

超臨界二酸化炭素光還元システムの研究

(研究課題番号 : 13650912)

平成13年度～平成14年度 科学研究費補助金
基盤研究 (C)(2)

研究成果報告書

平成15年3月

埼玉大学附属図書館



998005385

研究代表者 廣瀬卓司

(埼玉大学工学部応用化学科 助教授)

はしがき

この報告書は、平成 13 年度および平成 14 年度科学研究費補助金 基盤研究(C)(2) (課題番号 13650912: 超臨界二酸化炭素光還元分子システムの研究) により実施した研究の成果をまとめたものである。

本研究は、光エネルギー、とりわけ太陽光の主たる成分である可視光を用いて二酸化炭素を一酸化炭素に還元することで、化石エネルギーを利用しないで効率良く二酸化炭素を低減し、炭素資源として再利用する化学反応システムを確立するための基礎的研究を目的とした。研究方針としては、可視光を利用して電子移動を起こし、分子設計により種々の性質を制御し易い金属錯体を用い、錯体ならびにシステムの長寿命化、固相化を図りつつ、超臨界状態の二酸化炭素を基質とすることを目指した。

研究担当者

研究代表者： 廣瀬 卓司

埼玉大学工学部・助教授

研究経費 (配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 13 年度	3, 100	0	3, 100
平成 14 年度	600	0	600
総計	3, 700	0	3, 700

埼玉大学附属図書館



998005385

埼大コーナ-

研究発表

(1) 学術誌

- 1) T. Hirose, Y. Maeno, and Y. Himeda

Photocatalytic carbon dioxide photoreduction by $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ sensitized by $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ fixed to cation exchange polymer

To be published in *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **193**, 27-32 (2003).

(2) 口頭発表

2. 高効率な金属錯体触媒の開発

- 1) A. Fushimi, Y. Maeno, T. Miura, A. Tsukamoto, T. Hirose, K. Kasuga, N. Onozawa, S. Sakai, A. Yoshimura, T. Ohno

Multinuclear Complexes of Ruthenium and Osmium Connected by Dimethylene- and Trimethylene-linked Bisphenanthrolines

The 4th NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-61 (2001. 3).

- 2) H. Torieda, A. Takeuchi, K. Nozaki, T. Ohno, A. Hushimi, N. Mutou, T. Hirose

Inter-system Crossing in the Electron Transfer Products of Ruthenium(II)-Cobalt(III) Bi-nuclear Complexes

The 4th NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-40 (2001. 3).

- 3) N. Mutoh, T. Takeuchi, T. Hirose, N. Onozawa, K. Kasuga, H. Torieda, A. Yoshimura, T. Ohno

Synthesis and Properties of the Dinuclear Complexes Including Ru(II) by Using Terpyridine Unit as Bridging Ligands

The 4th NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-62 (2001. 3).

- 4) M. Nakajima, A. Fushimi, Y. Maeno, T. Miura, A. Tsukamoto, T. Hirose, K. Kasuga, N. Onozawa, S. Sakai, A. Yoshimura, and T. Ohno

Multinuclear Complexes of Ruthenium and Osmium Connected by Oligomethylene-linked Bisphenanthrolines

The 5th NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-51 (2002. 3).

- 5) 伏見篤、中島満、前野義人、三浦朋久、廣瀬卓司、坂井聡美、吉村彰雄、大野健

フェナントロリン誘導体を橋掛け配位子とした Ru(II)/Os(II)二核錯体の分子内エネルギー移動

日本化学会第 80 秋季年会予稿集、2P4A-21 (2001.9).

3. 取り扱い容易な系の構築と金属錯体触媒を含む反応系の長寿命化

6) Y. Maeno, T. Hirose, and Y. Himeda

Photocatalytic Reduction of CO₂ by Co(bpy)₃²⁺ Sensitized by Ru(bpy)₃²⁺ Fixed to Cation Exchange Polymer

The 5th NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-50 (2002. 3).

4. 超臨界 CO₂(sc CO₂)系の確立

7) A. Fushimi, Y. Maeno, and T. Hirose

Photochemical CO₂ Reduction Mediated by Ruthenium and Cobalt Polypyridine Complexes in Compressed CO₂

The 5th NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-44 (2002. 3).

(3) 特許と高圧 CO₂ 反応セル設計図

1) 廣瀬卓司、前野義人

ルテニウムポリピリジン錯体からなる光還元触媒系 (特開 2001-321504).

2) 高圧 CO₂ 反応セル設計図 (耐圧ガラス工業)

研究成果報告

1. 本研究の目的と概要	1
2. 高効率な金属錯体触媒の開発	3
3. 取り扱い容易な系の構築と金属錯体触媒を含む反応系の長寿命化	14
4. 超臨界 CO ₂ (sc CO ₂) 系の確立	33
5. 関連論文	43
謝辞	86

1. 本研究の目的と概要

近い将来に化石燃料の枯渇が避けられない事実と、大気中の二酸化炭素(CO₂)濃度の上昇による地球温暖化を考える時、CO₂を省エネルギー的に還元し、再資源化することは当面必要かつ有効な解決策であり、またCO₂削減は国際的な約束でもあることから、実用的な研究を多方面に渡り、かつ早急に展開する必要がある。

本研究は、光エネルギー、特に枯渇の心配の無い太陽光を利用して、CO₂を化学的に利用可能な炭素資源、当面の目標化学種として一酸化炭素(CO)に効率的に還元する分子システムを確立することである。こうした系は本研究で扱うルテニウム金属系に限定しても幾つも報告がなされている。¹⁻¹⁰⁾しかしながら、それらは溶液中に溶解するCO₂を還元対象としたものであり、またシステムの発見あるいは機構解明を主たる目的としており、実用性に重点をおいた研究はほとんど無い。

本研究では、より実用的な光CO₂還元系を速やかに構築することを目的として、これまで我々の研究室で蓄積がある有機金属錯体を分子触媒に用い、太陽光の主成分である可視光を利用できる系に限定することとした。具体的には、Lehnらの報告^{1,10)}に従って有機金属錯体としてはルテニウムポリピリジン錯体(Ru錯体)、コバルトポリピリジン錯体(Co錯

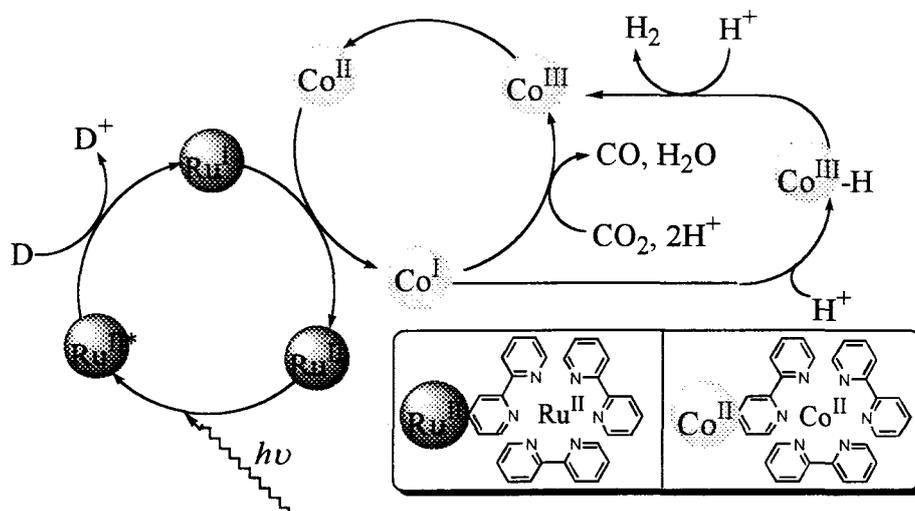


図1 Lehnらの提案するCO₂光還元機¹⁾

体)を用いることにした。提案されている反応機構を図1に示した。励起されたRu^{II}錯体(Ru^{II*}錯体)が還元剤Dとしての有機アミンにより還元されてRu^I錯体となる。これからCo錯体に電子移動が起こり、Co^{II}錯体がCo^I錯体となる。CO₂がCo^I錯体に配位し後還元され、COとCo^{III}錯体が生成する。Co^{III}錯体からCo^{II}錯体再生機構の詳細は不明であるがやはり励起されたRu^{II*}錯体によるとされている。本研究では、この反応システム(ジメチルホルムアミド(DMF)-水系)からの展開を、以下の3点を目標に検討することとした。

1. 効率の良い金属錯体触媒の開発を図る。

ここでは(1)Ru錯体からCo錯体への効率の良い電子移動の実現、(2)Ru錯体からCo錯体への多電子の移動の実現、を目指すこととした。

2. 取り扱いの容易な系の構築と金属錯体触媒を含む反応系の長寿命化を図る。
ここでは、(1) 各錯体の長寿命化とシステムの固相化、(2) 反応系の長寿命化、を目指すこととした。
3. 反応の高効率化を目指して超臨界 CO₂ (sc CO₂)系の確立を図る。
ここでは、(1) 超臨界 CO₂ が利用できる高圧反応システムの構築、(2) 超臨界 CO₂ 条件下の反応開発、(3) 超臨界 CO₂ に溶解する新規ルテニウム、コバルト錯体の反応開発を目指すこととした。

本報告書 2～4 において、上記の 3 点に関する研究経過を示し、発表論文と学会発表を添付する。最後に、本研究に直接関連するこれまでの成果を 5 に論文、卒業研究発表、修士論文発表の各要旨を関連資料として添付する。

2. 高効率な金属錯体触媒の開発

2-1. Ru 錯体から Co 錯体への電子移動の高効率化

Lehn らは、Ru および Co の単核錯体を用いて二酸化炭素の光還元反応を行った。^{1,10)} しかしながら、各錯体の濃度は 5×10^{-4} mol/l と希薄であるためその還元効率は低いものであったと考えた。そこで、Ru および Co 錯体成分を連結した二核錯体とすれば、濃度条件にかかわらず効率の良い電子移動が実現すると考えた。そこで、Ru および Co 錯体成分をメチレン鎖2個(-CH₂CH₂-)で連結させた配位子(橋架け配位子) **1** を用いて Ru-Co 二核錯体 **2** を用いて光 CO₂ 還元を行った。¹¹⁾ しかしながら、副反応である水素(H₂)の生成が低下し、CO 選択性 (CO/H₂) の向上は得られたものの、期待した CO₂ 還元効率の向上は見られなかった。その原因としては、論文中に記載されているように、錯体の純度が高くなかったことが一番の原因であると考えられた。

そこで、我々は本研究において錯体精製法を確立すると共に、更に早い電子移動を実現するために、全共役系の二核錯体を合成することを計画した。しかしながら、以前の研究により全芳香族系の錯体は励起状態を安定化し過ぎ、CO₂ 還元に適さないことが明らかになっている。そこでアルキル基によって配位部分を共役させた二核錯体 **3** を合成し、反応に用いることとした。

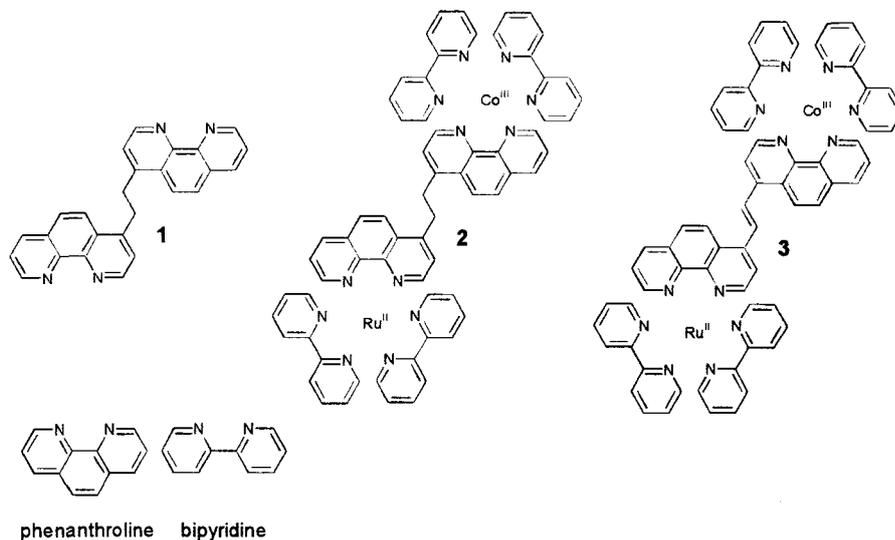


図 2 2 種類の Ru-Co 二核錯体と橋架け配位子および配位子の構造

精製法の検討では、Ru 単核錯体において、シリカゲルおよび電荷分離型のカラムクロマトグラフィーでそれぞれ橋架け配位子と Ru-Ru 二核錯体を完全に除去することが最も重要であることが分かった。しかしながら、得られた純度の高い **3** を用いても反応効率の向上は見られなかった。この原因としては、Ru から Co への電子移動は早く効率的になったものの、Co から Ru への逆電子移動もまた早まり、これに対し CO₂ の還元という化学反応の速度が遅いためと考えられた。¹²⁾

今後、正方向(Ru→Co)の電子移動効率を高める一方、逆電子移動の速度を低く抑える橋架け配位子の設計と合成を目指すことが必要であることが示された。

2. 取り扱いの容易な系の構築と金属錯体触媒を含む反応系の長寿命化を図る。
ここでは、(1) 各錯体の長寿命化とシステムの固相化、(2) 反応系の長寿命化、を目指すこととした。
3. 反応の高効率化を目指して超臨界 CO₂ (sc CO₂)系の確立を図る。
ここでは、(1) 超臨界 CO₂ が利用できる高圧反応システムの構築、(2) 超臨界 CO₂ 条件下の反応開発、(3) 超臨界 CO₂ に溶解する新規ルテニウム、コバルト錯体の反応開発を目指すこととした。

本報告書 2～4 において、上記の 3 点に関する研究経過を示し、発表論文と学会発表を添付する。最後に、本研究に直接関連するこれまでの成果を 5 に論文、卒業研究発表、修士論文発表の各要旨を関連資料として添付する。

2. 高効率な金属錯体触媒の開発

2-1. Ru 錯体から Co 錯体への電子移動の高効率化

Lehn らは、Ru および Co の単核錯体を用いて二酸化炭素の光還元反応を行った。^{1,10)} しかしながら、各錯体の濃度は 5×10^{-4} mol/l と希薄であるためその還元効率は低いものであったと考えた。そこで、Ru および Co 錯体成分を連結した二核錯体とすれば、濃度条件にかかわらず効率の良い電子移動が実現すると考えた。そこで、Ru および Co 錯体成分をメチレン鎖 2 個(-CH₂CH₂-)で連結させた配位子 (橋架け配位子) **1** を用いて Ru-Co 二核錯体 **2** を用いて光 CO₂ 還元を行った。¹¹⁾ しかしながら、副反応である水素(H₂)の生成が低下し、CO 選択性 (CO/H₂) の向上は得られたものの、期待した CO₂ 還元効率の向上は見られなかった。その原因としては、論文中に記載されているように、錯体の純度が高くなかったことが一番の原因であると考えられた。

そこで、我々は本研究において錯体精製法を確立すると共に、更に早い電子移動を実現するために、全共役系の二核錯体を合成することを計画した。しかしながら、以前の研究により全芳香族系の錯体は励起状態を安定化し過ぎ、CO₂ 還元に適さないことが明らかになっている。そこでアルキル基によって配位部分を共役させた二核錯体 **3** を合成し、反応に用いることとした。

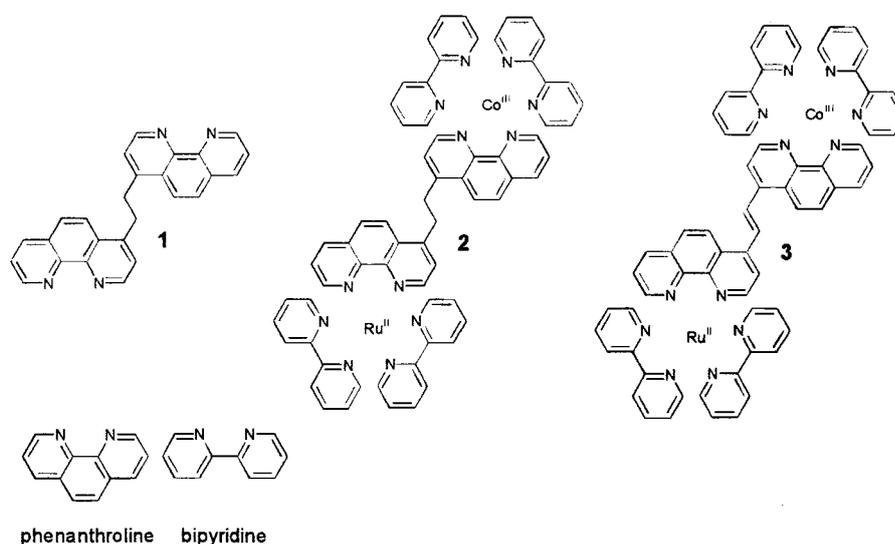


図 2 2 種類の Ru-Co 二核錯体と橋架け配位子および配位子の構造

精製法の検討では、Ru 単核錯体において、シリカゲルおよび電荷分離型のカラムクロマトグラフィーでそれぞれ橋架け配位子と Ru-Ru 二核錯体を完全に除去することが最も重要であることが分かった。しかしながら、得られた純度の高い **3** を用いても反応効率の向上は見られなかった。この原因としては、Ru から Co への電子移動は早く効率的になったものの、Co から Ru への逆電子移動もまた早まり、これに対し CO₂ の還元という化学反応の速度が遅いためと考えられた。¹²⁾

今後、正方向(Ru→Co)の電子移動効率を高める一方、逆電子移動の速度を低く抑える橋架け配位子の設計と合成を目指すことが必要であることが示された。

2-2. Ru 錯体から Co 錯体への多電子移動化

Ru 錯体から Co 錯体への電子移動効率を高める分子設計を行う一方で、Ru 錯体から多数の電子を Co 錯体へ供給できる錯体、Co イオンに対し複数個の Ru イオンを同一分子内に共存させた多核金属錯体の構築を、モデル錯体として Ru-Os 系で検討することにした。

1 の配位子を用いて、Ru-Os₃ および Ru₃-Os の錯体の構築を図った。その結果、2-1 で指摘したように、カラムクロマトグラフィーにより合成中間体である単核錯体を純度良く精製し、Ru-Os₃ はダイバージェント法¹³⁾により、一方 Ru₃-Os はコンバージェント法¹³⁾により合成することができた。

2-1 の検討において、Co 錯体部分がクロマトグラフィー精製中に脱離し易いことが明らかになった。この点に注意して、カラム充填剤、展開溶媒等の検討をすることで目的とする Ru₃-Os、Ru₂-Os の合成を行い、手法を確立した上で Ru₃-Co、Ru₂-Co へ展開の予定である。

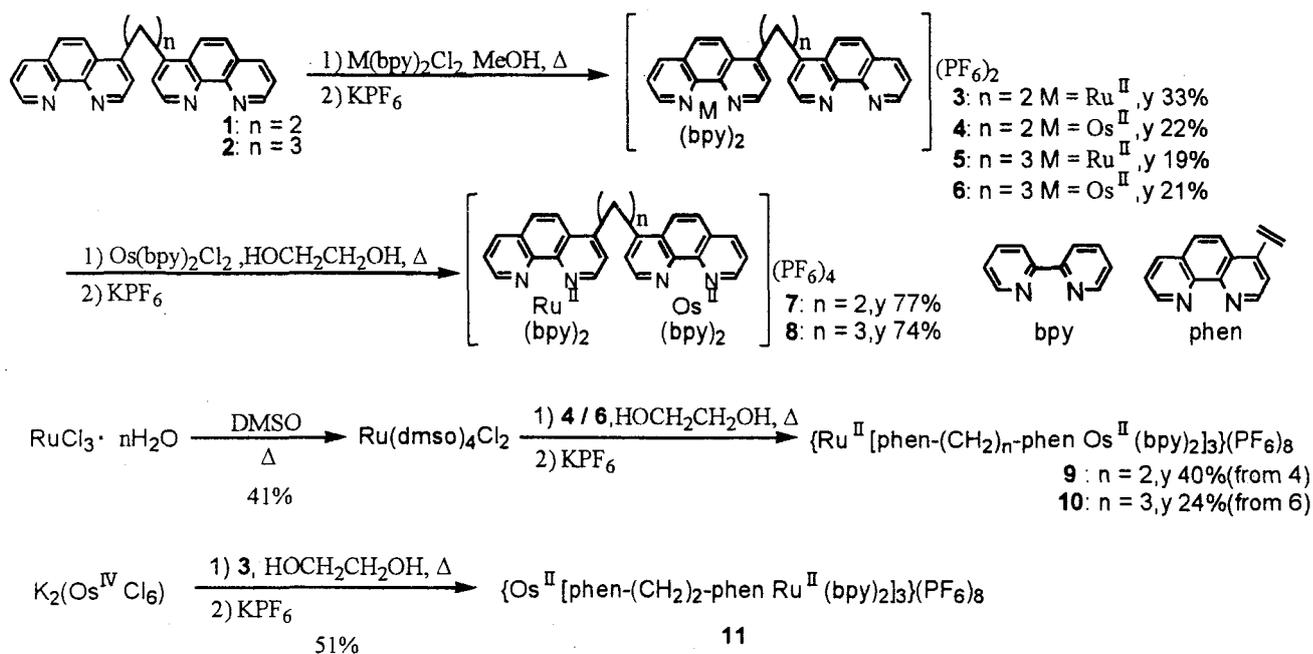
MULTINUCLEAR COMPLEXES OF RUTHENIUM AND OSMIUM
CONNECTED BY DIMETHYLENE- AND TRIMETHYLENE-LINKED
BISPHENANTHROLINES

Atsushi Fushimi, Yoshihito Maeno, Tomohisa Miura, Akihiro Tsukamoto, Takuji Hirose,
Kazuyuki Kasuga*, Nobuko Onozawa*, Satomi Sakai**, Akio Yoshimura** and Takeshi Ohno**
Department of Applied Chemistry, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Urawa, Saitama
338-8570

*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565

**Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, 1-16 Machikaneyama,
Toyonaka, 560

Multinuclear complexes, which consist of chelating ligands and transition metals, attract large attention for the fundamental study of photoinduced energy and electron transfer. In particular heteronuclear complexes of Ru(II) and Os(II) were vigorously investigated because of the Ru(II)→Os(II) transfer of electronic excitation energy. Most of the complexes studied are, however, species having only one or two metal centers. In this study, we report the synthesis of multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II), Ru(II)-Os(II), Ru(II)-Os(II)₃ and Ru(II)₃-Os(II) and the relationship of their photochemical and/or photophysical properties and their compositions was discussed from the results of their spectroscopic measurements.



Scheme 1.

The synthetic routes are summarized in Scheme 1. The complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Ru**) and $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Os**) were synthesized following the standard procedure. In

order to achieve fast and efficient energy transfer, we prepared **1** and **2** as a short bridging ligand.^{1,2)} Complexation of **1** with M(bpy)₂Cl₂ (M = Ru, Os) provided **3** and **4**, respectively. In the same way, **5** and **6** were prepared from **2**. The Ru(II)-Os(II) binuclear complexes **7** and **8** were directly synthesized from **3** and **5** with Os(bpy)₂Cl₂, respectively. The tetranuclear complexes **9**, **10**, and **11** were prepared by using the convergent synthetic method.^{3,4)}

Summary of the absorption and luminescence data is shown in Table 1. All spectra showed the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) bands in the visible region. In **7**, **8**, **9**, **10**, and **11**, efficient quenching of emission from ruthenium moieties and increase of emission from osmium moieties were observed. The results of excitation lifetime measurements also indicated the same phenomenon. Apparently, efficient energy transfer was realized from the ruthenium to the osmium units. Thus, multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II) **7**, **8**, **9**, **10**, and **11** featured the so called 'antenna effect'. In particular, **9**, **10**, and **11** indicate the efficient energy transfer in the opposite direction, respectively; **9** and **10** is expected to work for 'light-diffusion' system, on the other hand, **11** is expected to work for 'light-harvesting' system. From the emission lifetime of Ru, the effect of the length of the bridging ligands was also suggested.

Table 1. Absorption and Emission Spectral Data of Complexes in deoxygenated CH₃CN

Compound ^a	Absorption ^b λ_{\max}/nm ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Emission					
		λ_{\max}/nm		τ / ns		I_{rel}^c	
		Ru	Os	Ru	Os	Ru	Os
Ru	450 (1.4)	610	—	909	—	100	—
Os	432 (1.5), 479 (1.5)	—	734	—	57	—	13
7	448 (3.2)	610	734	0.30	68	1.4	27
8	448 (3.0)	610	734	0.77	64	1.7	33
9	434 (6.6)	610	732	0.04	60	2.9	68
10	434 (5.7)	610	^d	0.16	56	^d	^d
11	449 (6.5)	610	720	0.30	208	2.2	54

^aFor the abbreviations used, see text. ^bMLCT absorption measured at room temperature. ^cExcitation: 460nm (the isosbestic point of **Ru** and **Os**), Concentration: 2.0×10^{-6} M, and the values are relative emission intensities per one metal center in each complexes based on that of **Ru**. ^dIn progress.

References

- 1) P. Belser, S. Bernhard, and U. Guerig, *Tetrahedron*, **52**, 2937 (1996).
- 2) J.- M. Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1511 (1988).
- 3) P. Evans, A. Spencer, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 204 (1973).
- 4) E. Ishow, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **37**, 3603 (1998).

INTER-SYSTEM CROSSING IN THE ELECTRON TRANSFER PRODUCTS OF RUTHENIUM(II)-COBALT(III) BI-NUCLEAR COMPLEXES

Hiroaki TORIEDA, Akio YOSHIMURA, Koichi NOZAKI, Takeshi OHNO, Atsushi HUSHIMI[†],
Naoki MUTOU[†] and Takuji HIROSE[†]

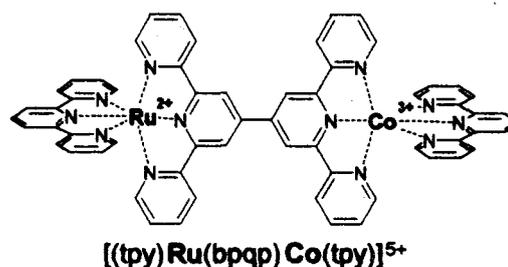
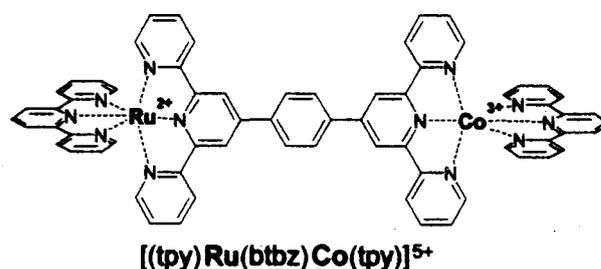
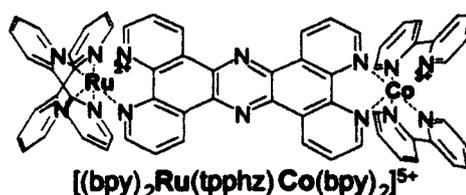
*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, 1-16
Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560 – 0043, Japan.*

[†]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Saitama University, 225 Okubo,
Urawa, Saitama 338, Japan*

On the photo-excitation of binuclear complex consisting of Ru²⁺ as electron donor and Co³⁺ as electron acceptor, forward electron transfer (FET) occurs to produce Ru(III)-Co(II) which returns to the ground state of the starting complex through back electron transfer (BET). Only a few studies on photoinduced intramolecular electron transfer within binuclear complex of Ru(II)-Co(III) were reported, in which the rate of electron transfer has been discussed.^{1) 2)}

In the present study, [Ru(bpy)₂(tpphz)Co(bpy)₂](PF₆)₅ (bpy = 2,2'-bipyridine, tpphz = tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h::2''',3'''-j]phenazine), [Ru(tpy)(btbz)Co(tpy)](PF₆)₅ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, btbz = 1,4-bis[2,2':6',2''-terpyridine-4'-yl]benzene) and [Ru(tpy)(bpqp)Co(tpy)](PF₆)₅ (bpqp = 6',6''-Bis(2-pyridyl)-2,2':4',4'':2'',2'''-quarter-pyridyne) were synthesized newly, and the time-resolved transient absorption (TA) spectra after laser excitation were measured.

TA spectra of three complexes were measured in time region of sub-picosecond, picosecond and nanosecond. $k_{\text{BET}}^{\text{obs}}$ at RT of [Ru(bpy)₂(tpphz)Co(bpy)₂]⁵⁺ is $2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, that of [Ru(tpy)(btbz)Co(tpy)]⁵⁺ is $6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ and



that of $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpq})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$ is $2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. The distance between $^4\text{Co}(\text{II})$ and coordinating nitrogen is 0.01 nm longer than that between $^2\text{Co}(\text{II})$ and the coordinating nitrogen atom. This is the reason why BET from $^4\text{Co}(\text{II})$ is much slower than that from $^2\text{Co}(\text{II})$. In the equilibrium, fraction of $^4\text{Co}(\text{II})$ in $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpphz})\text{Co}(\text{bpy})_2]^{5+}$ is far more than that of $^2\text{Co}(\text{II})$, but those fractions in $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{btbz})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpq})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$ are nearly half at RT.³⁾ It leads to the conclusion that BET from $^2\text{Co}(\text{II})$ is dominant in $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{btbz})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpq})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$. But a question which state undergoes BET in $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpphz})\text{Co}(\text{bpy})_2]^{5+}$ is left.

