

平成 26 年度修士論文

環状四核ルテニウム錯体の合成と  
それをホストとするアントラセン類の  
包接挙動と光反応

首都大学東京大学院都市環境科学研究科

分子応用化学域

学修番号 13888449

氏名 森山良太

指導教授 山口素夫

## 目次

### 第1章 緒論

- 1.1 環状多核錯体
- 1.2 空孔を有する化合物の反応サイトへの利用
  - 1.2.1 環状多核錯体を空孔とした反応サイトへの応用
  - 1.2.2  $\gamma$ -シクロデキストリンを空孔とした反応サイトへの応用
- 1.3 ルテニウム錯体の光増感能
  - 1.3.1 光増感効果
  - 1.3.2 ルテニウム錯体のアントラセンへの光増感効果 (三重項増感剤)
- 1.4 当研究室の研究過程
  - 1.4.1 環状四核ルテニウム錯体および環状三核ルテニウム錯体の合成
  - 1.4.2 環状四核錯体の包接挙動
  - 1.4.3 環状四核錯体の光解離反応
  - 1.4.4 環状四核錯体存在下におけるアントラセンカルボン酸の光二量化反応
- 1.5 本研究の目的

### 第2章 単核・四核ルテニウム錯体の合成

- 2.1  $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  の合成
- 2.2  $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{pytpy})]\text{Cl}$  の合成 (対イオン交換)
- 2.3  $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4](\text{PF}_6)_8$  の合成
- 2.4  $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$  の合成
- 2.5 結論

### 第3章 アントラセン誘導体の合成

- 3.1 アントラセンカルボン酸二量体の合成
- 3.2 結論

### 第4章 各溶媒中におけるルテニウム錯体の光反応性

- 4.1 環状四核錯体の光解離反応
  - 4.2.1  $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$  への緩衝液中での光照射
  - 4.2.2  $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$  へのメタノール中での光照射
    - 4.2.2.1 UV-vis スペクトルによる反応追跡
    - 4.2.2.2  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによる反応追跡
- 4.2 結論

## 第5章 環状四核錯体のアントラセン類をゲストとする包接挙動

### 5.1 アントラセンカルボン酸の包接挙動の検討

#### 5.1.1 Job's plot による錯体形成比率の算出 (緩衝液中)

#### 5.1.2 UV-vis スペクトル滴定による包接挙動の検討

##### 5.1.2.1 緩衝液中での包接

##### 5.1.2.2 30%メタノール緩衝液中での包接

#### 5.1.3 $^1\text{H}$ ・二次元 NMR スペクトルによる包接挙動の検討

##### 5.1.3.1 $^1\text{H}$ NMR による評価

##### 5.1.3.2 ROESY による評価

#### 5.1.4 DOSY スペクトルによる拡散係数の検討

### 5.2 アントラセンカルボン酸二量体の包接挙動の検討

#### 5.2.1 UV-vis スペクトル滴定による包接挙動の検討

##### 5.2.1.1 緩衝液中での包接

##### 5.2.1.2 30%メタノール緩衝液中での包接

### 5.3 結論

## 第6章 空孔内での光二量化反応の検討

### 6.1 環状四核錯体存在下でのアントラセンカルボン酸の光二量化反応の検討

#### 6.1.2 緩衝液中での光二量化反応の検討 (窒素雰囲気下)

##### 6.1.2.1 キセノンランプを光源とする反応の検討

### 6.2 単核ルテニウム錯体存在下でのアントラセンカルボン酸の光二量化反応の検討

#### 6.2.1 $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{pytpy})]\text{Cl}$ 存在下での光二量化反応の検討 (緩衝液、窒素雰囲気下)

### 6.3 結論

## 第7章 環状四核錯体の触媒的利用の検討

### 7.1 過剰量のゲスト添加に伴う光二量化反応の検討

#### 7.1.1 ゲスト逐次添加による検討

#### 7.1.2 初期過剰濃度での検討

### 7.2 結論

## 第8章 総括

# 第 1 章

## 緒論

## 1.1 環状多核錯体

環状多核錯体とは分子骨格に複数の金属錯体が組み込まれた環状構造を持つ超分子である。一般的に、配位方向を制御した単核錯体とそれを架橋する架橋配位子のユニットで構成されている。環状多核錯体の先駆けとなったのは、1990年に藤田らにより発表された環状四核パラジウム錯体である。<sup>1)</sup> この環状四核パラジウム錯体は中心に空孔を有しており、疎水性相互作用を駆動力として、水中で有機分子を取り込む（包接する）ことが報告されている。<sup>2)</sup>

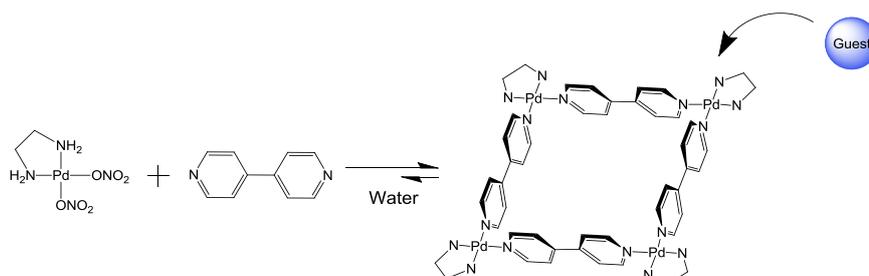


Fig. 環状四核パラジウム錯体<sup>1)</sup>

また、環状多核錯体の特徴として、原料となる単核錯体と架橋配位子を自己集合することで、容易に合成することができ、錯体の金属種<sup>3)</sup>や配位子の構造を変える事で、環状多核錯体の骨格を制御する事が可能である。環状三核錯体<sup>4)</sup>や籠状、半籠状錯体<sup>5)</sup>など様々な構造が報告されている。

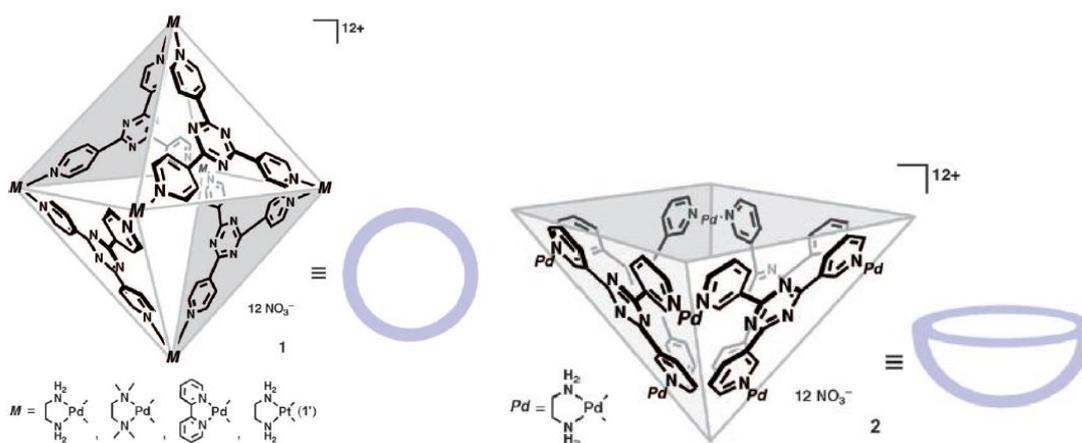


Fig. 籠状および半籠状多核錯体<sup>5)</sup>

## 1.2 空孔を有する化合物の反応サイトへの利用

分子骨格内に空孔を持つ化合物は、その空孔にゲスト分子を取り込み、空孔を反応サイトとして用いることが可能である。ホストの空孔内で反応を行う事で、包接されていない溶媒中とは異なる反応挙動を示すことが報告されている。ホストのキラリティーや空孔サイズによる生成物の不斉や立体選択性を誘起し、2分子反応では空孔内に取り込まれ分子同士が近づくことで反応が促進されるなどの報告<sup>5)</sup>がされている。

### 1.2.1 環状多核錯体を空孔とした反応サイトへの応用

環状多核錯体は空孔を有し、有機分子を取り込めることから、反応サイトとしても利用する事ができ、籠状・半籠状錯体をホストとする空孔内でのオレフィン類の[2+2]光環化反応が報告<sup>5)</sup>されている。

アセナフチレンをゲスト分子とした場合には、ホスト非存在下では、**syn**体と**Anti**体の混合物が得られる一方で、籠状錯体では**syn**体が高選択的に生成する。<sup>5)</sup> また、半籠状錯体においても、同様に、光二量化反応の促進および、生成物の立体選択性を示すことが報告されている。

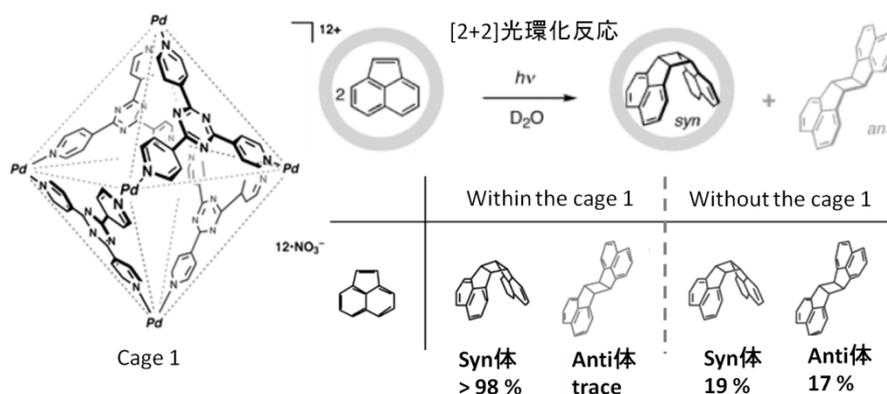


Fig. 籠状錯体空孔内でのオレフィン類の光二量化反応<sup>5)</sup>

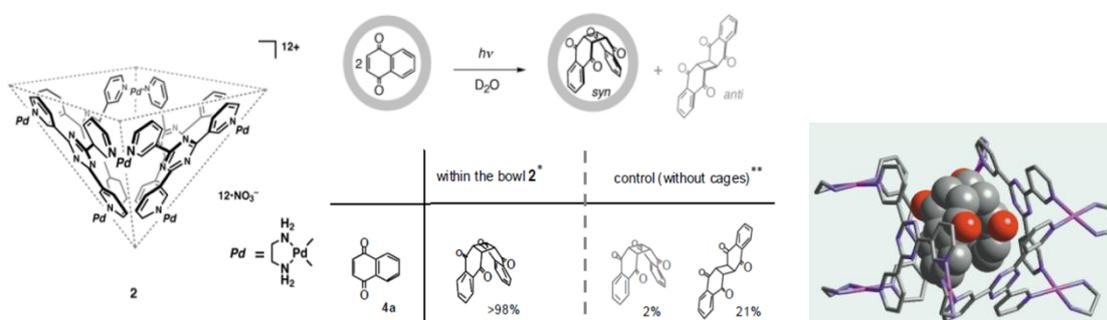


Fig. 半籠状錯体空孔内でのオレフィン類の光二量化反応<sup>5)</sup>

(右 : The crystal structure of dimer of syn isomer and cage2)

### 1.2.2 $\gamma$ -シクロデキストリンを空孔とした反応サイトへの応用

空孔を有する有機化合物の代表例としてシクロデキストリン(CD)がある。シクロデキストリンはグルコースのユニット数により $\alpha$  (ユニット数6)、 $\beta$  (ユニット数7)、 $\gamma$  (ユニット数8)と区別される。ユニット数に伴い空孔サイズも変化しており、芳香族化合物(ナフタレン類、アントラセン類)の場合には、 $\alpha$ -CDは包接せず、 $\beta$ -CDは1分子、 $\gamma$ -CDは2分子包接することが知られている。<sup>6,7)</sup>

空孔内を2分子反応の反応サイトとして利用する場合には、 $\gamma$ -シクロデキストリンが用いられる。また、シクロデキストリンを構成するグルコースは不斉炭素を5つ有しており、シクロデキストリンは不斉を有するホスト材料としての報告<sup>8)</sup>もされている。報告例の1つとして、2-アントラセンカルボン酸(AC)をゲスト分子に用いて、空孔内での光二量化反応を行うと生成物に立体選択性およびキラリティーが誘起される。

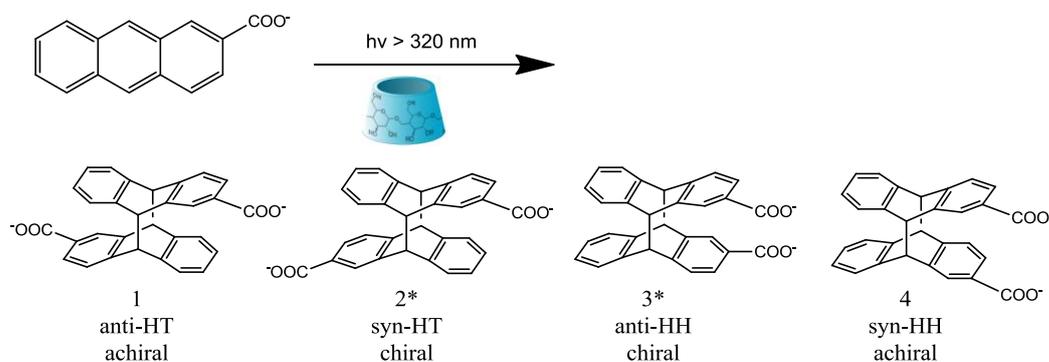


Fig. Photodimerization of AC

Table. Photodimerization of AC and  $\gamma$ -CD in aqueous buffer(pH 9)<sup>8)</sup>

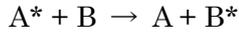
[AC] / mA	[ $\gamma$ -CD] / mA	G / H	Relative yield / %				% ee*	
			1	2	3	4	2	3
0.4	0	0.0	42.0	36.0	13.8	8.1	-0.6	-0.9
0.4	0.2	2.0	43.0	43.8	7.8	5.4	30.9	-2.4
0.4	0.4	1.0	43.0	44.0	7.6	5.4	31.6	-2.7

※ee : enantiomeric excess (鏡像体過剰率)

### 1.3 ルテニウム錯体の光増感効果

#### 1.3.1 光増感効果<sup>9)</sup>

光増感とは、励起状態の光増感剤 (A) が失活する際に、基底状態の基質 (B) にエネルギー移動を起こして、励起状態の基質を生成する事である。

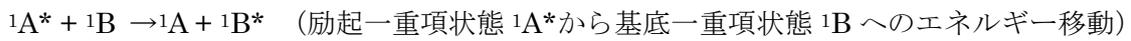


分子間のエネルギー移動にはいくつかあり、大きく「フェルスター機構」と「デクスター機構」に分けられる。

##### <フェルスター機構>

電子は振動 (波動運動) しており、励起一重項分子  ${}^1A^*$  においても LUMO に励起された電子は波動運動をしており、それに伴い電場変動 (双極子振動) が起こっている。基底状態の基質  ${}^1B$  の HOMO の電子の波動運動が  ${}^1A^*$  の双極子振動に共鳴して LUMO の波動運動に変化して励起状態  ${}^1B^*$  へと励起される。そのため、「共鳴機構」「双極子-双極子機構」ともいう。

このエネルギー移動は共鳴によるため、分子 A と B の接触は必要なく長距離 ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) のエネルギー移動が可能となる。また、基底一重項から励起三重項状態への直接の吸収 ( $S_0 \rightarrow T_1$ ) は禁制であり、基質の HOMO の電子を LUMO に励起するフェルスター機構では許容遷移の一重項間のエネルギー移動のみが起こる。



##### <デクスター機構>

分子間の接触により「励起状態  $A^*$  で励起された電子」が「基底状態 B の電子」と交換されることでエネルギー移動が起こる。そのため、分子間接触でエネルギー移動が起こるため、スペクトル的な性質は含まれない。フェルスター機構の基質内の電子を励起するのではなく、増感剤 A の電子が基質 B に移動するため、許容遷移の一重項エネルギー移動だけでなく、三重項励起状態  ${}^3A^*$  から三重項励起状態  ${}^3B^*$  を生成する三重項エネルギー移動も可能となる。

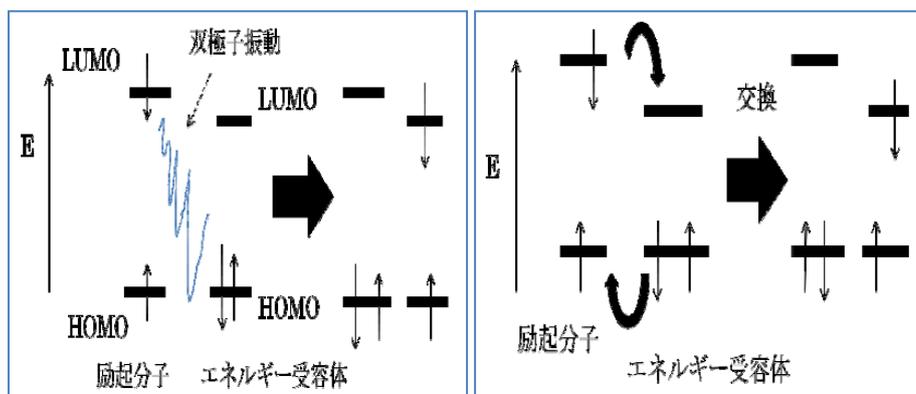
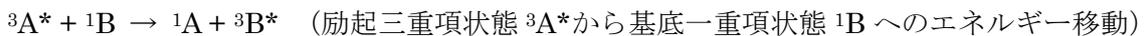


Fig. エネルギー移動 (左: フェルスター機構、右: デクスター機構)

### 1.3.2 ルテニウム錯体のアントラセンへの光増感効果（三重項増感剤）

ルテニウム錯体は光励起により最低励起状態の三重項  $^3\text{MLCT}$  状態へと項間交差し、長い励起寿命を有する事から、ルテニウム錯体は三重項エネルギー移動による三重項光増感剤として働く事が可能である。<sup>10)</sup>

ルテニウム錯体からアントラセンへの光増感機構は、 $^3\text{MLCT}$  状態のルテニウム錯体から基底状態のアントラセンにデクスター機構による三重項エネルギー移動を起こし、励起三重項状態のアントラセン( $^3\text{An}^*$ )が生成する。2 分子の励起三重項状態のアントラセンが接触する事で三重項-三重項消滅 (Triplet Triplet annihilation : TTA) により励起一重項状態のアントラセン( $^1\text{An}^*$ )と基底状態のアントラセン( $\text{An}$ )が生成する。さらに  $^1\text{An}^*$ と  $\text{An}$  が接触する事で光二量化反応が進行して二量体が生成する。また、ルテニウム錯体からアントラセンへのデクスター機構でのエネルギー移動は以下のように推定される。

