸化反応という、光合成システムに共通する触媒反応開発を進めることができた。

すなわち、光による精密有機合成につながる触媒反応、素反応のバリエーションをひろげつつ、光を用いた触媒反応における、光の効果の本質を解明することができ、「光励起状態を利用した有機合成」という新しい領域に対して大きな一歩を踏み出すことができた。また、領域全体のテーマと深く関連した水を利用した触媒的光酸化反応の開発を進めることができた。

### 5. 研究総括の見解

稲垣博士は、主にパラジウム (Pd) 錯体を触媒反応サイトとして分子内に組み込んだ 2 核

金属錯体系におけるアルケン類の2量化、ポリマー生成の発見を基礎に、可視光を用いた新しい物質変換反応系の開発を提案し採択された。さきがけ研究開始直後より光捕集機能と電子活性化機能を兼ね備えた増感系錯体部位と触媒反応部位を電子共役させた多種類の2核金属錯体を合成し、精力的に反応探索に挑戦した研究姿勢は高く評価される。従来は触媒反応の視点から研究展開を図ってきたが、さきがけ領域内での刺激、多くのディスカッションを経て、光化学的視点からの反応設計、解析にも挑戦した。特に、さきがけ研究者との共同研究による時間分解赤外分光を駆使した電子励起状態の構造化学解析は異分野連携による研究事例として特筆されるものである。しかし、一方で反応探索により、興味深いカップリング反応、クロスカップリング反応を見出しながらも、展開の不十分さや、領域アドバイザーとのディスカッションを必ずしも充分には生かしきれず、やや消化不良となった側面があるのは残念である。研究期後半には水を原料とする可視光物質変化反応への手掛かりを得ており、これまでのディスカッションを充分に生かして今後の一層の展開を大いに期待したい。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Kei Murata, Mizuki Araki, Akiko Inagaki, Munetaka Akita. "Syntheses, Photophysical Properties, and Reactivities of Novel Bichromophoric Pd Complexes Composed of Ru(II)-Polypyridyl and Naphthyl Moieties" <i>Dalton Trans.</i> , DOI:10.1039/C3DT50266J.
2. Hiroyuki Nitadori, Takeshi Takahashi, <u>Akiko Inagaki</u> , Munetaka Akita "Enhanced Photocatalytic Activity of $\alpha$ -Methylstyrene Oligomerization through Effective Metal-to-Ligand Charge-Transfer Localization on the Bridging Ligand" <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2012</b> , <i>51</i> , 51-62.
3. Kei Murata, Masaharu Ito, <u>Akiko Inagaki</u> , Munetaka Akita "Photocatalytic Styrene Polymerization by Novel Bichromophoric Pd Catalyst having Long Excited-State Lifetime." <i>Chem. Lett.</i> , <b>2010</b> , <i>39</i> , 915-917.
4. Akiko Inagaki, Munetaka Akita "Visible-light Promoted Bimetallic Catalysis." <i>Coord. Chem. Rev.</i> , <b>2010</b> , <i>254</i> , 1220-1239. (invited review in "Frontiers in Organometallic Chemistry: 2010")

### (2) 特許出願

特になし。

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)



1. 2012.9.5. XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC)  
"Modification of Visible-Light Sensitizing Moiety of Ru-Pd(Methyl) Complex Toward Efficient Catalyzed Photolysis" ○Akiko Inagaki•Hiroyuki Nitadori•Kei Murata•Munetaka Akita (oral)
2. 2012.9.6. XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC)  
"Bichromophoric Palladium Complexes Bearing Ru(II) / Ir(III) and Naphthyl Chromophores: Reactivity Photoswitching of Styrene Polymerization." ○K. Murata, A. Inagaki, M. Akita (poster)
3. 2012.9.6. XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC)  
"Visible-Light-Driven Organometallic catalysis" A. Inagaki, T. Koike, OM. Akita (oral)
4. 2010.10.17-21. The 6th International Symposium on Organic Photochromism (ISOP2010) (Nisseki Yokohama Hall) ○H. Nitadori•L. Ordronneau•A. Inagaki•M. Akita•V. Guerchais•H. Le Bozec "Polypyridyl Metal Chromophores Bearing Diarylethene Unit: Photochromism, Luminescence, Nonlinear Optics" (Poster, ポスター賞受賞)
5. 2010.12.12 2nd Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS) "Syntheses and Photoreactivities of Bichromophoric Palladium Complexes Composed of Polypyridyl Ruthenium and Naphthyl Chromophores" ○K. Murata, A. Inagaki, M. Akita (口頭)
6. 2010.12.15 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) "Visible-light promoted bimetallic catalysis" A. Inagaki•OM. Akita (oral).
7. 2010.7.23 The 6th Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 6) "Syntheses and Photocatalytic Reactivities of Pd Complexes Containing Bichromophoric Moiety Composed of Polypyridyl Ruthenium and Aromatic Compounds" ○K. Murata, A. Inagaki, M. Akita (poster)