$^2\text{Ru}(\text{III})$ - $^2\text{Co}(\text{II})$ was formed in the rapid decay of triplet of Metal-to-Ligand Charge Transfer ($^3\text{MLCT}$) state. If inter-system crossing (ISC) between $^2\text{Co}(\text{II})$ and $^4\text{Co}(\text{II})$ is faster than BET from $^2\text{Co}(\text{II})$, $^2\text{Co}(\text{II})$ and $^4\text{Co}(\text{II})$ will be in equilibrium. Beattie *et al* reported some difference between the doublet and the quartet of $[\text{Co}(\text{tpy})_2]^{2+}$.³⁾ The spin-equilibrium constant of $[\text{Ru}(\text{III})(\text{tpy})(\text{btbz})\text{Co}(\text{II})(\text{tpy})]^{5+}$ can be similar to that of $[\text{Co}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Thus, the energy level of $[\text{Ru}(\text{III})(\text{tpy})(\text{btbz})^2\text{Co}(\text{II})(\text{tpy})]^{5+}$ is nearly the same as that of $[\text{Ru}(\text{III})(\text{tpy})(\text{btbz})^4\text{Co}(\text{II})(\text{tpy})]^{5+}$ at RT, and that of $[\text{Ru}(\text{III})(\text{tpy})(\text{btbz})^2\text{Co}(\text{II})(\text{tpy})]^{5+}$ is much lower than that of $[\text{Ru}(\text{III})(\text{tpy})(\text{btbz})^4\text{Co}(\text{II})(\text{tpy})]^{5+}$ at lower temperature than RT. The rate of BET of $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{btbz})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$ increases slightly with decreasing temperature. $k_{\text{BET}}^{\text{obs}}$ at 221 K is $8.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. It leads to the conclusion that $^2\text{Co}(\text{II})$ and $^4\text{Co}(\text{II})$ of electron transfer product are in equilibrium. But, we are unable to determine the rate of ISC exactly, since the absorption change around 450 nm with ISC is very small.

Quantum yield of $[\text{Ru}(\text{III})(\text{bpy})_2(\text{tpphz})\text{Co}(\text{II})(\text{bpy})_2]^{5+}$ is nearly 100%. But every yield of $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{btbz})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpq})\text{Co}(\text{tpy})]^{5+}$ is around 50%. That is to say, there should be a quenching process of MLCT excited state except for the formation of $[\text{Ru}(\text{III})(\text{tpy})(\text{btbz})\text{Co}(\text{II})(\text{tpy})]^{5+}$ and $[\text{Ru}(\text{III})(\text{tpy})(\text{bpq})\text{Co}(\text{II})(\text{tpy})]^{5+}$. The quenching process will be discussed in the presentation.

- 1) X. Song, Y. Lei, S. V. Wallendal, M. W. Perkovic, D. C. Jackman, J. F. Endicott, and D. P. Rillema, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 3225
- 2) A. Yoshimura, K. Nozaki, N. Ikeda, and T. Ohno, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1630
- 3) R. A. Binstead, and J. K. Beattie, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1481

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE DINUCLEAR COMPLEXES INCLUDING Ru(II) BY USING TERPYRIDINE UNIT AS BRIDGING LIGANDS

Naoki MUTOH, Yoshihiro TAKEUCHI, Takuji HIROSE, Nobuko ONOZAWA*,
Kazuyuki KASUGA*, Hiroaki TORIEDA**, Akio YOSHIMURA**
and Takeshi OHNO**

Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Urawa, Saitama 338-8570, Japan

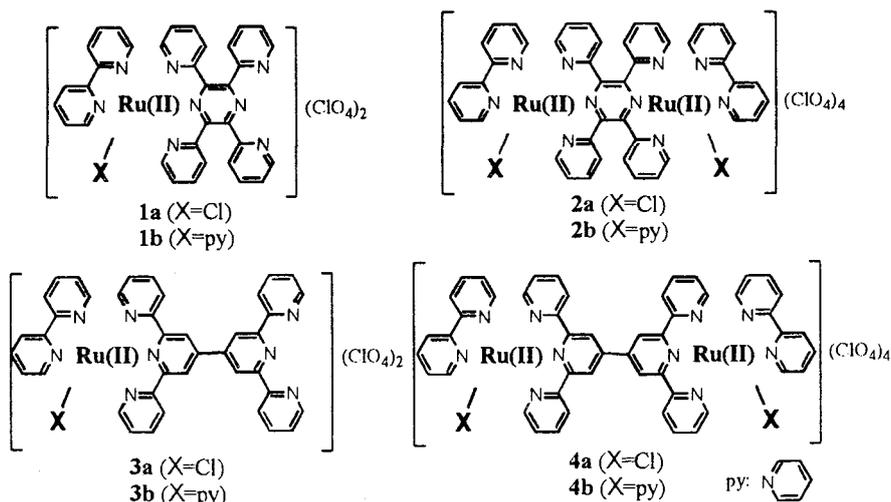
**National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan*

*** Osaka University, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan*

Polypyridyl complexes of ruthenium have attracted large attention in the photochemical field because of their photoproperties like long-lived photoexcited state. Many kinds of Ru complexes have been synthesized and characterized using various bidentate and tridentate ligands such as 2,2'-bipyridine (bpy) and 2,2':6',2''-terpyridine (tpy). Most of such complexes are coordinated by six nitrogen atoms of bpy- or tpy-type ligands to each metal centers. However, binuclear complexes coordinated by both bpy- and tpy-type ligands have not been reported. These complexes including monodentate ligands seem interesting because these sites can be used for further modulation of their photochemical and/or electrochemical properties. We report the synthesis and properties of Ru mononuclear complexes (**1a**, **1b**, **3a**, **3b**) and Ru-Ru dinuclear complexes (**2a**, **2b**, **4a**, **4b**) by using tpp and tpy-tpy as a bridging ligand (BL).

Bridging ligand tpp, tpy-tpy and the Ru mono-bpy complex [Ru(bpy)C₆H₆Cl₂] were prepared according to the reported methods.¹⁻⁴ The complexes (**1a**, **2a**, **3a**, **4a**) were prepared by heating at 110°C a mixture of the Ru mono-bpy complex and the appropriate bridging ligands in DMF. The complexes (**1b**, **2b**, **3b**, **4b**) were synthesized by refluxing **1a**, **2a**, **3a**, **4a** in pyridine solution, respectively.

The absorption and emission data of all complexes are presented in Table 1. For all complexes, absorption bands were observed in the region between 463 and 598



nm. We ascribed the bands in the region between 463 and 598 nm to Ru(d π) \rightarrow BL(π *) transition. Absorption maxima of all dinuclear complexes redshifted comparing with corresponding mononuclear complexes. Therefore the conjugation system of tpy-tpy BL became longer by forming dinuclear complexes than that of mononuclear complexes as in the case of tpp BL.⁵⁾ Absorption maxima of the complexes including py at X position blueshifted comparing with the complexes including Cl. The presence of chloride anion worked to decrease the energy gap between HOMO and LUMO because of its higher electron density.

Table 1. Absorption and emission data of Ru(II) complexes.

Complex	Absorption	Emission ^a
	λ_{\max} / nm (assignment)	λ_{\max} / nm
1a	506 (Ru \rightarrow BL CT)	754
1b	463 (Ru \rightarrow BL CT)	727
2a	598 (Ru \rightarrow BL CT)	891
2b	559 (Ru \rightarrow BL CT)	834
3a	518 (Ru \rightarrow BL CT)	775
3b	484 (Ru \rightarrow BL CT)	723
4a	597 (Ru \rightarrow BL CT)	824
4b	525 (Ru \rightarrow BL CT)	730

^a All complexes were excited at λ_{\max} of absorption spectra.

Absorption and emission spectra were measured in degassed CH₃CN at room temperature.

The concentration of the samples were 1.0×10^{-5} M.

We will investigate the Ru-Co dinuclear complexes by using both bpy- and tpy-type ligands for photoinduced electron transfer devices.

- 1) H. A. Goodwin and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6415 (1959).
- 2) E. C. Constable and M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1990**, 1405.
- 3) E. C. Constable and A. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1992**, 3467.
- 4) H. Ishida *et al.*, Abstract of Forum of Photochemistry of the Coordinated Compounds, Urawa, 1999, p. 93.
- 5) Y. Takeuchi, *et al.*, Abstract of PCPM 2000, Tsukuba, 2000, p. 250.

MULTINUCLEAR COMPLEXES OF RUTHENIUM AND OSMIUM CONNECTED BY OLIGOMETHYLENE-LINKED BISPHENANTHROLINES

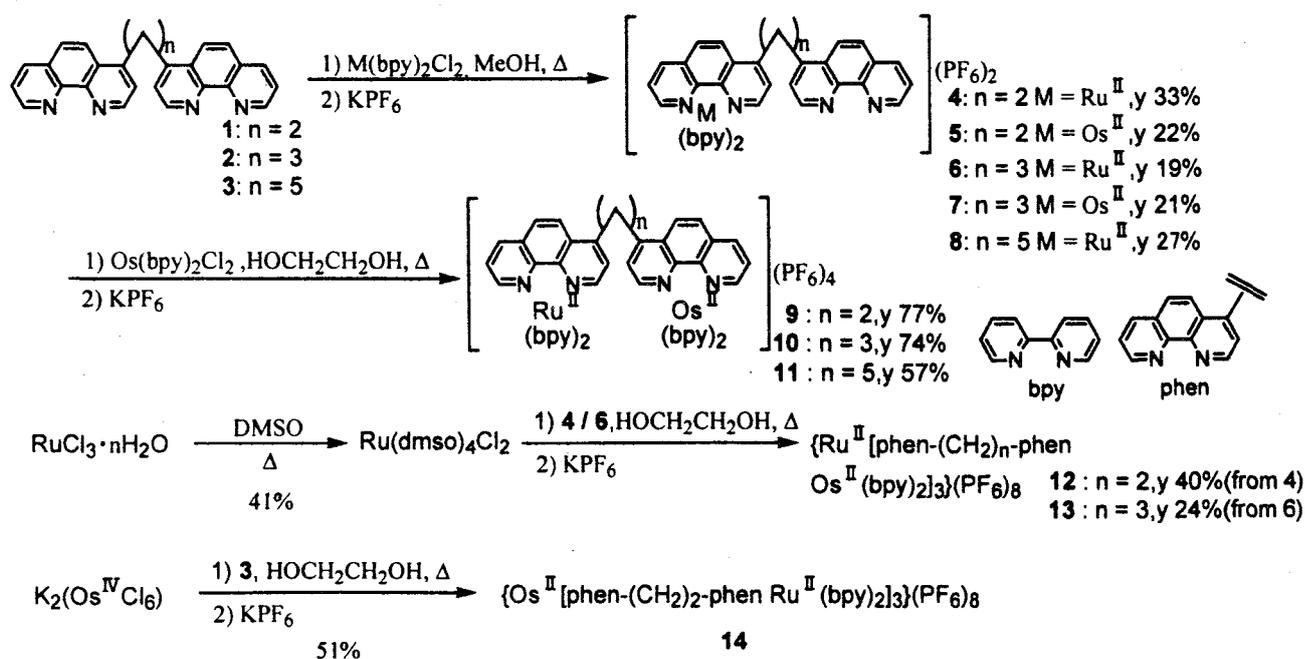
Mitsuru Nakajima, Atsushi Fushimi, Yoshihito Maeno, Tomohisa Miura
Akihiro Tsukamoto, Takuji Hirose, Kazuyuki Kasuga*, Nobuko Onozawa*
Satomi Sakai**, Akio Yoshimura** and Takeshi Ohno**

Department of Applied Chemistry, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Saitama, Saitama
338-8570

*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565

**Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, 1-16 Machikaneyama,
Toyonaka, 560

Multinuclear complexes, which consist of chelating ligands and transition metals, attract large attention for the fundamental study of photoinduced energy and electron transfer. In particular heteronuclear complexes of Ru(II) and Os(II) were vigorously investigated because of the Ru(II)→Os(II) transfer of electronic excitation energy. Most of the complexes studied are, however, species having only one or two metal centers. In this study, we report the synthesis of multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II), Ru(II)-Os(II), Ru(II)-Os(II)₂ and Ru(II)₂-Os(II) and the relationship of their photochemical and/or photophysical properties and their compositions was discussed from the results of their spectroscopic measurements.



Scheme 1.

The synthetic routes are summarized in Scheme 1. The complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Ru**) and $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Os**) were synthesized following the standard procedure. In

order to achieve fast and efficient energy transfer, we prepared **1** and **2** as a short bridging ligand.^{1,2)} Complexation of **1** with M(bpy)₂Cl₂ (M = Ru, Os) provided **4** and **5**, respectively. In the same way, **6** and **7** were prepared from **2** and **8** was prepared from **3**. The Ru(II)-Os(II) binuclear complexes **9**, **10** and **11** were directly synthesized from **3**, **5** and **8** with Os(bpy)₂Cl₂, respectively. The tetranuclear complexes **12**, **13**, and **14** were prepared by using the convergent synthetic method.^{3,4)}

Summary of the absorption and luminescence data is shown in Table 1. All spectra showed the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) bands in the visible region. In **9**, **10**, **11**, **12**, **13** and **14**, efficient quenching of emission from ruthenium moieties and increase of emission from osmium moieties were observed. The results of excitation lifetime measurements also indicated the same phenomenon. Apparently, efficient energy transfer was realized from the ruthenium to the osmium units. Thus, multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II) **9**, **10**, **11**, **12**, **13** and **14** featured the so called 'antenna effect'. In particular, **9**, **10**, and **11** indicate the efficient energy transfer in the opposite direction, respectively; **12** and **13** is expected to work for 'light-diffusion' system, on the other hand, **14** is expected to work for 'light-harvesting' system. From the emission lifetime of Ru, the effect of the length of the bridging ligands was also suggested.

Table 1. Absorption and Emission Spectral Data of Complexes in deoxygenated CH₃CN

Compound ^a	Absorption ^b $\lambda_{\max}/\text{nm}(\epsilon/10^4\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Emission					
		λ_{\max}/nm		τ/ns		$I_{\text{rel}}^{\text{c}}$	
		Ru	Os	Ru	Os	Ru	Os
Ru	450 (1.4)	610	—	840	—	100	—
Os	432 (1.5), 479 (1.5)	—	734	—	50	—	13
9	448 (3.2)	610	734	0.3	68	1.4	27
10	448 (3.0)	610	734	0.77	64	1.7	33
11	438(2.9)	610	733	6.5	56	9.0	26
12	434 (6.6)	610	733	0.04	60	0.9	58
13	434 (5.7)	610	733	0.16	56	1.2	53
14	449 (6.5)	610	720	0.3	208	2.2	159

^aFor the abbreviations used, see text. ^bMLCT absorption measured at room temperature. ^cExcitation: 460nm (the isosbestic point of **Ru** and **Os**), Concentration: 2.0×10^{-6} M, and the values are relative emission intensities per one metal center in each complexes based on that of **Ru**. ^dIn progress.

References

- 1) P. Belser, S. Bernhard, and U. Guerig, *Tetrahedron*, **52**, 2937 (1996).
- 2) J.- M. Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1511 (1988).
- 3) P. Evans, A. Spencer, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 204 (1973).
- 4) E. Ishow, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **37**, 3603 (1998).

2 P4A-23

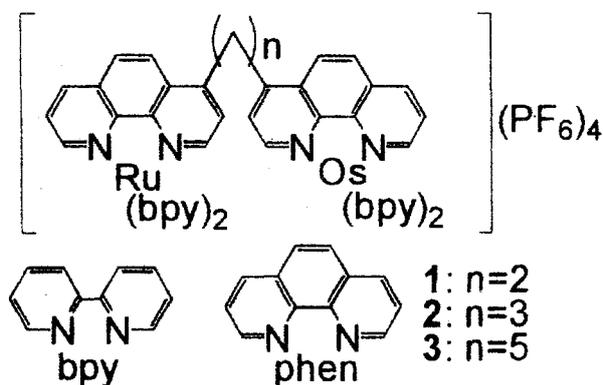
フェナントロリン誘導体を橋架け配位子とした
Ru(II)/Os(II) 二核錯体の分子内エネルギー移動

(埼玉大学 *大阪大学) ○伏見篤, 中島満, 前野義人, 三浦朋久,
廣瀬卓司, 坂井聡美* 吉村彰雄*, 大野健*

Photoinduced intramolecular energy transfer in Ru(II)/Os(II) binuclear complexes linked by phenanthroline derivatives.

(Saitama university *Osaka university) ○ Atsushi Fushimi, Mitsuru Nakajima,
Yoshihito Maeno, Tomohisa Miura, Takuji Hirose, Satomi Sakai*, Akio Yoshimura*,
Takeshi Ohno*

フェナントロリン間をオリゴメチレンで繋いだ橋架け配位子を用いて同一分子内に Ru と Os を含む二核錯体 **1-3** を合成した。これらの二核錯体では Ru 部位から Os 部位への分子内光励起エネルギー移動が観察されたが、フェナントロリン間のスペーサーの長さによって明らかな変化が見られた。



即ち、**1(n=2)**, **2(n=3)** では完全にかつ最も効率の良い光励起エネルギー移動が観察されたが、**3(n=5)** では Ru 部位からの蛍光は完全には消光されなかった。

Table 1. Absorption and emission spectral data of Complexes in degassed CH₃CN

Compound	Absorption ^a λ _{max} /nm (ε/10 ⁴ mol/l)	Emission					
		λ _{max} /nm		I _{rel} ^b		τ/ns	
		Ru	Os	Ru	Os		Ru
Ru^c	450(1.4)	610		100		909	
Os^d	432(1.5)479(1.5)		734		100		57
1	448(3.2)	610	734	1.4	208	0.30	68
2	448(3.0)	610	734	1.7	255	0.77	64
3	437(3.0)	612	730	12	204		

^aMLCT absorption measured at room temperature. ^bExcitation: 460nm (the isosbestic point of **Ru** and **Os**). Concentration: 2.0 × 10⁻⁶M. ^c**Ru**: Ru(bpy)₂(Mephen).

^d**Os**: Os(bpy)₂(Mephen). ^ein progress

3. 取り扱い容易な系の構築と金属錯体触媒を含む反応系の長寿命化

3-1. 各錯体の固相化による長寿命化

光 CO_2 還元系のプロセス化、大規模化には反応系を取り扱いやすく、安定化し、かつ固相化することが望ましい。実際、Lehn らの系では2日間ほどで反応が停止することが知られているが、その原因として各錯体からのピピリジン等の配位子の脱離が原因と考えられている。¹⁰⁾

そこで、Ru 錯体、Co 錯体を高分子中に混合する、あるいは担持させつつ光励起とそれに続く電子移動現象を実現させることを目指した。即ち、光 CO_2 還元を行いながらも配位子が高分子中あるいは高分子表面から脱離せず、光触媒系、光反応系の固相化と長寿命化が達成されると考えた。このような系が実現できれば、同時に触媒と反応溶媒系を容易に分離でき、また触媒系を容易に回収することができることから、プロセス化の観点からは非常に有用であると思われる。

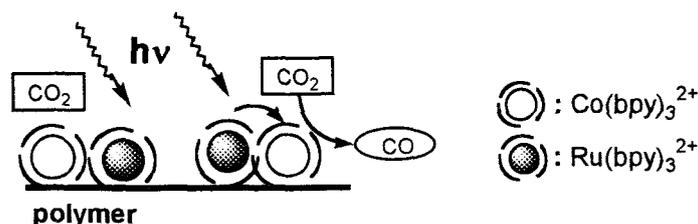


図3 高分子固定化錯体を利用した光 CO_2 還元反応の概念図

まず、種々の汎用性高分子（ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等）への混入を検討し、数種の高分子と混合できることが分かった。そのうち、ポリビニル桂皮酸、ポリビニルアルコールのなど光あるいは熱によって架橋可能な高分子については、3次元化処理を行った。しかし、反応溶媒(DMF + H_2O)、還元剤(トリエタノールアミン、TEOA)の混合溶液中ではいずれの高分子も膨潤し、錯体が溶媒系へ溶出してしまった。

そこで、用いる錯体がイオン性であることに着目し、イオン交換樹脂に担持しすることを検討した。その結果、幾つかの強酸性イオン交換樹脂に吸着させることができ、Ru 錯体は溶液中と同様の発光を発生することが分かった。そこで、Ru 錯体、Co 錯体をそれぞれイオン交換樹脂に吸着担持させ光 CO_2 還元反応を検討した。その結果、Ru 錯体のみを高分子に担持させた系において反応が進行し、Co 錯体のみ、また Ru 錯体と Co 錯体を同時に担持させた系では CO_2 還元が起こらないことが明らかになった。現在、イオン交換樹脂上の Co 錯体が不活性化する原因について検討中である。なお、本成果については特許出願を行った（特開 2001-321504）。

3-2. 反応系の長寿命化

Lehn らのシステムでは種々の条件下による CO 生成量の比較と反応機構解明に重点が置かれ、その系の寿命について検討はなされていない。^{1,10)} 前述のように、CO 生成は2日間ほどで停止することが分かっているが、その原因の詳細は不明である。反応系の長寿命化には、①錯体の長寿命化 と②溶媒、還元剤の再利用 の2つの観点で検討できる

と考えた。高分子への担持により錯体の耐久性が高まることが期待され、また還元剤は生成する CO に対して大過剰用いられることから、上述の高分子化システムで繰り返し反応を検討した。

その結果、下記の幾つかの重要な事実が明らかになった。

- (1) 反応終了後、反応系を脱気することで溶媒、還元剤とも精製することなく繰り返し利用が可能である。
 - (2) イオン交換樹脂に担持した Ru 錯体を用いる不均一系の反応では、数回繰り返して反応を行うことが可能である。
 - (3) Lehn らの均一溶液系においても繰り返し反応を行うことが可能である。
 - (4) 不均一反応系の反応効率は、初回の反応においては均一溶液系に劣るものの、2 回目以降の反応では上回る。
 - (5) 高分子に担持した Ru 錯体は溶媒に水を用いなければ、反応中に脱離することはほとんど無い。一方、反応後に酸あるいは水系溶媒を用いて脱離溶解させ、回収することが可能である。
- 現在、不均一反応系の再現性と反応効率の向上を図っている。

Title: Photocatalytic carbon dioxide photoreduction by $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ sensitized by $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ fixed to cation exchange polymer

Authors: Takuji Hirose,^{*} Yoshihito Maeno, and Yuichiro Himeda[†]

Addresses: Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Saitama, Saitama 338-8570, Japan

[†]Photoreaction Control Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

*Corresponding author. Phone: +81-48-858- 3522; Fax: +81-48-858- 9534;

hirose@apc.saitama-u.ac.jp

Abstract

Photocatalytic CO₂ reduction was performed in a partially heterogeneous system using Ru and Co complexes: [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) as a photosensitizer was fixed to cation exchange polymers while [Co(bpy)₃]²⁺ was used as a homogeneous catalyst. It was demonstrated that the metal complex system could be repeatedly used after replacement of the gaseous components by fresh CO₂. Reuse of the complexes in the homogeneous systems was also experimented. As a result, increased CO production (TN = 8.3) was achieved in the heterogeneous system due to the prolonged catalytic activity more than 400 h under atmospheric pressure. Apparent deactivation of the system was discussed in terms of the intermediates of the Co complex.

Keywords: Photocatalytic reduction; Carbon dioxide; Cobalt complex; Ruthenium complex; Heterogeneous system

1. Introduction

About 20 years ago, Lehn *et al.* reported the pioneering work on a photocatalytic CO₂ reduction system using Ru and Co polypyridine complexes in a homogeneous solution [1], which has collected increasing interest from not only academic but also energetic and environmental point of view [2-10]. The system is important because visible light ($\lambda > 400$ nm), a major part of sunlight, can be used as an energy source. It is also interesting that two kinds of metal complexes play different roles [1]: the Ru and Co complexes work as a photosensitizer and a catalyst, respectively.

Although the mechanism is not completely elucidated [1b], the following is accepted; photo-excited Ru complex, $*\text{Ru}^{\text{II}}$, transfers an electron to Co^{II} complex, which works as a reaction center of CO₂, and then the oxidized Ru^{III} complex is reduced by a tertiary amine known as the “sacrifice reagent”. Many research groups have worked on related systems for mechanistic study and/or for more efficient production of CO. Other combinations of metal complexes [3,5,6], other kinds of sensitizers and reducing agents [3,6,7] and dinuclear systems [8-10] have been investigated but little work has been done on heterogeneous systems.

Development of heterogeneous catalysts is usually advantageous for processing and also for recovery of the catalysts. When metal complexes are fixed to a solid matrix, dissociation of ligands from a metal ion could be suppressed due to restricted mobility, which should lead to a longer lifetime. Here we report a partially heterogeneous CO₂ photoreduction system, where $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was fixed to an ion exchange polymer [11] and $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was dissolved in a mixture of dimethylformamide (DMF) as solvent and triethanol amine (TEOA) as a reducing agent and the amount of produced CO and its ratio to H₂ was discussed.

2. Experimental

2.1. Materials

All reagents and solvents were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Sigma-Aldrich Corporation Inc. and Kanto Chemical Co., Ltd. of at least reagent grade quality, and were used as received except for DMF and TEOA, which were distilled from KOH.

All polymer supports, Amberlite IR-120 (Rohm & Hass), Nafion 112 (Du Pont), and Nafion NR-50 N (Du Pont), were used without further purification. Both complex fixed Nafions were cut into small pieces, approximately several mm square (Nafion112) and cubic (Nafion NR-50) for photoreaction while Amberlite IR-120 was used in the original shape.

The Ru mononuclear complex, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ [12], and the Ru-Co dinuclear complex, $(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{phen}-\text{C}_2\text{H}_4\text{-phen})\text{Co}(\text{bpy})_2$ (phen = phenanthroline-4-yl) [10], were prepared according to the literature procedures. The Co mononuclear complex, $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, was prepared by the reaction of 1 eq. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 3 eq. of bpy in ethanol (80 °C, 2 h). After concentration of the reaction mixture, the precipitate was collected and used for the photochemical reaction without further purification: ES-MS; 264 $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}/2$, 406 $[\text{M}-\text{bpy}-\text{Cl}]^+$, 186 $[\text{M}-\text{bpy}-2\text{Cl}]^{2+}/2$. Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C, 57.56; H, 4.32; N, 13.43%. Found: C, 57.41; H, 4.23; N, 13.32%.

2.2. Spectroscopic study

The IR, UV, and emission spectrum were studied for Ru complexes fixed to Nafion 112 and compared with those of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. As shown in Fig. 1, almost the identical emission

spectra with 20% lower intensity was obtained for the solid membrane as that of the original complex (602 nm, intensity 107.2 a.u.). Obviously, however, it is impossible to quantitatively compare the data due to the differences in concentration and conditions between the Ru complexes. Some identical peaks were also observed in IR and UV measurement but the spectrum were not clear due to the membrane thickness (50 μm).

2.3. Photochemical reaction

All photoreactions were carried out by using a certain amount of the Ru and Co complexes or the dinuclear Ru-Co complex in the DMF/TEOA (4/1, v/v) or DMF/H₂O/TEOA (3/1/1, v/v/v) (30 ml) mixed solvent. The reaction mixture was saturated with CO₂ by exposure to atmospheric pressure of CO₂ for at least 20 min and the solution was transferred to a gastight photolysis photoreaction vessel (Pyrex) [10]. Photoirradiation was carried out with a Xe lamp (Ushio UXL500D-O) with an IR-cut filter (HOYA, HA-50) and the irradiation was continued until the evolution of CO became negligible, less than approximately 2%, in more than 4 h for each experiment and the maximum experimental error was about 25%.

2.4. Measurements

Gas sampling (0.3 ml) was performed at various intervals with a gastight syringe through a septum. The amounts of CO and H₂ produced were detected by TCD-GC (Hitachi 263-50, 3 mm \times 5 m activated charcoal column, at 70 °C using Ar as a career gas). Each gas was identified and quantified using the working curve, which had been previously obtained using standard CO and H₂ gas (GL Science).

3. Results and Discussion

3.1. Blend system

In order to prepare a heterogeneous photocatalyst system, we first blended metal complex(es) with a polymer. It was expected that CO₂ dissolved in the solvent would diffuse into the polymer matrix and react with the metal complexes. A polymer-complex blend was prepared as follows: the polymer was dissolved in an appropriate solvent and the complex was added into the mixture. However, only a limited number of polymers were applicable, as the blends must be homogeneous in the solvent for photoreaction. For example, homogeneous polystyrene (PS)-based blend could not be prepared because the complexes did not dissolve in tetrahydrofuran, which is a good solvent for PS.

The Ru and/or Co complexes were blended into four polymers, polyvinyl chloride (PVC), poly(vinyl acetate) (PVAc), poly(vinyl alcohol) (PVA), and poly(vinyl cinnamate) (PVCm) and all of the mixtures formed membranes. Among them, PVC- and PVAc-based membranes were fed to the DMF-H₂O-TEOA mixed solvent and were irradiated. On the other hand, PVA- and PVCm-based polymers were thermally and photochemically cross-linked, respectively. [13] The mixtures were applied to the photoreaction step. As a result, most of the blends maintained their membrane forms at least for one day, but the complexes soon came out of the polymer matrix due to polymer dilation in DMF-H₂O-TEOA.

3.2. Adsorption system

3.2.1. Fixation of metal complexes

Three kinds of cation exchange polymers, PS-based Amberlite IR-120, perfluorinated Nafion112 (membrane type), and Nafion NR-50 (grain type) were used for fixing the Ru and Co complexes. The first was expected to be compatible with organic solvents and the others should be stable for photoreduction. All polymers used seemed effective in fixing the Ru and Co complexes. Only small amounts of the complexes, probably physically adsorbed ones, came off during the first photo-irradiation but not any more as far as the solvent is the DMF-TEOA mixture. Most complexes, however, were completely taken off from the polymers under strongly acidic conditions at $\text{pH} < 1$. This feature may be important for handling Ru-based compounds considering Ru is generally expensive.