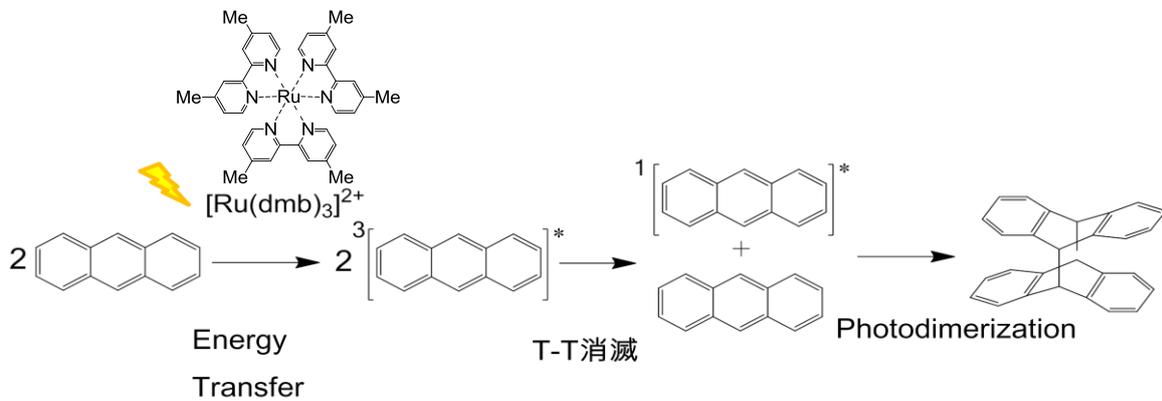


Fig. 三重項増感剤による An の光二量化反応<sup>10)</sup>

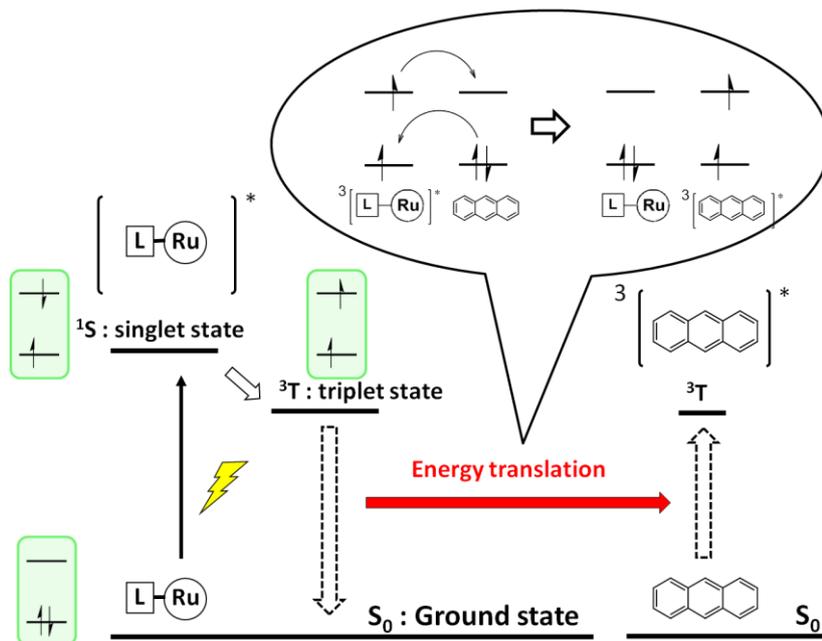
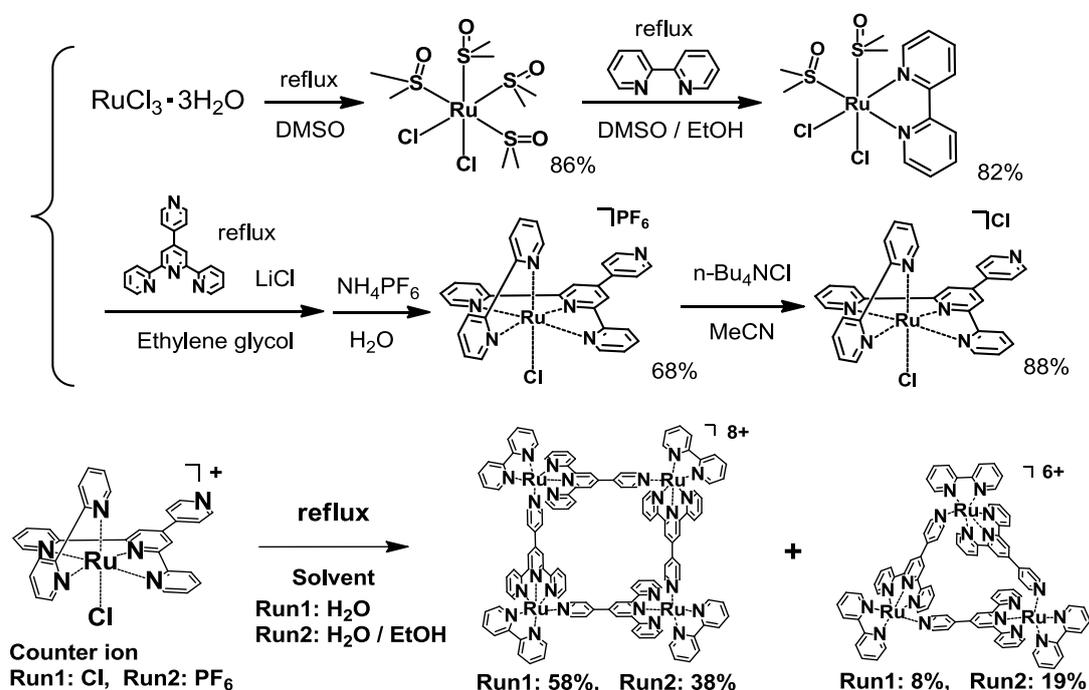


Fig. デクスター機構 (Ru-An)

## 1.4 当研究室の研究過程

### 1.4.1 環状四核ルテニウム錯体および環状三核ルテニウム錯体の合成

当研究室では、原料となる架橋配位子を単核錯体に組み込んだ三座・二座混合配位型錯体を水/エタノール中で自己集合する事により環状四核ルテニウム錯体および環状三核ルテニウム錯体の合成、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒、アセトニトリル：水：飽和硝酸カリウム=10：2：1）による精製に成功した。<sup>11)</sup> さらに、溶媒に配位力の弱いアセトンを用いて自己集合する事により環状三核錯体の選択的な合成に成功した。<sup>12)</sup> また、水溶液中、100°C条件下においては、環状四核錯体と環状三核錯体は平衡状態にあり、より高濃度（ルテニウム濃度）の条件下で反応する事で、環状四核錯体を優先的に合成できることを明らかにした。<sup>13)</sup>



Scheme. 環状四核錯体および環状三核錯体の合成

Table 環状多核錯体合成の濃度依存性（水溶液中）

ルテニウム濃度 (M)	還流時間	割合 (四核:三核)
$1.0 \times 10^{-1}$	18日	91 9
$5.0 \times 10^{-2}$	12日	71 29
$1.6 \times 10^{-2}$	15日	60 40
$5.1 \times 10^{-3}$	19日	44 56

### 1.4.2 環状四核錯体の包接挙動

環状四核錯体および環状三核錯体は中央に空孔を有するため、ホスト分子としてゲストを包接し、ホスト・ゲスト錯体を形成する事が報告されている<sup>11,12)</sup>。環状多核ルテニウム錯体の空孔内部は疎水性であり、環状骨格にピリジル系配位子を用いている事で $\pi$ 電子欠如型であるため、ゲストには $\pi$ 電子豊富なゲスト分子が包接されホスト・ゲスト錯体を形成しやすいと考えられた。また、これまでの包接されたゲスト分子の結果から、環状四核錯体の包接能は芳香族化合物2分子、環状三核錯体で芳香族化合物1分子の包接能を有している事が明らかになった。また、フェロセンカルボキシレート、フェロセンジカルボキシレートの結合定数から静電的相互作用も働いている事も考えられる。また、下記のゲスト分子以外にもアダマンタノール、1,1'-ビ-2-ナフトールなどについても結合定数の算出が行われている。

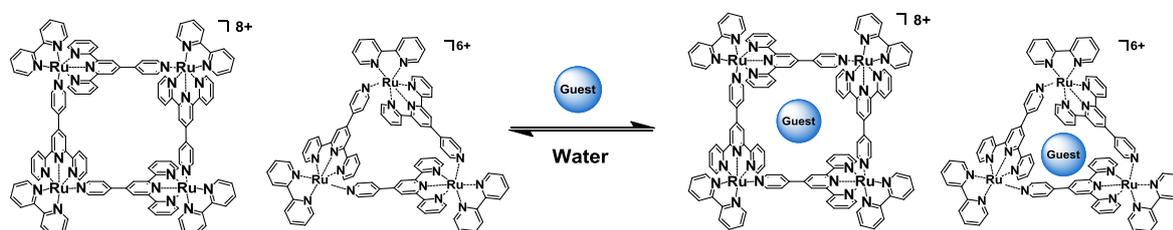
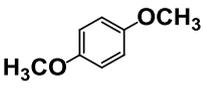
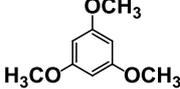
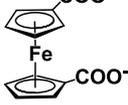
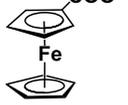


Table ゲスト分子および会合定数

Guest					
Measurement method		UV-vis	UV-vis	<sup>1</sup> H NMR	<sup>1</sup> H NMR
Square	ホスト : ゲスト	1 : 2	1 : 2	1 : 1	1 : 1
	結合定数 (Ka)	$1.4 \times 10^4$ (1 : 1) $2.5 \times 10^3$ (1 : 2)	$2.6 \times 10^4$ (1 : 1) $3.6 \times 10^3$ (1 : 2)	$2.8 \times 10^4$	$9.4 \times 10^3$
Triangle	ホスト : ゲスト	1 : 1	1 : 1		
	結合定数 (Ka)	$6.0 \times 10^3$	$1.6 \times 10^4$		

### 1.4.3 環状四核錯体の光解離反応

ピリジル系配位子を有するルテニウム錯体は配位性溶媒中で光照射することで、配位子の置換が起こることが知られている。配位性溶媒としてアセトニトリル、アセトン、水を用いてルテニウム環状四核錯体の配位性溶媒中での光照射に対する挙動の観察を行った結果、配位力（ルテニウムに配位した時の熱反応による置換のされやすさ）の強いアセトニトリル中では配位子置換が起こり、単核錯体のアセトニトリル錯体へと解離された。一方で、配位力の弱いアセトンや水中での光照射では、環状四核錯体・環状三核錯体の単核錯体への解離は確認されなかった。また、酸性水溶液中では、徐々に環状四核錯体の解離反応が進行した。環状四核錯体に配位性溶媒中で光を照射すると、架橋配位子の解離が起こり、その溶媒が配位力の強いアセトニトリルの場合、光照射によりさらに解離反応が進行し、最終的に単核錯体を生成する。一方、配位力の弱い水中では、架橋配位子の一部が解離した後、水は熱により置換のされやすい配位子であるため、近傍に存在する解離した架橋配位子と熱により即座に置換反応を起こし、環状構造が再生すると考えられている。酸性水液中では、解離したピリジン架橋部の窒素にプロトンが付加して再配位を阻害し、解離反応が進行したと考えられる。<sup>11)</sup>

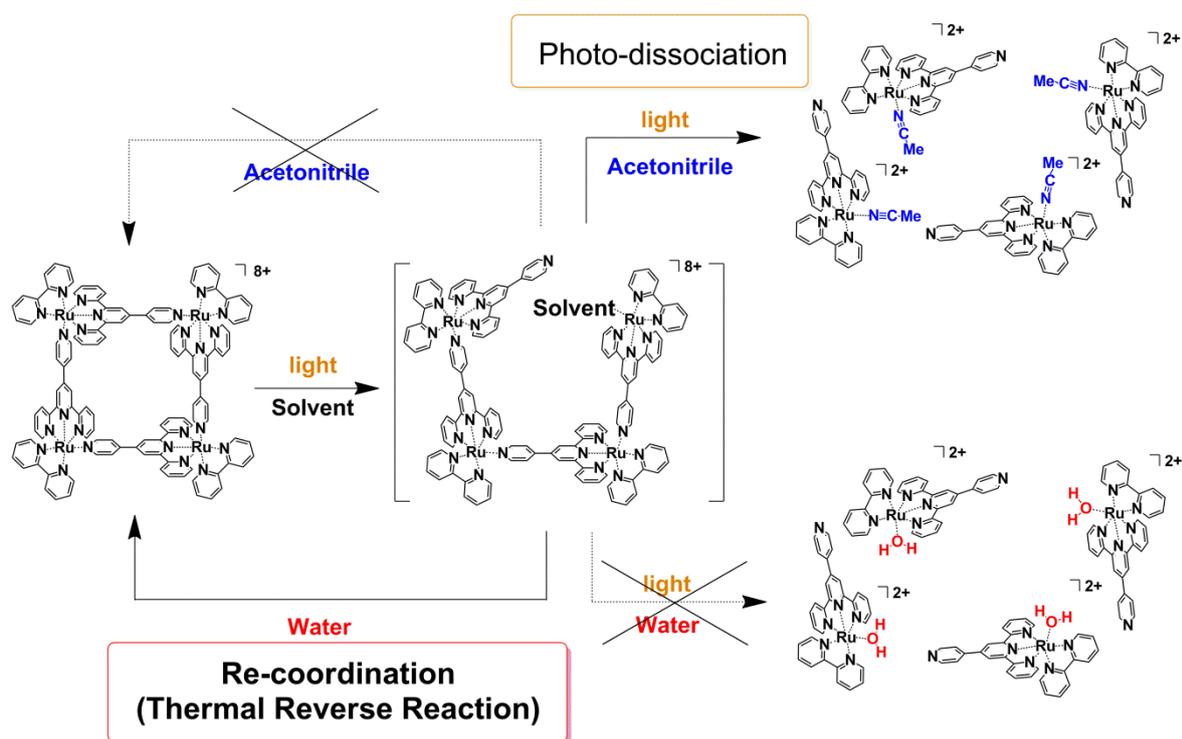


Fig. 光解離反応推定機構

#### 1.4.4 環状四核錯体存在下におけるアントラセンカルボン酸の光二量化反応

空孔を有する環状多核錯体は反応サイトとして応用<sup>5)</sup>されており、当研究室で合成された環状四核錯体も2分子の芳香族化合物を取り込めることから、反応サイトとしての応用が期待された。そこで、 $\gamma$ -シクロデキストリンを宿主とする空孔内反応の報告<sup>8)</sup>のあるアントラセンカルボン酸を用いて、環状四核錯体の空孔を反応場として光二量化反応を検討した結果、環状四核錯体に包接されることで、光二量化反応が促進される事を見出している。<sup>12)</sup>

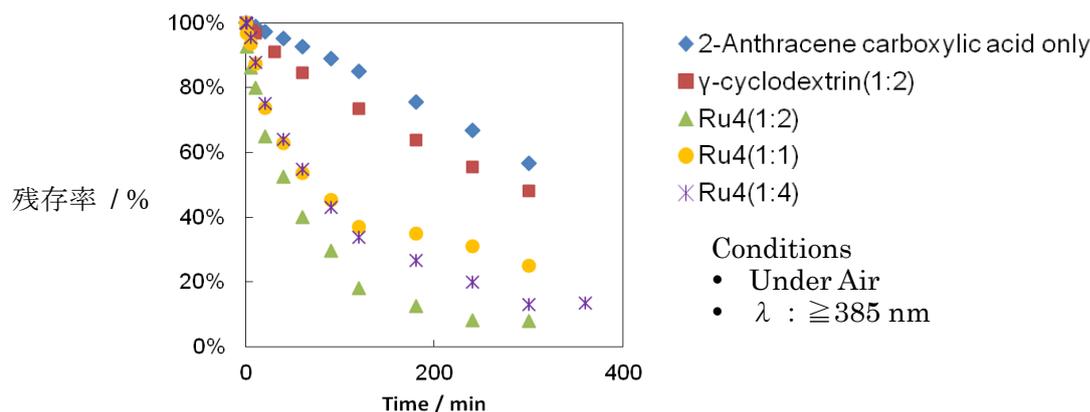


Fig. 光照射に対するアントラセンカルボン酸の残存率の時間変化 ( $\geq 385$  nm)<sup>12)</sup>

さらに、アントラセンカルボン酸が吸収しない505 nm以上の光を照射することでも光二量化反応が促進されることから、ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ と同様に環状四核錯体が光増感剤として働いていることを見出している。

一方で、酸素存在下では酸素が三重項消光剤として働き、ルテニウム錯体の光増感により一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )が発生する事が報告<sup>14,15)</sup>されており、アントラセンと $^1\text{O}_2$ の反応によりペルオキシアントラセンとアントラキノンが生成する事が報告<sup>16)</sup>されていることから、ルテニウム錯体による三重項光増感により一重項酸素の発生を伴うペルオキシアントラセンの生成が進行する事が考えられる。

そのため、窒素雰囲気下( $\text{N}_2$ バブリング)での光二量化反応の比較を行ったところ、アントラセンカルボン酸の減少速度は空気下に比べ減少したことから、光二量化反応以外の副反応も示唆され、今後より詳細な検討が必要と考えられた。

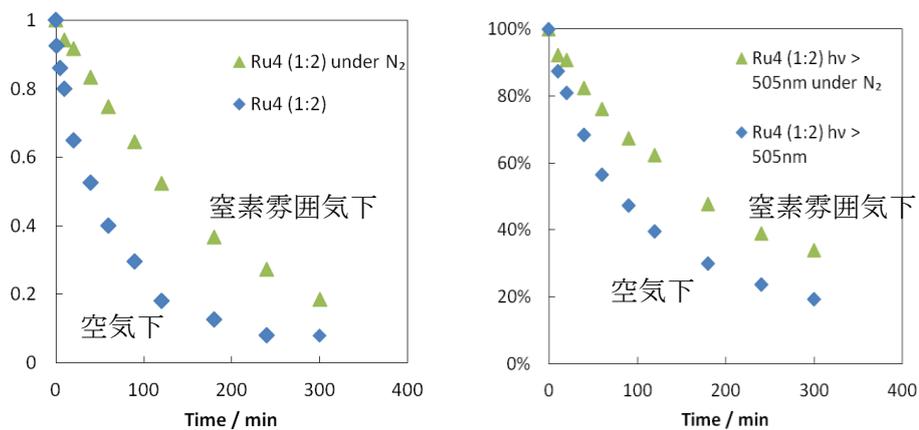


Fig. 空気下および窒素雰囲気下における光照射に対する残存率の時間変化<sup>12)</sup>  
(Left) >385 nm, (Right) >505 nm

