T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	様々なカップリング反応を用いた新規光機能性多核錯体合成手法の開発
Title(English)	Development of synthetic methods for novel photofunctional multinuclear complexes using various C-C coupling reactions
著者(和文)	山崎康臣
Author(English)	Yasuomi Yamazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10073号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,岩澤 伸治,河野 正規,川口 博之,前田 和彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10073号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

Development of synthetic methods for novel photofunctional multinuclear complexes using various C-C coupling reactions

山崎　康臣（指導教員　石谷　治）

【序論】光機能性を有する金属錯体を化学結合により連結した多核錯体は、単核錯体を単に混合することでは得られない優れた新しい「光機能」を発現することができる。例えば、多核化に伴って生じる光増感能の増強および分子内電子移動、エネルギー移動の発現は、優れた“光増感剤”[1]や“光触媒”[2]、“光捕集系”[3]を構築する上で重要な要素となる。そのため、より高度な光機能性を有する金属錯体を創製するうえで、金属錯体の多核化は一つの有力な戦略であるといえる。このためには、より多様な多核錯体を、より簡便に合成するための新手法の開発が望まれる。この観点から近年注目されている多核錯体の合成手法として、錯体の配位子上に適切な官能基を導入し、それらを種々のカップリング反応によって連結する、いわゆる「ビルディングブロック方式」が挙げられる（図 1）[4]。この合成法の利点は、カップリングに必要な官能基を有してさえいれば複数の錯体どうしをワンポットで連結できるため、配位子の構造や金属中心の種類によらず、様々な錯体をヘテロな多核錯体内に選択的に配置することができる点にある。この合成手法を用いて合成した多核錯体の多くは、従来法すなわち、あらかじめ架橋された多座配位子に対して順次金属錯体を配位させていく方法では選択的に合成することが困難である。しかし、これまで報告されたビルディングブロック方式による合成法はまだ多様性に欠け、主に単核錯体どうしのカップリング反応に限られている。

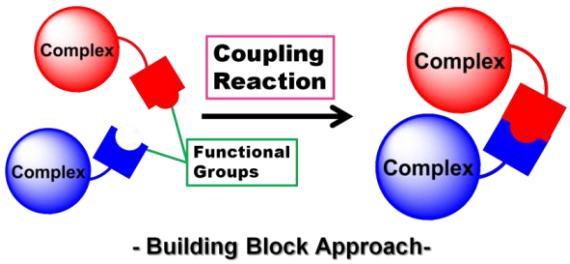

図 1. カップリング反応による多核錯体の合成

そこで本研究では､以下に示す 3 つの合成手法を新たに開発し、それらに適した反応条件を検討することで、ビルディングブロック合成手法の有用性と汎用性を向上させることを目指した。

（1）報告例のないカップリング反応を用いた簡便な連結手法の開発

（2）多核錯体の光物性、光触媒特性を調整・向上させるために必要な、連結部結合様式の変換手法の開発

（3）多核錯体同士を連結する手法の開発

【結果と考察】

1.　溝呂木―ヘック反応を用いたヘテロ多核錯体の合成

カップリング反応の活性点として“オレフィン”と“ブロモ基”は、金属錯体への導入が比較的容易である官能基である。しかし、これらの錯体に“溝呂木―ヘック反応”[5]を適用し、光機能性を有する金属錯体どうしの連結させた例はこれまで報告されていなかった。そこで様々な光機能性を有する金属錯体（Re(I), Ru(II), Ir(III)錯体など）のジイミン配位子上にブロモ基もしくはビニル基を導入し、溝呂木―ヘック反応による多核化を試みた。例えば、ブロモ基を有する Re(I)錯体とオレフィンを有する種々の金属錯体の 2 種類の錯体を含むアセトニトリル溶液を、酢酸パラジウムおよびリン配位子、酢酸ナトリウム共存下 75°C で加熱すると、溝呂木―ヘック反応が進行し新規ヘテロ 3 核錯体が比較的よい収率で生成した（図 2）。興味深いことに、この反応は嫌気下では進行せず、加熱中に空気をわずかに添加することで良好に進行することが分かった。いずれの目的 3 核錯体も、サイズ排除クロマトグラフィーを用いることで単離することに成功した。