3.2.2. Photoreaction

The photosensitizer, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, fixed to Nafion 112, photoactive in solid as mentioned in *Experimental*, was irradiated using a Xe lamp under atmospheric pressure of CO_2 in the presence of $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ dissolved in DMF-TEOA. Only small amount of dilation of the polymer substrate was observed. The reaction system is schematically shown in Fig. 2. Production of CO was observed as seen in Fig. 3; that is, photoreduction of CO_2 in the partially heterogeneous Ru-Co system was achieved for the first time. Both CO (20.0 μmol) and H_2 (50 μmol) were produced during the first irradiation for two days. For comparison, the homogeneous system was also examined under the identical conditions and about two times CO production (38 μmol) was observed in two days as seen in Fig. 4. Low CO productivity in the heterogeneous system may be the result of decrease in the rate of electron transfer from the Ru complex on the polymer surface to the Co complex in solution.

The reddish-orange color of the polymer membrane and the homogeneous system was maintained after CO production apparently stopped. This observation suggested that the

photosensitizer was still active. With this in mind, in order to examine the durability of the complexes, we tried to reuse the metal complexes for both heterogeneous and homogeneous systems. After CO production was stopped not only the gas phase but also the mixed solvent were resaturated by CO₂ and the photoreaction was resumed. As a result, 5 cycles, totally more than 400 hours of photoirradiations were repeated and it was demonstrated that the catalytic activity was maintained at more than 200 hours in the present heterogeneous system as shown in Table 1 (Run 1) and Fig. 3. As the lifetime of the metal complexes was extended greater than that in the homogeneous solution, the total amount of CO produced was comparable to the homogeneous system. In addition the CO/H₂ ratio was increased to 0.45. To our surprise, the complexes in the homogeneous system was also shown to be reusable (Table 1; Run 6), although the activity was largely decreased after the first reaction as shown in Fig. 4.

We thought the prolonged lifetime of the polymer-supported system was due to retardation of the decomposition of [Ru(bpy)₃]²⁺ because the complex could not move from the ion exchange polymer surface so dissociation of the ligands was suppressed. Considering the negligible increase at each photoreaction after two days (~50 hours), the photoreaction seemed to be inhibited in the course of time. At present, the deactivation of the Co complex seems highly probable as the color of the Ru complex did not change. The coordination of CO to the Co complex is speculated as one possible cause. However, this intermediate should not be so stable that the deactivation was temporary and resaturation or replacement of the reaction system by fresh CO₂ allowed iteration of the reaction.

When a granular type of Nafion, NR50, was used, smaller amounts of gases with higher CO selectivity (CO/H₂ = 1.2) were formed by photoirradiation and the lifetime of the system became shorter (Run 3). Another type of cation exchange polymer, Amberlite IR-120, was not so effective for CO formation but the selectivity was much higher (CO/H₂ = 5.5) (Run 4).

When $\text{Co}[(\text{bpy})_3]^{2+}$ was fixed to Nafion, however, neither CO nor H_2 was produced (Run 2). Comparison of Runs 1, 2, 5, and 7 shows that fixation of $\text{Co}[(\text{bpy})_3]^{2+}$ was ineffective under the present experimental conditions. Because the interaction between the Ru and Co complexes should be almost the same for Runs 1 and 2, we suppose fixation of the Co complex drastically reduced the rate of interaction between $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^+$ and CO_2 . Obviously that further spectroscopic and electrochemical analyses are necessary.

From the present results and the discussion by Ziessel *et al.* [1b], the following reaction feature was concluded: $^*\text{Ru}^{\text{II}}$ species was not quenched on cation exchange polymer for a certain period when electron transfer could effectively occur from the photosensitizer to $\text{Co}[(\text{bpy})_3]^{2+}$ in solution. It was also shown for the first time that a large amount of CO was produced by repeated use of the photosensitizer. On the other hand, fixation of the Co complex was not effective. Elucidation of the mechanistic feature and the state of the Ru complex on ion exchange polymer are currently being investigated.

4. Conclusion

In the present study, it was found that the polymer-based photosensitizer was easily prepared from Ru polypyridine complex and Nafion membrane, cation exchange polymer, while $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was necessarily dissolved in the reaction media for catalytic CO_2 photoreduction. The present system allowed easy handling and recovery of the Ru complex including repeated cycles using CO_2 refreshing. As a result, production of CO (TN = 8.3) was largely improved for the partially heterogeneous system. The prolonged lifetime would be owing to suppression of the decomposition of the Ru complex fixed on polymer surface.

Acknowledgements

Authors also thank to Mr. R. Otsuka of JASCO Support Co. Ltd. for his help for the spectroscopic measurements. This work was partly supported by Saitama Prefectural Government Business Pre-incubator Project (No. 552) and by the Grant-in-Aid Scientific Research (No. 13650912) from Ministry of Education Science, Sports, and Culture of Japan.

References

- [1] a) J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 701; b) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 536.
- [2] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, 1993.
- [3] a) J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, *Coord. Chem. Rev.* 148 (1996) 221; c) K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 17 (1998) 17.
- [4] A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen, A. Mackor, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 103 (1984) 288.
- [5] J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 2105.
- [6] H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 905.
- [7] S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 601.
- [8] E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 770.
- [9] K. Mochizuki, S. Manaka, I. Takeda, K. Kondo, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5132.
- [10] N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 725.
- [11] M. Yagi, K. Okajima, Y. Kurimura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1411; J. Zhang, M. Yagi, M. Kaneko, *Macromol. Symp.* 105 (1996) 59; M. Yagi, K. Kinoshita, M. Kaneko, *J. Phy. Chem.* 100 (1996) 11098.
- [12] J. A. Broomhead, C. G. Young, *Inorg. Synth. Vo. XXI* (1982) 127.
- [13] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, Eds., 'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering', Vol. 17, John Wiley & Sons, New York, 1989; M. Grayson, Ed., 'Encyclopedia of Chemical Technology', Vol. 23, John Wiley & Sons,

New York, 1983; M. Tsuda, J. Polym. Sci., Part B 1 (1963) 215.

Figure Legends

Fig. 1. Emission spectra of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ adsorbed to Nafion 112.

Fig. 2. Schematic of partially heterogeneous CO_2 photoreduction.

Fig. 3. Time dependence of CO_2 photoreduction of the partially heterogeneous system (Run 1 in Table 1).

Fig. 4. Time dependence of the CO_2 photoreduction by the homogeneous reaction system (Run 6 in Table 1).

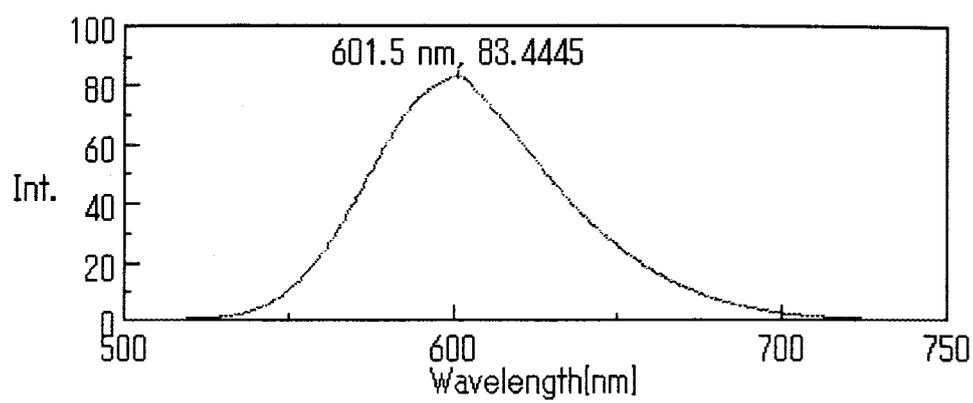


Fig. 1.

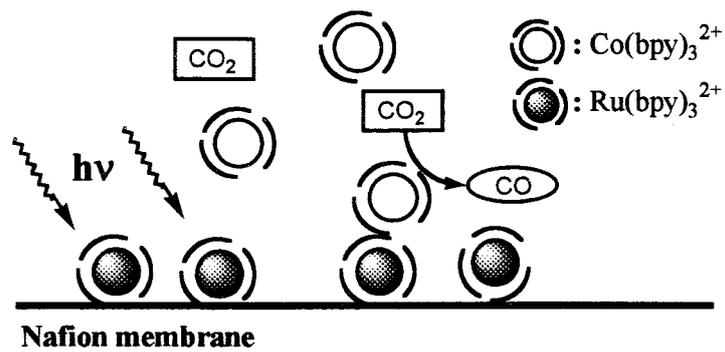


Fig. 2.

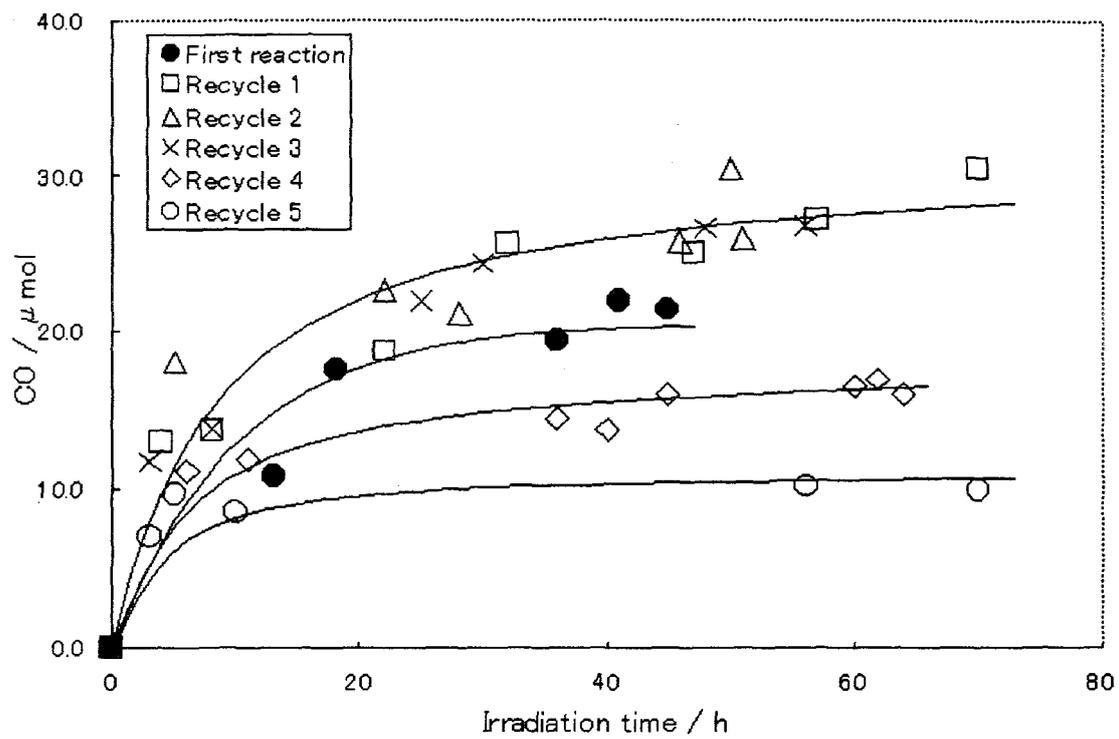


Fig. 3.

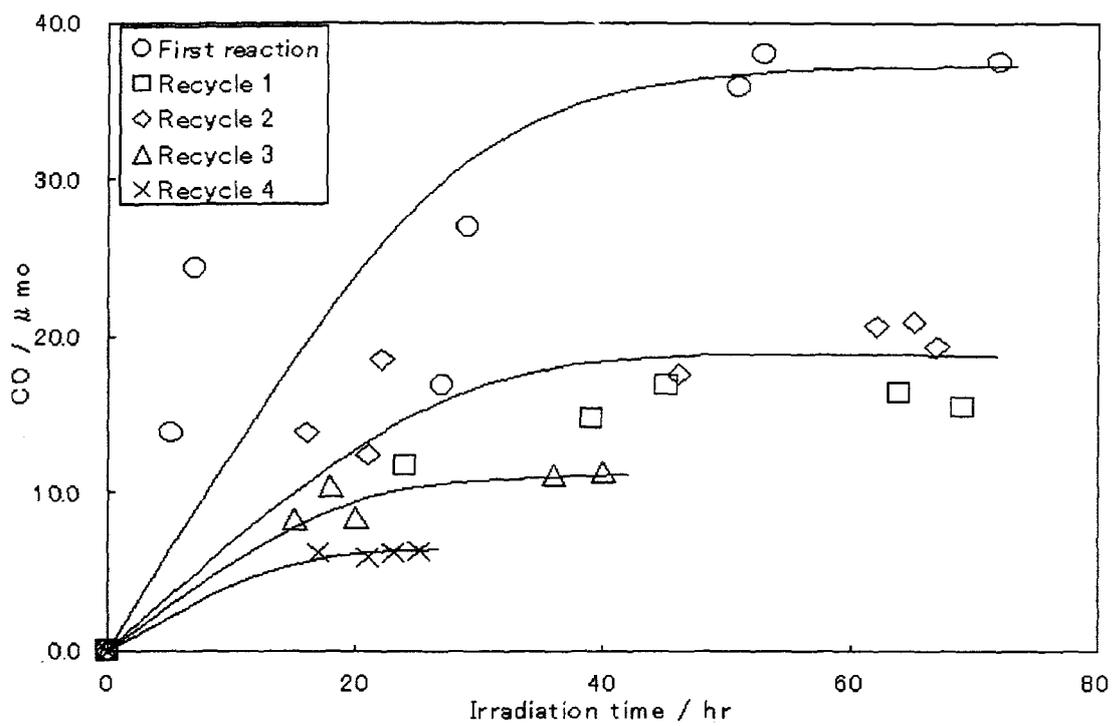


Fig. 4.

4. 超臨界 CO₂ (sc CO₂) 系の確立

4-1. 高压反応システムの構築

これまでの反応においては、大気圧の CO₂ と平衡にある反応溶媒へ溶解した CO₂ を利用する反応であった。前述の機構¹⁰⁾に従えば、Co 錯体への CO₂ の配位を高めれば、CO 生成量は向上すると期待される。即ち、高压あるいは超臨界状態にある CO₂ を反応系に、あるいは反応溶媒として利用することができれば大幅な反応効率の向上が実現できると考えた。

そこでまず、超臨界状態の CO₂ を昇温して光反応を行うことが可能な光反応セルの設計を行った。設計の要点は以下の3点である。

- (1) 超臨界状態の CO₂ を最低 100 °C まで昇温した圧力に耐えること。
- (2) 反応系に外部から可視光を照射できること。
- (3) 反応の様子、超臨界状態を観察できること。
- (4) 反応温度を均一に保つことができること。
- (5) 反応温度、圧力を計測できること。

これらの条件を満たすために、資料図面にある反応セルを設計した。即ち、最高温度 200 °C、耐圧 250 MPa、内容積 23.9 cm³ のステンレススチール製の耐圧セルとしたその壁にヒータを4本挿入することとし、また照射窓、観察窓(直径 14 mm)として両端にサファイアガラス(直径 36 mm、厚さ 11.5 mm)を用いた。

液体 CO₂ を用いて性能を確認した結果、実験に使用しうる最高温度 100 °C、圧力 20 MPa までは漏れ等の問題はなかった。しかし一方、温度と圧力表示の精度が低いことから、その制御に若干の問題が残ること、繰り返し反応によってパッキングの変形、劣化に伴う漏れに注意する必要性が明らかになった。

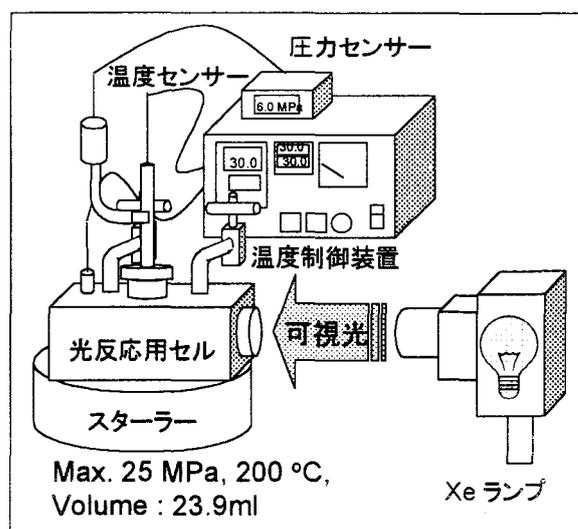


図4 高压 CO₂ 光反応装置概略図

4-2. 超臨界 CO₂ 条件下の反応開発

上記反応セルを用いて、Ru, Co 各単核錯体による光 CO₂ 還元反応を種々の温度条件下 (CO₂ 量約 5 cm³) 検討した。その結果、以下の幾つかの知見が得られた。

- (1) Ru, Co 各錯体は超臨界状態 CO₂ 雰囲気下において高い光活性を保持する。

これは、最近報告¹⁴⁾された Re 錯体が超臨界状態 CO₂ 雰囲気下活性が低下するという結果と対照的である。

- (2) CO₂ が超臨界状態となる 30 °C 以上において CO 生成量が増大した。

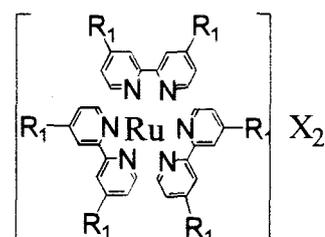
- (3) 副生する H₂ 生成量は、温度、圧力に依存せずほぼ一定であった。
- (4) 本実験条件下、CO 生成量は常圧条件下の約 30 倍、触媒量の数十倍となった。
- (5) H₂ 生成量は小さく、CO/H₂ 値が 10 以上、常圧条件下に比較して 50 倍以上向上した。これらの結果は、当初予想したとおり CO₂ 圧力の上昇により、①Co 錯体への CO₂ の配位が促進されたこと、②競争反応である Co 錯体と H⁺ との反応が阻害されたこと、の相乗効果によると考えられる。

現在、反応の再現性を確立することを検討中である。今後そのため、①CO₂ 量の制御、②圧力、温度制御の高性能化、③気相試料の収集方法を含めた分析方法の確立、などを図っていく予定である。

4-3. 新規ルテニウム、コバルト錯体の反応開発

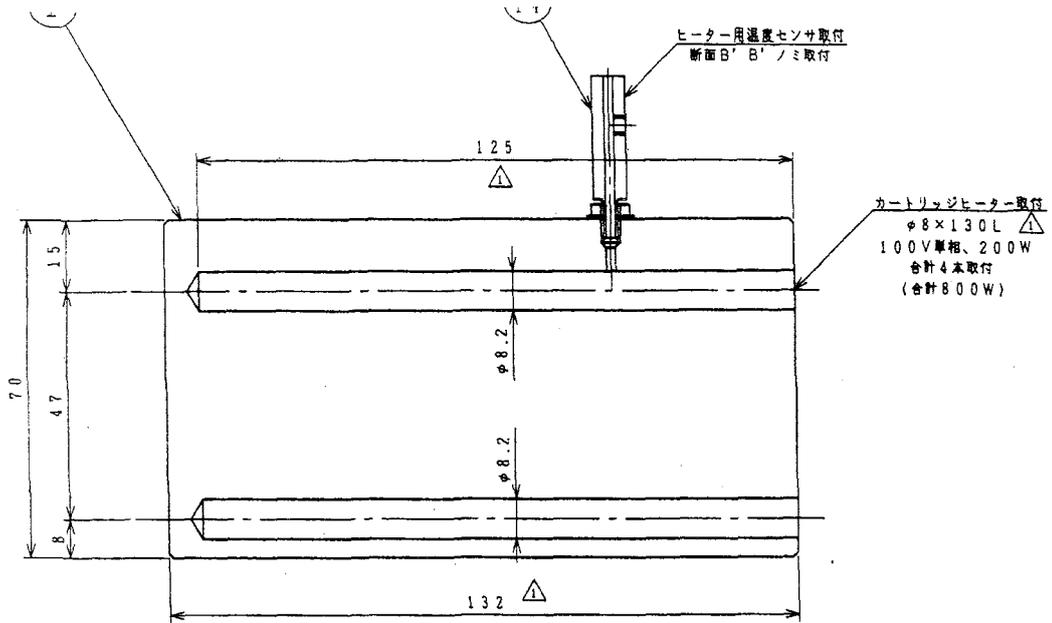
反応の一層の高効率化を図るには、液体としての性質も有する超臨界 CO₂ 自体を反応溶媒として用いることが望ましいと考えられる。超臨界 CO₂ は医薬品、食品、香料等の抽出剤として利用されているが、その極性は有機溶媒としては極性の低いヘキサン程度である。これまで用いてきた Ru, Co 錯体はいずれもイオン性であり、超臨界 CO₂ には全く溶解しなかった。そこで、超臨界 CO₂ に溶解する新規 Ru, Co 錯体を開発する目的のためにまず①長鎖あるいは嵩高いアルキル基を有するピピリジン配位子の合成、②フッ素原子置換アルキル基を有するピピリジン配位子の合成、の 2 つの方針で新たな配位子を設計、合成することにした。

方針①に従って、種々のアルキル基、アルコキシ基、アルキルフェニル基を有するピピリジン配位子を合成し、それらを用いて種々の Ru および Co 錯体を合成した。しかしながら、いずれの錯体も超臨界 CO₂ に溶解しないこと、長鎖アルキルオキシ基、アルキル基を導入すると光励起状態が不安定化し、アルキルフェニル基の導入により安定化すること、などが明らかになった。現在、この結果と方針②に従って CO₂ と親和性が高いとされる^{15,16)}フッ素原子で置換されたアルキルフェニル基を有するピピリジン配位子の合成を検討中である。

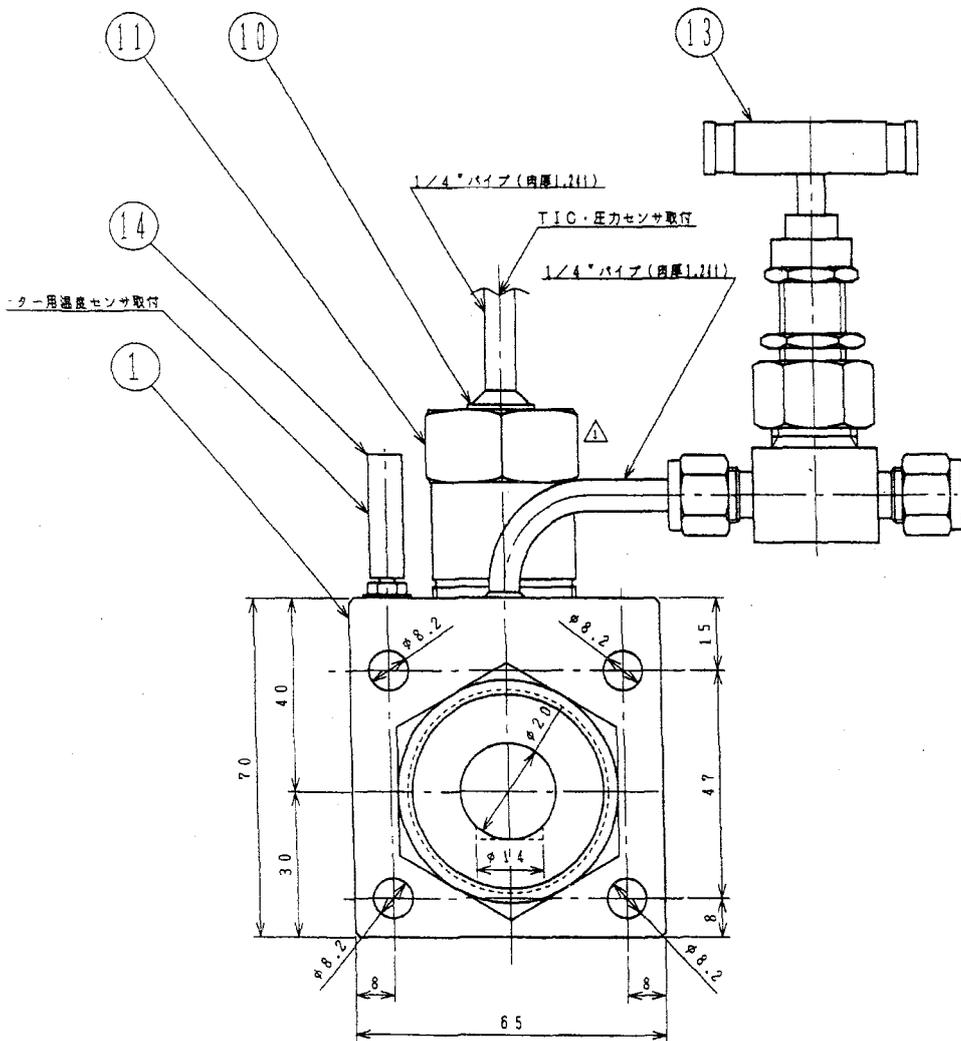


- 4 : R₁ = *n*-BuO-, X = PF₆
 5 : R₁ = *n*-Bu-, X = PF₆
 6 : R₁ = *t*-Bu-, X = Cl
 7 : R₁ = *n*-Hex-Ph-, X = Cl

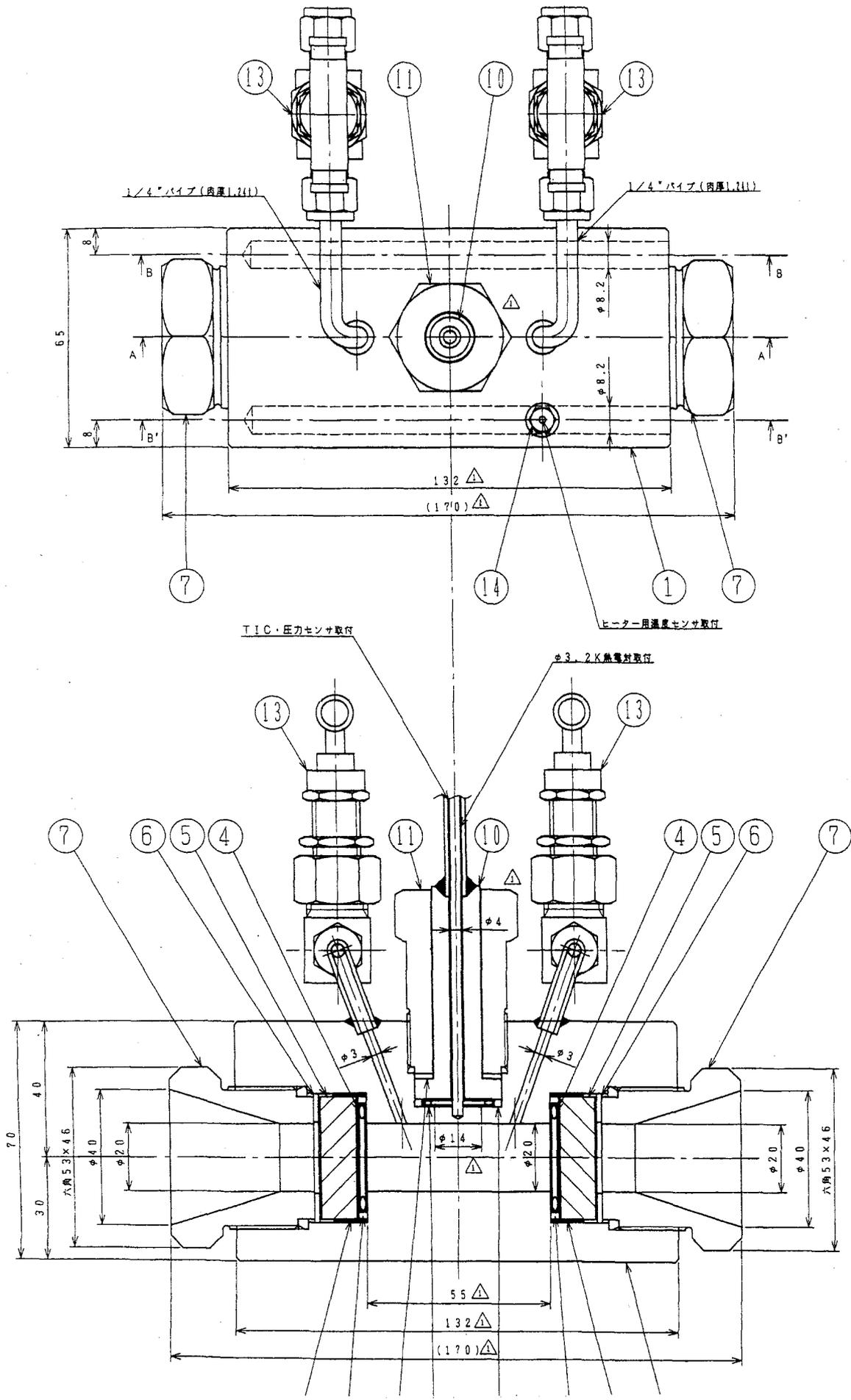
図 5 種々の側鎖を持つ Ru 錯体



断面BB (断面B'・B')



高圧 CO₂ 反応セル設計画



PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CO₂ BY Co(bpy)₃²⁺ SENSITIZED BY Ru(bpy)₃²⁺ FIXED TO CATION EXCHANGE POLYMER

Yoshihito MAENO, Takuji HIROSE, and Yuichiro HIMEDA[†]

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University,
255 Shimo-ohkubo, Saitama, Saitama 338-8570, Japan

[†] Photoreaction Control Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Central 5, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, Japan

About 20 years ago, Lehn *et al.* reported pioneering work on photocatalytic CO₂ reduction using metal polypyridyl complexes,¹ which has collected increasing interest of many research groups.^{2,3} One of them is composed of Ru polypyridine complex as a photosensitizer and Co polypyridine complex as a reaction center in a homogeneous organic solution. This system is quite interesting and important because visible light ($\lambda > 400$ nm) can be used as energy source. In order to explore the possibility for its practical application, we studied development of the homogeneous system to a heterogeneous one by fixing the metal complex(es) to a solid support. Here we report some preliminary data on a system, where Ru^{II}(bpy)₃²⁺ was fixed to ion exchange polymer,⁴ while Co^{II}(bpy)₃²⁺ was dissolved in a mixture of DMF and triethanol amine (TEOA), a sacrifice agent, under CO₂ atmosphere.