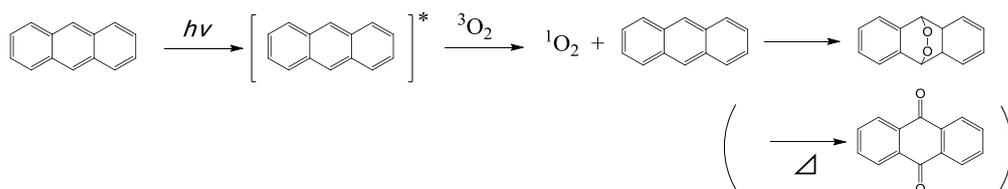


Fig. 空気下におけるアントラセンの酸化<sup>16)</sup>

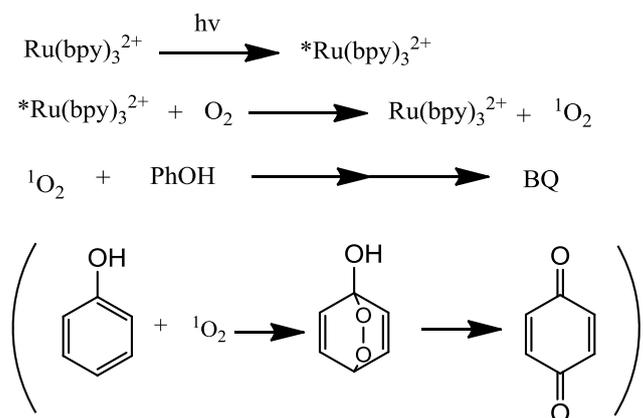


Fig. Ru 錯体の光増感効果によるフェノール(PhOH)のベンゾキノン(BQ)への酸化<sup>14)</sup>

## 1.5 本研究の目的

当研究室で合成した環状四核錯体の空孔は2分子の芳香族化合物を包接することから、反応サイトへの応用が期待された。本研究では、骨格に用いたルテニウム錯体が持つ光吸収性・光増感能を利用した光捕集性ホストとしての応用を目指し、知見が得られているアントラセンカルボン酸の光二量化反応について「環状四核錯体へのアントラセンカルボン酸の包接挙動」および「可視光による空孔内での光二量化反応」についてより詳細に検討を行い、光捕集性ホストとしての応用を目的とした。

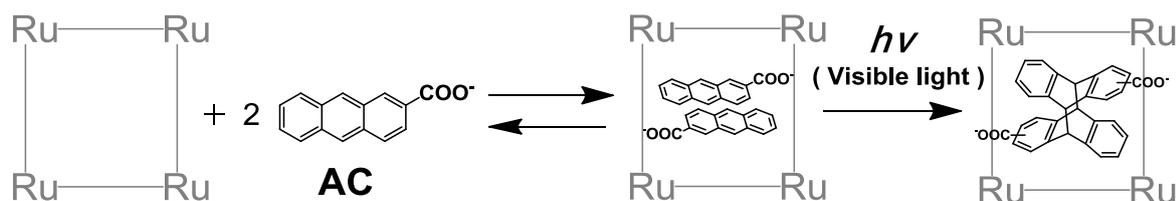


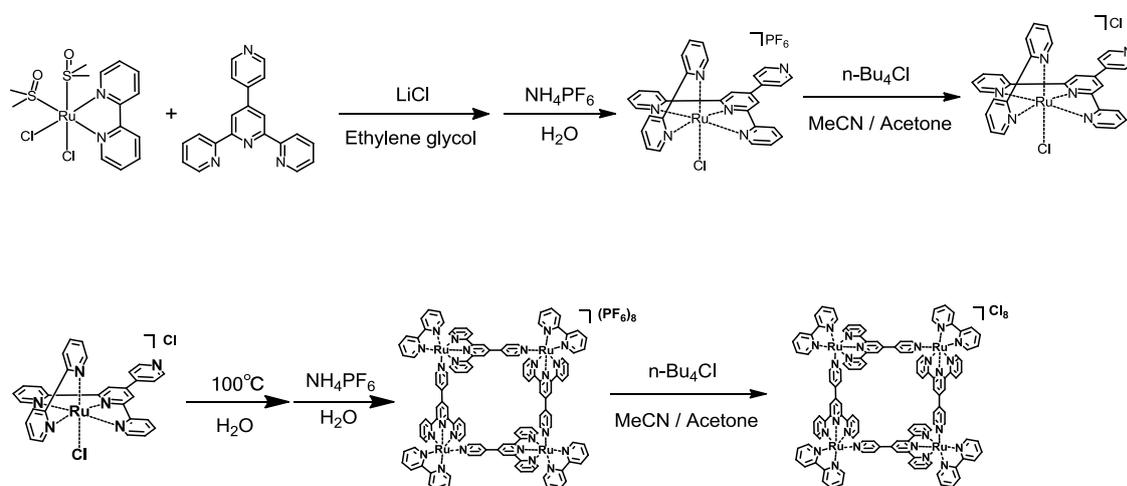
Fig. アントラセンカルボン酸の包接と空孔内での光二量化反応

## 1.6 参考文献

- 1) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645-5647
- 2) M. Fujita, et al, *Tetrahedron Letters*, **1991**, *132*, 5589-5592
- 3) M. Fujita, et al, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 264-270
- 4) J. R. Long, et al, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1403-1419
- 5) M. Fujita, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1347-1349
- 6) T. Tamaki, T. Kokubu, *J. Incl. Phenom.*, **1984**, *2*, 815-822
- 7) 上野昭彦著、“超分子の化学”,産業図書 (1993)
- 8) Y. Inoue, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 966-972
- 9) 井上晴夫、高木克彦、佐々木政子、朴鐘震著“光化学 I”丸善 (2006)
- 10) Radiy R. Islangulov, Felix N. Castellano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5957-5959
- 11) 小原 眞、平成 21 年度 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 修士論文
- 12) 平山 暁子、平成 24 年度 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 修士論文
- 13) 森山 良太、平成 24 年度 首都大学東京 都市環境学部 特別研究
- 14) Cang Li, Morton Z. Hoffman, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 5998-6002
- 15) Aleksei Y. Ershov, et al., *Dalton Trans.*, **2004**, 30-36
- 16) J. Aspler, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Macromolecules*, **1976**, *9*, 691-695

## 第2章

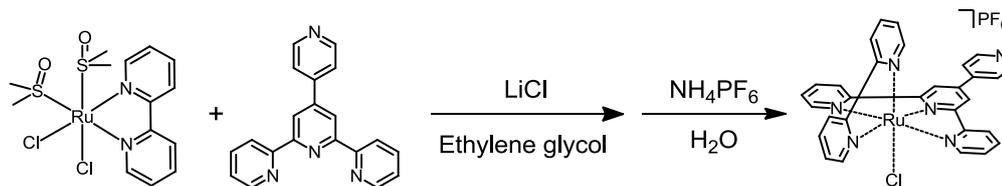
### 単核・四核ルテニウム錯体の合成



[試薬および溶媒]

- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{bpy})]$  : 当研究室で合成<sup>1)</sup>
- 4'-(4-ピリジル)-2,2':6',2''-ターピリジン(pytpy) : 当研究室で合成<sup>1)</sup>
- ヘキサフルオロリン酸アンモニウム (Sigma-Aldrich、95%+)
- テトラブチルアンモニウムクロリド (東京化成工業、98%>)
- メタノール (関東化学、鹿一級)
- エチルアルコール(和光純薬、99度 合成 無変性)
- アセトン (関東化学、鹿一級)
- アセトニトリル (関東化学、鹿一級)
- ジエチルエーテル (関東化学、鹿一級)

## 2.1 [RuCl(bpy)(pytpy)]PF<sub>6</sub> の合成<sup>1)</sup>



M.W.	484.4	310.4	42.4	163.0	748.0
mg	755.6	519.4	522		(1170)
mmol	1.56	1.67	12.3	excess	(1.56)

### [操作]

[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(bpy)]、4'-(4-ピリジル)-2,2':6',2''-ターピリジン(pytpy)、塩化リチウムを量り取り、エチレングリコール 20 ml に溶解させ、200°C で 3 時間加熱攪拌した。このとき、溶液は黒褐色から暗紫色へと変化した。放冷後、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、水 200 ml 程度加えて攪拌して析出した暗紫色固体を吸引濾過して、水、エーテルで洗浄後、減圧乾燥により黒紫色固体 1.61g (138 %) を得た。粗生成物は水を含んでおり、100 % を越えたと考えられる。

これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒、アセトニトリル：水：飽和硝酸カリウム水溶液 = 20：2：1）にかけ、2 番目に流出する黒紫色のバンドを回収し、溶媒を留去した。得られた残渣をメタノール、アセトニトリルに溶解させ、不溶な硝酸カリウムをろ別した。ろ液の溶媒を留去し、残渣を少量のメタノールに溶解後、攪拌しながらヘキサフルオロリン酸アンモニウム水溶液を滴下した。析出した固体を吸引濾過して、水、エーテルで洗浄後、減圧乾燥により、黒紫色固体 542 mg (46 %) を得た。

### [結果]

<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいてはルテニウムに配位した 2,2'-ビピリジン、4'-(4-ピリジル)-2,2':6',2''-ターピリジンのピリジン環由来の 15 種のプロトンピークが観測され、積分値が分子構造と一致したことから目的物の生成を確認した。

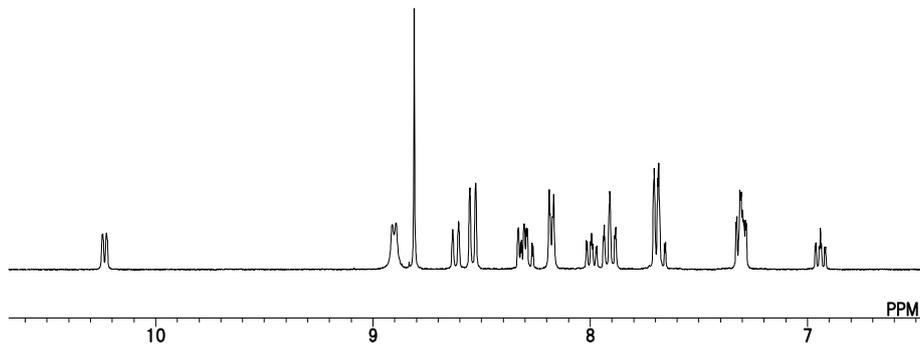
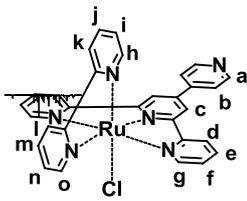
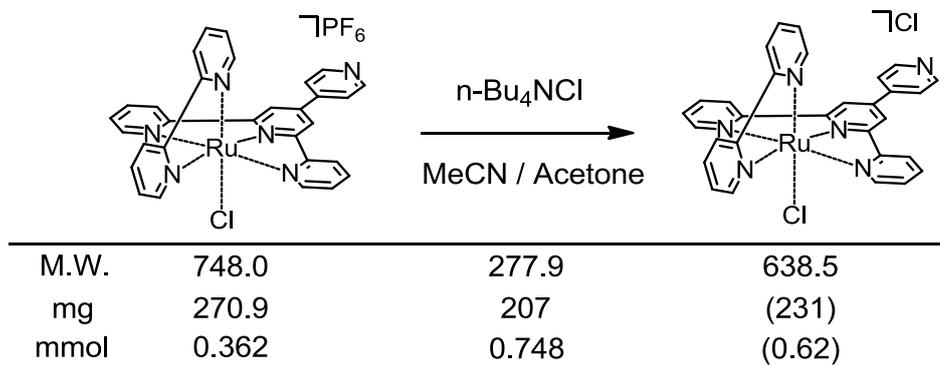


Fig. <sup>1</sup>H NMR spectra (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz)

(上：粗生成物、下：精製後)

$\delta$ : 10.23 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, Ho), 8.90 (2H, d,  $J = 5.8$  Hz, Ha), 8.81 (2H, s, Hc),  
 8.62 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, Hl), 8.54 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, Hd), 8.33-8.27 (2H, m, Hk+Hm),  
 8.18 (2H, d,  $J = 6.2$  Hz, Hb), 7.99 (1H, dd,  $J = 7.9, 6.5$  Hz, Hn),  
 7.91 (2H, dd,  $J = 8.1, 7.7$  Hz, He), 7.68 (3H, m, Hg+Hj), 7.33-7.28 (3H, m, Hf+Hh),  
 6.94 (1H, dd,  $J = 7.2, 6.2$  Hz, Hi).

## 2.2 [RuCl(bpy)(pytpy)]Cl の合成 (対イオン交換) <sup>1,2,3)</sup>



### [操作]

[RuCl(bpy)(pytpy)]PF<sub>6</sub>を量り取り、アセトニトリル 10 mL に溶解した。攪拌しながらテトラブチルアンモニウムクロリドのアセトン溶液 7 mL を滴下して、室温下で引き続き 2 時間 30 分間攪拌した。

析出した固体を吸引ろ過で回収し、アセトンで洗浄した。減圧乾燥して、黒褐色固体 246.0 mg (106 %)を得た。

### [結果]

洗浄後の得られた生成物の水溶性が確認され、<sup>1</sup>H NMR スペクトルより積分比が目的物の分子構造と一致したことから、錯体の構造を維持し、カウンターイオンが Cl に交換された事を確認した。

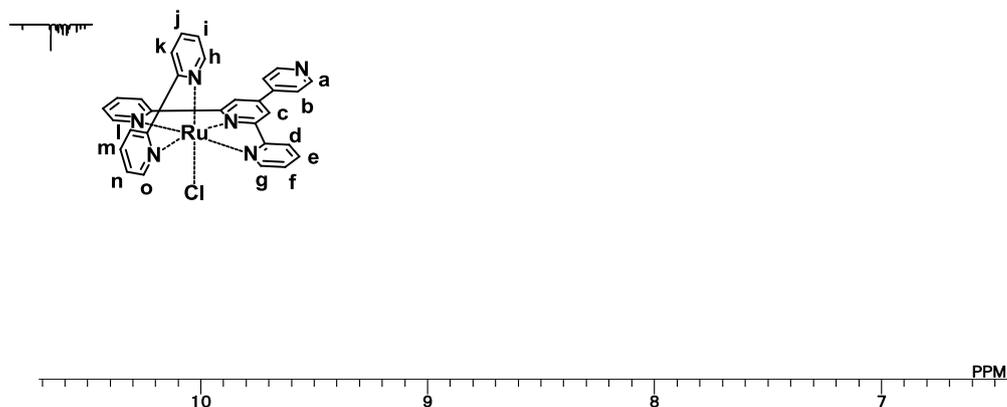
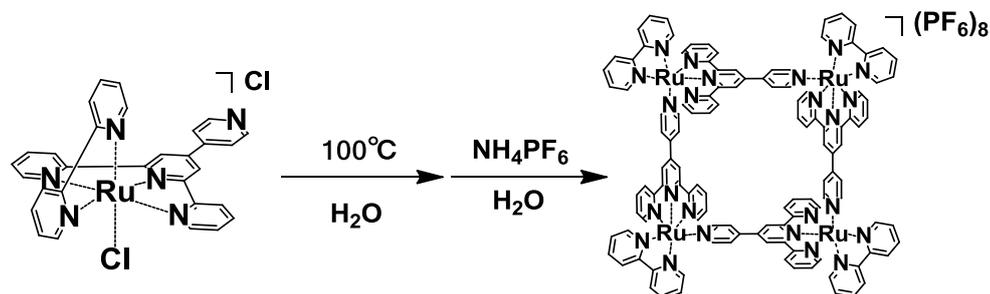


Fig. <sup>1</sup>H NMR spectrum (D<sub>2</sub>O, 300 MHz)

δ : 10.06 (1H, d, J = 4.8 Hz, H<sub>o</sub>), 8.64 (1H, d, J = 8.3 Hz, H<sub>l</sub>), 8.59 (2H, s, H<sub>c</sub>),  
 8.58 (2H, d, J = 4.8 Hz, H<sub>a</sub>), 8.36-8.28 (2H, m, H<sub>k</sub>+H<sub>m</sub>), 8.21 (2H, d, J = 7.9 Hz, H<sub>d</sub>),  
 8.04 (1H, dd, J = 7.2, 5.8 Hz, H<sub>n</sub>), 7.96 (2H, d, J = 6.5 Hz, H<sub>b</sub>),  
 7.76 (2H, d, J = 5.5 Hz, H<sub>g</sub>), 7.69 (2H, dd, J = 8.1, 7.7 Hz, H<sub>e</sub>),  
 7.62 (1H, dd, J = 8.8, 8.4 Hz, H<sub>j</sub>), 7.24 (2H, dd, J = 7.6, 5.5 Hz, H<sub>f</sub>),  
 7.05 (1H, d, J = 5.2 Hz, H<sub>h</sub>), 6.82 (1H, dd, J = 6.5, 6.2 Hz, H<sub>i</sub>).