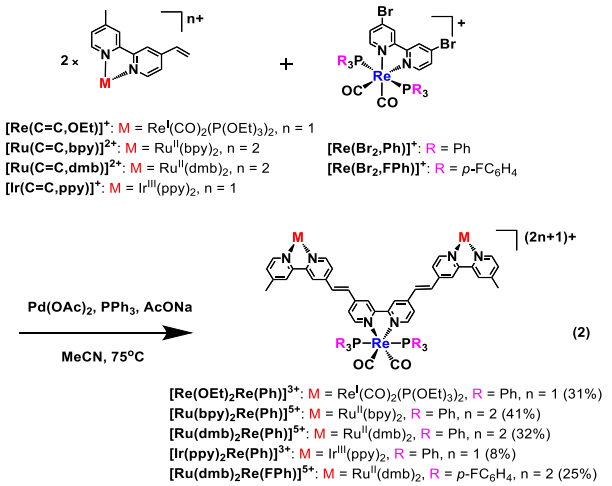

図 2. 溝呂木―ヘック反応を用いた新規ヘテロ 3 核錯体の合成

得られた 3 核錯体の可視部の吸収は、モデルとなる単核錯体と比べて長波長シフトし、そのモル吸光係数が増

大した。またそれらの励起寿命は、モデル単核錯体と比べて同等もしくはより長いものであった。これらの光物性変化は、広い可視光をより有効に利用できると言う観点から光増感剤として望ましいものである。

2. 溝呂木―ヘック反応の反応条件検討と新規ホモカップリング反応条件の開発

上述した溝呂木―ヘック反応を、リン配位子非存在下において行うと、空気を添加しなくても反応が良好に進行することを見いだした。しかし、副反応としてブロモ基を有する錯体同士が反応するホモカップリングが観測された。このホモカップリング反応の抑制は、過剰量のオレフィンを有する錯体を用いることで達成できた。逆にオレフィンを有する錯体を共存させない条件、すなわちブロモ基を有する錯体だけを反応に用いるとホモカップリング反応が選択的に進行した。以上の結果より、①リン配位子存在下、反応中に空気を添加するか、②リン配位子非存在下、オレフィンを有する金属錯体を過剰量添加することで溝呂木―ヘック反応を選択的に進行させることが可能で、②と同様の反応条件下でオレフィンを有する錯体を加えなければホモカップリング反応を選択的に行えることがわかった。これら 3 つの選択的なカップリング反応の条件を組み合わせることで図 3 に示すような従来合成が困難であった新規多核錯体の合成に成功した。