The photosensitizer was fixed to perfluorinated ion exchange membrane, Nafion 112, and was fed to the photoreduction system in the literature³ under modified conditions. The photoreaction was carried out by use of Ru^{II}(bpy)₃²⁺ (15 μ mol) fixed to Nafion 112 (50 mg) and Co^{II}(bpy)₃²⁺ (15 μ mol) in CO₂ saturated DMF-TEOA (4:1, 30 ml) under CO₂ atmosphere using a Xe lamp. Catalytic photoreduction of CO₂ was observed in the heterogeneous Ru-Co system for the first time. CO (20.0 μ mol) and H₂ (50 μ mol) were produced during the first irradiation in 2 d (Fig. 2). The amount of the evolved CO was about half the homogeneous system (Run 6 in Table 1) but the CO/H₂ ratio increased from 0.2 to 0.4. In order to examine the durability of the complexes and TEOA, the photoreaction was repeated as follows; After the gaseous ingredients were removed under sonification, the system was saturated by CO₂ again and was then irradiated with no other changes. As a result, it was shown that 6 times of recycle, more than 400 h, of photoirradiation was possible in the present system as seen in Fig. 2

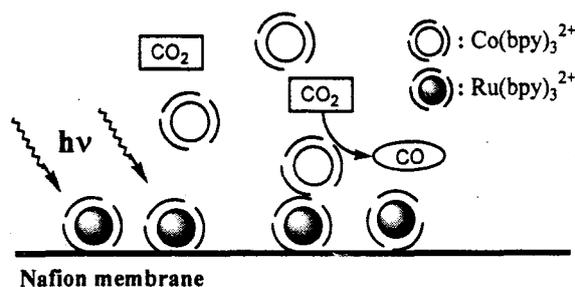


Figure 1. Photocatalysis model by using the fixed Ru complexes.

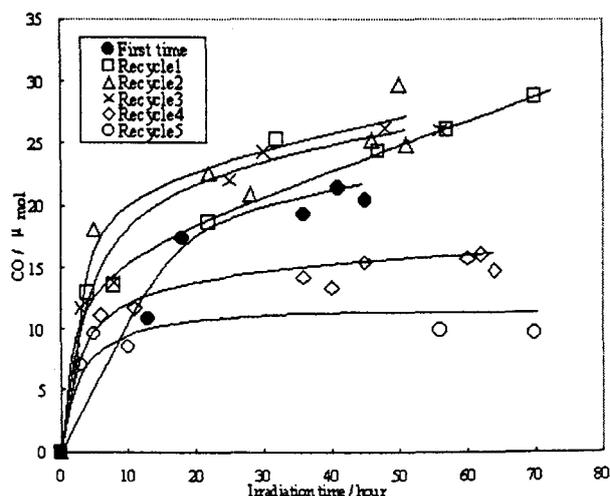


Figure 2. Generation of CO by photoreduction of CO₂ (Run 1).

Table 1. Generation of CO and H₂ by photoreduction of CO₂.^{f)}

Run	Cation exchange polymer/ mg	Fixed complex / μmol	Reaction time ^a / h	CO	H ₂	CO/H ₂
				/ μmol (TN)		
1 ^b	Nafion 112 / 50 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	404, ⑥ ^g	125 (8.3)	276 (18.4)	0.45
2 ^c	Nafion 112 / 195 mg	Co ^{II} (bpy) ₃ / 114 μmol	22, ① ^g	-		
3 ^b	Nafion NR50 / 669 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	166, ③ ^g	36 (2.4)	23 (1.5)	1.6
4 ^b	Amberlite IR-120 / 19 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	99, ③ ^g	36 (2.4)	6 (0.4)	6.0
5 ^d	Nafion 112 / 100 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol & Co ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	46, ② ^g	25 (1.7)	21 (1.4)	1.2
6 ^e	-	-	195, ⑤ ^g	93 (6.2)	236 (15.7)	0.39

a) Total irradiation time at the first reaction and all recycled reactions when applied.

b) Co complex (15 μmol) was dissolved in DMF / TEOA (4/1, v/v) (30 ml).

c) Ru complex (15 μmol) was dissolved in DMF / TEOA (4/1, v/v) (30 ml).

d) The mixed solvent was changed for each irradiation.

e) Control experiment. Both Ru and Co complexes were dissolved in DMF / TEOA (4/1, v/v) (30 ml).

f) All reaction was carried out by using certain amount of Ru complex and/or Co complex in DMF/TEOA (4/1, v/v) (30 ml) soln. saturated with CO₂. Irradiation was carried out with a Xe lamp (Ushio UXL500D-O). Co(bpy)₃Cl₂: CoCl₂·6H₂O / bpy = 1/3 (in situ). CO and H₂ were detected by GC (Hitachi 263-50, 3 mm × 5 m activated charcoal column, at 70°C using Ar as the carrier gas).

g) The number of All reactions.

and production of CO and H₂ in a single run became more efficient (Run 1) than those reported previously.³ From the results and the mechanistic discussion by Ziessel *et al.*,^{1c} *Ru^{II} species is not quenched on ion exchange polymer for a certain period when electron transfer occurs from the photosensitizer to Co^{II}(bpy)₃²⁺ rather effectively.

In the present study, it was found that polymer based photosensitizer was easily prepared for CO₂ photoreduction from Ru polypyridine complex and cation exchange polymer and production of CO (TN = 8.3) was improved by the repeated use. It would be applicable not only for the intramolecular heteronuclear complex systems^{2e,3} but also for other photoreaction systems using Ru complexes.

We will also discuss the Ru-Co multinuclear complex in homogeneous and heterogeneous system in this poster session.

References

- 1 a) J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 701 (1982); b) J. Hawecker, J.-M. Lehn, and R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 536; c) R. Ziessel, J. Hawecker, and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1065 (1986).
- 2 a) A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen and A. Mackor, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **103**, 288 (1984); b) J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos, and M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2105; c) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, and T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **29**, 905 (1990); d) S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita, and S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 601 (1993); e) E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, and Y. Okazaki, *Inorg. Chem.*, **33**, 770 (1994); f) K. Mochizuki, S. Manaka, I. Takeda, and K. Kondo, *Inorg. Chem.*, **35**, 5132 (1996).
- 3 N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, and K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 725 (1999).
- 4 M. Yagi, K. Okajima, and Y. Kurimura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1411 (1992); J. Zhang, M. Yagi, and M. Kaneko, *Macromol. Symp.*, **105**, 59 (1996).

PHOTOCHEMICAL CO₂ REDUCTION MEDIATED BY RUTHENIUM AND COBALT POLYPYRIDINE COMPLEXES IN COMPRESSED CO₂

Atsushi FUSHIMI, Yoshihito MAENO and Takuji HIROSE

Department of Applied Chemistry, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan

We have been working on new CO₂ photoreduction systems using Ru-Co intramolecular complex¹⁾ and polymer supported systems.²⁾ In the former system, we obtained higher CO / H₂ ratio in spite of low reaction rate. In the latter, we achieved longer lifetime of the complexes. Considering those results and the proposed reaction mechanism,³⁾ increase of CO₂ concentration in the reaction system should be preferable for higher conversion and CO / H₂ selectivity. Here we report a high-pressure two-phase system using compressed CO₂ and organic solvents.

We have designed a reaction cell to apply CO₂ to 25.0 MPa and temperature to 200 °C as shown in Fig.1. Ru(bpy)₃Cl₂ (1) and Co(bpy)₃Cl₂ (3) were used as a reference³⁾ system and Ru(4,4'-*t*-Bu₂-bpy)₃Cl₂ (2) and Co(4,4'-*t*-Bu₂-bpy)₃Cl₂ (4) were expected to have good compatibility with organic solvents, (bpy)₂Ru(phen-C₂H₄-phen)Co(bpy)₂PF₆ was an intramolecular system.

Photoreduction was carried out by using certain amounts of the Ru and Co complexes or the dinuclear Ru-Co complex in DMF / TEOA (4 / 1, v / v) soln. saturated with CO₂. The reaction mixture was exposed to CO₂ for 20 min and the solution was transferred to the high-pressure photoreaction vessel under CO₂ atmosphere. Liquid CO₂ was pour into the vessel and the temperature was raised to 70 °C to realize the supercritical conditions of CO₂. Irradiation was carried out by a Xe lamp (Ushio UXL500D-O) and with IR (> 750 nm) and UV (400 nm) cut-off filters (HOYA HA50 and L39, respectively) when the reaction of Ru-Co dinuclear complex. After photoreaction, the reaction vessel was cooled to r.t. and the gaseous components were released to the gas sampling case (294 ml). Gas sample was taken out with a gastight syringe from the gas sampling case. CO was detected by FID-GC (Shimadzu 263-50, 2.0 mm × 4 m SHINCARBON T column, at 200 °C using N₂ as a career gas) with Methanizer (Shimadzu MTN-1). The amount of produced H₂ as a by-product, was detected by TCD-GC (Hitachi 263-50, 3 mm × 5 m activated charcoal column, at 70°C using Ar as the career gas).

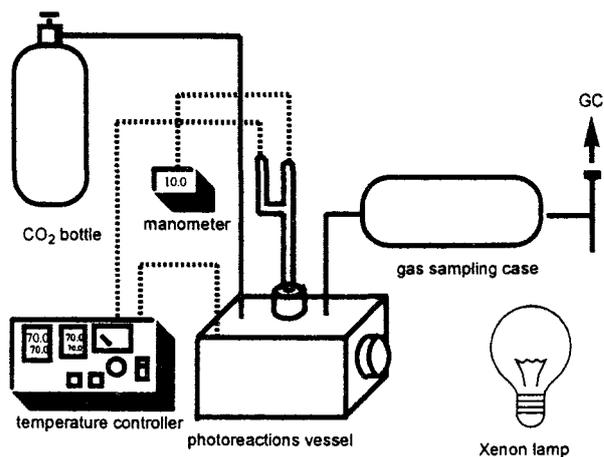


Figure.1 High pressure photoreaction equipment

Table 1. Generation of CO and H₂ by photoreduction of CO₂.

Run	Complexes ¹⁾	Conditions	Irradiation time	CO / μmol (TN)	CO / H ₂
1	1 & 3	70 °C, 8.4 MPa, 5.0×10^{-4} M	72 h	193.4 (78.6)	22.52
2	2 & 4	70 °C, 9.0 MPa, 5.0×10^{-4} M	48 h	99.85 (40.6)	-
3	5	70 °C, 8.4 MPa, 3.0×10^{-4} M	71 h	95.61 (63.7)	10.24

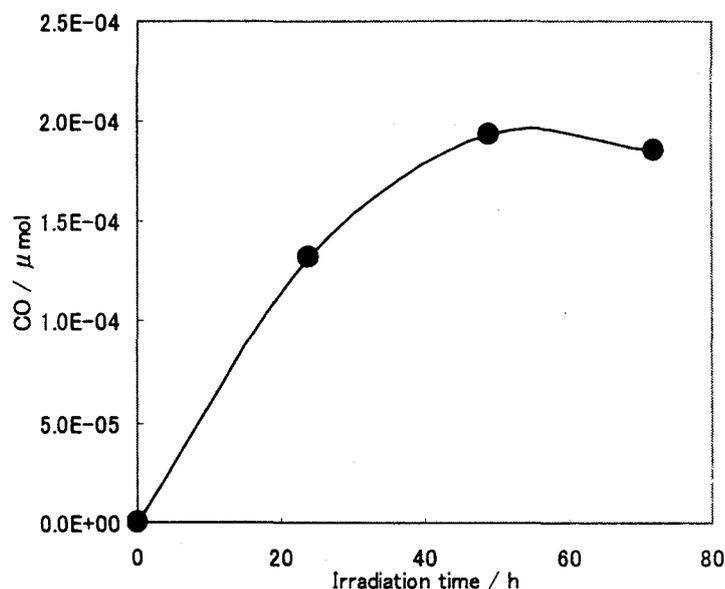
1) 1 : Ru(bpy)₃Cl₂, 2 : Ru(4,4'-*t*-Bu₂-bpy)₃Cl₂, 3 : Co(bpy)₃Cl₂, 4 : Co(4,4'-*t*-Bu₂-bpy)₃Cl₂, 5 : (bpy)₂Ru(phen-C₂H₄-phen)Co(bpy)₂PF₆.

Each CO and H₂ peak was identified by comparison of the retention time with that of a standard gas (GL Sciences) and was quantified using the working curves which were obtained using standard CO and H₂ gas in advance, respectively.

Table 1 shows the results of photoreactions with several complexes. It was indicated that CO selectivity was very high in the photoreactions in all complexes and 1 & 3 gave the highest efficiency. The 2 & 4 system gave lower efficiency than that of 1 & 3 and 2 having 4,4'-*t*-Bu-bpy showed weaker emission spectrum. It is expected the excitation energy of 2 decays faster than 1 due to thermal motion of the substituents.

Fig. 2 shows the time dependence of CO production. It indicated that no CO was formed after 48 h irradiation and CO₂ photoreductions in compressed CO₂ was faster and more efficient than that under atmospheric pressure. It is suggested that increasing of CO₂ concentration in organic solvent encourages its coordination to Co complexes and, as a result, CO / H₂ ratio was improved.

In summary, we have developed a high pressure equipment for supercritical CO₂ conditions. High efficiency of CO₂ photoreduction was obtained in a two-phase system of compressed CO₂ and organic solvents.

**Figure 2.** Generation of CO by photoreduction of CO₂ (run 1).

References

- 1) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, and K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 725 (1999).
- 2) Poster presentation by Y. Maeno at this symposium
- 3) R. Ziessel, J. Hawecker, and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1065 (1986).

参考文献

- 1) a) J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 701 (1982); b) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 536.
- 2) a) J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 221 (1996); b) K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **17** (1998) 17.
- 3) A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen, A. Mackor, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **103**, 288 (1984).
- 4) J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 2105.
- 5) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **29**, 905 (1990).
- 6) S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 601 (1993).
- 7) E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.*, **33**, 770 (1994).
- 8) K. Mochizuki, S. Manaka, I. Takeda, K. Kondo, *Inorg. Chem.*, **35**, 5132 (1996).
- 9) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 725 (1999).
- 10) R. Ziezzel, J. Hawecker and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1065 (1986).
- 11) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, and K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 725 (1999).
- 12) 大阪大学大学院理学系研究科 吉村彰夫助教授からの報告による。
- 13) E. Ishow, A. Gourdon, J.-P. Launay, P. Lecant, M. Verelst, C. Chiorboli, F. Scandola, and C.-A. Bignozzi, *J. Inorg. Chem.*, **37**, 3603 (1998).
- 14) H. Hori, K. Koike, Y. Suzuki, M. Ishizuka, J. Tanaka, K. Takeuchi, and Y. Sasaki, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **179**, 1 (2002); H. Hori, K. Koike, Y. Suzuki, K. Takeuchi, and Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, **2000**, 522.
- 15) K. Mizoguchi, Y. Kamiya, and T. Hirose, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **29**, 695 (1991);

T. Hirose, Y. Kamiya, and K. Mizoguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 809 (1989).

- 16) 例えば a) T. Osswald, S. Schneider, S. Wang, and W. Bannwarth, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2965 (2001); b) L.-N. He, J.-C. Choi, and T. Sakakura, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2169 (1998); c) D. Koch and W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 13398 (1998).

5. 関連論文

- 1) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 725 (1999).
- 2) T. Miura, A. Tsukamoto, T. Hirose, K. Kasuga, and N. Komatsuzaki
Synthesis and Spectroscopic Study of Ru(II)-Os(II) Multinuclear Complex Connected with Ethylene-linked Bisphenanthroline
The 2nd NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P203 (1999. 3).
- 3) T. Miura, A. Tsukamoto, T. Hirose, K. Kasuga, and N. Komatsuzaki
Novel Multinuclear Complexes of Ruthenium and Osmium Connected with Short Bisphenanthroline
The 3rd NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-79 (2000. 3).
- 4) N. Mutoh, Y. Takeuchi, T. Hirose, N. Komatsuzaki, and K. Kasuga
Synthesis and Properties of the Ru(II)-Co(III) Dinuclear Complex Coordinated by Five Nitrogen Atoms
The 3rd NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-80 (2000. 3).
- 4) Y. Takeuchi, N. Mutoh, T. Hirose, N. Komatsuzaki, and K. Kasuga
Synthesis and Properties of the Ru(II)-Os(II) Dinuclear Complex Coordinated by Five Nitrogen Atoms
The 3rd NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-81 (2000. 3).
- 5) Y. Maeno, T. Miura, T. Hirose, K. Kasuga, and N. Komatsuzaki
Synthesis of A Fully Conjugated Bisphenanthroline Bridging Ligand for Photoactive Ru-Co Dinuclear Complex
The 3rd NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, P-82 (2000. 3).
- 6) Y. Maeno, T. Miura, T. Hirose, K. Kasuga, N. Komatsuzaki, M. Tsushima, A. Yoshimura, T. Ohno
Novel Multinuclear Complexes of Ruthenium and Osmium Connected by Ethylene-linked Bisphenanthroline

International Symposium on Supramolecular Chemistry, PA-32 (2000. 7).

- 7) 三浦朋久, 窒素 6 配位ルテニウム-オスミウム二核錯体の合成
平成 9 年度埼玉大学卒業論文発表会予稿集 Aa14 (1998.2).
- 8) 竹内義博, 窒素 5 配位ルテニウム-オスミウム二核錯体の合成
平成 9 年度埼玉大学卒業論文発表会予稿集 Aa15 (1998.2).
- 9) 塚本明博, Ru-Os₃ 4 核金属錯体における光励起エネルギー移動の解明
平成 10 年度埼玉大学卒業論文発表会予稿集 Ba5 (1999.2).
- 10) 前野義人, 新規な π 共役系橋架け配位子を用いた Ru-Co 二核金属錯体の合成
平成 11 年度埼玉大学卒業論文発表会予稿集 Bp11 (2000.2).
- 11) 竹内義博, 窒素 5 配位型 Ru-Os 二核錯体における光励起エネルギー移動特性
平成 11 年度埼玉大学修士論文発表会要旨集 Ba4 (2000.2).
- 12) 三浦朋久, Ru(II)-Os(II)多核金属錯体における光励起エネルギー移動現象
平成 11 年度埼玉大学修士論文発表会要旨集 Ba5 (2000.2).
- 13) 伏見篤, Ru-Os₃ 4 核錯体における光励起エネルギー移動の研究
平成 12 年度埼玉大学卒業論文発表会予稿集 Ap5 (2001.2).
- 14) 武藤直樹, 6',6''-ビス(2-ピリジル)-2,2':4',4''':2'',2'''-クアテルピリジン(tpy-tpy)を橋架け配
位子を持つ Ru-Ru, Ru-Co 錯体の合成と光物性
平成 12 年度埼玉大学修士論文発表会要旨集 Ba6 (2001.2).
- 15) 中島満, Ru(II)-Os(II)二核金属錯体の合成と光励起エネルギー移動
平成 13 年度埼玉大学卒業論文発表会予稿集 Ap11 (2002.2).
- 16) 前野義人, Ru, Co ポリピリジン錯体系光触媒を用いた CO₂還元に関する研究
平成 13 年度埼玉大学修士論文発表会要旨集 Ap3 (2002.2).
- 17) 石川陽子, ルテニウム-コバルト二核金属錯体の合成と光物性
平成 14 年度埼玉大学卒業論文発表会予稿集 Ba11 (2003.2).
- 18) 伏見篤, ルテニウム及びコバルトポリピリジン錯体を用いた高圧雰囲気下における
CO₂光還元
平成 14 年度埼玉大学修士論文発表会要旨集 Ap3 (2003.2).

In order to achieve fast and efficient energy transfer, we chose a dimer of phenanthroline **2** as a short bridging ligand. 4-Methyl-1,10-phenanthroline (**1**) and **2** were synthesized according to the reported procedures.^{1,2)} Complexation of **2** with $M(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ($M=\text{Ru}, \text{Os}$) provided each **3** and **4**. These are building blocks of multinuclear complexes and play an important role on the following synthesis and spectroscopic measurements. The Ru(II)-Os(II) binuclear complex **5** was directly synthesized from **3** and $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$. On the other hand, Ru(II)-Os(II)₃ tetranuclear complex (**7**) was prepared by using divergent synthetic method. To begin with, treatment of $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and DMSO afforded $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$.³⁾ Compound **6** could be prepared from $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ and **2** because of the high reactivity of $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$. Finally, compound **7** was synthesized using similar conditions for **5**.

The luminescence spectra of complexes was recorded with a nitrogen gas bubbled acetonitrile solution at room temperature.

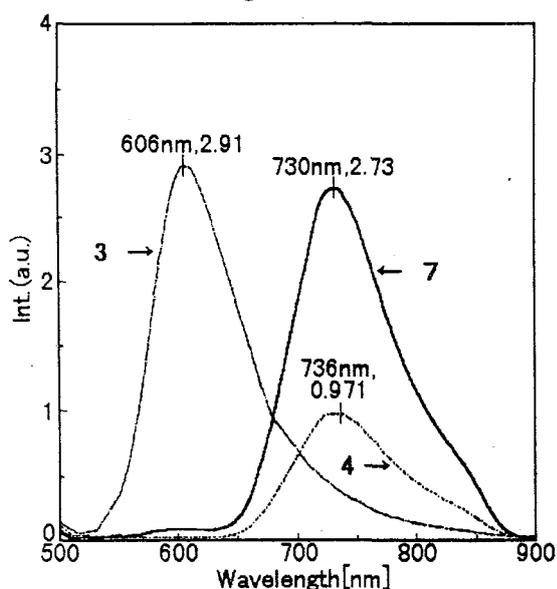


Fig.1 Emission spectra of **3**, **7** (2.0×10^{-6} M) and **4** (6.0×10^{-6} M) in CH_3CN . Excitation at 470nm.

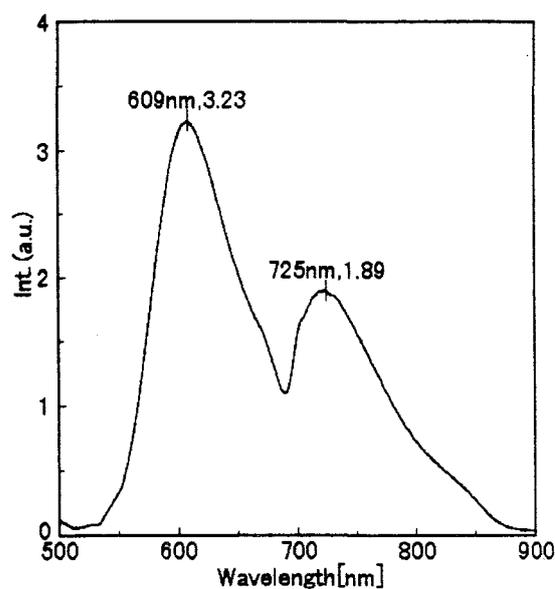


Fig.2 Emission spectra of [**3**+**4**] in CH_3CN . [**3**]= 2.0×10^{-6} M. [**4**]= 6.0×10^{-6} M. Excitation at 470nm.

The emission spectra of each metal complexes prepared, **3**, **4**, and **7**, are shown in Fig.1. The spectra of **3** and **4** showed well-known feature. The comparatively high emission intensity of **3** seems to be the emission from the Os(II) units with large increase of intensity. Apparently efficient energy transfer was realized from the Ru(II) to the Os(II) units. Fig.2 shows the emission of the mixture of **3** and **4** at the same concentration conditions of the Ru(II) and the Os(II) units as that of **7**. Two emission peaks clearly indicate that little energy transfer occurred between **3** and **4**. A tetranuclear outward energy-migration system was realized and almost the same methodology is expected to work for the inward energy-migration, that is so-called 'light-harvesting'.

References

- 1) P. Belser, S. Bernhard, and U. Gueric, *Tetrahedron*, **52**, 2937 (1996).
- 2) J.- M. Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1511 (1988).
- 3) P. Evans, A. Spencer, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 204 (1973).

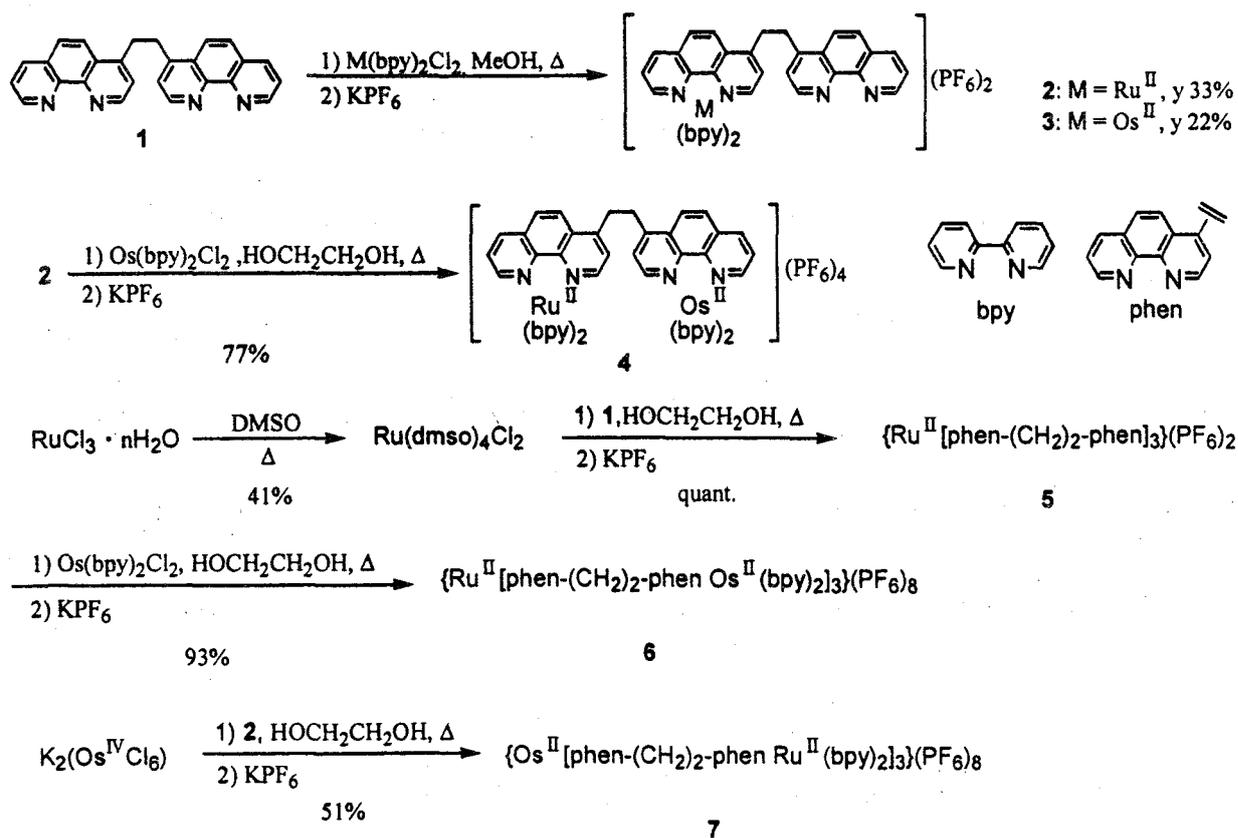
NOVEL MULTINUCLEAR COMPLEXES OF RUTHENIUM AND OSMIUM CONNECTED WITH SHORT BISPHENANTHROLINE

Tomohisa MIURA, Akihiro TSUKAMOTO, Takuji HIROSE, Kazuyuki KASUGA and Nobuko KOMATSUZAKI

Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Urawa, Saitama 338-8570, Japan

National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, Japan

Multinuclear complexes, which consist of chelate ligands and transition metals, attract great attention for the fundamental study of photoinduced energy and electron transfer. In particular heteronuclear complexes of Ru(II) and Os(II) were investigated a great deal because of the Ru(II)→Os(II) transfer of electronic excitation energy. Most of the complexes studied are, however, species having only one or two metal centers. In this study, we report the synthesis of multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II), Ru(II)-Os(II), Ru(II)-Os(II)₂, and Ru(II)₃-Os(II) and the relationship of their photochemical and/or photophysical properties and their compositions was discussed from the results of their spectroscopic measurements.



Scheme 1.

The synthetic routes are summarized in Scheme 1. The complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Ru**) and $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Os**) were synthesized following the standard procedure. In order to achieve fast and efficient energy transfer, we prepared **1** as a short bridging ligand.^{1,2} Complexation of **1** with $\text{M}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) provided **2** and **3**, respectively. The Ru(II)-Os(II) binuclear complex **4** was directly synthesized from **2** and $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$. The Ru(II)-Os(II)₃ tetranuclear complex **6** was prepared by using the divergent synthetic method, on the other hand, Ru(II)₃-Os(II) **7** was prepared by using the convergent synthetic method.^{3,4}

Summary of the absorption and luminescence data is shown in Table 1. All spectra showed the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) bands in the visible region. In **4**, **6**, and **7**, efficient quenching of emission from ruthenium moieties and increase of emission from osmium moieties were observed. The results of excitation lifetime measurements were also indicated the same phenomenon. Apparently, efficient energy transfer was realized from the ruthenium to the osmium units. Thus, multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II) **4**, **6**, and **7** featured the so called 'antenna effect'. In particular, **6** and **7** indicate on efficient energy transfer in the opposite direction, respectively; **6** is expected to work for 'light-diffusion' system, on the other hand, **7** is expected to work for 'light-harvesting' system.

We thank Profs. T. Ohno and A. Yoshimura of Osaka Univ. for excitation lifetime measurements, useful discussion, and advice.