### 2.3 環状四核ルテニウム錯体[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>8</sub>の合成<sup>1)</sup>



M.W.	638.5	163.0	3430.1
mg	244.9		(329)
mmol	0.384	excess	(9.59 x 10 <sup>-2</sup> )

#### [操作]

[RuCl(bpy)(pytpy)]Cl を量り取り、水 3mL を加えて懸濁溶液を調製した。加熱して溶解し、14 日間還流した。

放冷後、20 mL 水を加えて溶解させ、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム水溶液を加えて析出する固体を吸引濾過で回収し、水洗した。減圧乾燥により、こげ茶色固体 307.0 mg (93.3 mg) を得た。

アセトニトリル（良溶媒）とエタノール（貧溶媒）により再結晶を行い、黒色固体の一品と二晶を得た。

- 一品：21.7 mg (6.6 %) （再結晶溶媒：アセトニトリルのみ）
- 二晶：141.5 mg (43 %) （アセトニトリル / エタノール = 2 / 1）

合計 163.2mg (50 %)

母液中には、四核錯体以外の複数のピークが観測されたことから、これ以上の再結晶は行わなかった。尚、他の副生成物を含むサンプルと混合し、再度、自己集合化する事により四核錯体を合成する事が可能であり、母液の錯体は他のサンプルと共に再反応を行った。

※濃度[Ru]=0.1 M 以上で還流をすることで、三核錯体の合成を抑えて、環状四核錯体を優位に合成する事が可能である。（再反応時にも同様）

#### [結果]

一品における <sup>1</sup>H NMR スペクトルより、積分比が単核ユニットのプロトン数 22H と一致し、環状四核ルテニウム錯体の文献値<sup>1)</sup>と一致した事から、環状四核錯体の生成を確認した。

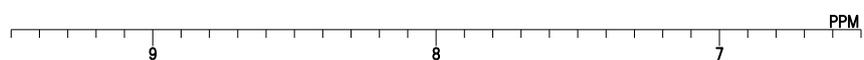
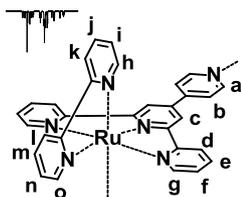
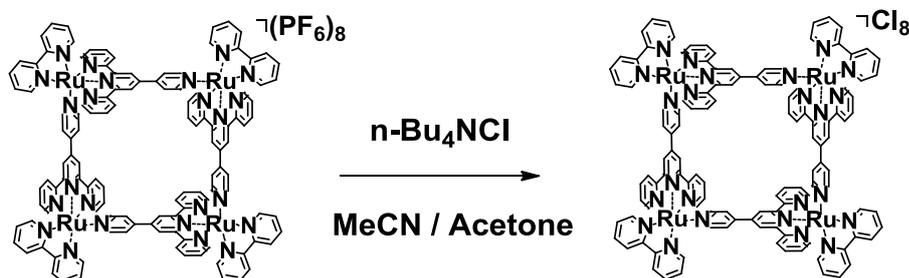


Fig. 精製後 (第 1 晶)  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz)

$\delta$ : 8.81 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, Ho), 8.73 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, Hl), 8.62 (2H, s, Hc),  
 8.52 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, Hd), 8.45 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, Hk),  
 8.38 (1H, dd,  $J = 8.3, 7.6$  Hz, Hm), 8.06 (2H, dd,  $J = 8.1, 7.7$  Hz, He),  
 7.92-7.84 (6H, m, Ha+Hg+Hj+Hn), 7.77 (2H, d,  $J = 6.9$  Hz, Hb),  
 7.50 (2H, dd,  $J = 7.1, 6.0$  Hz, Hf), 7.25 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, Hh),  
 7.10 (1H, dd,  $J = 7.2, 6.2$  Hz, Hi).

※7.5 ppm 付近のピークは不純物のクロロホルム (測定用サンプル調製時に混合したと考えられる)

## 2.4 環状四核ルテニウム錯体 $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$ の合成 (対イオン交換) <sup>1,2)</sup>



<b>M.W.</b>	<b>3430.1</b>	<b>277.9</b>	<b>2554.0</b>
<b>mg</b>	<b>187.4</b>	<b>374.2</b>	<b>(140)</b>
<b>mmol</b>	<b><math>5.46 \times 10^{-2}</math></b>	<b>1.35</b>	<b><math>(5.46 \times 10^{-2})</math></b>

### [操作]

$[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4](\text{PF}_6)_8$ を量り取り、アセトニトリル 10 mL に溶解した。攪拌しながらテトラブチルアンモニウムクロリドのアセトニトリル溶液 10 mL を滴下して、室温下で引き続き 2 時間攪拌した。

得られた懸濁液にアセトン約 100 mL 加えて固体を吸引ろ過で回収し、アセトンで洗浄した。減圧乾燥して、こげ茶色固体 149.9 mg (107 %)を得た。

※ 対イオン交換後の $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$ はアセトニトリルに少量溶解するため、溶解しないアセトンを最後に加えて再沈殿すると、高収率で得られる。 $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4](\text{PF}_6)_8$ はアセトンに対する溶解性が高くないため、反応時にはアセトニトリルを用いる。

### [結果]

得られたこげ茶色固体の水溶性が確認され、 $^1\text{H NMR}$ において、得られたピークの積分比がユニットのプロトン数と一致し、化学シフト値が環状四核錯体の文献値<sup>1)</sup>と一致したことから、対イオンが Cl に交換された事が確認された。

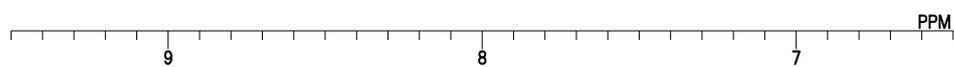
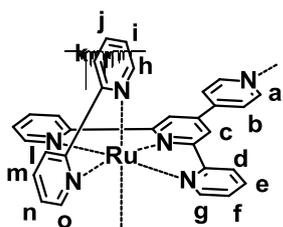


Fig.  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz)

$\delta$  : 8.89 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, Ho), 8.75 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, Hl), 8.72 (2H, s, Hc),  
 8.54 (2H, d,  $J = 7.9$  Hz, Hd), 8.47 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, Hk),  
 8.35 (1H, dd,  $J = 8.6, 7.6$  Hz, Hm), 8.07-8.01 (4H, m, Ha+He), 7.95 (2H, d,  $J = 5.5$  Hz, Hg)  
 7.90-7.80 (2H, m, Hj+Hn), 7.73 (2H, d,  $J = 6.5$  Hz, Hb), 7.47 (2H, dd,  $J = 7.6, 5.8$  Hz, Hf),  
 7.31 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, Hh), 7.05 (1H, dd,  $J = 6.5, 6.5$  Hz, Hi).

## 2.5 結論

既知の合成法に従い、環状四核ルテニウム錯体 $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4](\text{PF}_6)_8$ の原料となる単核錯体を合成した。四核錯体の合成において一定の反応濃度 ( $[\text{Ru}] = 0.1 \text{ M}$ ) 以上の水溶液中で還流する事で、高選択的に四核錯体を合成した。また、良溶媒にアセトニトリル、貧溶媒にエタノールを用いて再結晶をすることで、収率 50%で四核錯体を得た。

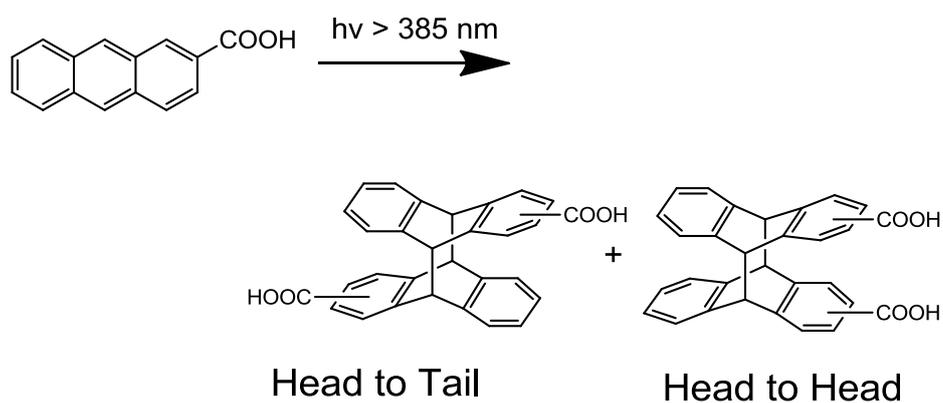
文献<sup>1,2,3)</sup>における硝酸カリウム水溶液、アセトニトリル混合系の展開溶媒を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製に比べて、「使用溶媒量の削減」、「精製操作の簡便化」、「対イオンの  $\text{NO}_3^-$ への交換を防ぐ」などの点から、より効率的な四核錯体の合成・精製に成功した。

## 2.6 参考文献

- 1) 森山 良太、平成 24 年度、首都大学東京 都市環境科学部、特別研究
- 2) 小原 眞、平成 21 年度、首都大学東京大学院 都市環境科学研究科、修士論文
- 3) 平山 暁子、平成 24 年度、首都大学東京大学院 都市環境科学研究科、修士論文

# 第3章

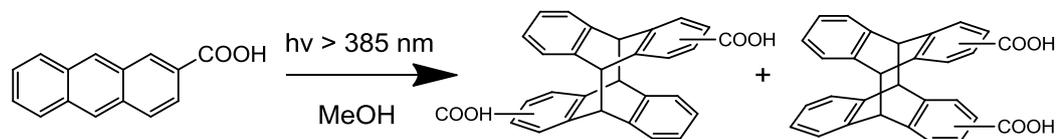
## アントラセン誘導体の合成



[試薬および溶媒]

- 2-アントラセンカルボン酸 (東京化成工業, 98 %>)
- メタノール (関東化学、鹿一級)
- アセトニトリル (関東化学、鹿一級)

### 3.1 アントラセンカルボン酸二量体の合成



M.W.	222.24	444.48
mg	59.5	(59.5)
mmol	0.268	(0.134)

#### [操作]

シュレンク管にアントラセンカルボン酸を量り取り、10 mL のメタノールと攪拌子を加えて、超音波処理により黄色懸濁液を調製した。凍結脱気を 10 回繰り返すことで窒素置換した。

超高圧水銀灯を用いて 385 nm 以上の光を 8 時間照射し、白色懸濁液に変化したところで光照射をとめた。冷蔵庫で冷却後、アセトニトリル\*を加えて、吸引ろ過により白色固体を回収した。減圧乾燥により、白色固体 19.8 mg(32%)を得た。

目的物が母液に流れ落ちた事が考えられるため、母液の溶媒を留去し、少量のメタノールを加えて、析出した白色固体を吸引濾過、減圧乾燥により、白色固体 33.2 mg(56%)を得た。

収率 1 回目 : 19.8 mg (32%)

2 回目(母液より) : 33.2 mg (56%)

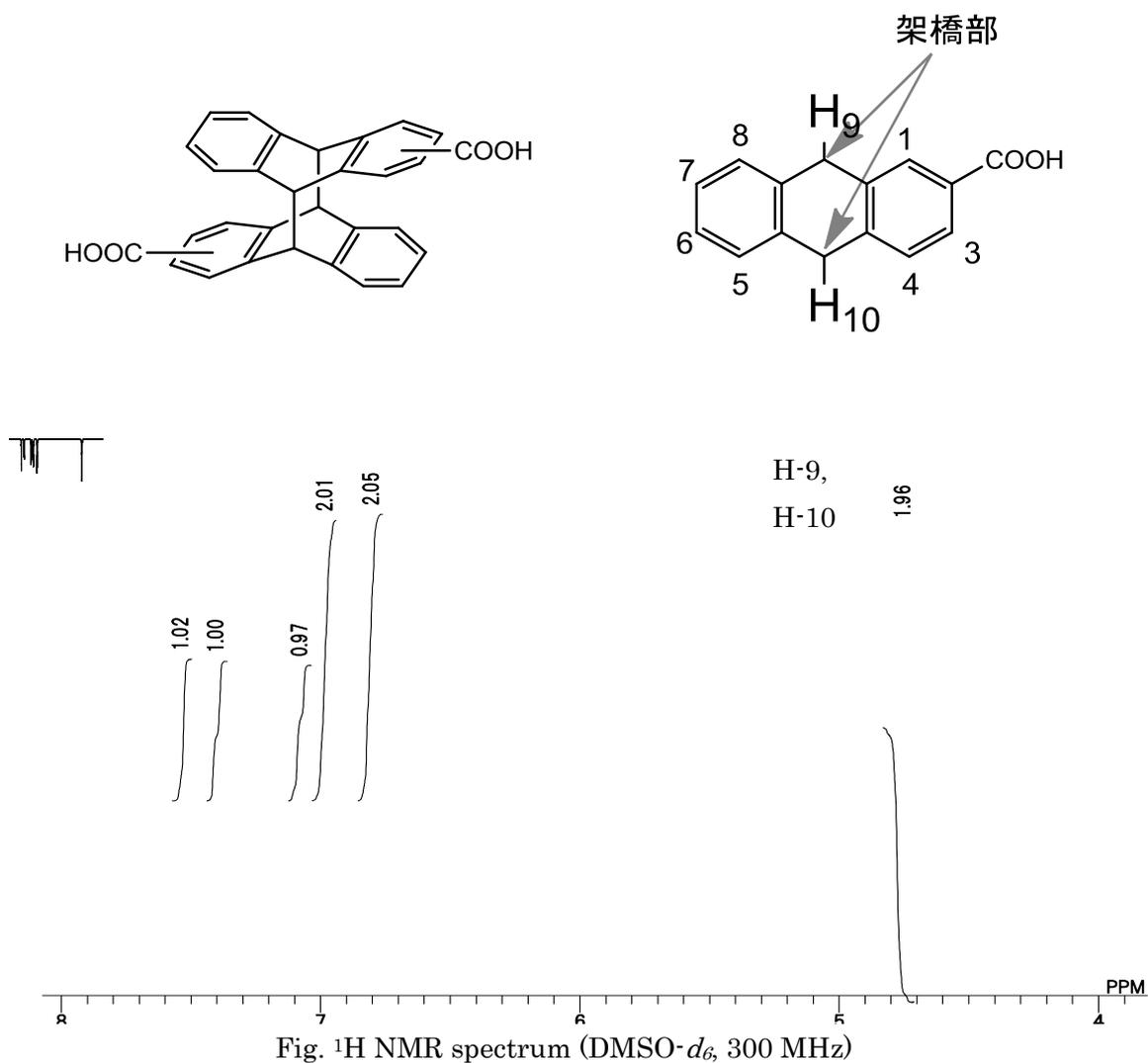
合計 : 53.0 mg (89%)

※ 無置換のアントラセンでは、アセトニトリルへの溶解性は単量体が高く、二量体は低いいため、本実験においても二量体の溶解性が低いことを期待し、アセトニトリルを加え析出を促した。しかし、アントラセンカルボン酸の場合、溶解性が無置換ほど低くなく、アセトニトリルを加える事で固体の溶解が観測された。今後の合成において、アセトニトリルの添加は必要ないと考えられる。

## [結果]

1 回目に回収した白色固体より、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルから、二量体の半分のユニットのプロトン数  $9\text{H}$  の積分比のピークが観測され、二量体に特徴的な  $4.8\text{ ppm}$  付近に架橋部のプロトンピークが観測されたことから、二量体の生成を確認した。

また、二量体には異性体が存在しており、その混合物で得られているため、複数のピークが重なるように観測されている。



## 3.2 結論

窒素雰囲気下、メタノール中で  $385\text{nm}$  以上の光照射を行う事で、アントラセンカルボン酸の二量体を合成した。

## 第4章

# 各溶媒中における ルテニウム錯体の光反応性

[試薬および溶媒]

- ・ ほう酸 (関東化学、特級)
- ・ 塩化カリウム (関東化学、試薬特級)
- ・ 水酸化ナトリウム (関東化学、鹿一級)
- ・ メタノール (関東化学、鹿一級)

#### 4.1 環状四核錯体の光解離反応<sup>1)</sup>

環状四核錯体は水・有機溶媒中で光を照射すると光解離反応が進行する事が報告されており、水中では再配位により構造を維持する一方、アセトニトリル中では単核アセトニトリル錯体に解離する事が報告されている。また、アセトン中では、UV-vis スペクトルに変化が生じたが、単核アセトン錯体とも異なる吸収スペクトルを示した。

本研究では、溶媒に緩衝液中と有機溶媒としてメタノールを用いて、四核錯体の光照射に対する反応性を検討した。緩衝液にはホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{KCl} / \text{NaOH}$ ) 緩衝液<sup>2)</sup> (pH 9 – 10) を用いた。

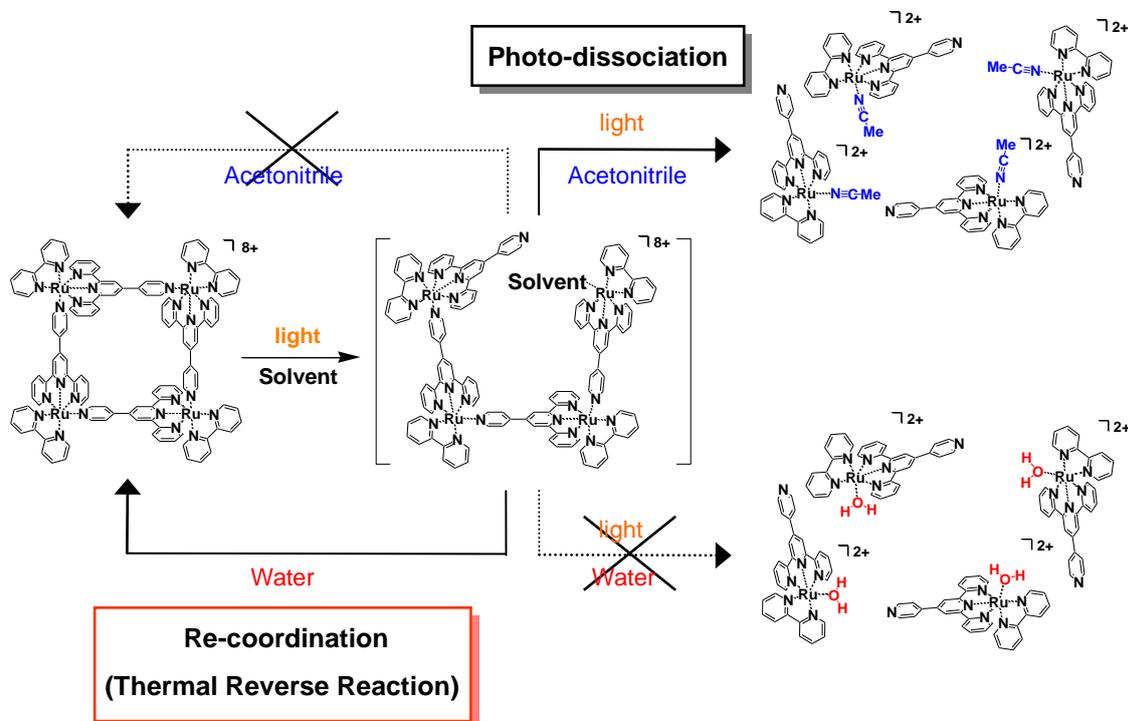


Fig. 推定反応機構<sup>1)</sup>

#### 4.1.1 [Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> への緩衝液中での光照射

[操作]

[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> を緩衝液水溶液(pH10)に溶解し、ルテニウム溶液を調製した。超  
 高压水銀灯を用いて、385 nm 以上の可視光を照射し、UV-vis スペクトルで反応を追跡した。

[条件]

濃度 : [Ru] = 3.03 × 10<sup>-5</sup> M

溶媒 : 緩衝液水溶液(pH10)

光源 : 超高压水銀灯

波長 : ≥ 385 nm (385 nm ロングパスフィルター)

その他 : IR カットフィルター

測定時間 : 0, 1, 5, 10, 20, 60, 120, 180, 240, 300 min

[結果]

300 min の光照射を行っても吸収スペクトルのシフトは観測されなかった。これより、環状  
 四核錯体[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> は緩衝液中における光照射に対して、安定に構造を維持して  
 いる事を確認した。