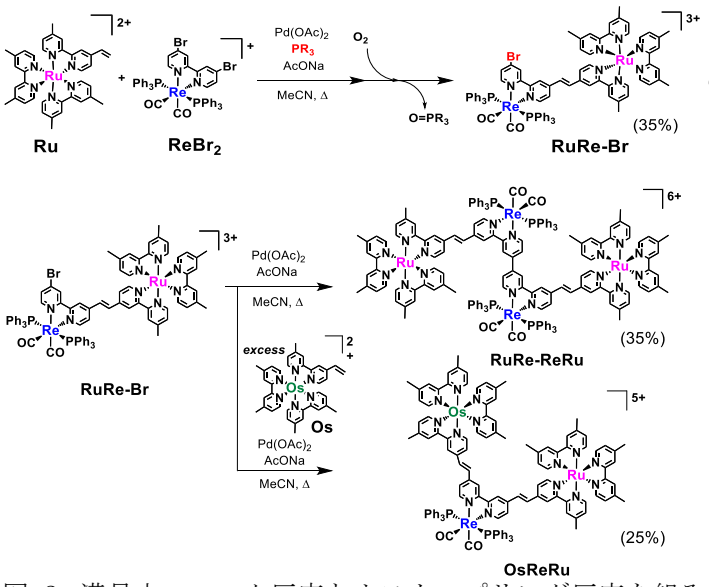

図 3. 溝呂木―ヘック反応とホモカップリング反応を組み合わせた新規多核錯体の合成

3. 光化学的水素添加反応

上述の方法により合成した多核錯体は、いずれも不飽和炭素結合によって連結されているためジイミン配位子のπ共役系が大きく広がっている。このようなπ共役系の延伸は、触媒となる錯体の還元力を低下させてしまうことが知られている [6]。従って、より高機能な光触媒の開発の観点から、得られた多核錯体内の連結部分の不飽和結合を飽和結合に変換することは重要である。そこで、得られた錯体の光増感能を利用した光化学的な水素添加反応を試みた。その一例を図 4 に示す。溝呂木―ヘック反応を用いて合成した Ru-Re 三核錯体（**Ru=Re=Ru**）を含むアセトニトリル/ピリジン/トリフルオロ酢酸(3:1:0.1 v/v/v)混合溶液中、犠牲還元剤（ベンゾイミダゾール誘導体、BIH）共存下、600 nm の単色光を照射したところジイミン配位子間にある二重結合の還元が進行した。イオン交換カラムクロマトグラフィーを用いて精製することで、比較的良好な単離収率で目的とする 3 核錯体を得ることができた。還元後の 3 核錯体 **Ru-Re-Ru** は、反応前の **Ru=Re=Ru** と比べてより優れた光触媒能を示した。

この二重結合の水素添加反応は、異なるリン配位子を持つ Re 錯体部や、Ir (III)錯体部を相互に結合した様々な多核錯体にも適用することができた。またこの方法は、オレフィンメタセシスや薗頭カップリングを用いて合成した多核錯体の結合部に生成する三重結合にも適用できることがわかった。このように、様々なカップリング反応と、この水素添加反応を組み合わせることで、多様な多核錯体光触媒を合成ができることが明らかとなった。

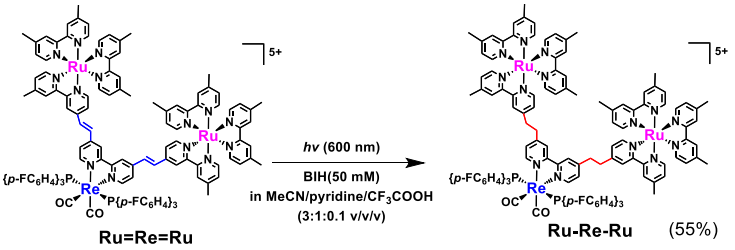

図 4. 溝呂木―ヘック反応を用いて合成した多核錯体の光化学的な水素添加反応

また、水素添加反応は同組成の溶媒中、支持電解質（Et_4NBF_4 0.1 M）存在下、バルク電解を行うことによって電気化学的にも進行させられることがわかった。この方法により、光励起寿命の短い、光化学的還元反応が適用できない多核錯体であっても、ビニレン架橋部の水素還元が可能になった。

4. リング状 Re(I)多核錯体をビルディングブロックとして用いた新規光捕集機能性多核錯体の合成

多核錯体をビルディングブロックとして用いることができれば、他の錯体との複合化によって、より高度な光機能性多核錯体を合成できる可能性がある。そこで優れた光増感剤として知られるリング状 Re(I)多核錯体に着目し、他の単核錯体もしくは多核錯体と連結した多核錯体の合成を試みた（図 5）。ブロモ基（もしくはオレフィン）を有するリング状 Re(I)多核錯体を、従来の合成手法を適用することで比較的高い収率で得た。得られたブロモ基を有するリング状 Re(I)多核錯体を含むアセトニトリル溶液を、酢酸パラジウムと酢酸ナトリウム存在下、65ºC で加熱を行うと、ホモカップリング反応が選択的に進行し、リング状 Re(I)多核錯体どうしが連結した 6 核錯体が得られた。一方、過剰量のオレフィンを有する Ru(II)錯体を共存させて同条件下で反応させると選択的な溝呂木―ヘック反応が進行し、リング状 Re(I)多核錯体と Ru(II)錯体が連結した 4 核錯体の合成に成功した。このように、ビルディングブロック方式の合成手法が多核錯体どうしの連結においても有用であることが明らかになった。