Table 1. Absorption and Emission Spectral Data of Complexes in deoxygenated CH_3CN

Compound ^a	Absorption ^b $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Emission					
		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		τ / ns		$I_{\text{rel}}^{\text{c}}$	
		Ru	Os	Ru	Os	Ru	Os
Ru	450 (1.4)	610	—	840	—	100	—
Os	432 (1.5), 479 (1.5)	—	734	—	50	—	13
4	448 (3.2)	610	734	<5	66	1.4	27
6	435 (7.3)	610	732	^d	^d	2.9	68
7	449 (6.5)	610	720	5	190	2.2	54

^aFor the abbreviations used, see text. ^bMLCT absorption measured at room temperature. ^cExcitation: 460nm (the isosbestic point of **Ru** and **Os**), Concentration: 2.0×10^{-6} M, and the values are relative emission intensities per one metal center in each complexes based on that of **Ru**. ^dIn progress.

References

- 1) P. Belser, S. Bernhard, and U. Guerig, *Tetrahedron*, **52**, 2937 (1996).
- 2) J.- M. Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1511 (1988).
- 3) P. Evans, A. Spencer, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 204 (1973).
- 4) E. Ishow, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **37**, 3603 (1998).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE Ru(II)-Co(III) DINUCLEAR COMPLEX COORDINATED BY FIVE NITROGEN ATOMS

Naoki MUTOH, Yoshihiro TAKEUCHI, Takuji HIROSE, Nobuko KOMATSUZAKI*,
and Kazuyuki KASUGA*

Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Urawa, Saitama 338-8570, Japan

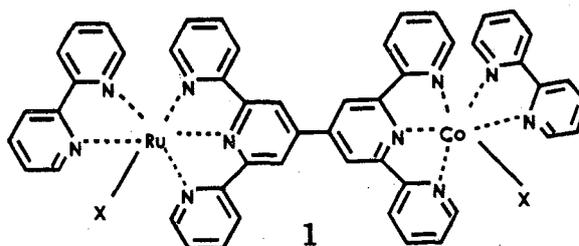
**National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki
305-8565, Japan*

Polypyridyl complexes have attracted much attention owing to their photoactive properties. Especially, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy=2,2'-bipyridyl) has been widely studied because of its favorable photochemical properties like a long lived metal-to-ligand charge transfer or an ability to cause electron or energy transfer reaction easily.

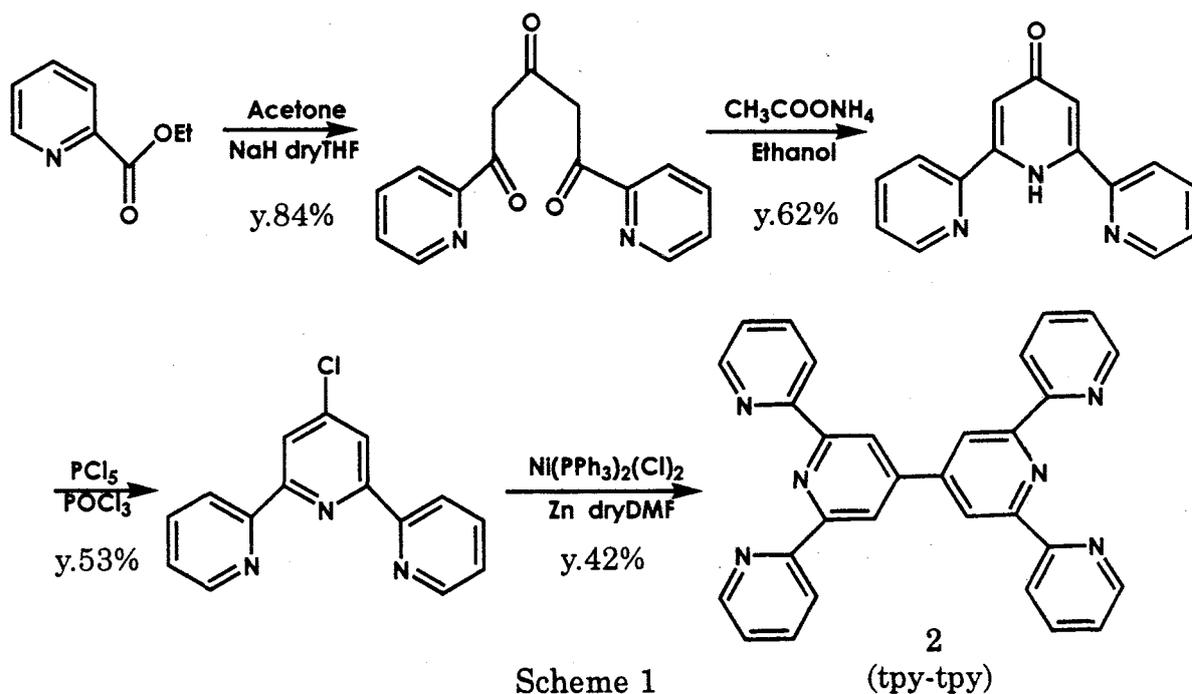
Photoinduced electron transfer reaction is one of the most important photo-processes, and is the key step in many photocatalytic reactions. This reaction is also observed for ruthenium-cobalt or ruthenium-nickel binuclear complexes, and it is known that photoexcited ruthenium emits an electron which transfer to cobalt or nickel (photoinduced electron transfer), respectively. For example, Komatsuzaki et al. used both Ru-Co and Ru-Ni dinuclear complexes as a photocatalyst for reduction of CO_2 to CO .¹⁾

In most cases, in the complexes used for such reactions, metal ions are coordinated by six nitrogen atoms which are involved bipyridine, terpyridine, phenanthroline and so on. When all coordination sites of metal ions are filled, however, enough reaction site is not available or insertion of substrate to the complexes causes dissociation of ligand.

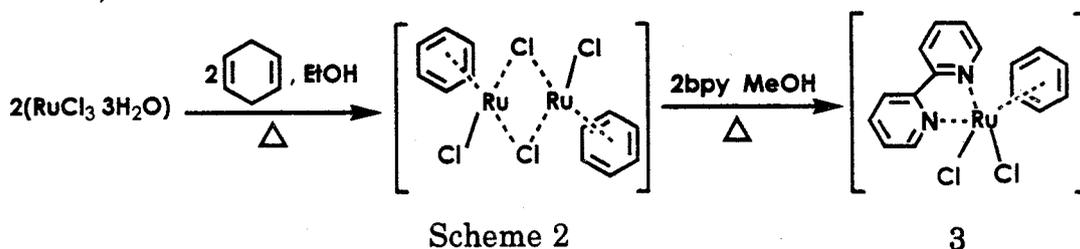
The complex coordinated by five nitrogen atoms like 1 is expected to increase reaction efficiency or restrain ligand displacement reaction because 1 has a possibility that a substrate coordinates to the site X. We are planning to prepare the Ru-Co dinuclear complex 1 coordinated by five nitrogen atoms in order to observe its photochemical properties.



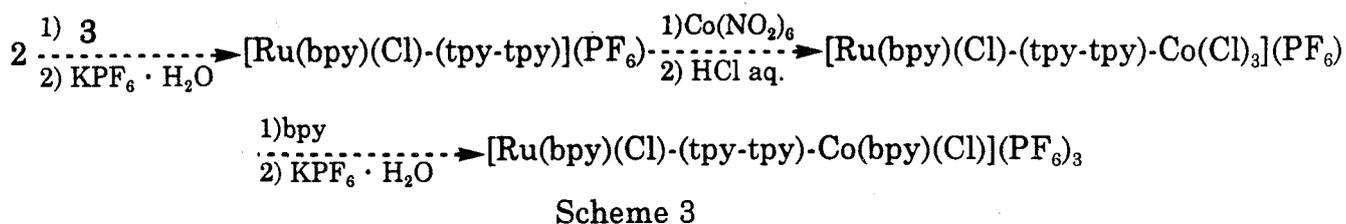
We chose a dimer of terpyridine 2 as a short bridging ligand and synthesized according to the reported literatures.^{2),3)} (Scheme 1)



In order to obtain target complex, we prepared ruthenium mono bipyridine complex 3. (Scheme 2)



From now on, we are going to synthesize the target complex 1 following Scheme 3 and evaluate its photochemical properties and ability of CO₂ reduction.



References

- 1) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 725 (1999).
- 2) E. C. Constable and M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1990, 1405.
- 3) E. C. Constable and A. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1992, 3467.

The Ru-Os binuclear complex was prepared as shown in Scheme 1. Bridging ligand tpp, and the mono bpy complex **2** were prepared according to the reported methods.^{1,2)} From tpp and **2**, the complex **3** was prepared, thus **4** and **5** were prepared in order.

The absorption and emission data of the complexes **3**, **5**, $[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}\}_2(\text{tpp})](\text{PF}_6)_2$ (**6**), $[\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}\}_2(\text{tpp})](\text{PF}_6)_2$ (**7**), and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**8**) are presented in Table 1. For all complexes, weak absorption bands were observed in the region between 430 and 460 nm. Also absorption bands were observed at 510 nm for mononuclear complexes **3** and **8**, and at 600 nm for binuclear complexes **5**, **7**, and **9**. We ascribed the bands in the region between 430 and 460 nm to $M(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$ transition, and at 510 and 600 nm to $M(d\pi) \rightarrow \text{tpy}(\pi^*)$ and $\text{tpp}(\pi^*)$. These lower energy MLCT bands at 510 and 600 nm, are caused by the longer conjugated system of the tridentate ligands than of bpy. The difference between monometallic and bimetallic complexes is caused by the steric crowding between the hydrogen atoms in the 3-position of pyridyl rings in tpp. Therefore, $M(d\pi) \rightarrow \text{tpp}(\pi^*)$ of **3** occurred at the same wavelength as $M(d\pi) \rightarrow \text{tpy}(\pi^*)$ of **8**.

The emission of the binuclear complexes, **5**, **6**, and **7** by excitation at 600 nm is observed at 892-894 nm. The Ru($d\pi$)-tpp(π^*) energy gap is quite similar to Os($d\pi$)-tpp(π^*), which seems a characteristic of binuclear complexes using tpp as a bridging ligand.

Table 1. Absorption and emission data of Ru(II) and Os(II) complexes.

Complex	Absorption ^a	Emission ^a
	λ_{max} / nm (assignment)	λ_{max} / nm (excitation / nm)
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}\}(\text{tpp})\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$ 5	448 (M→bpy CT) 600 (M→tpp CT)	893 (450, 600)
$[\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}\}_2(\text{tpp})](\text{PF}_6)_2$ 6	434 (Ru→bpy CT) 601 (Ru→tpp CT)	851 (430) 892 (600)
$[\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}\}_2(\text{tpp})](\text{PF}_6)_2$ 7	460 (Os→bpy CT) 600 (Os→tpp CT)	688 (460) 894 (600)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{tpp})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ 3	430 (Ru→bpy CT) 508 (Ru→tpp CT)	745 (500)
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ 8	442 (Ru→bpy CT) 510 (Ru→tpy CT)	760 (510)

^a MLCT absorption and emission measured in CH₃CN at room temperature. The concentration of the samples were 1.0 x 10⁻⁶ M except for **5** (1.0 x 10⁻⁵ M).

- 1) H. A. Goodwin and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6415 (1959).
- 2) H. Ishida *et al.*, Abstract of Forum of Photochemistry of the Coordinated Compounds, Urawa, 1999, p. 93.
- 3) R. A. Krause, *Inorg. Chim. Acta*, **22**, 209 (1977).

**SYNTHESIS OF A FULLY CONJUGATED
BISPHENANTHROLINE BRIDGING LIGAND
FOR PHOTOACTIVE Ru-Co DINUCLEAR COMPLEX**

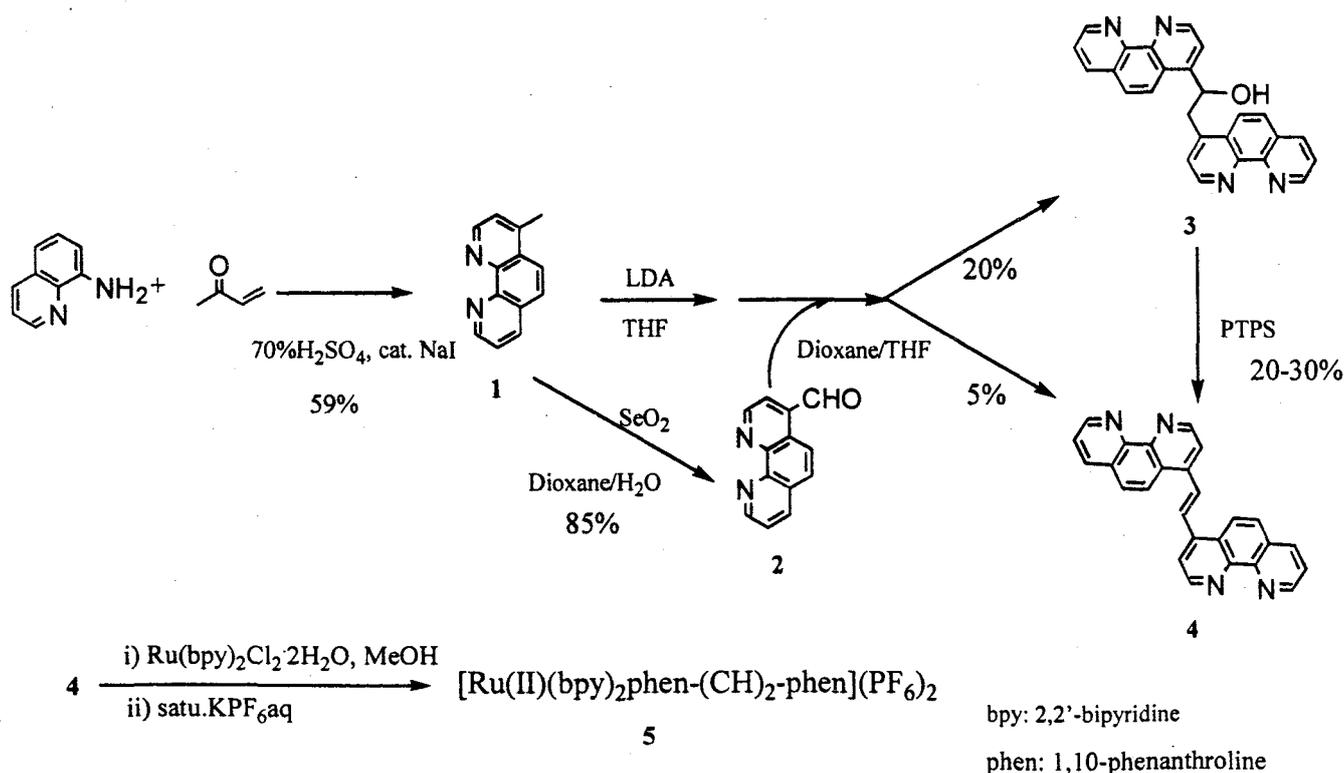
Yoshihito MAENO, Tomohisa MIURA, Takuji HIROSE, Kazuyuki KASUGA
and Nobuko KOMATSUZAKI

Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Urawa, Saitama 338-8570, Japan

*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565,
Japan*

Recently environmental concern is growing worldwide and fossil fuel like crude oil is said to be exhausted in some forty years. A lot of researchers are studying these issues in various fields. Solar energy is a promising alternative energy as it is limitless as well as clean. Utilization or conversion of solar energy is one of the most important research field for new energy source development.

Photoinduced electron transfer of organo-metallic multinuclear complexes collect large attention as they can be used as photoenergy conversion catalysts to reduce CO₂. In a multinuclear complex



Scheme 1

system, a bridging ligand is one important component which connect metal ions, because it influences interaction between metals and affect electron transfer rate. We have synthesized a Ru-Co dinuclear complex using a ethylene-linked bisphenanthroline bridging ligand and studied its photoinduced CO₂ reduction ability.¹⁾ Here we report the synthesis of a new fully conjugated analog and a Ru mononuclear complex in order to improve photochemical properties of Ru-Co multinuclear complexes.

Compound **1** and **2** were prepared according to the reported procedure.²⁾³⁾ Starting from **2**, Wittig reaction was attempted to synthesize **4** under various conditions. However almost no product was obtained probably because of low solubility of **2** as well as a large steric hindrance between two phenanthroline rings. According to the literature, therefore, aldehyde **2** was reacted with lithiated **1** to obtain **3** and **4** was also obtained as a byproduct as seen in Scheme 1. Dehydration of **3** also gave **4** in a good yield.⁴⁾ (FAB-mass: m/z=385) Ruthenium mononuclear complex was prepared in a usual manner.

References

- 1) N. Komatsuzaki, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 725 (1999).
- 2) P. Belser, S. Bernhard, and U. Guerig, *Tetrahedron*, **52**, 2937 (1996).
- 3) S. H. Bossmann, et al., *Synthesis*, Nov. 1313 (1996).
- 4) T. Renouard, et al., *Chem. Commun.*, 871 (1999).

NOVEL MULTINUCLEAR COMPLEXES OF RUTHENIUM AND OSMIUM
CONNECTED BY ETHYLENE-LINKED BISPHENANTHROLINE

Yoshihito Maeno, Tomohisa Miura, Akihiro Tsukamoto, Takuji Hirose, Kazuyuki Kasuga,
Nobuko Komatsuzaki, Minoru Tsushima, Akio Yoshimura and Takeshi Ohno

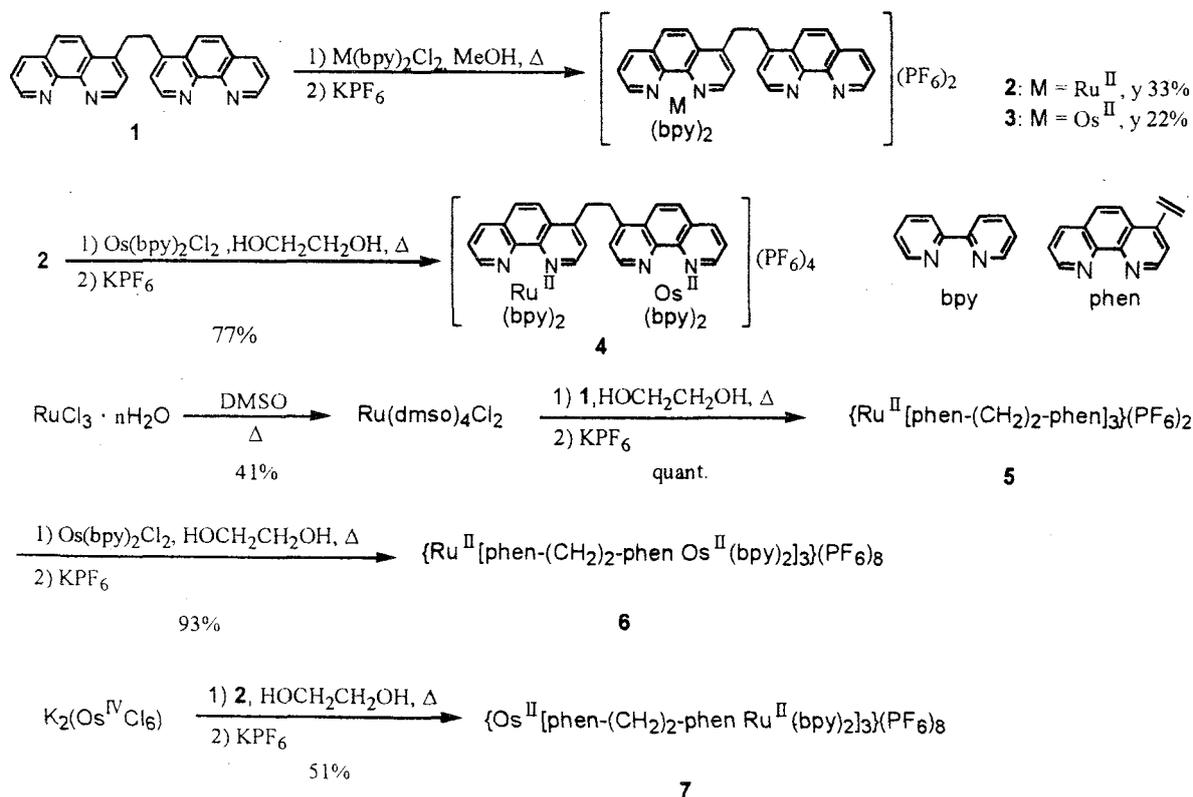
*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,
255 Shimo-ohkubo, Urawa, Saitama 338-8570, Japan*

*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565,
Japan*

*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, 1-16 Machikaneyama,
Toyonaka, 560, Japan*

(hirose@apc.saitama-u.ac.jp for TH)

Multinuclear complexes, which consist of chelate ligands and transition metals, attract great attention for the fundamental study of photoinduced energy and electron transfer. In particular heteronuclear complexes of Ru(II) and Os(II) were investigated a great deal because of the Ru(II)→Os(II) transfer of electronic excitation energy. Most of the complexes studied are, however, species having only one or two metal centers. In this study, we report the synthesis of multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II), Ru(II)-Os(II), Ru(II)-Os(II)₃ and Ru(II)₃-Os(II) and the relationship of their photochemical and/or photophysical properties and their compositions was discussed from the results of their spectroscopic measurements.



Scheme 1.

The synthetic routes are summarized in Scheme 1. The complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Ru**) and $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ (**Os**) were synthesized following the standard procedure. In order to achieve fast and efficient energy transfer, we prepared **1** as a short bridging ligand.^{1,2)} Complexation of **1** with $\text{M}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) provided **2** and **3**, respectively. The Ru(II)-Os(II) binuclear complex **4** was directly synthesized from **2** and $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$. The Ru(II)-Os(II)₃ tetranuclear complex **6** was prepared by using the divergent synthetic method, on the other hand, Ru(II)₃-Os(II) **7** was prepared by using the convergent synthetic method.^{3,4)}

Summary of the absorption and luminescence data is shown in Table 1. All spectra showed the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) bands in the visible region. In **4**, **6**, and **7**, efficient quenching of emission from ruthenium moieties and increase of emission from osmium moieties were observed. The results of excitation lifetime measurements also indicated the same phenomenon. Apparently, efficient energy transfer was realized from the ruthenium to the osmium units. Thus, multinuclear complexes containing Ru(II) and Os(II) **4**, **6**, and **7** featured the so called 'antenna effect'. In particular, **6** and **7** indicate the efficient energy transfer in the opposite direction, respectively; **6** is expected to work for 'light-diffusion' system, on the other hand, **7** is expected to work for 'light-harvesting' system.

Table 1. Absorption and Emission Spectral Data of Complexes in deoxygenated CH_3CN

Compound ^a	Absorption ^b $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Emission					
		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		τ / ns		$I_{\text{rel}}^{\text{c}}$	
		Ru	Os	Ru	Os	Ru	Os
Ru	450 (1.4)	610	—	909	—	100	—
Os	432 (1.5), 479 (1.5)	—	734	—	57	—	13
4	448 (3.2)	610	734	<1	68	1.4	27
6	435 (7.3)	610	732	^d	^d	2.9	68
7	449 (6.5)	610	720	<1	208	2.2	54

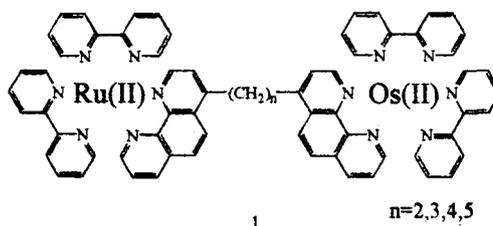
^aFor the abbreviations used, see text. ^bMLCT absorption measured at room temperature. ^cExcitation: 460nm (the isobestic point of **Ru** and **Os**), Concentration: $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, and the values are relative emission intensities per one metal center in each complexes based on that of **Ru**. ^dIn progress.

References

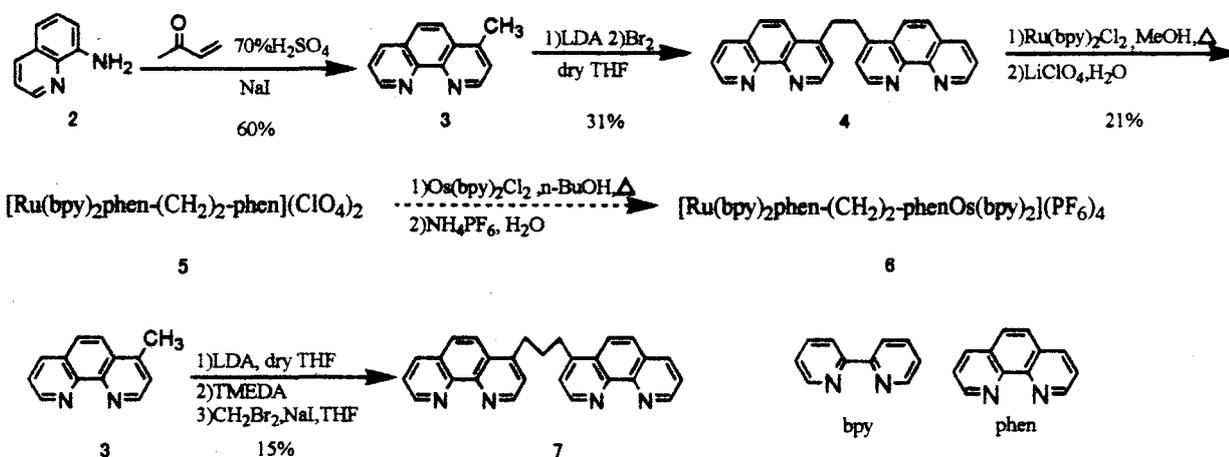
- 1) P. Belser, S. Bernhard, and U. Guerig, *Tetrahedron*, **52**, 2937 (1996).
- 2) J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1511 (1988).
- 3) P. Evans, A. Spencer, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 204 (1973).
- 4) E. Ishow, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **37**, 3603 (1998).

(有機工業化学研究室) 三浦 朋久 Tomohisa MIURA

【目的】 感光性の分子と機能性の分子を合わせ持った超分子種である PMD (Photochemical Molecular Device) は天然に存在し、光合成や物を見るなどの生命活動に不可欠な機能を果たしている。人工的な PMD を設計する際に、光に感応して電子や励起エネルギーが特定方向に移動する研究は重要であり、中でも複数個の遷移金属錯体を同一分子内に有する多核錯体を用いた研究は機構解明並びに効率の向上を目指して活発に検討されている。本研究では 1,10-フェナントロリンの 4 位どうしをメチレンスパーサーでつないだ窒素 6 配位ルテニウム-オスミウム二核錯体 (1) を合成し、金属間のエネルギー移動について調べることを目的としている。



【方法】 1 の二核錯体の中でこれまで $n=2,3$ の橋かけ配位子の合成を行い、 $n=2$ に関しては、二核錯体の合成を試みた。



Scheme 1

【結果】 合成経路を Scheme 1 に示す。まず 8-アミノキノリン (2) とメチルビニルケトンとをヨウ化ナトリウム触媒存在、70%硫酸中で縮合させることにより橋かけ配位子の材料となる 4-メチル-1,10-フェナントロリン (3) が得られた。¹⁾ この反応は密閉系で行うことにより収率を向上させることが出来た。続いて橋かけ配位子の合成をおこなった。dry THF 中で 3 をリチウム化し、臭素を作用させることにより二量体である 4 が得られた。²⁾ また、7 の合成は dry THF 中で 5 をリチウム化し、ジプロモメタンとの反応を試みたが 7 はほとんど得られなかった。そこで TMEDA を用いてアルキルリチウムの反応性を高め、さらに触媒量のヨウ化ナトリウムを加えることで合成に成功した。続いて 4 を用いてルテニウム錯体の合成を行った。窒素雰囲気下、過剰の 4 を含むメタノール溶液へ Ru(bpy)₂Cl₂ のメタノール溶液を加えながら 6 時間加熱還流し、得られた生成物を ClO₄⁻ の塩として析出させ 5 を得た。今後、5 と Os(bpy)₂Cl₂ を含む n-BuOH 溶液を加熱還流し、得られた生成物を PF₆⁻ の塩として析出させてルテニウム-オスミウム二核錯体 (6) を合成し、蛍光スペクトル、励起寿命の測定等を行っていく予定である。

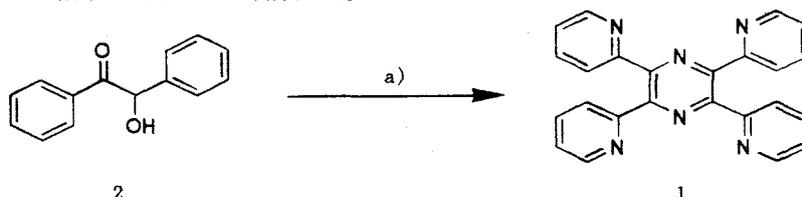
【参考文献】 1) Peter Belser, et al., Tetrahedron, Vol. 52, No. 8, pp. 2937-2944 (1996)

2) J-M Lehn and Raymond Ziessel, Helvetica Chimica Acta, Vol. 7, 1511-1516 (1988)

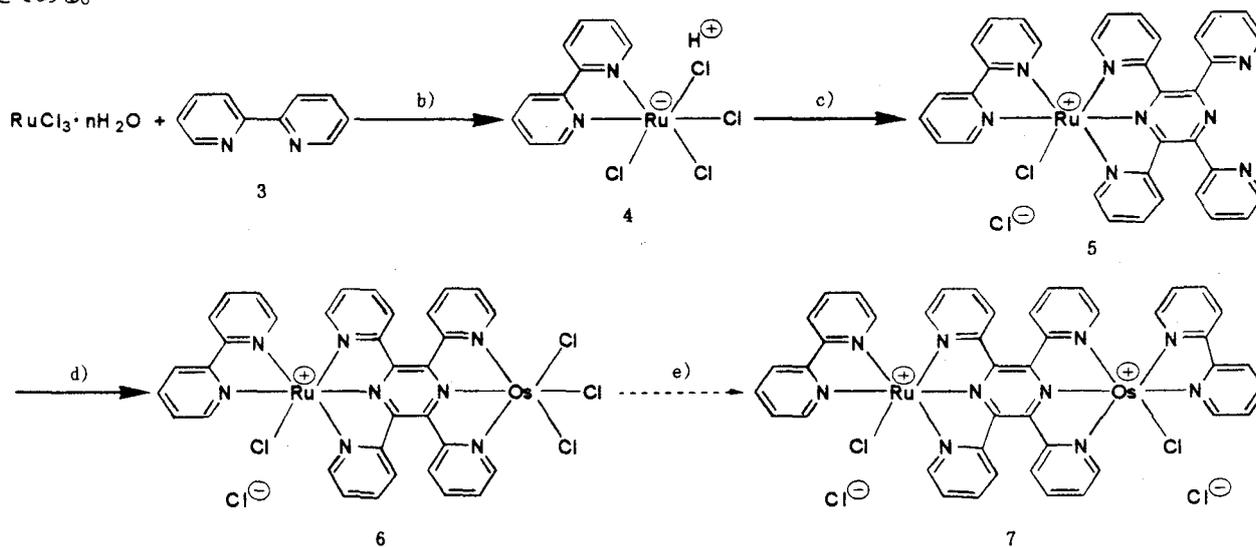
(有機工業化学研究室) 竹内 義博 Yoshihiro TAKEUCHI

【目的】 光エネルギーを利用するための基礎研究が、幅広く行われてきている。その中に、光の吸、放出やそのエネルギーを変換する能力を持った分子及び分子集合体、即ち光化学分子デバイス (Photochemical molecular device: PMD) の研究がある。ポリピリジン Ru-Os 二核金属錯体は、光吸収する Ru 核とその励起エネルギーを受け取り蛍光を発する Os 核、そしてそれら2つの金属中心を構造的にかつエネルギー的に連結する橋かけ配位子とから構成されている。しかし Ru-Os 間のエネルギー移動の機構は未だに詳しく解明されておらず、特に窒素原子が5個配位した系についてはあまり検討されていない。そこで本研究では、2,3,5,6-テトラキス(2'-ピリジル)ピラジン (tpp) 1 を橋かけ配位子に用いた窒素5配位のルテニウムとオスミウムの二核錯体を合成することとした。

【方法及び結果】 先ず2,3,5,6-テトラキス(2'-ピリジル)ピラジン (tpp) 1 は、 α -ピリドイン2と酢酸アンモニウムとを180°Cで加熱することにより合成した。¹⁾

Scheme1. a) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, refl.