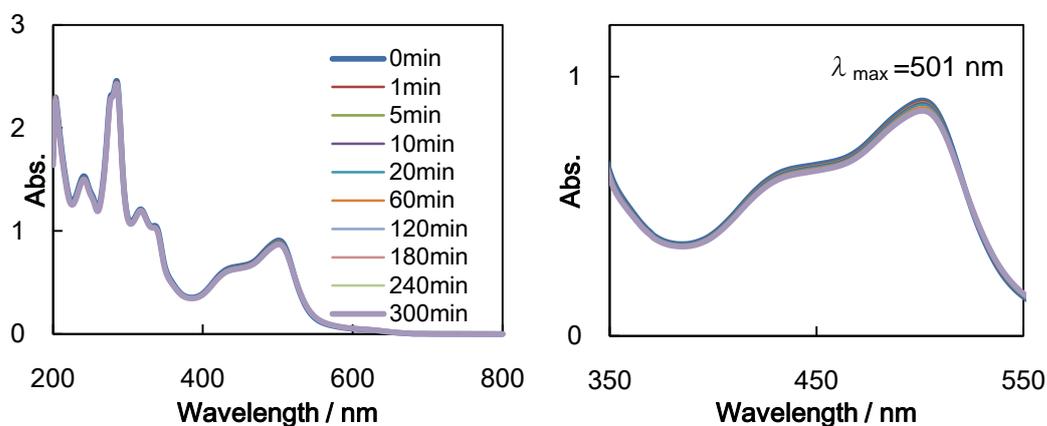
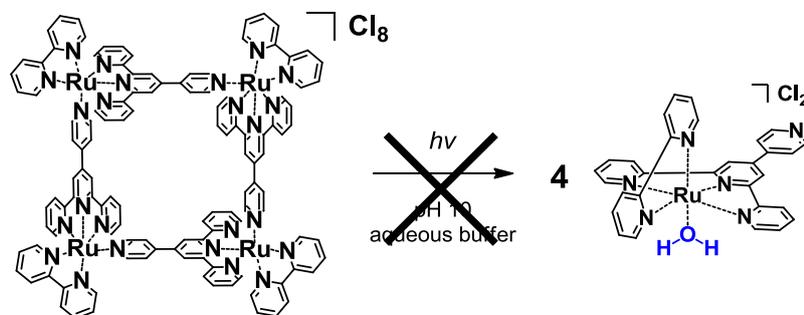


Fig. UV-vis spectra changes



## 4.1.2 [Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> へのメタノールの光照射

### 4.1.2.1 UV-vis スペクトルによる反応追跡

[操作]

[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> をメタノールに溶解し、ルテニウム溶液を調製した。キセノンランプを用いて、455 nm 以上の可視光を照射し、UV-vis スペクトルで反応を追跡した。

[条件]

濃度 : [Ru] = 9.12 × 10<sup>-6</sup> M

溶媒 : メタノール

光源 : キセノンランプ(500 W)

波長 : ≥ 455 nm (455 nm ロングパスフィルター)

測定時間 : 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 min

[結果]

光照射に伴い 521 nm に等吸収点を持って変化した。しかし、極大吸収波長は 503 nm からシフトせず、ショルダーピークの形状も大きく変化しなかった。また、アセトン中での光照射に伴う吸収スペクトルの形状変化と類似した変化を示した。

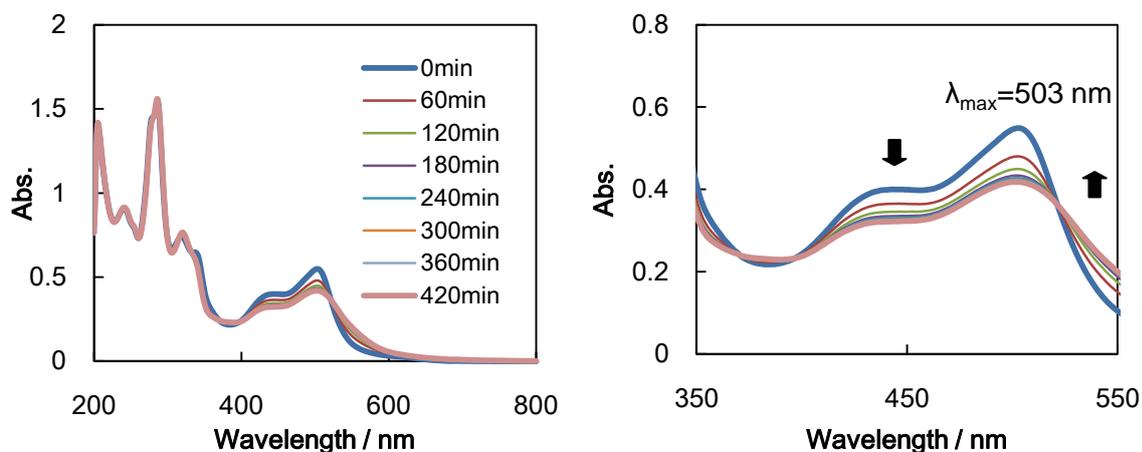


Fig. UV-vis spectra changes in MeOH

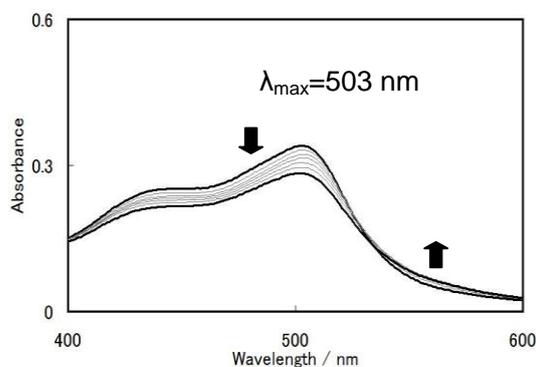


Fig. UV-vis spectra changes in Acetone<sup>1)</sup>

[条件]

錯体: [Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>8</sub>

濃度 : 5.0 × 10<sup>-6</sup> M

溶媒 : アセトン

光源 : 超高压水銀ランプ

波長 : 385 nm 以上

測定時間 : 0, 2, 12, 26, 55, 90, 180 min

光路長 : 1 cm

#### 4.1.2.2 $^1\text{H}$ NMR スペクトル追跡

##### [操作]

$[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$  を重メタノールに溶解し、ルテニウム溶液を調製した。キセノンランプを用いて 455 nm 以上の可視光を照射し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルで反応を追跡した。

##### [条件]

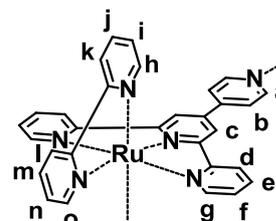
濃度 :  $[\text{Ru}] = 7.52 \times 10^{-4} \text{ M}$

溶媒 : 重メタノール

光源 : キセノンランプ(500 W)

波長 :  $\geq 455 \text{ nm}$  (455 nm ロングパスフィルター)

測定時間 : 0, 1, 6, 21.5, 37, 42 hr



##### [結果]

光照射に伴い、9.1 ppm の四核錯体由来のシングレットピーク (Hc) が徐々に小さくなり、一方で、10.2 ppm, 9.2 ppm などの新しいピークが観測された。また、7 – 7.8 ppm 付近に複数のピークが観測された。単核錯体への解離反応の場合、単座配位子によらず単核錯体の 3 つのピーク (Hf, Hh, Hi) が観測される。しかし、複数のピークが観測された事から、複数の単核錯体が混合しているか、オリゴマー状に多核錯体を形成することで、複数のピークが観測されている可能性が示唆された。

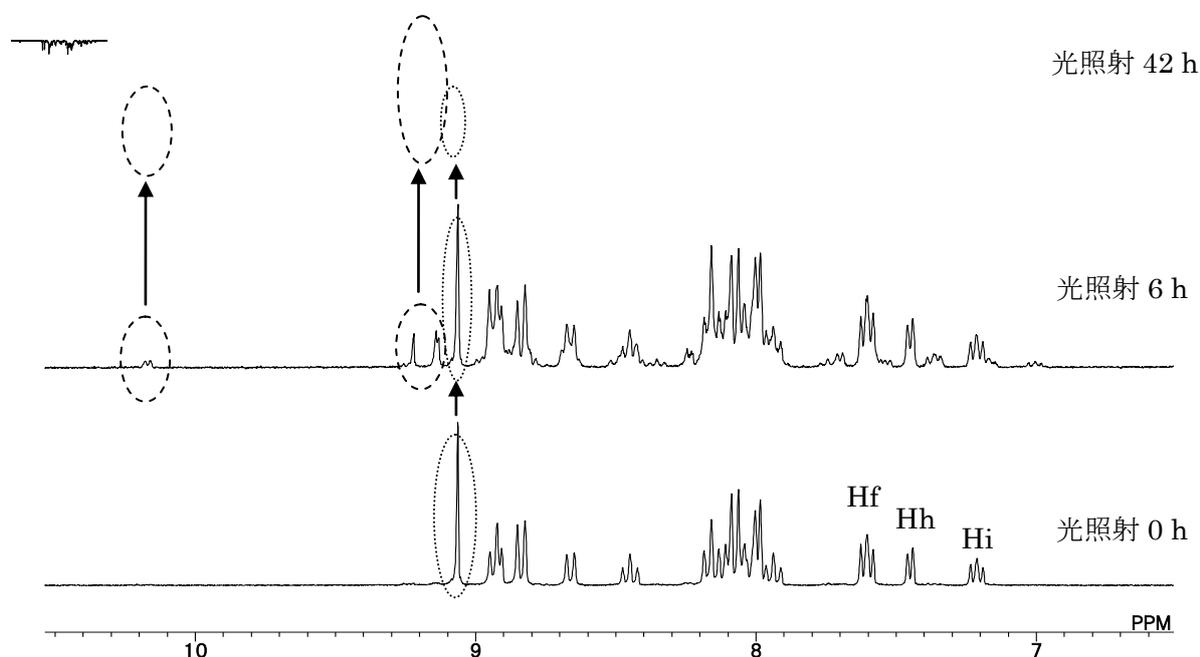


Fig.  $^1\text{H}$  NMR spectra ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300 MHz)

## 4.2 結論

緩衝液中においても可視光照射により、溶媒の水  $\text{H}_2\text{O}$  や緩衝液中に多量に含まれる  $\text{Cl}$  が単座配位子に置換されるような解離反応は観測されなかった。

メタノール中においては、吸収スペクトルでアセトン中と同様の挙動を示し、MLCT 吸収の形状を維持して吸収が減少し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルより四核構造が解離している事が確認された。また、単座配位子に各溶媒（水、アセトニトリル）が配位した単核錯体では、単座に最も接近しているピリジンの  $\text{H}_\alpha$  のピークが 9.3 ppm より低磁場側に現れており、今回 10.2 ppm に 1 つのピークしか観測されなかった事から、溶媒が配位子し、複数の単核錯体のスペクトルが重なっている事は考えにくく、架橋部が外れたオリゴマーが生成している事が考えられる。

しかし、構造解析までは行えておらず、今後、単核ユニット構造を用いて二核錯体を合成する必要がある。

## 4.3 参考文献

- 1) 小原 眞、平成 21 年度、首都大学東京大学院 都市環境科学研究科、修士論文
- 2) Douglas D. Perrin, Boyd Dempsey 著, 辻 啓一訳, “ 緩衝液の選択と応用 ”, 講談社サイエンティフィック (1981)

## 第5章

# 環状四核錯体のアントラセン類を ゲストとする包接挙動

[試薬および溶媒]

- ・ ほう酸 (関東化学、特級)
- ・ 塩化カリウム (関東化学、試薬特級)
- ・ 水酸化ナトリウム (関東化学、鹿一級)
- ・ 2-アントラセンカルボン酸 (東京化成工業, 98 %>)
- ・ メタノール (関東化学、鹿一級)

## 5.1 アントラセンカルボン酸の包接挙動

### 5.1.1 Job's plot による錯体形成比率の算出 (緩衝液中)

#### [操作]

[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> (0.448 mg)を緩衝液水溶液(pH 9)10 mLに溶解し、ホスト溶液を調製した。また、アントラセンカルボン酸(0.197 mg)を緩衝液水溶液(pH10) 50 mLに溶解してゲスト溶液を調製した。これにより、濃度が同じホスト溶液とゲスト溶液を調製した。

ホスト溶液とゲスト溶液を混合し、UV-vis スペクトル (光路長 1 cm) を測定した。

- [H] = 1.8 x 10<sup>-5</sup> M
- [G] = 1.8 x 10<sup>-5</sup> M

#### [サンプル調整]

ホスト溶液量/mL	ゲスト溶液量/mL	[G]/([H]+[G])
0	2	1
0.2	1.8	0.92
0.4	1.6	0.84
0.6	1.4	0.76
0.7	1.3	0.71
0.8	1.2	0.67
1	1	0.57
1.2	0.8	0.47
1.6	0.4	0.25
2	0	0

#### [結果]

吸光度の変化から Job's plot を作成した。横軸にゲストのモル分率[G]/([H]+[G])、縦軸に  $\epsilon_H[H]_0 - A_{obs}$  をとり作製した。(  $\epsilon_H$ : ホストのモル吸光係数、[H]<sub>0</sub>: 初期ホスト濃度、A<sub>obs</sub>: 測定吸光度)

ゲストのモル分率で 0.6-0.7 付近にピークが観測された。1:2 型錯体形成の場合の理論値が 0.67 であり、その値に近い事からホストとゲストが 1:2 型錯体を形成した事を確認した。

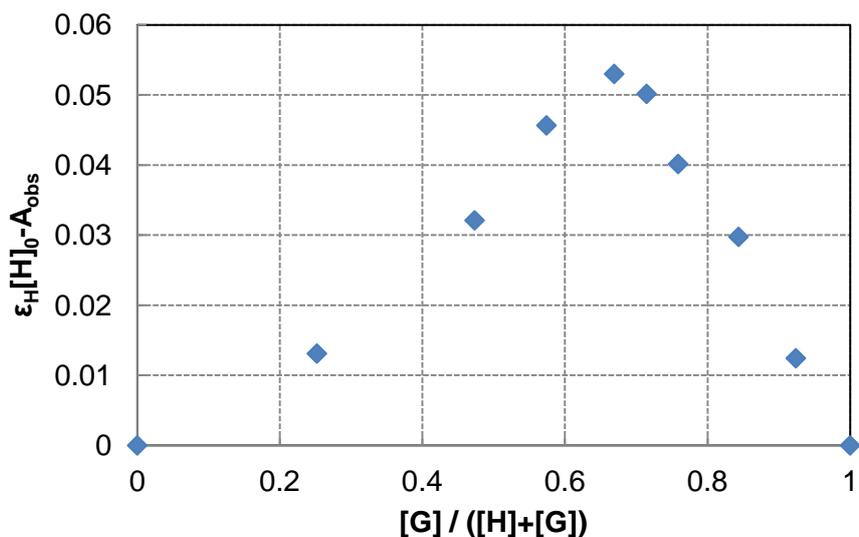
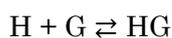


Fig. Job's plot

< ホスト H と複合体 HG の吸収帯が重なっている場合 >



$$[H]_0 = [H] + [HG] \quad \text{より} \quad [H] = [H]_0 - [HG]$$

この時、 $[H]_0$  はホスト初濃度、 $[H]$  は溶液中のホスト濃度、 $[HG]$  は溶液中の複合体濃度

H と HG の吸収帯が重なる場合 (光路長 b)

$$A_{obs} = A_H + A_{HG} = \epsilon_H[H]b + \epsilon_{HG}[HG]b \quad (2.2)$$

光路長  $b = 1\text{cm}$  とすると

$$A_{obs} = \epsilon_H([H]_0 - [HG]) + \epsilon_{HG}[HG] = \epsilon_H[H]_0 - (\epsilon_H - \epsilon_{HG})[HG]$$

$$[HG] = \frac{1}{\epsilon_H - \epsilon_{HG}} (\epsilon_H[H]_0 - A_{obs}) \quad (2.3) \quad \text{※}(\epsilon_H - \epsilon_{HG}) \text{ は定数}$$

Table Job's plot の理論値<sup>1)</sup>

錯体形成比率 H : G	ゲストのモル分率 (理論値) [G] / ([H]+[G])
2 : 1	0.33
1 : 1	0.50
1 : 2	0.67

### 5.1.2 UV-vis スペクトル滴定による包接挙動の検討

Job's plot より 1:2 型錯体を形成する事を確認した事から、その会合定数の算出を試みた。しかし、緩衝液水溶液中ではホスト Ru4 に対して 2 当量のゲスト添加で変化が飽和したため、会合定数が非常に大きい事が予想されたが、信頼できる値が得られなかった。そのため、極性を下げた 30 %メタノールとの混合緩衝液を用いて算出した。

#### 5.1.2.1 緩衝液中での包接

[操作]

[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> (0.299 mg)を緩衝液水溶液(pH 9)10 mLに溶解し、ホスト溶液を調製した。また、アントラセンカルボン酸(0.268 mg)をホスト溶液 5mLに溶解してゲスト溶液を調製した。これにより、ホスト濃度一定のゲスト溶液を調製した。

ホスト溶液にゲスト溶液を滴下して、UV-vis スペクトル (光路長 1 cm) を測定した。

- ホスト溶液 : [H] = 1.17 x 10<sup>-5</sup> M
- ゲスト溶液 : [G] = 2.41 x 10<sup>-4</sup> M, [H] = 1.17 x 10<sup>-5</sup> M

[サンプル調整]

ゲスト濃度 (M)	ホスト濃度 (M)	G/H
0.00E+00	1.17E-05	0.0
2.39E-06	1.17E-05	0.2
4.73E-06	1.17E-05	0.4
7.02E-06	1.17E-05	0.6
9.28E-06	1.17E-05	0.8
1.15E-05	1.17E-05	1.0
1.37E-05	1.17E-05	1.2
1.58E-05	1.17E-05	1.3
1.79E-05	1.17E-05	1.5
1.99E-05	1.17E-05	1.7
2.19E-05	1.17E-05	1.9
2.39E-05	1.17E-05	2.0
2.58E-05	1.17E-05	2.2
2.77E-05	1.17E-05	2.4
2.96E-05	1.17E-05	2.5
3.15E-05	1.17E-05	2.7
3.33E-05	1.17E-05	2.8
3.50E-05	1.17E-05	3.0
3.68E-05	1.17E-05	3.1

[結果]

ゲスト溶液の添加に伴いMLCT吸収の極大吸収波長が501 nmから512 nmにシフトした。このとき、511nmに等吸収点を持ちながら長波長シフトした。横軸に[G]/[H]、縦軸に吸光度変化量 $\Delta$ Abs.をとり、滴定曲線を作成すると、ゲスト2当量添加でほぼ変化が飽和したことから、会合定数が非常に大きい事が示唆された。非線形最小二乗法によるカーブフィッティングにより会合定数の算出を試みが、会合定数が大きすぎたため、信頼できる値が得られなかった。