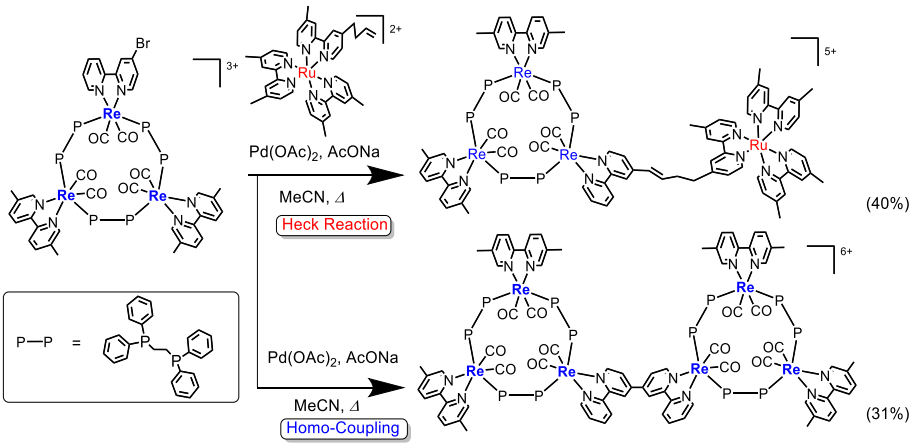

図 5. 溝呂木―ヘック反応およびホモカップリング反応を用いてリング状 Re 多核錯体を他の錯体と連結した多核錯体の合成

得られた多核錯体においては、効率の良い分子内励起エネルギー移動が進行した。6 核錯体では、架橋配位子を有する Re 錯体部、4 核錯体では Ru 錯体部にそれぞれ励起エネルギーを集約できることがわかった。エネルギー捕集効率は、6 核錯体では 99%、4 核錯体では 87%と見積もられた。リング状 Re(I)多核錯体がアンテナ分子として働き、エネルギー集約部位へと励起エネルギーが移動することで、優れた光捕集系を構築することに成功した。

【参考文献】(1) T. Morimoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 13266. (2) Y. Tamaki *et al.*, *Faraday Discuss.*, **2012**, *155*, 115. (3) Y. Yamamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11743. (4) T. Ren, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4185. (5) R.F. Heck *et al.*, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2320. (6) Z.-Y. Bian *et al.*, *Polyhedron*, **2012**, *32*, 78.

【論文目録】(1) Y. Yamazaki, T. Morimoto, O. Ishitani, “Synthesis of Novel Photofunctional Multinuclear Complexes Using a Coupling Reaction”, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 11626-11635; (2) Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, “Photocatalytic reduction of CO_2 using metal complexes”, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, *accepted*. (3) Y. Yamazaki, O. Ishitani, “Selective “Synthesis of Various Photofunctional Multinuclear Complexes Using Coupling Reactions”, *in preparation*; (4) Y. Yamazaki, A. Umemoto, O. Ishitani, “Photochemical and electrochemical hydrogenation of π conjugated bridging ligands on photofunctional multinuclear complexes”, *in preparation*. 他 2 報

【講演目録】(1) 山崎康臣・森本樹・石谷治、「カップリング反応を用いた光機能性多核錯体の合成」、日本化学会第 94 春季年会(2014)、4F1-40、愛知、2014 年 3 月（学生講演賞）; (2)Yasuomi Yamazaki, Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani, “DEVELOPMENT OF A NEW COUPLING METHOD OF PHOTOFUNCTIONAL METAL COMPLEXES”, 21st Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Poland, July 2015. 他 9 件