一方、原料錯体である $\text{H}[\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}_4]$ 4 は、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と 2,2'-ビピリジン (bpy) 3 を 1N HCl 中 10 日間攪拌して合成した。²⁾ 次いで過剰の 1 のエタノール溶液に加熱還流条件下、4 の水溶液をゆっくり滴下して Ru 単核錯体 5 を得た。Ru-Os 二核錯体 6 は、次に $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ の DMF 溶液に、加熱還流しながら 5 の DMF 溶液を滴下して合成した。最後に、窒素下でエチレングリコール中 bpy 3 と反応させて $[\text{Ru}(\text{bpy})\{(\text{tpp})\text{Os}(\text{bpy})\text{Cl}\}\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 7 を合成する予定である。

Scheme2. b) 1N HCl c) tpp, EtOH, H_2O , refl. d) $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, LiCl, DMF, refl. e) bpy, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, refl.

各段階で合成した錯体は、現段階で完全に精製することができていない。特に $\text{H}[\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}_4]$ 4 は溶媒溶解性が低く取り扱いにくい化合物である。そこで、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と 1 を直接反応させ原料錯体を得る経路も試みたが、主生成物として $[\text{Ru}(\text{tpp})_2]\text{Cl}_2$ が生成してしまった。収率向上とあわせて、錯体の精製法を検討する予定である。なお、1及び4~6の錯体の生成は、¹HNMRあるいはFAB-MASSにより確認された。

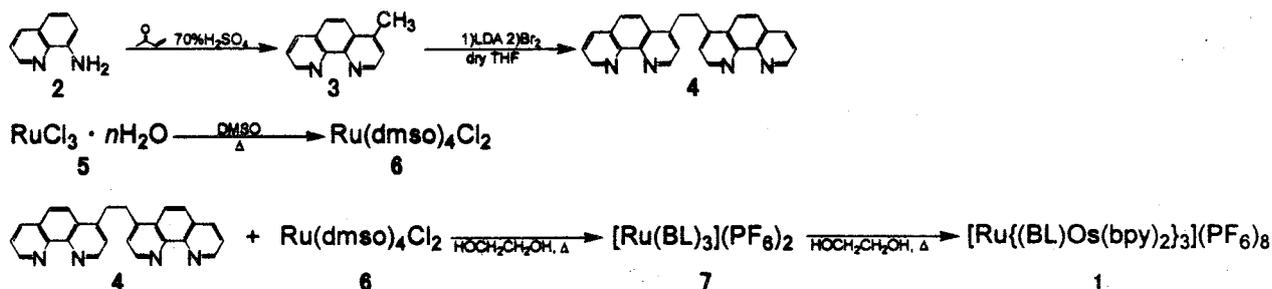
【参考文献】

- 1) H. A. Goodwin and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6415-6422 (1959).
- 2) R. A. Krause, *Inorg. Chim. Acta*, **22**, 209-213 (1977).

【目的】 人工的な PMD (Photochemical Molecular Device) を設計する際に、光に感応して電子や励起エネルギーが特定方向に移動する研究は重要であり、中でも複数個の遷移金属錯体を同一分子内に有する多核錯体を用いた研究は機構解明並びに効率の向上を目指して活発に検討されている。本研究では 1,10-phenanthroline の 4 位どうしをメチレンスパーサーでつないだ窒素 6 配位 Ru-Os₃ 4核錯体 (1) を合成し、金属間のエネルギー移動について調べることを目的としている。

【方法】 合成経路を Scheme 1 に示す。まず 8-aminoquinoline (2) と 3-buten-2-one を NaI 触媒存在下、70% H₂SO₄ 中で縮合させることにより橋掛け配位子の材料となる 4-methyl-1,10-phenanthroline (3) が得られた。¹⁾ 続いて dry THF 中で 3 をリチオ化し、臭素を作用させることにより橋掛け配位子である 4 が得られた。²⁾ これとは別に、5 を蒸留した DMSO 中で 7 分間加熱還流することにより、6 を得た。³⁾ 4 と 6 をエチレングリコール中で 2 時間加熱還流することによって単核錯体 (7) を得た。さらに 7 と Os(bpy)₂Cl₂ とをエチレングリコール中で 1 晩、加熱還流することによって 4 核錯体 (1) を得た。

得られた 4 核錯体 (1) の 2.0 × 10⁻⁶ mol/l のアセトニトリル溶液を作り、励起波長 470 nm で蛍光スペクトルを測定した。



Scheme 1

【結果と考察】 Ru-Os₃ 4核錯体の蛍光スペクトルの測定結果は Fig.1 のようであった。4核錯体のスペクトルは (A) のような結果であり、これは Ru(BL)(bpy)₂ 錯体、および Os(BL)(bpy)₂ 錯体との比較から明らかなように、Ru が吸収したエネルギーが Os に移動していることが分かった。また、Fig.2 は Ru および Os 単核錯体を Ru-Os₃ 4核錯体と同じ濃度にして蛍光スペクトルを測定した結果であり、この結果から、1 における Ru から Os へのエネルギー移動は分子間ではなく、分子内で起こっていることが分かった。

【参考文献】 1) P.Belser, S.Bernhard, and U.Guerig, *Tetrahedron*, **52**, 2937-2944 (1996).

2) J.-M. Lehn and R.Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1511-1516 (1988).

3) P.Evans, A.Spencer, and G.Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 204-209 (1973).

【講演】 三浦, 塚本, 廣瀬, 春日, 小松崎 物質研 COE シンポジウム(予定) (1999 つくば)

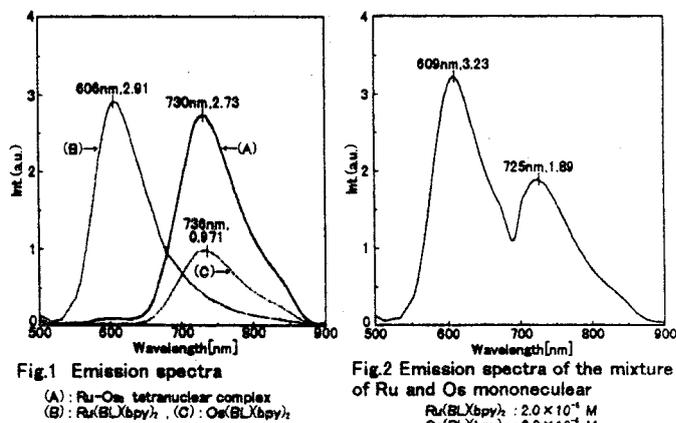
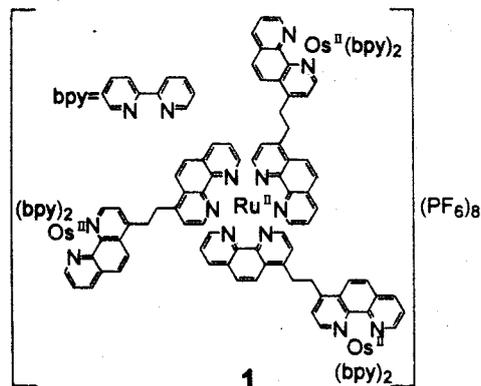
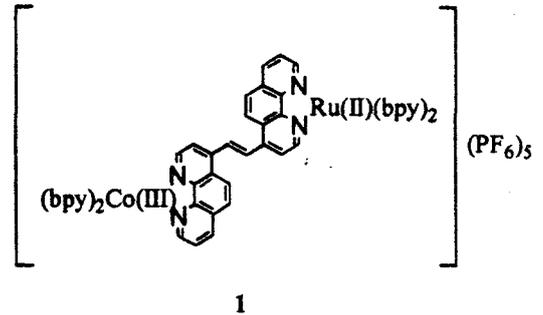


Fig.1 Emission spectra
(A): Ru-Os₃ tetranuclear complex
(B): Ru(BL)(bpy)₂; (C): Os(BL)(bpy)₂

Fig.2 Emission spectra of the mixture of Ru and Os mononuclear
Ru(BL)(bpy)₂: 2.0 × 10⁻⁴ M
Os(BL)(bpy)₂: 6.0 × 10⁻⁴ M

【目的】 近年、遷移金属錯体を光触媒として用いた二酸化炭素還元の研究が行われている。中でも Ru を光増感剤、Co を反応点として用いている例が報告されている。本研究では、分子内にその 2 つの金属を有し、光励起電子移動により効率よく二酸化炭素を還元できる二核錯体の合成を目指した。

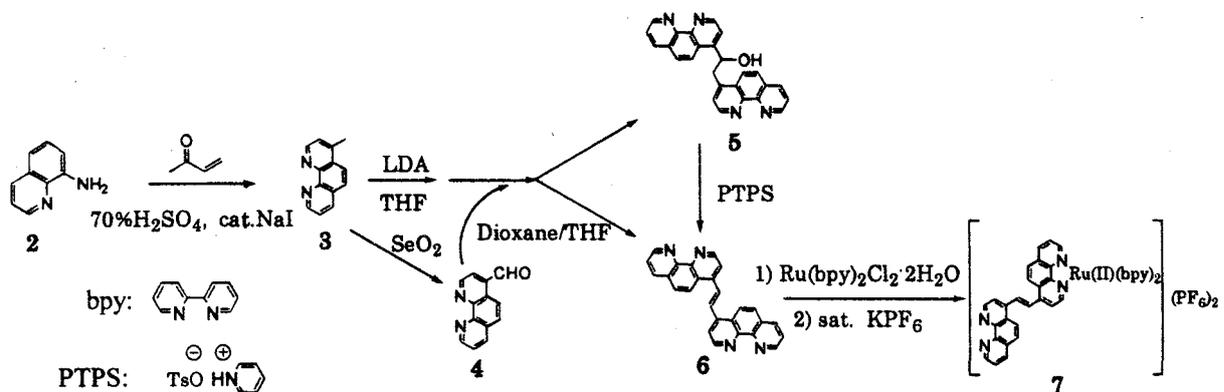
まず、錯体を設計するにあたって非常に重要な役割をするのが金属間を結ぶ橋架け配位子である。橋架け配位子は錯体内での電子の授受、光特性等を大きく左右する。その一部である配位子には一般的にポリピリジン系のものが使われ、中でも 1,10-Phenanthroline を配位子として含んだ金属錯体において、優れた光および電気的特性についての報告がされている。そしてさらに、橋架け配位子をすべてπ共役系にすることにより電子の移動が効率よく行われると考えた。よって、すべてをπ共役系にした二核錯体 (1) の合成を計画した。



1

【実験方法および結果】 最初に、1,10-Phenanthroline の 4 位どうしをπ結合のスペーサーでつないだ新規な橋架け配位子の合成を、Scheme 1 に従って試みた。まず、8-Aminoquinoline (2) と 3-Buten-2-one を NaI 触媒存在下、70 % H_2SO_4 中で縮合させることにより 4-Methyl-1,10-phenanthroline (3) を得た。¹⁾ 3 に SeO_2 を作用させて酸化することによって、1,10-Phenanthroline-4-carboxaldehyde (4) を合成した。²⁾ 続いて dry THF 中で 3 をリチオ化し、そこへ 1,4-Dioxane / THF に溶かした 4 を滴下することにより、二量体のアルコール(5)と少量の目的物(6)が生成した。次に、5 について PTPS を触媒として用いて脱水することにより、さらに目的の橋架け配位子(6)を得た。

また、6 をメタノールに溶かし、 $Ru(bpy)_2Cl_2$ を作用させ、濃縮後に水を加えて飽和 KPF_6 水溶液によって PF_6^- 塩として沈殿させた。その沈殿を TLC で分離精製することにより、Ru 単核錯体(7)を得た。しかし、収量が非常に少なく、次の反応および物性測定には進めなかった。今後、7 のスケールを上げて分離方法の検討を行い、物性測定をしていく予定である。そして、引き続き錯体 1 の合成を目指す。



Scheme 1. Synthesis of the target compounds

Ba 4

窒素 5 配位型 Ru-Os 二核錯体における光励起エネルギー移動特性

分子プロセス工学講座(有機工業化学) 竹内 義博 Yoshihiro TAKEUCHI

【目的】

ポリピリジン Ru 錯体は、そのすばらしい光特性—可視光の効率良い吸収、長い励起寿命など—を持つことから、光化学の分野で注目を浴びている。様々な Ru 錯体が研究されてきており、特に 2,2'-ビピリジン (bpy) や 1,10-フェナントロリン (phen) などのような二座配位子、あるいは 2,2':6',2''-テルピリジン (tpy) などのような三座配位子を用いて合成されたものが多い。さらに近年では、複数の Ru イオンあるいは Ru イオンと他の遷移金属イオンを橋かけ配位子で結び付けた多核錯体についての研究が盛んに行われてきている。このような Ru イオンを含む多核金属錯体の中には、光励起によってエネルギーあるいは電子の移動を起こすものがある。例えば Ru-Os ポリピリジン多核錯体は、光励起により Ru イオンから Os イオンへエネルギー移動を起こすことが知られている。しかしながら、これまで合成されてきたのは bpy-あるいは tpy-タイプの配位子を用いて各金属中心に窒素原子を 6 個ずつ配位させたものがほとんどである。bpy-および tpy-タイプの配位子の両方を用いた窒素 5 配位型の Ru-Os 二核金属錯体は、未だに報告例がない。このような空の配位

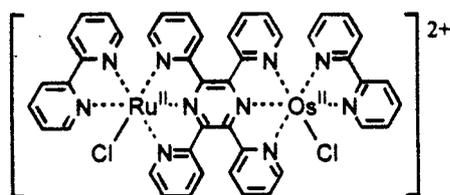


Figure 1. The Ru(II)-Os(II) dinuclear complex coordinated by five nitrogen atoms.

サイトを 1 個だけ持つ錯体は、その応用性—反応部位として、あるいは新たな機能を発現するような配位子の配位部位としてなど—が期待される。そこで tpy-タイプの橋かけ配位子として 2,3,5,6-テトラキス(2'-ピリジル)ピラジン (tpp) を用いた Ru-Os 二核錯体 $[\{Ru^{II}(bpy)Cl\}(tpp)\{Os^{II}(bpy)Cl\}](PF_6)_2$ (1) (Figure 1) を合成し、その光吸収および蛍光の測定を行った。

【実験方法】

橋かけ配位子 tpp を用いた Ru-Os 二核錯体の合成は、Scheme 1 に示すような方法で行った。塩化ルテニウム (III) を出発原料とし、ベンゼン錯体 2 を経由して bpy、tpp、Os イオン、そして bpy と順に繋げていった。最初の段階で 2 を経由したのは、 $Ru^{III}Cl_3$ と bpy との反応を制御するということと、モノビピリジン錯体の精製を行うことを目的としている。二核錯体 5 の合成では、高温 (150 °C) で行う必要があった。これは、以下に述べるように Os イオンの半径と橋かけ配位子 tpp の構造の両方に起因すると考えられる。Os 元素は第 6 周期であるため、そのイオン半径は Ru イオンに比べて大きい。また、tpp 分子はピリジル基の 3 位の水素原子間立体反発により、完全な平面構造をとることができない。しかし、tpy タイプの配位子は金属イオンを包み込むように配位結合を形成するため、錯体中では 3 個の並列した芳香環が平面構造をとろうとする。従って Ru-Os および Os-Os 二核錯体において、tpp に二番目の金属中心として Os イオンを配位させる際に tpp 分子により大きな歪みを生じさせ、Ru-Ru 二核錯体よりも分子内における立体的反発が大きくなるため、より大きなエネルギーを必要とする。

したことから、 $M(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*)$ ($M = Ru^{II}, Os^{II}$)ではないかと考えられる。一方、二核錯体 1、6、7 では約 600 nm 付近に、単核錯体 4、8 では約 510 nm 付近に吸収を示した。これらの吸収波長は、bpy よりも長い共役系を有する tpp および tpy 配位子への MLCT であることが分かる。なぜならば、長い共役系を有することにより軌道が安定化し、それにより π^* 軌道のエネルギー準位も低くなるために $M(d\pi)$ 軌道とのエネルギーギャップが小さくなるためと考えられる。特に単核錯体 4 は、配位していない側のピリジル基が中央のピラジンに対して平面にならず、tpy と同程度の共役系しかを持たない。従って 4 は、二核錯体よりも短波長側の 510 nm において 8 の $M(d\pi) \rightarrow tpy(\pi^*)$ と同じ吸収波長の $M(d\pi) \rightarrow tpp(\pi^*)$ を示すと考えられる。

・蛍光スペクトル

1、6、および 7 を 600 nm の光で励起したときの蛍光スペクトルの測定結果を Figure 3 に示す。この 3 種の二核錯体は $Ru(d\pi) \rightarrow tpp(\pi^*)$ 励起により 892-894 nm の蛍光を示した。この蛍光スペクトルの結果と吸収スペクトルの結果より、 $Ru(d\pi) \rightarrow tpp(\pi^*)$ エネルギーギャップは $Os(d\pi) \rightarrow tpp(\pi^*)$ とほぼ同じであることが分かる。これは、Brewer らが報告した³⁾ tpp 橋かけ配位子を持つ窒素 6 配位型の Ru-Os 二核錯体と同じである。従って、空の配位サイトを持つ窒素 5 配位型の Ru-Os 二核錯体でも、tpp の特性は保たれていると言える。

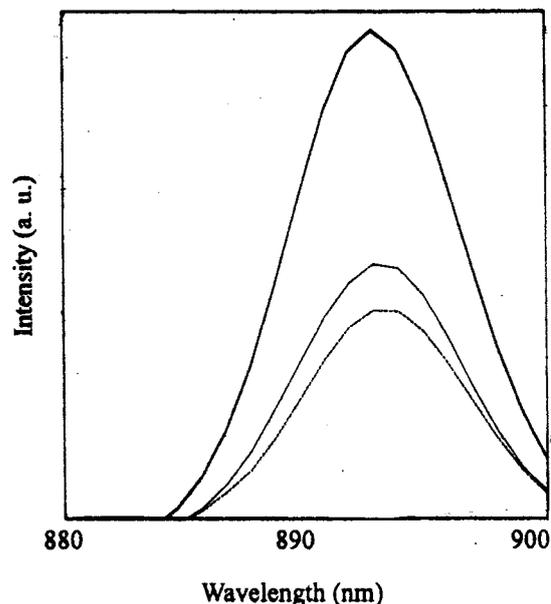


Figure 3. The emission spectra in acetonitrile solutions of (—)1, (---)6, and (···)7.

本研究において ESMS の測定をしてくださった、物質工学工業技術研究所の春日和行博士ならびに小松崎伸子博士に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) H. A. Goodwin and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6415 (1959).
- 2) 石田、南明、Dusan、青黄、井上、第 12 回配位化合物の光化学討論会、P-13、1999、埼玉
- 3) (a) C. R. Arana and H. D. Abruña, *Inorg. Chem.*, **32**, 194-203 (1993)
(b) L. M. Vogler, S. W. Jones, G. E. Jensen, R. G. Brewer, K. J. Brewer, *Inorg. Chim. Acta.*, **250**, 155-162 (1996)

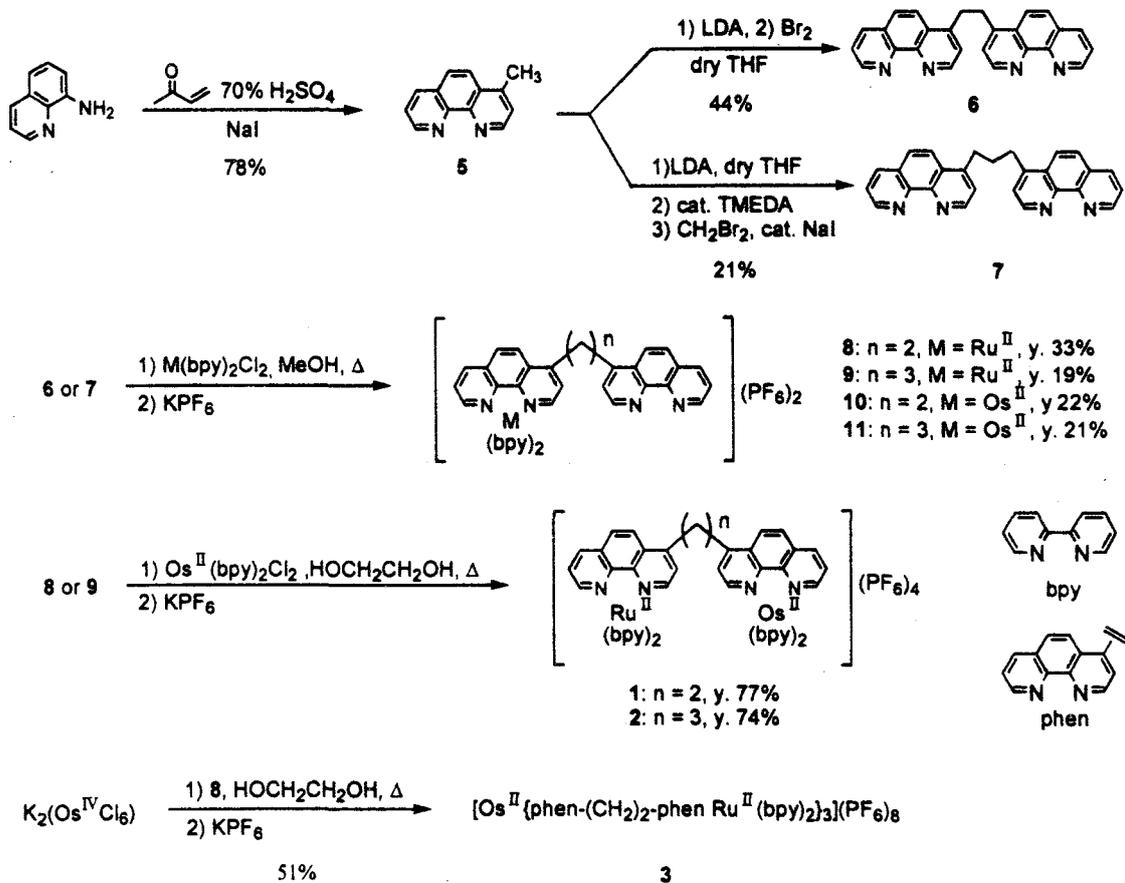
【講演】

- 1) 竹内、廣瀬、小松崎、春日、第 12 回配位化合物の光化学討論会、P-06、1999、埼玉
- 2) 竹内、武藤、廣瀬、小松崎、春日、第 3 回物質研 光反応制御・光機能材料国際シンポジウム、2000、茨城 (予定)

【目的】近年、大気中のCO₂濃度の上昇による地球温暖化が、生態系や生活環境に影響をあたえるのではないかと懸念されている。また、人類は人間活動のエネルギー源として化石燃料に依存し続け、現在、全消費エネルギーの約90%を化石燃料に頼る状態であるが、化石燃料は限りある資源であり、CO₂のおもな発生源でもある。この地球温暖化とエネルギー資源問題の解決策として期待される候補に、太陽の光エネルギーを利用した人工光合成システムがある。これは緑色植物の光合成における多様な素過程に着目し、その機能を人工的に再現したり、有効利用しようとするものである。

本研究では、光合成素過程の中でも反応中心への光捕集に着目し、モデル化合物として1,10-フェナントロリン誘導体を橋架け配位子として含むRu(II)Os(II)二核錯体 **1**, **2** および Ru(II)₃Os(II)四核錯体 **3** を合成ことにした。そして、この錯体におけるRu(II)からOs(II)への分子内光励起エネルギー移動、すなわち光捕集機能について調べることを目的とした。

【結果と考察】



Scheme 1.

1. 合成

合成経路を Scheme 1. に示す。8-アミノキノリンとメチルビニルケトンとの Skraup 合成により得られた4-メチル-1,10-フェナントロリン (**5**) をリチオ化し、臭素を作用させることで橋架け配位子 **6** を得た。^{1,2)} また、リチオ化した **5** に触媒量の *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) を加えて反応性を高め、触媒量のヨウ化ナトリウムを添加したジブロモメタンと反応させることによって橋架け配位子 **7** を得た。

Ru(II)単核錯体 **8**, **9**, Os(II)単核錯体 **10**, **11** は、橋架け配位子と Ru^{II}(bpy)₂Cl₂ および Os^{II}(bpy)₂Cl₂ の錯形成によって合成した。Ru(II)単核錯体と Os(bpy)₂Cl₂ をエチレングリコール中、170°Cで反応後、PF₆⁻の塩とすることで Ru(II)Os(II)二核錯体 **1**, **2** を合成した。もう一方で、四核錯体を合成する時に有効な合成法である Divergent 合成法、Convergent 合成法を用いて Ru(II)₃Os(II)四核錯体 **3** の合成を目指した。³⁾ まず、K₂[Os^{IV}Cl₆]に **6** と Ru^{II}(bpy)₂Cl₂ を段階的に配位させる Divergent 合成法を試みたが、副生成物である 4 配位化合物を分離することができなかった。そこで Scheme 1. に示すような Convergent 合成法を行った。K₂[Os^{IV}Cl₆]と Ru(II)単核錯体 **8** を 1 : 3 の割合で反応させて (Convergent 合成法)、**3** と不純物の分子サイズの違いから排除クロマトグラフィーを行うことで純粋な **3** を得ることができた。橋架け配位子と各錯体の同定は、¹H-NMR、ES-MS によって行った。

2. 各錯体における UV-Vis 吸収スペクトル

UV-Vis 吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび励起寿命の測定において、窒素で 2 時間以上バブリングした乾燥アセトニトリルを溶媒として使用した。

対照錯体として [Ru^{II}(bpy)₂MePhen](PF₆)₂ (**15**), [Os^{II}(bpy)₂MePhen](PF₆)₂ (**16**) を含めた各錯体の UV-Vis 吸収スペクトルのデータを Table 1. に示す。全ての錯体において、配位子の π → π* 遷移に相当する吸収バンドと MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) に相当する吸収バンドが見られた。MLCT に相当する吸収は、450 nm 付近とあまり長波長域ではないが、太陽光スペクトルの極大に近いところにあり、太陽可視光を有効に利用できる。

Table 1. Absorption Spectral Date for Complexes in deoxygenated CH₃CN^{a)}

Compound	Absorption			
	λ max / nm (ε × 10 ⁴ / M ⁻¹ cm ⁻¹)			
1	267 (11.0)	288 (12.2)	444 (3.09)	
2	267 (11.3)	288 (12.3)	445 (3.00)	
3	267 (27.8)	285 (22.3)	449 (6.99)	
15	264 (5.63)	286 (5.81)	448 (1.46)	
16	266 (5.50)	289 (6.46)	432 (1.45)	479 (1.47)

^{a)} All measurements were carried out using 1 × 10⁻⁵ M of complexes at rt.

3. 各錯体における蛍光スペクトルおよび励起寿命

以下に、各錯体の蛍光スペクトルおよび励起寿命を示す。(Table 2.) なお、蛍光スペクトルの測定において、多核金属錯体の Ru 部位と Os 部位を同程度励起させるために、対照錯体である **15** と **16** の等吸収点 (460nm) を励起波長に設定した。また、各錯体の過渡吸収スペクトルから励起寿命を測定した。

Table 2. Emission Spectral and Excitation Lifetime Date for Complexes in deoxygenated CH₃CN

Compound	Emission				Excitation Lifetime	
	λ max / nm		I _{rel} ^{a)}		τ / ns	
	Ru	Os	Ru	Os	Ru	Os
1	610	734	1.4	27	< 5	66
2	610	734	1.7	33	< 5	63
3	610	720	2.2	54	5	190
15	610	—	100	—	840	—
16	—	734	—	13	—	50

^{a)} Excitation: 460 nm (the isosbestic point of **15** and **16**), Concentration: 2.0 × 10⁻⁶ M, and the values are relative emission intensities per one metal center in each complexes based on that of **15**.