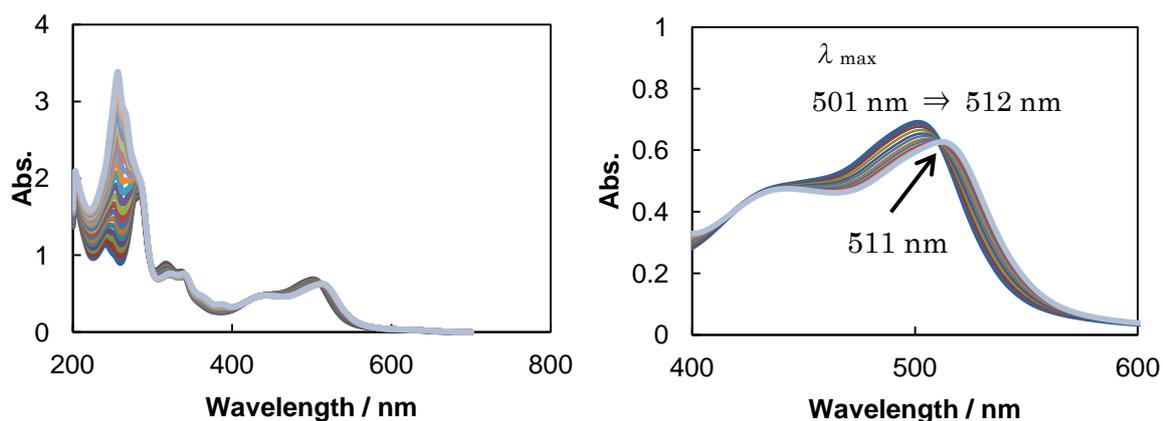


Fig. UV-vis spectra 滴定 (緩衝液中)

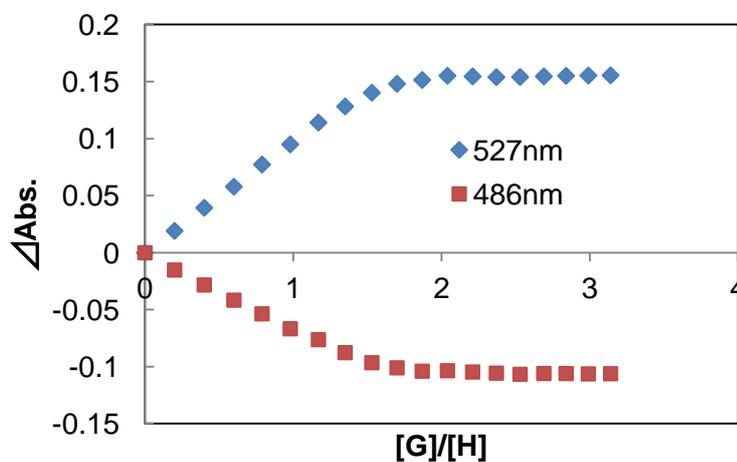


Fig. 滴定曲線 (緩衝液中)

### 5.1.2.2 30%メタノール緩衝液中での包接

緩衝液中ではアントラセンカルボン酸の四核錯体への包接性が大きいため、会合定数の算出に至らなかった。そのため、会合性を下げるために極性を下げた 30%メタノール緩衝液混合溶液を用いて、会合定数の算出を試みた。

#### [操作]

5.1.2.1 で用いた緩衝液 70 mL とメタノール 30 mL を混合し、30 %メタノール緩衝液を調製した。 $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$  (0.293 mg) を 30 %メタノール緩衝液 10 mL に溶解し、ホスト溶液を調製した。また、アントラセンカルボン酸(0.574 mg) をホスト溶液 5mL に溶解してゲスト溶液を調製した。これにより、ホスト濃度一定のゲスト溶液を調製した。

ホスト溶液にゲスト溶液を滴下して、UV-vis スペクトル (光路長 1 cm) を測定した。

- ホスト溶液 :  $[\text{H}] = 1.15 \times 10^{-5} \text{ M}$
- ゲスト溶液 :  $[\text{G}] = 5.17 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}] = 1.15 \times 10^{-5} \text{ M}$

#### [サンプル調整]

ゲスト濃度(M)	ホスト濃度(M)	G/H
0.00E+00	1.15E-05	0.00
5.11E-06	1.15E-05	0.45
1.01E-05	1.15E-05	0.88
1.50E-05	1.15E-05	1.31
1.99E-05	1.15E-05	1.73
2.46E-05	1.15E-05	2.14
2.92E-05	1.15E-05	2.55
3.38E-05	1.15E-05	2.95
3.83E-05	1.15E-05	3.34
4.27E-05	1.15E-05	3.72
4.70E-05	1.15E-05	4.09
5.53E-05	1.15E-05	4.82
6.34E-05	1.15E-05	5.53
7.12E-05	1.15E-05	6.21
7.88E-05	1.15E-05	6.87
8.61E-05	1.15E-05	7.50
1.00E-04	1.15E-05	8.71
1.13E-04	1.15E-05	9.85
1.25E-04	1.15E-05	10.92
1.37E-04	1.15E-05	11.92
1.48E-04	1.15E-05	12.86
1.60E-04	1.15E-05	13.97
1.72E-04	1.15E-05	15.01
1.83E-04	1.15E-05	15.98
1.94E-04	1.15E-05	16.89
2.13E-04	1.15E-05	18.54
2.30E-04	1.15E-05	20.01

[結果]

緩衝液中と同様に、ゲスト滴下に伴い MLCT 吸収の極大吸収波長が 503 nm から 512 nm に長波長シフトした。また、等吸収点は持たずにシフトした。横軸に[G]/[H]、縦軸に吸光度変化量 $\Delta$ Abs をとり、滴定曲線を作成した。緩衝液中での滴定と比べても、滴定曲線が緩やかになっており、取り込まれにくくなっているのが確認できた。非線形最小二乗法によるカーブフィッティングにより会合整数を算出した。

Table 会合定数 (Ru4-AC)

Solvent	$K_1 / M^{-1}$	$K_2 / M^{-1}$
H <sub>2</sub> O(pH9.0 buffer)	Too large	Too large
30% MeOH (pH9.0 buffer)	$2.0 \times 10^4$ ( $\pm 0.8 \times 10^4$ )	$3.1 \times 10^5$ ( $\pm 0.8 \times 10^5$ )

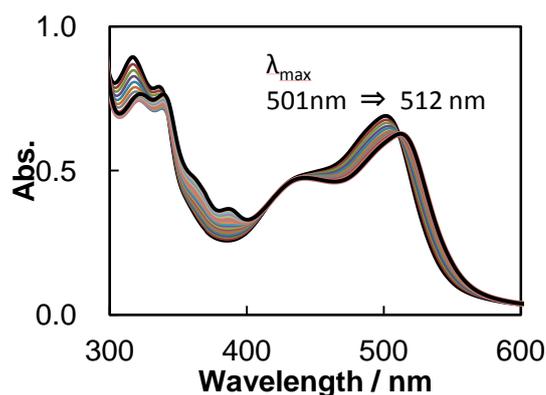


Fig. UV-vis spectra 滴定 (30 %メタノール緩衝液中)

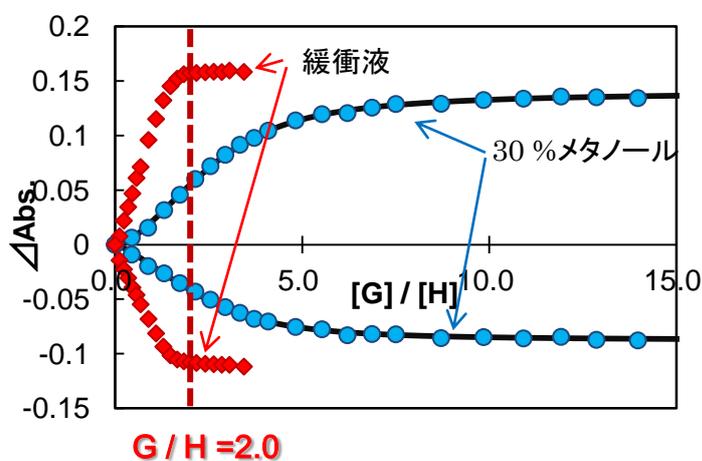


Fig. 滴定曲線 (30 %メタノール緩衝液中)

### 5.1.3 $^1\text{H}$ ・二次元 NMR スペクトルによる包接挙動の検討

#### 5.1.3.1 $^1\text{H}$ NMR による評価

$^1\text{H}$  NMR スペクトルを用いて包接挙動の検討を行うため、環状四核錯体(Ru4)とアントラセンカルボン酸(AC)のホストゲスト溶液と単独の四核錯体、単独のアントラセンカルボン酸の3つのサンプルに加えて、一般的なホストであり、アントラセンカルボン酸2分子を包接することが報告<sup>2)</sup>されている $\gamma$ -シクロデキストリン( $\gamma$ -CD)をホストとするホストゲスト溶液を比較した。

#### [操作]

サンプル：

- (a) Ru4 only 環状四核錯体 $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$ のみ
- (b) AC / Ru4 = 2.0 ( $[\text{AC}] = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Ru4}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ )
- (c) AC /  $\gamma$ -CD = 2.0 ( $[\text{AC}] = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\gamma\text{-CD}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ )
- (d) AC only アントラセンカルボン酸のみ ( $[\text{AC}] = 5.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

溶媒：重緩衝液水溶液 (pD 10)

#### [結果]

ゲスト分子のピークシフトに着目すると、 $\gamma$ -シクロデキストリン存在下では、空孔内でゲスト同士の会合体を形成するため、ゲスト同士の環電流効果が働き、ゲストのピークが全体的に高磁場へとシフトした。環状四核錯体存在下では、アントラセン骨格の9,10位のHが最大3 ppm 高磁場シフトした。これは、環状四核錯体の架橋部のピリジン環が環平面に対して垂直に位置し、囲まれているために空孔が非常に強く遮蔽されているために大きな高磁場シフトを示したと考えられる。

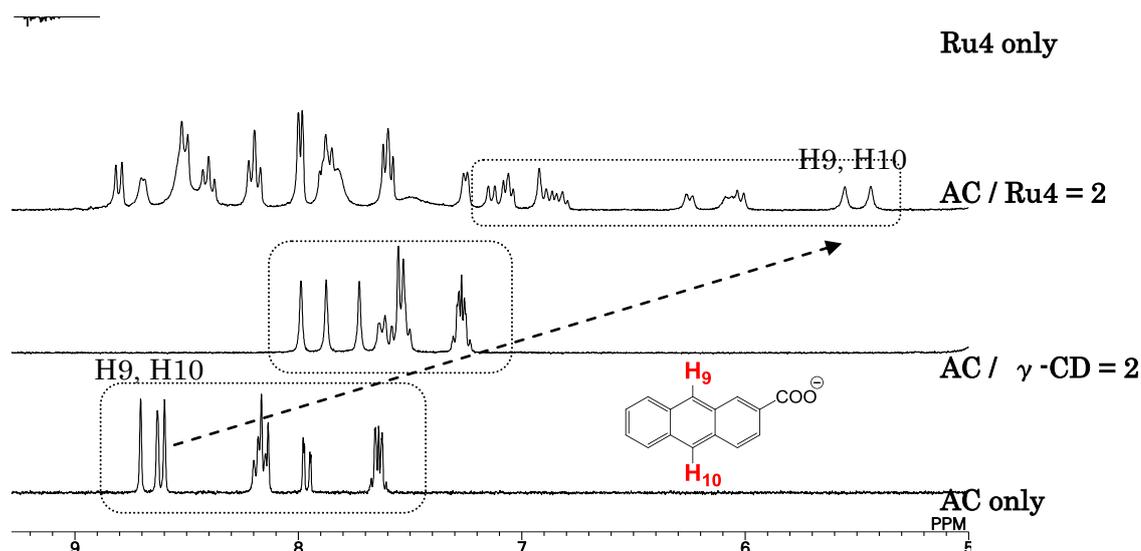


Fig.  $^1\text{H}$  NMR spectra ( $\text{D}_2\text{O}$ :pD 10, 300 MHz)

(a) Ru4, (b) Ru4 & AC (G/H=2), (c)  $\gamma$ -CD & AC(G/H=2), (d) AC

### 5.1.3.2 ROESYによる評価

包接錯体の検討方法の1つとして、NOESYやROESYを用いてホストとゲストのプロトン間のNOEを観測し、ホストとゲストの空間的カップリングから、構造を推定する方法が一般的に用いられる。

[操作]

サンプル

- AC / Ru4 = 2.0 ([AC] =  $5.4 \times 10^{-3}$  M, [Ru4] =  $2.7 \times 10^{-3}$  M)

[結果]

低磁場側の Ru4 と高磁場側の AC の間に交差ピークは観測されなかった。これは、 $^1\text{H}$  NMR において、四核錯体の空孔付近の Ha, Hb, Hc, Hd の4つの H がブロード化して観測されなかったため、最も AC と接近すると考えられる上記のピークとの空間的なカップリングも観測されなかったと考えられる。

温度可変により加熱した状態で、ブロード化したピークを観測する事ができれば、空間的なカップリングの観測も可能と考えられる。

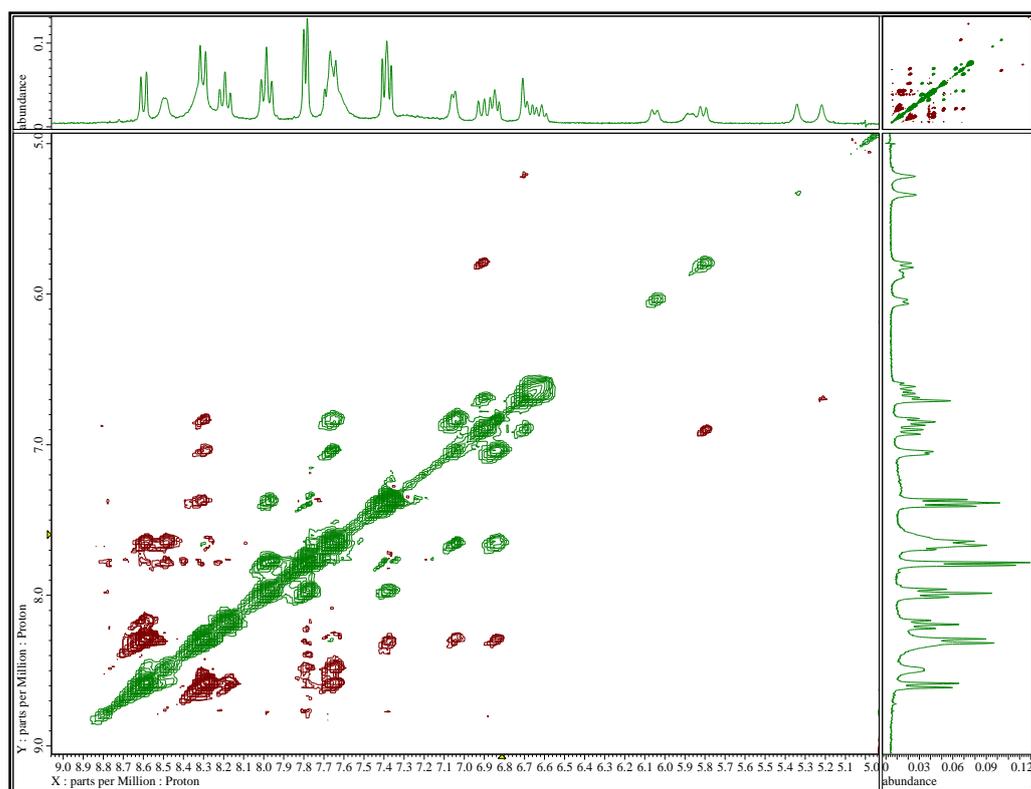


Fig. ROESY ( $\text{D}_2\text{O}:\text{pD } 10$ , 300 MHz)

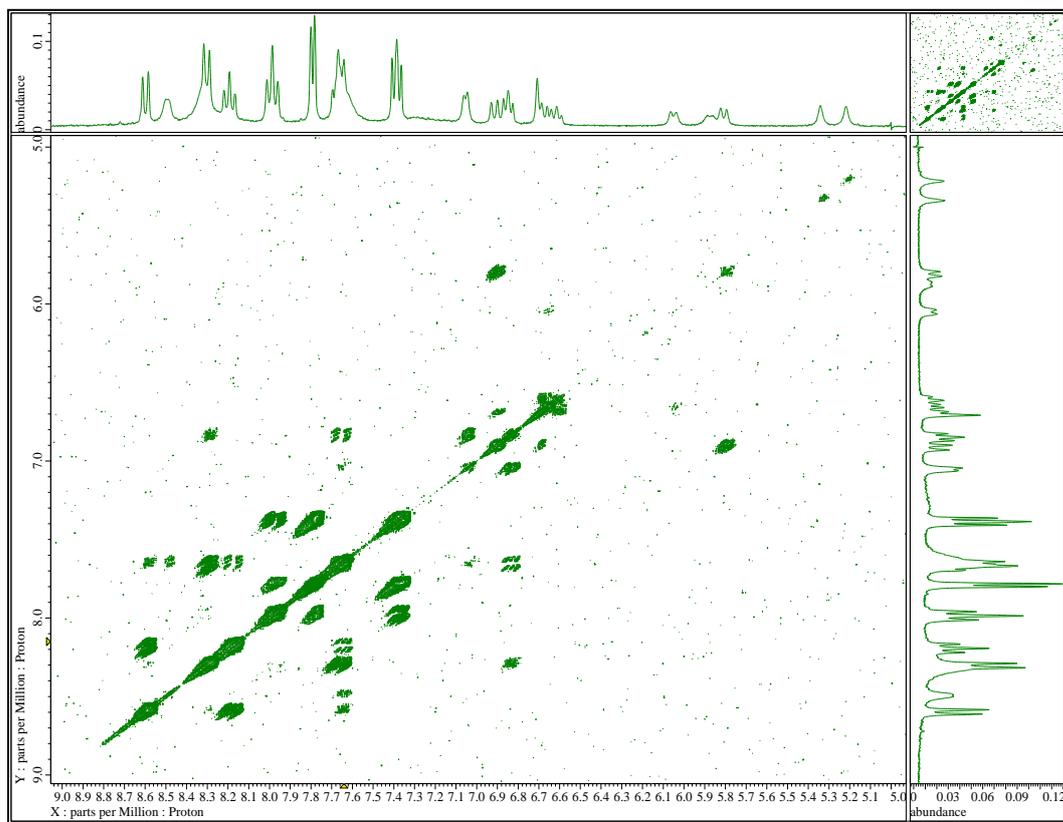


Fig. H-H COSY (D<sub>2</sub>O:pD 10, 300 MHz)