15 と **16** の蛍光スペクトル測定により、Ru^{II} → π* MLCT からの蛍光の極大波長は 610 nm、Os^{II} → π* MLCT からの蛍光の極大波長は 734 nm であることがわかった。これは、分子内に Ru(II) と Os(II) を含む多核金属錯体 **1**, **2**, **3** においても見られるスペクトルである。しかし、Table 2. から明らかなように **15**, **16** と **1**, **2**, **3** の蛍光の相対強度には明らかな違いがあった。つまり、Ru(II)-Os(II)多核金属錯体 **1**, **2**, **3** は、Ru(II)錯体

15、Os(II)錯体 16 と比較して Ru 部位からの蛍光が 2 %前後に減少し、Os 部位からの蛍光強度が増加した。また励起寿命の比較でも、Ru(II)-Os(II)多核金属錯体 1、2、3 は、Ru 部位からの励起寿命が 840 ns から 5 ns に劇的に短くなり、Os 部位からの励起寿命が長くなった。以上の測定結果から合成した Ru(II)-Os(II)多核金属錯体は、可視光を吸収した Ru 部位から Os 部位へ光励起エネルギー移動を起こし、移動したエネルギーによって Os 部位の励起寿命が延び、蛍光強度が増加したと考えられる。

4. Ru(II)錯体 15 と Os(II)錯体 16 の混合溶液における蛍光スペクトル

分子間相互作用調べるために混合溶液における蛍光スペクトルを測定した。一例として、Fig. 1.に Ru 錯体 15、Os 錯体 16、そして Ru(II)₃Os(II)四核錯体 3 の蛍光スペクトルを示す。また、Fig. 2.に 3 と濃度条件が等しい (金属総量が等しい)、15 : 16 = 1 : 3 混合溶液の蛍光スペクトルを示す。Fig. 1.と Fig. 2.を比較すると、15 : 16 = 1 : 3 混合溶液では 3 のような Ru 部位における蛍光の失活と Os 部位における蛍光の増加は見られず、15、16 と同じようなピークを示すことがわかる。このことから、今回の測定試料の濃度 (2.0×10^{-6} M) は十分に希薄であり、分子間における相互作用はほとんどなく、Ru(II)-Os(II)多核金属錯体における光励起エネルギー移動は分子内であることがわかる。

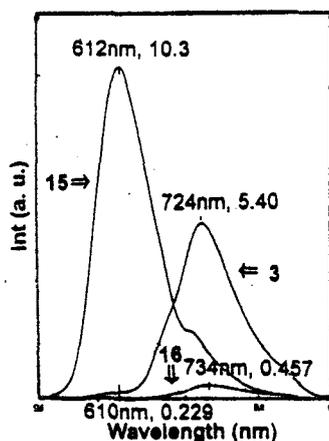


Fig. 1. Emission spectra of 3, 16 (2.0×10^{-6} M), and 15 (6.0×10^{-6} M) in deoxygenated CH_3CN . Excitation at 460nm.

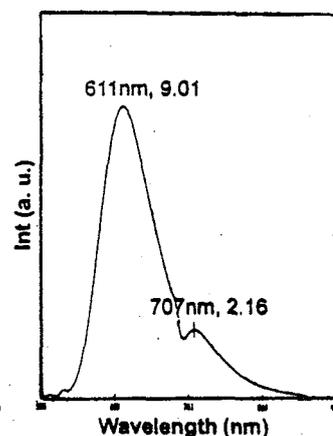


Fig. 2. Emission spectra of [15 + 16] in deoxygenated CH_3CN . [15] = 6.0×10^{-6} M, [16] = 2.0×10^{-6} M. Excitation at 460nm.

【結論】 1,10-フェナントロリン配位子の 4 位同士を 2 個のメチレン鎖でつないだ Ru(II)Os(II)二核錯体 1 と 3 個のメチレン鎖でつないだ Ru(II)Os(II)二核錯体 2 を合成した。また、Convergent 合成法により、Ru(II)₃Os(II)四核錯体 3 を合成し、精製することができた。合成した Ru(II)-Os(II)多核金属錯体の UV-Vis 吸収スペクトル、蛍光スペクトル、励起寿命の測定結果、そして Ru(II)錯体と Os(II)錯体の混合溶液における蛍光スペクトル測定の結果から Ru(II)-Os(II)多核金属錯体は分子内光励起エネルギー移動を起こしていることがわかった。つまり、本研究において光捕集機能をもつ 'light harvesting' system を構築することができた。

【謝辞】 ESMS の測定に関してご協力いただいた、物質工学工業技術研究所の春日和行博士、小松崎伸子博士ならびに、過渡吸収スペクトルの測定に関してご協力いただいた、大阪大学の野健先生、吉村彰雄先生に深く感謝いたします。

【参考文献】 1) P. Belser, S. Bernhard, and U. Guerig, *Tetrahedron*, 1996, 52, 2937.

2) J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chem. Acta*, 1988, 7, 1511.

3) E. Ishow, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3603

【講演】 1) 三浦、塚本、廣瀬、小松崎、春日、PCPM '99、P203、1999、茨城

2) 三浦、塚本、廣瀬、小松崎、春日、第 12 回配位化合物の光化学討論会、P-10、1999、埼玉

3) 三浦、塚本、廣瀬、小松崎、春日、PCPM 2000、2000、茨城 (予定)

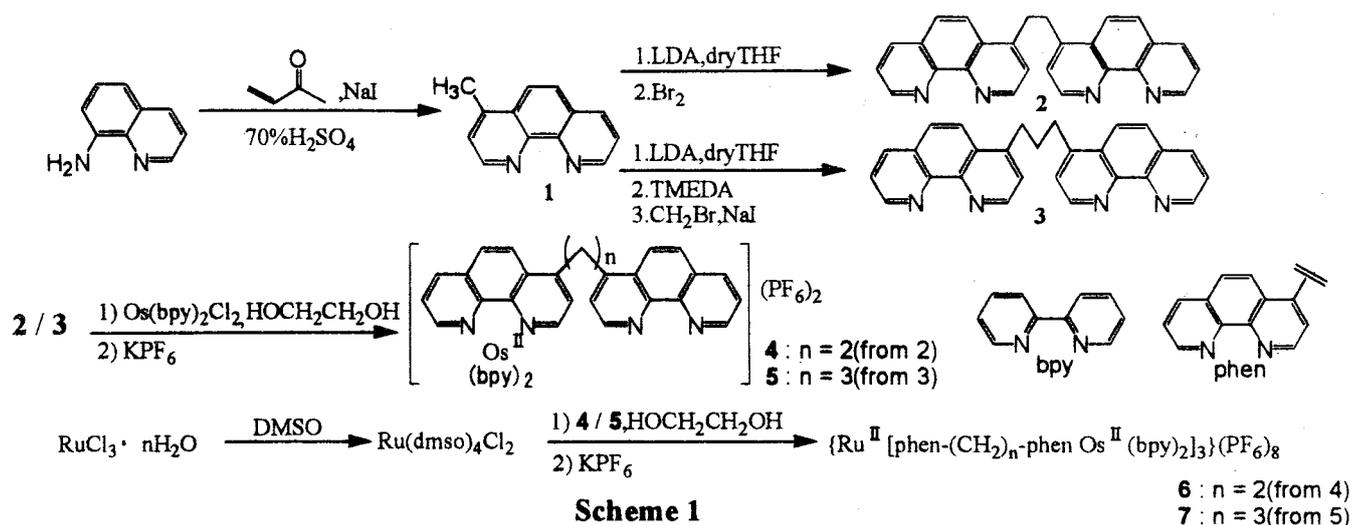
4) 三浦、塚本、廣瀬、小松崎、春日、日本化学会第 78 春季年会、IPB121、千葉 (予定)

分子プロセス工学講座 (有機工業化学) 伏見 篤 Atsushi Fushimi

【目的】

我々の研究室では、これまで 1,10-フェナントロリンを橋かけ配位子を含む様々な Ru-Os 多核錯体を設計し、分子内エネルギー移動現象に及ぼす橋かけ配位子の影響について研究を行ってきた。今回、私は炭素鎖の長さの異なる配位子を用いて Ru-Os 四核錯体を合成し(Scheme 1)、エネルギー移動の速さと蛍光強度を比較することで、配位子のエネルギー移動への影響を検討した。

【実験方法】



【結果と考察】

アセトニトリル中での測定結果を Table 1 に示す。Ru や Os と比較すると、Ru-Os₃4 核錯体 6,7 は Ru 部位からの蛍光はほぼ完全にクエンチされ、Os 部位からの蛍光強度が大幅に増大した。このことから、Ru 部位の励起エネルギーが Os 部位へ効率のよく移動していると考えられる。また、Ru-Os₃4 核錯体 6,7 の Ru の寿命を比較すると、6 の方が 7 より短いことから、2 を用いるとより速いエネルギー移動が起こると思われる。また、Ru と Os の発光強度の関係からも金属間距離の短い方がエネルギー移動効率の良いことが示唆された。以上のことから、光励起エネルギーの速度が橋かけ配位子の長さもしくは遷移金属間の距離に依存することが示唆される。今後これらの結果をもとに、より速く効率のよいエネルギー移動が起こる錯体の構築を行ない、Ru-Co 錯体等二酸化炭素還元系への応用を目指したい。

Table 1. アセトニトリル中での吸収、発光スペクトルの結果

Compound	Absorption ^a λ_{\max}/nm ($\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Emission					
		λ_{\max}/nm		τ/ns		$I_{\text{rel}}^{\text{b}}$	
		Ru	Os	Ru	Os	Ru	Os
^c Ru	450 (1.4)	610	—	909	—	100	—
^d Os	432 (1.5), 479 (1.5)	—	734	—	57	—	13
6	434 (6.6)	610	733	0.04	60	0.88	58
7	434 (5.7)	610	733	0.16	56	1.18	53

^aMLCT absorption measured at room temperature. ^bExcitation : 460 nm(the isosbestic point of Ru and Os), Concentration: 2.0×10^{-6} M, and the values are relative emission intensities per one metal center in each complexes based on that of Ru. ^cRu : [Ru^{II}(bpy)₂MePhen](PF₆)₂ ^dOs : [Os^{II}(bpy)₂MePhen](PF₆)₂

【目的】 ポリピリジン Ru 錯体は、可視光を効率良く吸収する事により長寿命の励起状態を示し、電子移動、エネルギー移動を発現するため、光化学の分野で注目を浴びている。そのような錯体の配位子には bpy(2,2'-bipyridine) などの二座配位子、または tpy (2,2':6,2''-terpyridine) などの三座配位子が良く用いられ、各金属中心に対して窒素原子が6個ずつ配位した構造の錯体が多く研究されている。そのため、このような錯体を光触媒反応に用いる場合の問題点として、金属が持つ全ての配位サイトが埋まっており、反応点となる金属周辺で十分な反応場が確保されない(反応基質が反応中心である金属へ近づけない)ことや、反応基質が金属へ挿入されることにより起こる配位子脱離が、錯体そのものの劣化を起こすこと、などが挙げられている。これに対し、一つの金属中心に対し、三座配位子と二座配位子が一つずつ配位した錯体は単座配位子を持つことになる。その単座配位子のサイトを反応場として利用することが出来れば、前述の問題を解決する一つの方法になると考えた。

そこで tpy-型橋架け配位子として、6',6''-ビス(2-ピリジル)-2,2':4,4':2'',2'''-クアテルピリジン(tpy-tpy)、2,3,5,6-テトラキス(2'-ピリジル)ピラジン(tpp)、また、二座配位子には bpy を用いて、各種ルテニウム錯体(Fig.1)、および Ru-Co 錯体を合成し、それらの光物性、反応性の基礎的知見を得ることを目的とした。

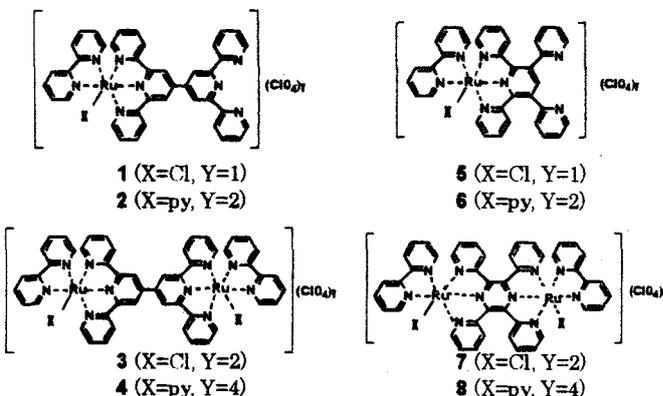
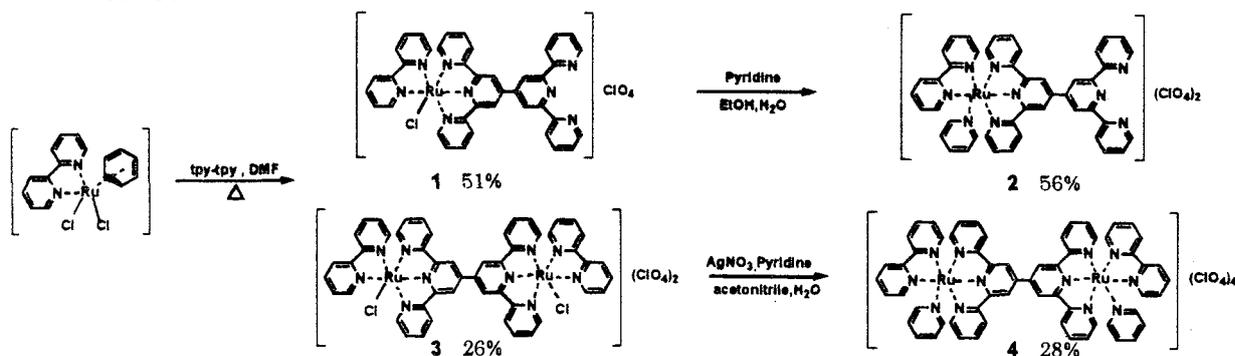


Figure 1.

【結果と考察】

1. 合成

一例として tpy-tpy を橋架け配位子として用いたルテニウム錯体(1~4)の合成経路を Scheme 1. に示す。橋架け配位子 tpy-tpy、およびルテニウムモノピリジン錯体は報告された方法に従い合成した¹⁻³⁾。

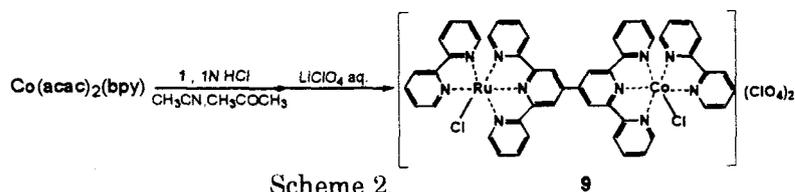


Scheme 1

塩化物イオンを配位子として持つルテニウム単核錯体 1 は、反応温度、ルテニウムモノピリジン錯体の滴下速度を制御することにより効率よく合成することが出来た。また二核錯体 3 は、1 を合成する際の副生成物として生成したものを取り出した。1 から 2 の合成は、1 をピリジン溶液中で加熱還流することにより合

成できたが、同条件下で 3 を反応させたところ、ピリジン配位子は一つしか入らなかった。そこで、その錯体のピリジン溶液に硝酸銀を加えることによって、低収率ではあるが 4 が合成出来た。ほぼ同様の実験方法で、橋架け配位に tpp を持つルテニウム錯体 5~8 の合成をした。

また、ルテニウム-コバルト錯体 9 の合成を Scheme 2 に示す。アセトニトリル-アセトン中塩酸存在下、1 を $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{bpy})]$ に反応させることにより、9 を合成した。しかし 9 は非常に不安定な化合物で、各種分離カラム担体上で分解されたり、溶媒中で二核⇌三核の平衡が観察され、また時間の経過、および光によりそれらの錯体の分解が確認された。そのため 9 を精製することは不可能であった。



2. 電気化学測定

各種錯体の酸化還元電位を Table 1 にまとめた。錯体 1, 2, 4 では、一つの可逆な $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ に相当する酸化電位が見られた。二核錯体においても、酸化電位が一つで、かつ、対応する単核錯体とほぼ同様の電位を示すことから、金属-金属間相互作用が無い、個々に独立した対称な二核錯体であると言える。また、塩化物イオンを含む錯体はピリジンを含む錯体に比較し、酸化されやすいことが分かった。これは塩化物イオンの高い電子密度による金属への電子供与性に起因する⁴⁾。3 は電解質溶液への溶解性をほとんど示さなかったため、測定が出来なかった。一方、錯体 5~8 では、単核錯体においては $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ に相当する一つの可逆な酸化電位が、二核錯体においては二つの可逆な酸化電位が観察された。これは tpp が二核構造を形成する際に平面構造をとり、共役系が伸びることによって金属-金属間相互作用が強くなり、一方のルテニウムの酸化により、もう一方のルテニウムの酸化が起こりにくくなったためである。また注目すべき事は、5 と比較し 7 の一方のルテニウムがより酸化されやすいことである。これは電子密度が増したそれぞれの金属中心間での tpp を介した相互作用がより強くなり、そのような現象を発現したのではないかと考えられる。

Table 1. Electrochemical data for all ruthenium complexes

Complex	$E_{1/2\text{Ox}}$ (Assignment)	$E_{1/2\text{Red}}$ (Assignment)
1	0.46 Ru(II/III)	-1.25 tpy-tpy
2	0.87 Ru(II/III)	-1.25 tpy-tpy
3	-	-
4	0.88 Ru(II/III)	-1.26 tpy-tpy
5	0.54 Ru(II/III)	-1.26 tpp
6	0.97 Ru(II/III)	-1.19 tpp
7	0.35 Ru(II/III) 0.63 Ru(II/III)	-1.50 tpp
8	1.01 Ru(II/III) 1.25 Ru(II/III)	-1.24 tpp

Potentials were measured in 0.1M TBAP acetonitrile solutions with carbon electrode and Fc/Fc^+ reference electrode (0.78 V vs. NHE).

3. UV-Vis 吸収、および蛍光スペクトル

測定は脱気した乾燥アセトニトリルを溶媒とし、試料濃度 1.5×10^{-5} M で行った。また蛍光スペクトルは各錯体の最大吸収波長で励起した。

橋架け配位に tpy-tpy を用いた錯体 1~4 の UV-Vis 吸収、蛍光スペクトルデータを Table 2 に示す。橋

Table 2. Spectroscopic properties of a series of complexes having tpy-tpy.

Complex	Absorption $\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$ (assignment)	Emission $\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$
1	519 (Ru→BL CT)	760
2	484 (Ru→BL CT))	673
3	597 (Ru→BL CT)	824
4	525 (Ru→BL CT)	730

も関わらず、最大吸収波長はそれぞれ対応する単核錯体に比較し、明らかに長波長シフトした。特に塩化物イオンを持つ錯体の方がより大きくシフトしたことから、配位子により電子密度が高くなった金属中心から、橋架け配位子への π 電子供与性が増し、結果としてMLCT状態を安定化させたと考えられる。

橋架け配位子に tpp を用いた錯体 5 から 8 の UV-Vis 吸収、蛍光スペクトルデータを Table 3 に示す。単座配位子の違いによる最大吸収波長の変化は、tpy-tpy 錯体と同様であったが、5,7,8 の蛍光は非常に弱く、明確な帰属が出来なかった。しかし、7,8 が不明確で非常に弱い蛍光を示した原因は、tpp 配位子の共役による金属同士の強い相互作用により、励起状態が混合原子価状態で安定化されたためと考えられる⁵⁾。

4. ルテニウム-コバルト錯体 9 を用いた光二酸化炭素還元反応

9 を未精製のまま光二酸化炭素還元反応に用いた。二核錯体、三核錯体が 6:4 程度の混合物を約 1.5×10^{-5} mol、反応溶媒に二酸化炭素で飽和させた溶液 30mL(DMF/H₂O/(HOCH₂CH₂))_{v/v/v=3/1/1})を用い、Xe ランプにより可視光を照射して実験を行った。しかし、9 における光二酸化炭素還元は全く進行しなかった。

tpy-tpy, tpp は、どちらも剛直な構造で金属間距離が一定に保たれ、また本研究で明らかになったように金属間相互作用が見られるなど研究上興味深い化合物である。しかし、これらを用いた錯体 1~8 の吸収波長、蛍光波長ともエネルギーレベルが低く、光反応への応用には配位子を含めた設計が更に必要であると思われる。また、コバルトとの二核錯体は合成が非常に困難であることが分かった。コバルト側の末端配位子を全てピリジンなどの単座配位子にすることにより、錯体の安定化が図られるものと考えている。

【参考文献】

- 1) E. C. Constable and M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1990**, 1405.
- 2) E. C. Constable and A. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1992**, 3467.
- 3) H. Kurosawa, *et al.*, *Inorg. Chim. Acta.*, **1998**, 270, 87.
- 4) L. M. Vogler, *et al.*, *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, 250, 155.
- 5) J. P. Collin, *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 434

【講演】

- 1) 武藤、竹内、広瀬、小松崎、春日、PCPM2000、P-80、2000、茨城
- 2) 武藤、竹内、広瀬、小野沢、春日、PCPM2001、2001、茨城(予定)

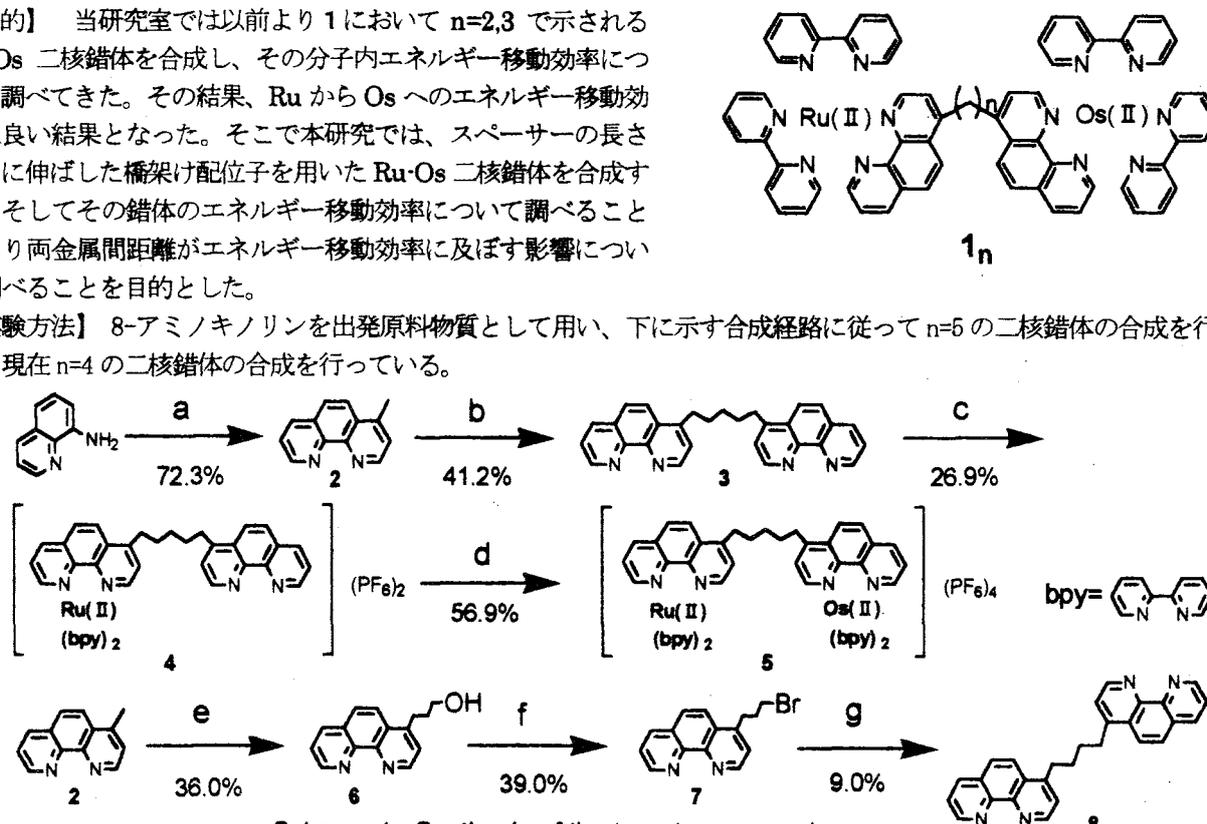
架け配位子への MLCT 吸収バンドは、塩化物イオンを配位子に持つ錯体は長波長側に、ピリジンを配位子に持つ錯体は短波長側に現れた。これは塩化物イオンの高い電子密度によりルテニウムの電子密度が増し、励起状態へのエネルギーギャップを小さくしたものと考えられる⁴⁾。蛍光スペクトルもこの結果を反映し、1,3 は 2,4 に比較し長波長の蛍光を発したことから、MLCT 状態がより安定であると考えられる。しかし、電気化学測定より 3,4 は金属間相互作用がない、独立した金属の挙動を示したに

Table 3. Spectroscopic properties of a series of complexes having tpp.

Complex	Absorption $\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$ (assignment)	Emission $\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$
5	506 (Ru→BL CT)	Not identified
6	463 (Ru→BL CT)	727
7	599 (Ru→BL CT)	Not identified
8	555 (Ru→BL CT)	Not identified

【目的】 当研究室では以前より1において $n=2,3$ で示される Ru-Os 二核錯体を合成し、その分子内エネルギー移動効率について調べてきた。その結果、Ru から Os へのエネルギー移動効率は良い結果となった。そこで本研究では、スペーサーの長さを更に伸ばした橋架け配位子を用いた Ru-Os 二核錯体を合成する。そしてその錯体のエネルギー移動効率について調べることにより両金属間距離がエネルギー移動効率に及ぼす影響について調べることを目的とした。

【実験方法】 8-アミノキノリンを出発原料物質として用い、下に示す合成経路に従って $n=5$ の二核錯体の合成を行った。現在 $n=4$ の二核錯体の合成を行っている。



Scheme 1. Synthesis of the target compounds

a) CH_3COCH_2 , 70% H_2SO_4 , NaI b) LDA, dry THF, TMEDA, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, NaI d) 1) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, DMF, MeOH 2) sat. KPF_6 aq.
 d) 1) $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 2) sat. KPF_6 aq. e) LDA, dry THF, ethylene oxide, LiCl f) SOBr_2 , pyridine g) 2) LDA, dry THF

【結果と考察】 Table 1 に、各錯体の蛍光スペクトルおよび励起寿命を示す。 $n=5$ の二核錯体は $n=2,3$ の錯体と比較すると、蛍光スペクトルでは Ru 部位からの蛍光強度が増え Os 部位からの蛍光強度が減少する結果となった。これは、両金属間距離がメチレン鎖 5 個分まで離れたため Ru から Os へのエネルギー移動が起こる割合が大きく減り、励起された Ru 部位がそのまま失活してしまう割合が増えたためである。これによりエネルギー移動効率が落ちない両金属間距離の限界は、メチレン鎖 3 個か 4 個分であることが予想される。

Table 1. Emission Spectra and Excitation Lifetime Data for Complexes in deoxygenated CH_3CN

Compound	Emission		Excitation Lifetime			
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		$I_{\text{rel}}^{\text{a)}$		τ/ns	
	Ru	Os	Ru	Os	Ru	Os
Ru ^{b)}	610	—	100	—	840	—
Os ^{c)}	—	734	—	13	—	50
$1_{n=2}$	610	734	1.4	27	<5	68
$1_{n=3}$	610	734	1.7	33	<5	64
$1_{n=5}$	610	733	9.0	26	6.5	56

a) Excitation: 460nm (the isosbestic point of Ru and Os), Concentration: $2.0 \times 10^{-6}\text{M}$, and the values are relative emission intensities per one metal center in each complexes based on that of Ru

b) Ru: $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$ c) Os: $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Mephen}](\text{PF}_6)_2$

【参考文献】 三浦 朋久、埼玉大学大学院 修士論文 (1999)

【講演】 中島、三浦、廣瀬 PCPM2002 (予定) (2002 つくば)

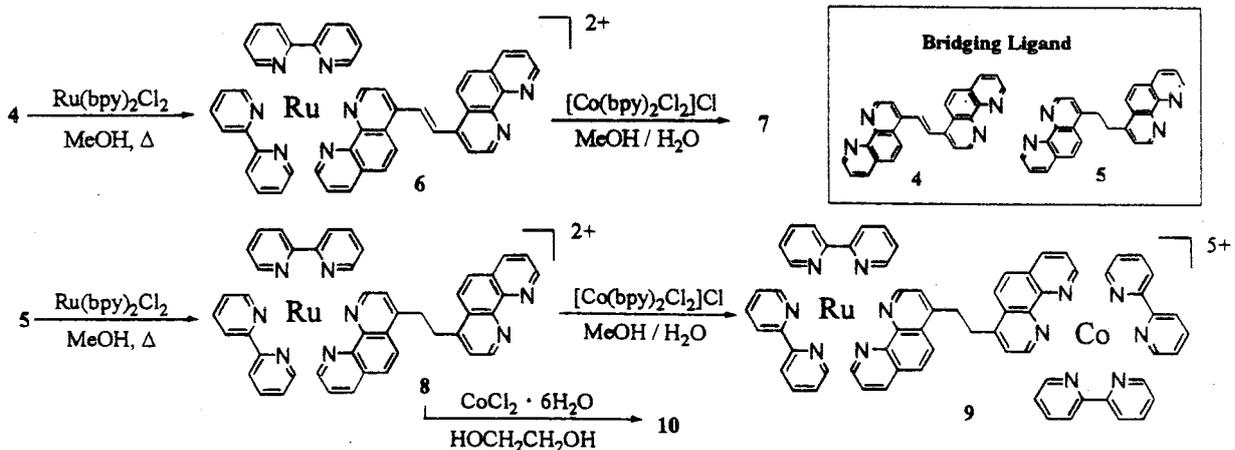
分子プロセス工学講座（有機工業化学） 前野 義人 Yoshihito MAENO

【目的】 Ru ポリピリジン錯体は、可視光を効率良く吸収する事により長寿命の励起状態を示し、外部環境との相互作用により電子移動、エネルギー移動現象を発現するため、光エネルギー変換デバイスとしての応用研究が活発にされている。その一つに Ru、Co ポリピリジン錯体系による光励起電子移動を利用した CO₂ 還元がある。この反応では、生成ガスとして CO₂ の還元生成物である CO、副生成物として H₂ が生成する。そのような例の一つに Komatsuzaki らによる Ru-Co 二核錯体の例が挙げられる。この錯体での光 CO₂ 還元の結果、CO/H₂ が大きいという分子内電子移動の利点が見られたが、反応効率は低かった。その原因として、錯体の電子移動効率が低いことおよび反応の進行につれ錯体が分解してしまう可能性が挙げられる。そこで、我々は Ru→Co への高効率な電子移動が期待される π 共役系 Ru-Co 二核錯体 7 の合成を行う。次に CO₂ 還元中における錯体の配位結合の切断が起きても、反応が進行できるような光増感部を複数配置させた Ru₃-Co 四核錯体 10 を合成する。(Figure 1) また、システム改善の観点からモデル化合物 Ru(bpy)₃ 錯体および Co(bpy)₃

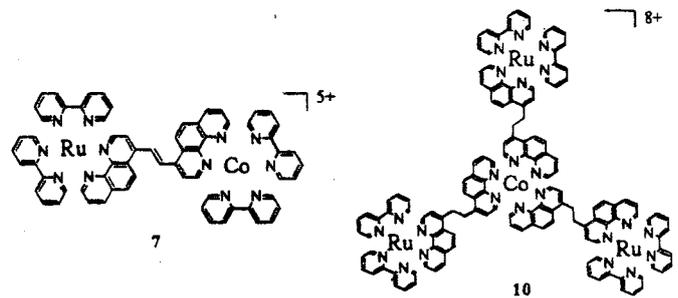
錯体を用いて、高分子に錯体を固定したシステム、その反応系のリサイクル、高圧 CO₂ 条件下での反応についての検討を行う。そして、それらの検討結果を利用し、高効率な光 CO₂ 還元システムの構築を目指すことを目的とした。

【結果と考察】

1. 合成



Scheme 1.