#### 5.1.4 DOSY による拡散係数の検討

包接錯体形成を検討する方法として、近年、用いられている DOSY スペクトルによる拡散係数による評価を行った。

[操作]

サンプル：

- (a) Ru4 only 環状四核錯体[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub>のみ
- (b) ホストゲスト溶液 AC / Ru4 = 2.0
- (c) AC only アントラセンカルボン酸のみ

溶媒：重緩衝液水溶液 (pD 10)

[結果]

アントラセンカルボン酸 AC の拡散係数は、単独での  $5.68 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  からホスト添加に伴い  $2.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  へと小さくなった。さらに、ホストゲスト溶液中の AC と Ru4 の拡散係数は同じ値を示し、単独の Ru4 の拡散係数の値に近い値を示した。拡散係数は分子サイズに依存するため、ゲストがホストの空孔内に取り込まれ包接錯体を形成する事で1分子のように振る舞い、同一の拡散係数を示したと考えられる。また、ホストゲスト溶液中の拡散係数が単独の Ru4 よりも大きい値を示したのは、ホストゲスト包接錯体形成の場合には、測定時の拡散時間よりも交換速度が早い場合には、包接錯体と非包接の拡散係数が平均化されるため、単独の Ru4 よりも大きい値を示したと考えられる。

Table 拡散係数

		拡散係数 D (m <sup>2</sup> /s)
単独	AC	$5.68 \times 10^{-10}$
	Ru4	$2.06 \times 10^{-10}$
ホスト・ゲスト溶液	Ru4+2AC	$2.13 \times 10^{-10}$

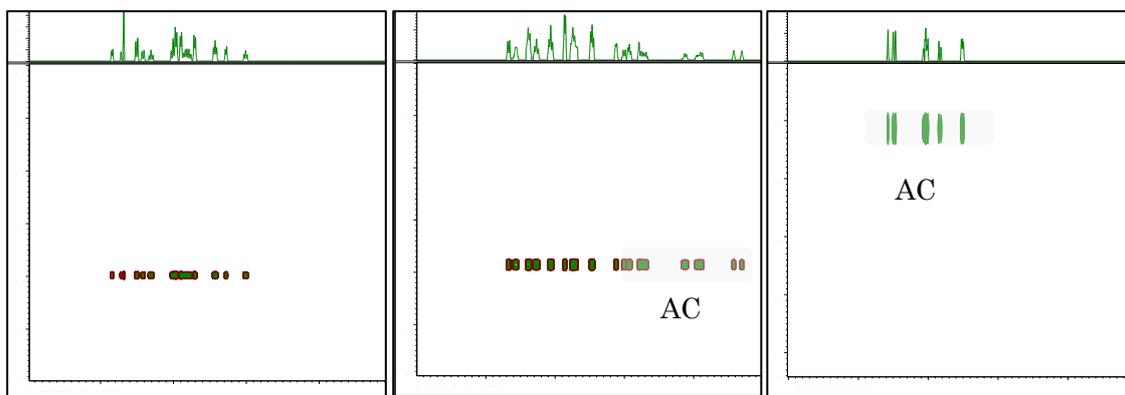


Fig. DOSY (D<sub>2</sub>O: pD 10, 300 MHz)  
(a) Ru4 only, (b) AC / Ru4 = 2, (c) AC only

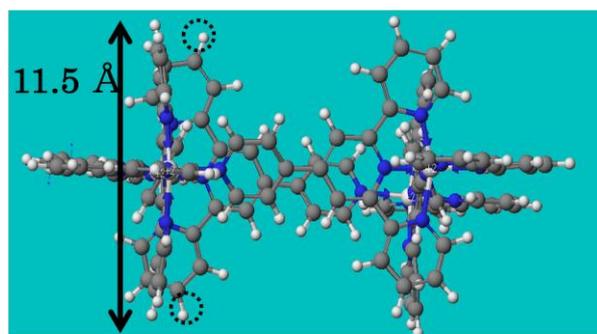
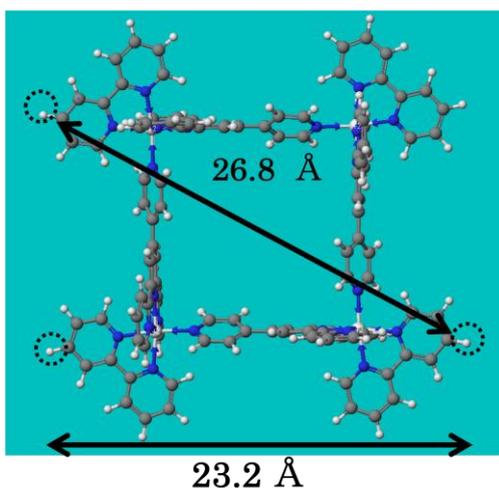
また、拡散係数はアインシュタイン・ストーク式で分子半径  $\alpha$  を含む式で表すことができる。算出した分子半径と、DFT 計算により算出した環状四核錯体の原子間の距離を比較する事で、拡散係数の妥当性を検討した。

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu\alpha}$$

D : 拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、K : ボルツマン定数[J/K]、T : 温度[K] (= 30°C)

$\mu$  : 溶媒の粘度[Pa·s] (30°Cの水の粘度)、 $\alpha$  : 分子半径[m]

- 測定した拡散係数 D (単独の環状四核錯体)  
D = 2.06 x 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> / s  
 $\alpha$  = 14 Å (半径)、
- DFT の計算値  
最も離れたプロトン間距離 26.8 Å (直径に相当)  
⇒半径 13.4 Å



環状四核錯体において、測定値の拡散係数より算出した分子半径 14 Å と DFT 計算での 13.4 Å は良い一致を示している事から、算出した拡散係数は妥当であると考えられる。

## 5.2 アントラセンカルボン酸二量体の包接挙動の検討

アントラセンカルボン酸の光二量化反応の生成物と考えられる二量体 AC<sub>2</sub> の包接性を検討した。なお、二量体はメタノール中において別途合成したものを利用しており、異性体の分離は行わず混合物の状態で行った。

### 5.2.1 UV-vis スペクトル滴定による包接挙動の検討

#### 5.2.1.1 緩衝液中での包接

[操作]

[Ru<sub>4</sub>(bpy)<sub>4</sub>(μ-pytpy)<sub>4</sub>]Cl<sub>8</sub> (0.192 mg) を緩衝液水溶液 (pH 10) 10 mL に溶解し、ホスト溶液を調製した。また、アントラセンカルボン酸二量体 (0.238 mg) をホスト溶液 5 mL に溶解してゲスト溶液を調製した。これにより、ホスト濃度一定のゲスト溶液を調製した。

ホスト溶液にゲスト溶液を滴下して、UV-vis スペクトル (光路長 1 cm) を測定した。

- ホスト溶液 : [H] = 7.52 × 10<sup>-6</sup> M
- ゲスト溶液 : [G] = 1.06 × 10<sup>-4</sup> M, [H] = 7.52 × 10<sup>-6</sup> M

[サンプル調製]

ゲスト濃度 (M)	ホスト濃度 (M)	G/H
0.00E+00	7.52E-06	0.00
1.57E-06	7.52E-06	0.21
3.09E-06	7.52E-06	0.41
4.57E-06	7.52E-06	0.61
6.01E-06	7.52E-06	0.80
7.41E-06	7.52E-06	0.99
1.01E-05	7.52E-06	1.34
1.26E-05	7.52E-06	1.68
1.50E-05	7.52E-06	2.00
2.06E-05	7.52E-06	2.73
2.54E-05	7.52E-06	3.38

[結果]

MLCT 吸収帯における極大吸収波長が 501 nm から 510 nm に長波長シフトした。吸光度変化が大きい 489 nm, 531 nm での値を用いて滴定曲線を作成すると、約 1 当量添加で変化が飽和した。この事から、単量体と同様に高い包接性を示し、1:1 型錯体を形成している事が分かった。しかし、会合定数が大きいいため信頼できる値の算出には至らなかった。

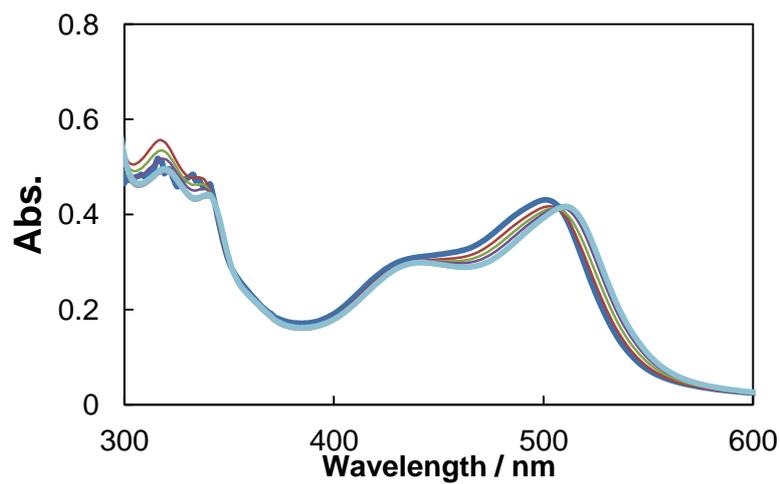


Fig. UV-vis spectra 滴定 (緩衝液中)

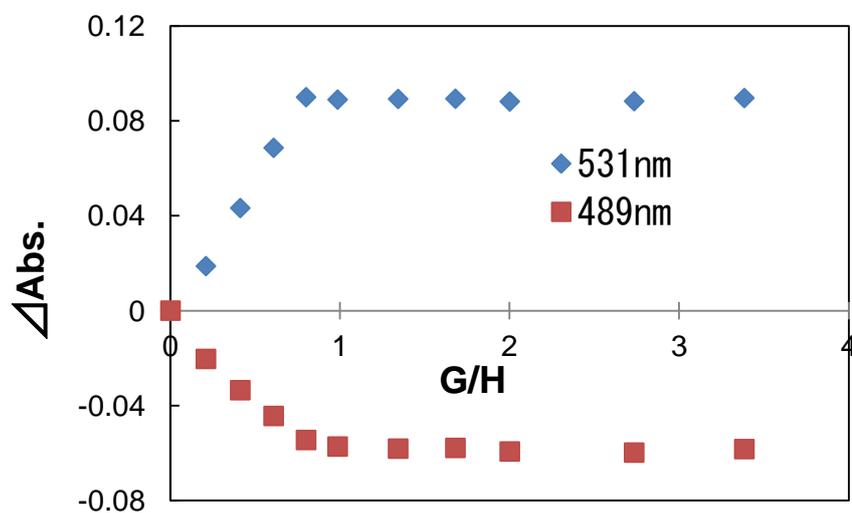


Fig. 滴定曲線 (緩衝液中)

### 5.2.1.2 30%メタノール緩衝液中での包接

緩衝液中では高い包接性が示されたが、会合定数の信頼できる値は得られなかった。そこで、極性を下げた30%メタノール緩衝液を用いて、単量体同様に会合定数の算出を試みた。

#### [操作]

5.2.1.1 で用いた緩衝液 70 mL とメタノール 30 mL を混合し、30%メタノール緩衝液を調製した。 $[\text{Ru}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-pytpy})_4]\text{Cl}_8$  (0.937 mg) を 30%メタノール緩衝液 25 mL に溶解し、ホスト溶液を調製した。また、アントラセンカルボン酸(0.887 mg) をホスト溶液 5 mL に溶解してゲスト溶液を調製した。これにより、ホスト濃度一定のゲスト溶液を調製した。

ホスト溶液にゲスト溶液を滴下して、UV-vis スペクトル (光路長 1 cm) を測定した。

- ホスト溶液 :  $[\text{H}] = 1.47 \times 10^{-5} \text{ M}$
- ゲスト溶液 :  $[\text{G}] = 3.99 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}] = 1.47 \times 10^{-5} \text{ M}$

#### [サンプル調製]

ゲスト濃度 (M)	ホスト濃度 (M)	G/H
0.00E+00	1.47E-05	0.00
3.95E-06	1.47E-05	0.27
7.83E-06	1.47E-05	0.53
1.16E-05	1.47E-05	0.79
1.54E-05	1.47E-05	1.05
2.26E-05	1.47E-05	1.54
3.63E-05	1.47E-05	2.47
5.51E-05	1.47E-05	3.75
7.72E-05	1.47E-05	5.26

#### [結果]

MLCT 吸収の極大吸収波長が 503 nm から 510 nm から長波長シフトした。吸光度変化が最も大きい 482 nm, 524 nm での値を用いて滴定曲線を作成すると、緩衝液中と同様に約 1 当量添加で変化が飽和した。

単量体の場合には、極性を下げることで滴定曲線が緩やかになったのに比べ、二量体では極性を下げても高い包接性が維持された。

単量体の包接では、「空孔内への取り込まれやすさ」と「2分子の会合体形成」の2つの影響を受けるのに対して、二量体の包接では 1:1 型錯体形成のため、「空孔内への取り込まれやすさ」の影響を受けている。単量体 2 分子と二量体の空孔内への取り込まれやすさ (空孔サイズとゲストサイズの一致、ホストとゲストの静電的相互作用など) が、同じ程度であると仮定すると、30%メタノール中では単量体 2 分子の会合体が形成されにくくなったために、包接性が単量体のみ下がったと考えられる。

したがって、30%メタノール中では包接性は単量体よりも二量体の方が高い事が予測される。一方で、緩衝液中では30%メタノール中と同様の包接性の関係にあるかは分からない。そのため、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルで包接されたゲスト分子の積分比から比較する必要がある。

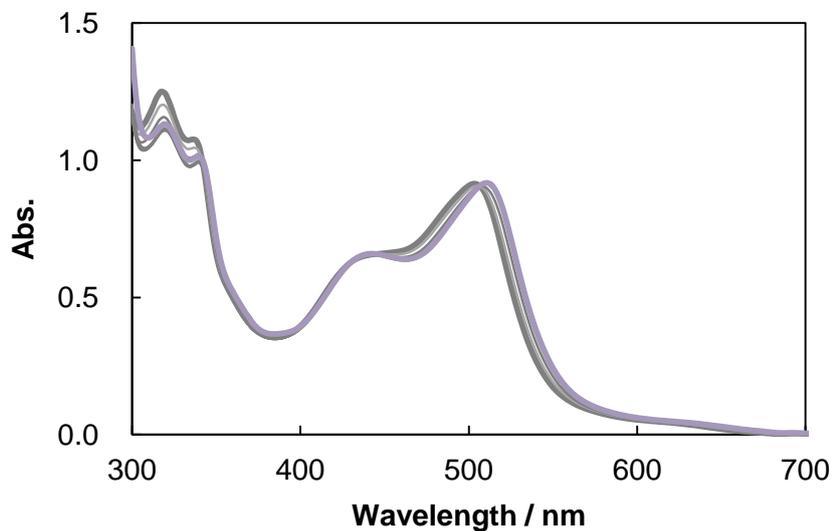


Fig. UV-vis spectra 滴定 (30%メタノール緩衝液中)

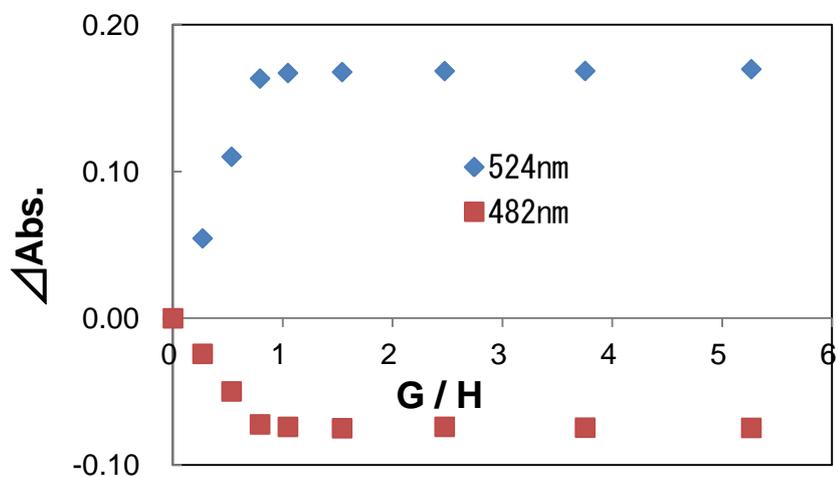


Fig. 滴定曲線 (30%メタノール緩衝液中)

### 5.3 結論

環状四核錯体にアントラセンカルボン酸単量体は、Job's plot、滴定分析により緩衝液中で高い包接性もち、1 : 2型包接錯体形成をしている事を確認した。極性を下げた30%メタノール緩衝液中において会合定数  $K_1=2.1(\pm 0.8) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_2=3.0(\pm 0.8) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  を算出した。また、 $^1\text{H NMR}$ , DOSYにより空孔内での包接錯体形成を強く支持する結果が得られた。

二量体についても、単量体と同様に緩衝液、および30%メタノール緩衝液中において高い包接性を有して環状四核錯体に包接され1 : 1型包接錯体を形成している事が明らかになった。

### 5.4 参考文献

- 1) 奥谷忠雄、河寫拓治、保母敏行、本水昌二著、“基礎教育 分析化学” 東京教学社 (2002)
- 2) Y. Inoue and A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 966-972

## 第 6 章

# 空孔内での光二量化反応の検討

[試薬および溶媒]

- ・ホウ酸（関東化学、特級）
- ・塩化カリウム（関東化学、試薬特級）
- ・水酸化ナトリウム（関東化学、鹿一級）
- ・2-アントラセンカルボン酸（東京化成工業, 98 %>）

## 6.1 環状四核錯体存在下でのアントラセンカルボン酸の光二量化反応の検討

環状四核錯体とアントラセンカルボン酸が 1 : 2 型包接錯体を形成し、ホストゲスト平衡が包接錯体側に大きく偏っていることから、1 : 2 のホストゲスト溶液に光を照射し反応を検討した。環状四核錯体と単量体のアントラセンカルボン酸、別途合成したアントラセンカルボン酸の吸収スペクトルを重ねると、アントラセンカルボン酸の二量化に伴い、単量体の 260 nm, 380 nm 付近の吸収が減少し、二量体由来の 210 nm 付近の吸収が増加する事が予測される。

また、本研究では、環状四核錯体の光増感能を利用するため、ゲストが吸収しない環状四核錯体のみを選択的に励起する 455 nm 以上の可視光を照射した。

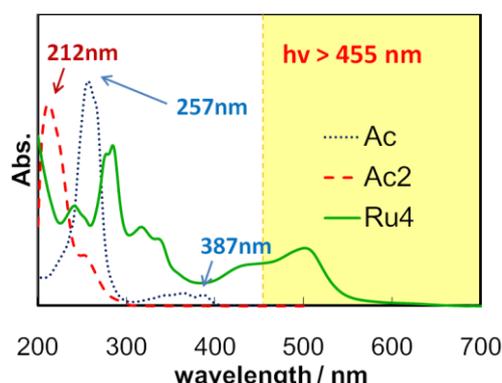


Fig. 吸収スペクトル（実線：環状四核錯体、破線：二量体：点線：単量体）

### 6.1.2 緩衝液中での光二量化反応の検討（窒素雰囲気下）

#### 6.1.2.1 キセノンランプを光源とする反応の検討

##### [操作]

アントラセンカルボン酸を量り取り、緩衝液 (pH 10) で希釈してゲスト溶液 ( $[AC] = 3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) を調製した。さらに、環状四核錯体  $[Ru_4(bpy)_4(\mu\text{-pytpy})_4]Cl_8$  を量り取り、ゲスト溶液で希釈し、ホストゲスト溶液 ( $[Ru_4] = 1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[AC] = 3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) を調製した。

キセノンランプを用いて、ゲスト溶液とホストゲスト溶液にそれぞれ 455 nm 以上の可視光を照射し、UV-vis スペクトルを用いて反応を追跡した。

##### [条件]

濃度：ゲスト溶液  $[AC] = 3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$

ホストゲスト溶液  $[Ru_4] = 1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[AC] = 3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$  ( $AC / Ru_4 = 2.0$ )

溶媒：ホウ酸緩衝液 (pH 10)

光源：Xe ランプ (500 W)

波長： $\geq 455 \text{ nm}$

その他：窒素雰囲気下 (窒素バブリング 1 hr)

測定時間：ゲスト溶液 0, 60, 120, 180, 240, 300 min

ホストゲスト溶液 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 min

## [結果]

ゲスト溶液への光照射では、455 nm 以上の可視光を吸収しないため、吸収スペクトルに変化は観測されず、二量化の進行は観測されなかった。一方、環状四核錯体存在以下では、可視以降照射に伴い、260 nm, 380 nm の吸収の減少、210 nm 付近の吸収の増加が観測された。さらに、221 nm に等吸収点を持ちながら変化したことから、二成分系でアントラセンカルボン酸の光二量化が進行したと考えられる。

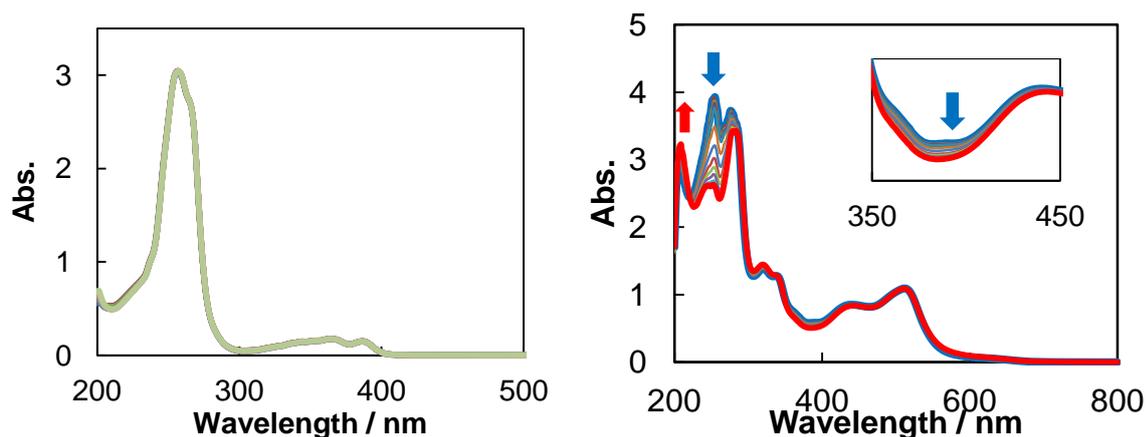


Fig. 吸収スペクトル変化 (Left : AC only、Right : Ru4-AC)

環状四核錯体の吸収と重なるの少ない、387 nm での吸光度変化から転化率を算出した。算出方法は、別途測定した、環状四核錯体と二量体の 1 : 1 のホストゲスト溶液の吸収を完全に二量化が進行した転化率 100 %として、387 nm での単量体の減少率から転化率を算出した。

四核錯体存在においてのみ二量化の進行が観測されたことから、四核錯体が光増感剤として働いている事が明らかになった。

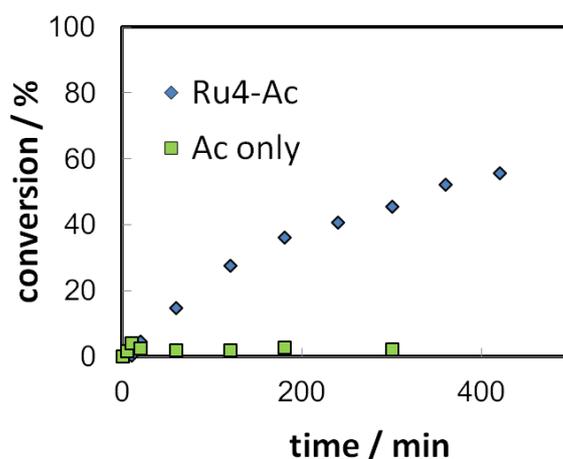


Fig. 光照射に伴う転化率の時間変化

## 6.2 単核ルテニウム錯体存在下でのアントラセンカルボン酸の光二量化反応の検討

### 6.2.1 [RuCl(bpy)(pytpy)]Cl 存在下での光二量化反応の検討 (緩衝液、窒素雰囲気下)

環状四核錯体の単核ユニットである原料錯体[RuCl(bpy)(pytpy)]Clを用いて、環状構造を持たないルテニウム錯体の光増感効果について検討を行った。

#### [操作]

[RuCl(bpy)(pytpy)]Clを量り取り、ゲスト溶液 ([AC] =  $3.8 \times 10^{-5}$  M) で希釈してサンプルを調製した。

#### [条件]

濃度 : [Ru] =  $7.6 \times 10^{-5}$  M、 [AC] =  $3.8 \times 10^{-5}$  M (AC / Ru = 0.5, 換算 AC / Ru<sub>4</sub> = 2.0,)

溶媒 : ホウ酸緩衝液 (pH 10)

光源 : Xe ランプ (500 W) 波長 :  $\geq 455$  nm

その他 : 窒素雰囲気下 (窒素バブリング 1 hr)

測定時間 : 0, 60, 120 min

#### [結果]

MLCT 吸収の極大吸収波長が長波長シフトし、スペクトル形状が変化したことから、単核ルテニウム錯体が反応している事が示唆された。溶媒の水もしくは緩衝液中に含まれるクロライド Cl<sup>-</sup>への単座配位子の配位子置換反応が進行したと考えられる。そのため、錯体の反応に伴い 387 nm での吸収は増加し、アントラセンカルボン酸の反応 (387 nm の吸収の減少) は観測されなかった。

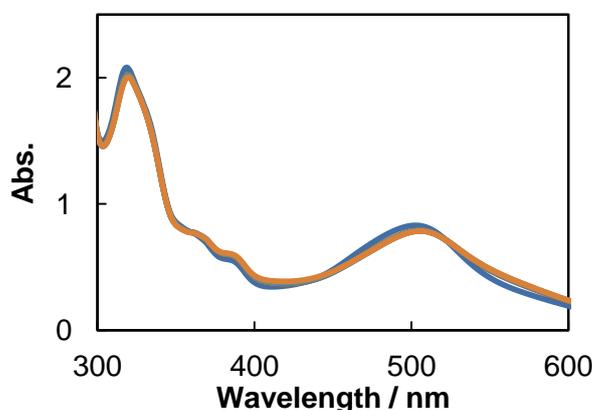


Fig. 吸収スペクトル変化 (単核ルテニウム錯体-AC)

## 6.3 結論

「ホスト非存在下の AC only」、「単核ルテニウム錯体存在下」「環状四核ルテニウム錯体存在下」の反応条件において、環状四核錯体存在下でのみ反応が進行したことから、ゲストであるアントラセンカルボン酸を包接できる環状構造を持つ事で、光増感が単量体に比べて効率的に起こり、二量化が進行したと考えられる。

## 第7章

# 環状四核錯体の触媒的利用の検討

[試薬および溶媒]

- ・ホウ酸（関東化学、特級）
- ・塩化カリウム（関東化学、試薬特級）
- ・水酸化ナトリウム（関東化学、鹿一級）
- ・2-アントラセンカルボン酸（東京化成工業, 98 %>）

## 7.1 過剰量のゲスト添加に伴う光二量化反応の検討

光二量化の生成物である二量体が環状四核錯体と1:1型包接錯体を形成し、ホストゲスト平衡を形成していることから、生成物の二量体と単量体とが交換されることで、環状四核錯体が触媒的に働くことが期待された。そこで、ゲストを2当量ずつの逐次的添加による検討、および、10当量の過剰量のゲストを初期溶液に添加した2つの反応条件で触媒性について検討した。

### 7.1.1 ゲスト逐次添加による検討

#### [操作]

初期溶液としてホスト対ゲストの比率が1:2のホストゲスト溶液 ( $[AC] = 3.82 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[Ru4] = 1.91 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) を調製し、455 nm以上の可視光を照射し、UV-vis スペクトルで反応を追跡した。UV-vis スペクトルの変化が小さくなった後、Ru4に対して2当量のACを添加し窒素バブリングを行い、再度、光を照射して反応を追跡した。これを、全3回繰り返し行った。

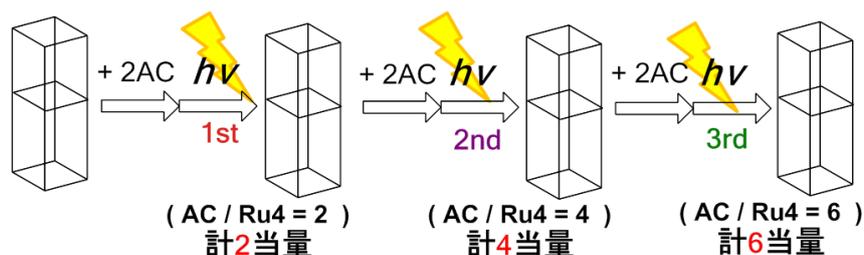


Fig. ゲスト AC 逐次添加による触媒反応

#### [条件]

初期濃度:  $[AC] = 3.82 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[Ru4] = 1.91 \times 10^{-5} \text{ M}$  ( $AC / Ru4 = 2.0$ )

溶液: ホウ酸緩衝液 (pH 10)

光路長: 1 cm

光源: Xe ランプ (500 W)

波長:  $\geq 455 \text{ nm}$  (Ru4 のみを励起)

窒素バブリング: 3 hr (各3回とも光照射前に実施)

光照射時間: 420 min (1回目)、540 min (2回目)、540 min (3回目)

#### [結果]

1回目 (計2当量添加)、2回目 (計4当量添加)、3回目 (計6当量添加) の3回すべてにおいて、380 nm 付近の吸収が減少したことから、アントラセンカルボン酸の二量化の進行を確認した。

387 nm における吸光度の減少から転化率を算出した。転化率 100%が2当量のアントラセンカルボン酸の反応に相当しており、最終的に6当量添加に対して約5当量が反応した。

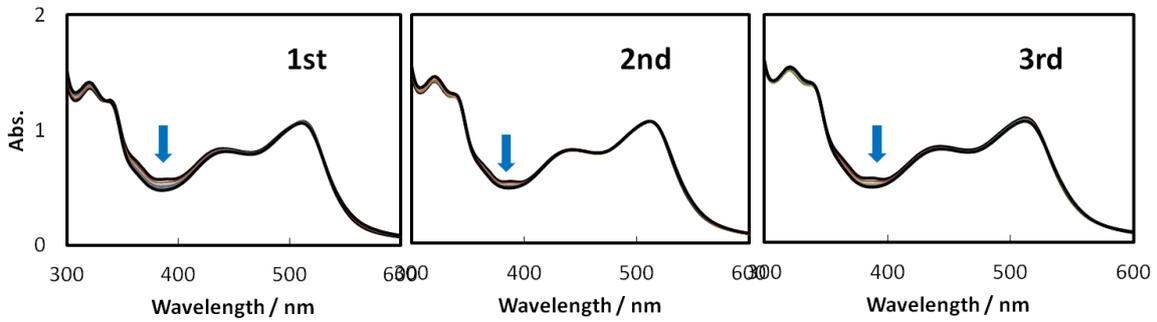


Fig. 吸収スペクトル変化（左：1回目、中央：2回目、右：3回目）

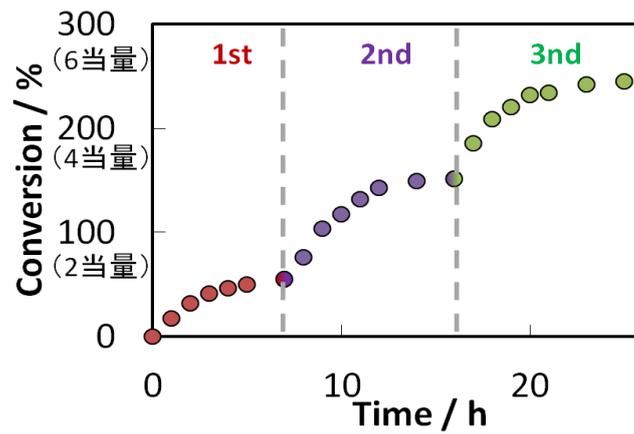


Fig. 転化率の時間変化

1回目における転化率変化にくらべて、2,3回目の転化率変化が大きく観測されたのは、2回目以降は添加した2当量に加えて未反応のアントラセンカルボン酸（約1当量）の約3当量のゲストが反応しており、1回目に比べて原料（基質）が多いため、転化率変化が大きく観測された。

### 7.1.2 初期過剰濃度での検討

#### [操作]

ゲスト過剰量のホスト対ゲストの比率が 1 : 10 のホストゲスト溶液 ( $[AC] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[Ru4] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) を調製し、455 nm 以上の可視光を照射し、UV-vis スペクトルにより反応を追跡した。

#### [条件]

初期濃度 :  $[AC] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[Ru4] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$  (  $AC / Ru4 = 10$  )

溶媒 : ホウ酸緩衝液 (pH 10)

光源 : Xe ランプ (500 W)

波長 : > 455 nm (Ru4 のみを励起)

その他 : 窒素雰囲気下 ( $N_2$  バブリング 3h)

照射時間 : 0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 min

#### [結果]

10 当量のゲスト過剰の条件においても、380 nm 付近の吸収が徐々に減少していることからアントラセンカルボン酸が反応している事を確認した。387 nm における吸光度変化から転化率を算出すると、初めの光照射 0 – 120 min の間では、直線的に転化率が増加しており、転化率 60% までは生成物の二量体が阻害剤にならず、二量化が進行していると考えられる。

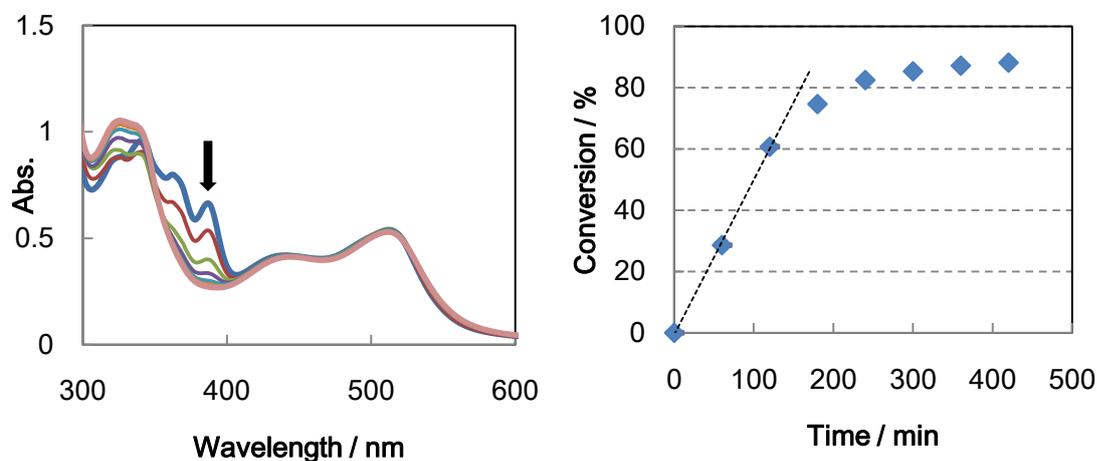


Fig. (左) : 吸光度変化、(右) : 転化率の時間変化

#### [TON の算出]

環状四核錯体 1 分子に対して 1 サイクルで 2 当量のアントラセンカルボン酸が反応するため、TON は 4.3 と算出される。

- 転化率 : 86% (基質 10 当量添加、光照射 420 min)
- $TON = 10 \times 0.86 / 2 = 4.3$

## [結論]

アントラセンカルボン酸の逐次的添加、および、初期溶液調製におけるゲスト過剰量添加においても同様に、アントラセンカルボン酸 2 当量以上が反応している事から、環状四核錯体は触媒として働き、生成物である二量体と単量体を交換して、二量化を促進している事が明らかになった。

また、逐次添加において吸光度変化が小さくなった後にさらに基質を添加する事でも二量化が進行する事から、転化率 100 %に達せず、転化率変化が一定になっても、環状四核錯体が失活していないと考えられる。そのため、1 : 10 当量の過剰量添加より算出した  $\text{TON} = 4.3$  においても、さらにゲストを加える事で、さらに反応が進行することが期待される。しかし、20-30 当量以上加えると沈殿が徐々に生じる。TON の向上には、有機溶媒を少量添加するなど沈殿が溶解する溶媒を加える事で改善が期待できる。

## 第8章 総括

UV-vis スペクトルによる Job's plot、滴定分析の結果より環状四核錯体とアントラセンカルボン酸は 1 : 2 型錯体を形成しており、ホストゲストの平衡が包接錯体側に大きく偏っている事が明らかになった。また、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでのピークシフトおよび DOSY による拡散係数の算出によりアントラセンカルボン酸は環状四核錯体の空孔内部に取り込まれた包接錯体を形成している事を強く支持する結果が得られた。

空孔内部に取り込まれたアントラセンカルボン酸に、直接励起しない可視光 ( $\geq 455$  nm) を照射すると、ホスト非存在下や単核ルテニウム錯体では光二量化反応の進行は観測されず、環状四核錯体存在下においてのみ反応が進行した。以上の結果から、環状四核錯体がアントラセンカルボン酸の光二量化を触媒的に増感する光捕集性ホスト・反応サイトとしての利用が可能であることを見出した。