Figure 1. Ru-Co multinuclear complexes for CO₂ photoreduction.

錯体を用いて、高分子に錯体を固定したシステム、その反応系のリサイクル、高圧 CO₂ 条件下での反応についての検討を行う。そして、それらの検討結果を利用し、高効率な光 CO₂ 還元システムの構築を目指すことを目的とした。

新規な π 共役系橋架け配位子 4 および既知の配位子 5²⁾ を合成後、Scheme 1 に従い、目的の錯体 7, 9 の合成を行った。まず、Ru(bpy)₂ 錯体を大過剰の橋架け配位子に作用させ、錯形成することにより、優先的に Ru 単核錯体 6, 8 を合成した。そして、各 Ru 単核錯体を Co(bpy)₂ 錯体もしくは塩化コバルトと錯形成することによって目的錯体 7, 10 を合成した。また、配位子 4 の効果を比較するために Ru-Co 二核錯体 9 を 7 と同様の方法で合成した。全ての錯体は PF₆ 塩として取り出した。

2. UV-Vis 吸収および蛍光スペクトル

UV-Vis 吸収および蛍光スペクトルの測定結果を Table 1 に示す。吸収スペクトルより、すべての錯体において、Ru → Ligand CT 遷移による吸収が可視光領域に観察された。10 においては蛍光のクエンチが見られなかったが、Ru-Co 錯体 7, 9 において、効率に差はあるものの、蛍光のクエンチが確認できた。この結果から、7, 9 において Ru → Co 光励起電子移動が起きていることが示唆される。以上より、可視光を利用する光励起電子移動錯体 7, 9 が合成できたと考えられる。

Table 1. Absorption and emission spectra data of complexes in degassed CH₃CN.

Complex	Absorption ^{a)}	Emission ^{b)}	
	$\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon \times 10^{-4} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$	Intensity ^{c)}
6	455 (1.89)	603 ^{d)}	6
7	448 (1.96)	606	3
8	449 (1.39)	611	100
9	449 (1.70)	609	27
10	448 (4.37)	608	131

a) Concentration: 1.0×10^{-5} M. b) Concentration: 2.0×10^{-6} M, and excitation wavelength at 450 nm. c) The values are normalized to the emission intensity of 8. d) Excitation wavelength at 455 nm.

3. 光反応

合成した錯体を用いて光反応を行った。(Table 2) その結果、分子内電子移動錯体による反応は、分子間電子移動による反応と比べて、CO/H₂ が非常に大きくなった。しかし、既知の錯体である 9 の結果と比べて反応効率 (TN) の改善は見られなかった。また、これらの分子内電子移動錯体を用いた反応の結果を比較すると、反応時間に差が見られたが、その反応効率にはほとんど差が見られなかった。

Table 2. Photoreduction of CO₂ by using 7, 9, 10.

Complex	Irradiation time / h	CO	H ₂	CO / H ₂
		$\mu\text{mol (TN)}$		
Ru(bpy) ₃ Cl ₂ , Co(bpy) ₃ Cl ₂	53	38(2.5)	202(13.5)	0.2
7	25	19(1.3)	7(0.5)	2.7
9	45	24(1.6)	12(0.8)	2.0
10	24	20(1.3)	6(0.4)	3.3

a) Irradiation by Xe lamp with UV and IR cut-off filter. c) Complexes (15 μmol) were dissolved in DMF/TEOA (4/1, v/v) (30 ml) (Concentration: 2.0×10^{-6} M). Excitation wavelength at 450 nm. d) The values are normalized to the emission intensity of 8.

次に、高分子マトリックスを用いて、錯体を固定することによる触媒の長寿命化を試みた。数種類の高分子の中から適したものを溶媒可塑化状態にして錯体を取り込み、錯体を含んだ高分子膜を生成した。使用した高分子はポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリケイ皮酸ビニルおよびその混合系である。また、錯体にはモデル化合物として Ru(bpy)₃ 錯体および Co(bpy)₃ 錯体を使用した。これらの高分子膜を用いて、光反応を行った結果、どの膜からも錯体が溶け出てしまった。そこで、次に陽イオン交換樹脂を用いて錯体を固定化する方法を検討した。陽イオン交換樹脂としては、スルホン酸基をもつアンバーライト IR-120 および含フッ素陽イオン交換樹脂であるナフィオン 112 (膜)、ナフィオン NR50 (粒) を使用した。これらの樹脂に錯体を吸着させ、反応を行った。一回の反応効率は低い、反応が停止した後に反応系を脱気、CO₂ 飽和することにより、数回反応を繰り返せることが分かった。そして、そのリサイクルをでき

るだけ繰り返した。(Table 3)

Table 3. Generation of CO and H₂ by photoreduction of CO₂ by using polymer supported system⁰

Run	Cation exchange polymer/ mg	Fixed complex / μmol	Irradiation time ^a / h	CO		CO/H ₂
				μmol (TN)	H ₂	
1 ^b	Nafion 112 / 50 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	404, ⑥ ^g	125 (8.3)	276 (18.4)	0.45
2 ^c	Nafion 112 / 195 mg	Co ^{II} (bpy) ₃ / 114 μmol	22, ① ^g	-	-	-
3 ^b	Nafion NR50 / 669 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	166, ③ ^g	36 (2.4)	23 (1.5)	1.6
4 ^b	Amberlite IR-120 / 19 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	150, ③ ^g	44 (2.9)	8 (0.5)	5.5
5 ^d	Nafion 112 / 100 mg	Ru ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol & Co ^{II} (bpy) ₃ / 15 μmol	46, ② ^g	25 (1.7)	21 (1.4)	1.2
6 ^e	-	-	195, ⑤ ^g	93 (6.2)	236 (15.7)	0.39

a) Total irradiation time at the first reaction and all recycled reactions when applied. b) Co(bpy)₃ complex (15 μmol) was dissolved in DMF / TEOA (4/1, v/v) (30 ml). c) Ru(bpy)₃ complex (15 μmol) was dissolved in DMF / TEOA (4/1, v/v) (30 ml). d) The mixed solvent was changed for each irradiation. e) Control experiment. Both Ru(bpy)₃ and Co(bpy)₃ complexes were dissolved in DMF / TEOA (4/1, v/v) (30 ml). f) All reaction was carried out by using certain amount of Ru complex and/or Co complex in DMF/TEOA (4/1, v/v) (30 ml) soln. saturated with CO₂. Irradiation was carried out with a Xe lamp (Ushio UXL500D-O). Co(bpy)₃Cl₂ · 6H₂O / bpy = 1/3 (in situ). CO and H₂ were detected by GC (Hitachi 263-50, 3 mm × 5 m activated charcoal column, at 70°C using Ar as the carrier gas). g) The number of All reactions.

Co 錯体を固定した場合および Ru, Co 両錯体を吸着させた系では反応がうまく進行しなかった。これは、反応サイトとして考えられている Co 錯体が固相に存在するために CO₂ との接触確率が著しく減少したためと考えられる。また、Ru 錯体のみをナフィオン膜に固定し、Co 錯体を溶媒に溶かした状態の系 (Run 1) において、通常の均一系 (Run 6) と比べ、反応時間が長く、二酸化炭素還元に対する選択率および気体の総生成量の改善が見られた。この結果から、不均一系にすることによって Co → Ru 逆電子移動が押さえられ、電荷分離状態が作り出せたために反応効率が上昇したと考えられる。また、高分子に Ru 錯体を固定することによって Ru 錯体の分解が押さえられたのではないかと考えられる。

4. 高圧 CO₂ 条件下での光反応

高圧 CO₂ 下での反応では、反応サイトである Co 部位への CO₂ の接触確率が増え、反応効率の改善が期待される。今回は、合成した Ru-Co 錯体において最も反応効率が良いと思われる 9 を用いて、高圧 CO₂ 条件下での光反応を行った。その結果については、当日の発表で述べる。

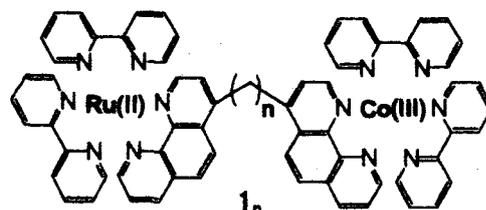
【参考文献】

- 1) R. Ziessel, J. Hawecker, and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1065 (1986).
- 2) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, and K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 725 (1999).
- 3) M. Yagi, K. Okajima, and Y. Kurimura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1411 (1992).
- 4) J. Zhang, M. Yagi, and M. Kaneko, *Macromol. Symp.*, **105**, 59 (1996).

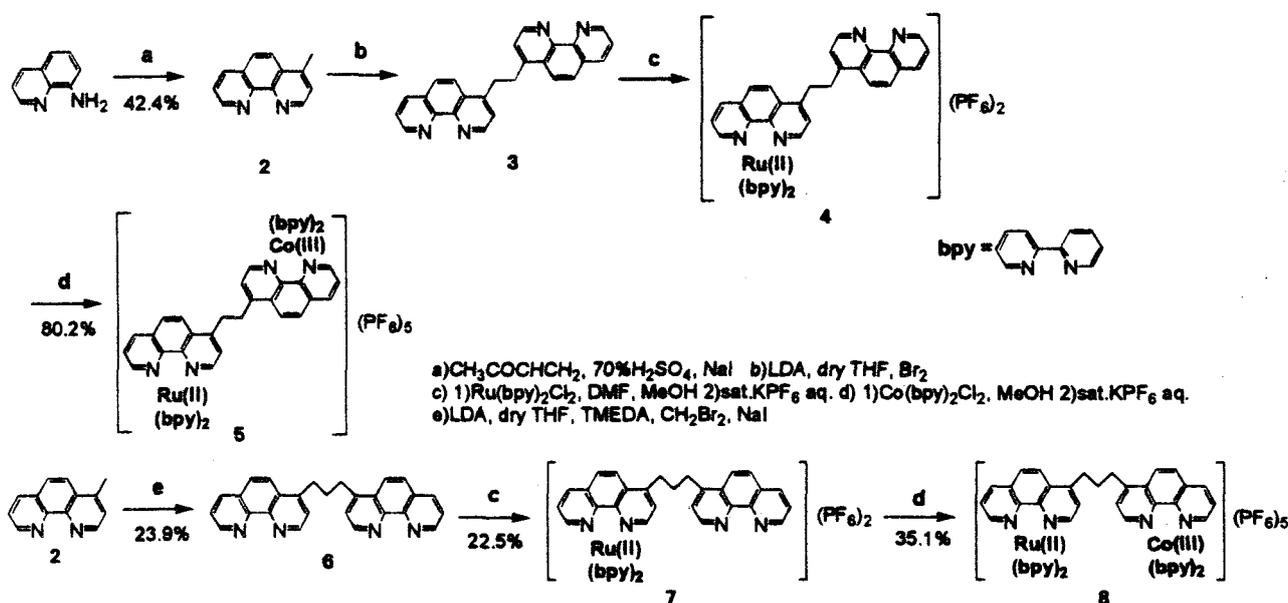
【講演等】

- 1) 前野, 廣瀬, 春日, 小松崎 PCPM2000 (2000 つくば)
- 2) 前野, 廣瀬, 姫田 PCPM2002 (2002 つくば) (予定)
- 3) 埼玉県プレインキュベータ補助 2000年9月~2002年3月

【目的】 当研究室では、ビスフェナントロリン骨格を持つ橋架け配位子を介した Ru から Co への分子内電子移動を利用して、光 CO₂ 還元を高效率に行う錯体の研究を行ってきた。より高效率な電子移動が期待された π 共役系 Ru-Co 二核錯体では、Ru から Co への電子移動と同時に Co から Ru への逆電子移動が早く (移動速度 600 ps) 起こってしまい、期待されていた程の CO₂ 還元効率は得られなかった。橋架け配位子のスペーサーの長さを伸ばすことにより金属間相互作用が弱くなり、逆電子移動を抑制することができるのではないかと考えた。そこで本研究では、橋架け配位子のメチレンスペーサーを長くしていくことにより、電子移動効率がどのように変化するかを調べることを目的とした。



【実験方法】 8-アミノキノリンを出発原料物質として用い、下記の合成経路^{1,2)}に従って n=2 及び 3 の二核金属錯体の合成を行った。



Scheme 1

【結果と考察】 Table 1 に錯体 5 及び 8 の元素分析結果を示す。どちらも炭素の存在比が理論値から 10~15%ずれており、精製過程で大半の錯体から Co が外れたと予想される。ナノ秒レーザー測定による逆電子移動速度は錯体 5 で 10 ns、錯体 8 で 35 ns であった。1₅ の速度は 600 ns であった事から、スペーサーのメチレン数が一つ増える毎に寿命が約 4 倍と指数的に変化すると考えられる。しかし、今回合成した二核錯体の純度が低かったために、順方向の電子移動速度が測定できないなど分析結果に不確定な箇所がある。更に純度を高めた錯体による信頼性の高い測定結果を得るために、Ru-Co 二核錯体の精製法の検討が必要である。

	Complex 5 (n=2)			Complex 8 (n=3)		
	C	H	N	C	H	N
Found (%)	26.66	2.04	5.32	31.88	2.34	7.37
Calcd (%)	42.13	2.74	8.80	41.81	2.66	8.86

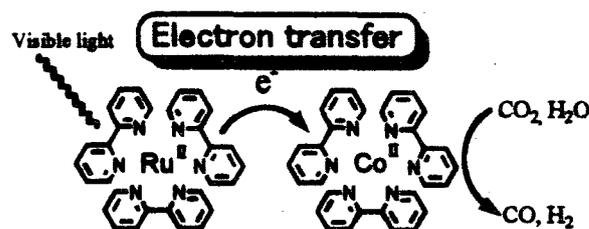
【参考文献】 1) 前野 義人, 埼玉大学大学院 修士論文 (2000) .

2) 中島 満, 埼玉大学 卒業論文 (2000) .

【目的】

産業革命以後、化石燃料はエネルギー源として重要な地位を占め、人類は現在までに大量の化石燃料を消費してきた。その結果、大気中の CO₂ 濃度が急激に増加し、地球温暖化の大きな要因となっていることから、最近では CO₂ 濃度の低減や排出規制について盛んに叫ばれるようになった。こうした背景のもと、CO₂ の有効利用、固定 (備蓄) に関する多くの研究がなされ、その一つに有機金属錯体を光触媒として用い、無尽蔵且つクリーンなエネルギーである太陽光を利用して CO₂ から工業的に有用な化合物を生み出そうとする研究がある。

現在、有機金属錯体を用いて CO₂ を CO へ還元するシステムが数多く報告されている。¹⁻⁴⁾ その中に可視光を有効利用できる Ru 及び Co ポリピリジン錯体の系がある。この系では、Fig.1 で模式的に示したように、可視光を吸収し励起状態となった Ru(II) 錯体から Co(II) 錯体へ電子が移動し、Co(I) が CO₂, H₂O を CO, H₂ に還元することが知られている。¹⁾

Figure 1. CO₂ photoreduction system mediated by Ru and Co complexes

我々は Fig.1 の反応を高圧条件下で行うことにより CO₂ の配位効率を向上させ、還元効率とともに CO/H₂ 比を高めることを目的として、光反応系の開発と条件検討を行うことにした。

【実験】

まず、高圧条件下で反応を行う為に、新規に光反应用耐圧装置を設計した。光反应用セルは内容量を最小限(23.9 ml)とし、同時に可視光透過面積(サファイア透過窓 3.14 cm²)を広く設計し、最高温度 200 °C、最大圧力 25 Mpa の仕様とした。(Figs. 2, 3)

次に、既に報告されている有機溶媒を用いた 2 相系での CO₂ 光還元を高圧条件下で行った。ここでは、より温和で、かつ効率の良い反応条件を探るため、25~70 °C までの様々な温度で反応を行い、CO₂ の還元効率及び CO 選択性を調べた。また、様々な錯体を用いて CO₂ の還元効率を比較検討した。

更に、有機溶媒を用いず超臨界 CO₂ 単相系で光反応を行う目的で、超臨界 CO₂ に溶解する錯体の合成を試みた。

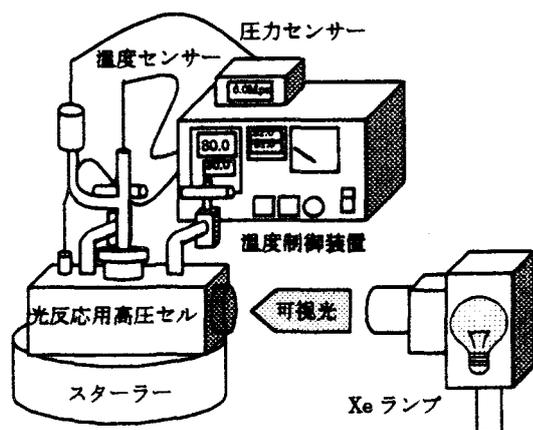


Figure 2. 反応装置図(光反応時)

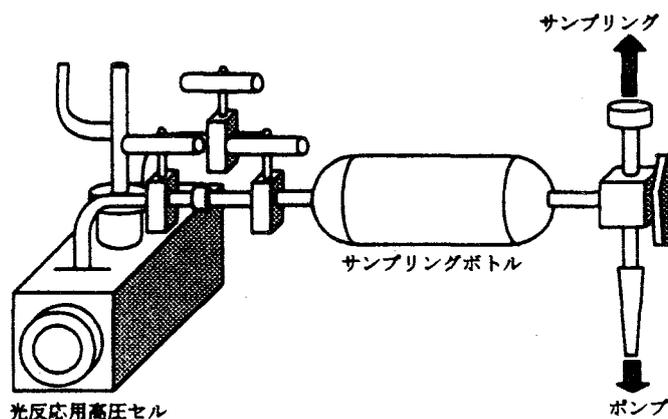


Figure 3. 反応装置図(サンプリング時)

【結果と考察】

① 有機溶媒を用いた高圧 CO₂ 条件下 (2 相系) における反応

右に示す条件で各温度 (25, 30, 40, 55, 70 °C) における CO₂ 光還元効率として触媒あたりのターンオーバー数 (TN) と CO 選択性を調べた。CO の還元効率 (TN_{CO}) の温度依存性を Fig. 4 に示し、H₂ の還元効率 (TN_{H₂}) の温度依存性を Fig. 5 に示した。

Fig. 4 よりデータのばらつきは非常に大きいですが、25 °C から 30 °C にかけて TN_{CO} は上昇し、30 °C を超えた所で一定になる傾向が見られた。これは、CO₂ が 30 °C 付近で液体から超臨界へ状態変化しているためと考えられる。次に Fig. 5 より、温度と TN_{H₂} の間にはほとんど関係が見られない。しかし、TN_{H₂} は TN_{CO} に比べ値が低く、CO/H₂ = 7.0~29.9 であり、常圧下での反応⁵⁾ (CO/H₂ = 0.2) に比べ、相対的に H₂ の生成は抑えられ、CO の選択率が大きく向上している。これらの結果から、30 °C 付近での反応が経済効率、還元効率及び CO 選択性の面から見て、最も好ましい条件であると思われる。

Figs. 4, 5 によると、現時点では再現性が不十分である。今後、更なる実験操作の見直し、反応装置の改造等により再現性の向上を図る必要がある。実験操作における改善すべき点としては、CO₂ 注入量の制御、操作手順の確立、サンプリングボトルへの開放速度の制御、また反応装置においては、圧力センサーの高性能化、サンプリングボトルの設計などが考えられる。

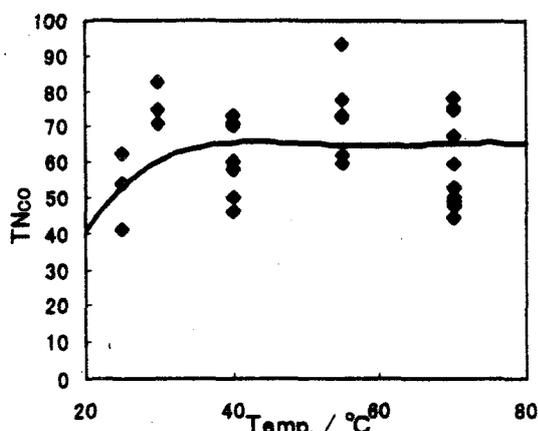
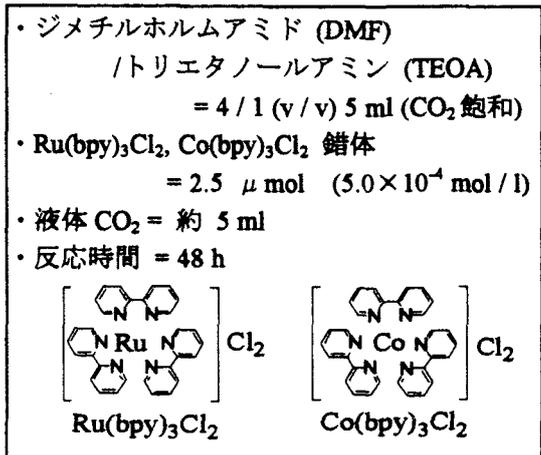


Figure 4 TN_{CO} の温度依存性

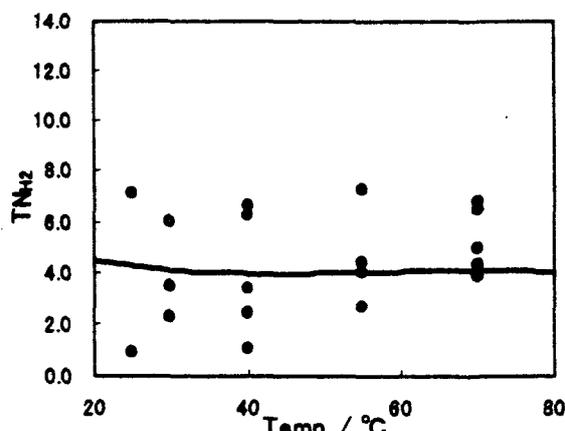
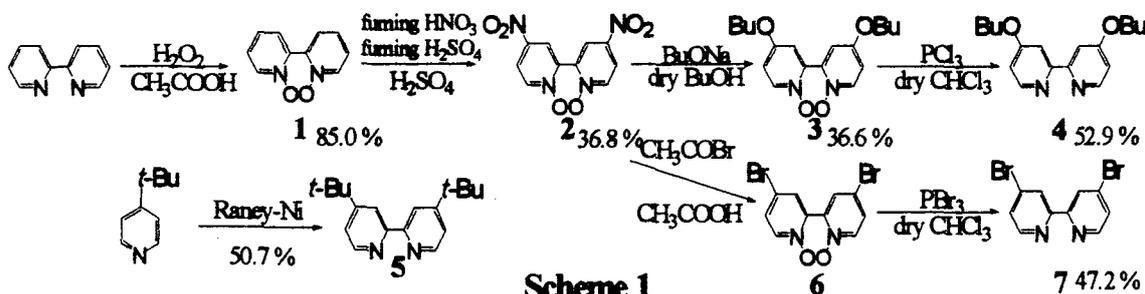
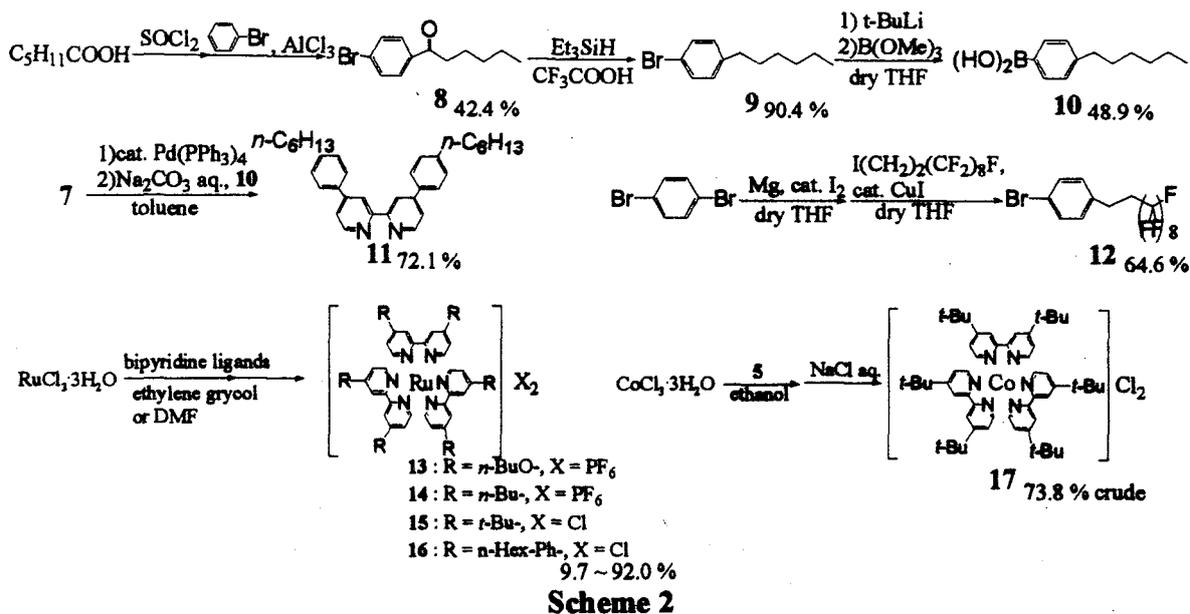


Figure 5 TN_{H₂} の温度依存性

② 超臨界 CO₂ に溶解する錯体の合成

超臨界 CO₂ のみの単相系で光反応を行うためには、極性の低い超臨界 CO₂ に錯体を溶解する必要がある。そのためには、極性の低い錯体を設計、合成しなければならない。そのため、4,4'位にアルキル直鎖及びフッ素置換アルキル基を導入したピピリジンを経合成する事にした。これまで、Schemes 1, 2 に示す幾つかのピピリジン誘導体を合成した。





次いで、各 Ru 錯体(Ru(bpy)₃Cl₂ 及び 13~16)の触媒としての性能を調べるために、蛍光スペクトルを測定した。(Fig. 6)

Fig. 6 によると、ピリジン環に直接アルキル基及びアルコキシ基を持つ錯体(13~15)は Ru(bpy)₃Cl₂ に比べ、蛍光強度が低くなっていることがわかる。中でも、13 での蛍光強度は非常に低く、また 14 は 15 に比べて蛍光強度が低かった。このことから、アルキル基を長くすると置換基の分子運動によって蛍光強度が減少することが示唆された。これに対し、ピピリジンの置換基として芳香環をもつ錯体 16 の蛍光強度は、Ru(bpy)₃Cl₂ に比べ遥かに高かった。これは、芳香環によって配位子の共役が大幅に広がったことにより励起エネルギーが減少すると同時に、励起状態が安定化された結果と思われる。合成した錯体の超臨界 CO₂ への溶解度を調べたところ、全ての錯体はほとんど溶解しなかった。そこで、アルキル基に CO₂ と相互作用を持つフッ素を導入することにした。⁶⁾この際、前述したように、ピリジン環に直接アルキル基を置換させると蛍光が減少する傾向があるため、配位子の置換基としてフッ素置換アルキル基と芳香環を持つ錯体を合成することにした。

現在、化合物 12 まで合成し、今後 12 と 7 のカップリングを行い、この配位子を用いて Ru 及び Co 錯体を合成し、超臨界 CO₂ 単相系での光還元を用いる予定である。

【参考文献】

- 1) R. Ziessel, J. Hawecker, and J. M. Lehn, *Helv. Chem. Acta*, **69**, 1065 (1986).
- 2) J. Hawecker, J. M. Lehn, and R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 56.
- 3) J. Hawecker, J. M. Lehn, and R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 536.
- 4) J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos, and M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7957 (1990).
- 5) 前野 義人 埼玉大学大学院修士論文 (2002) .
- 6) T. Osswald, S. Schneider, S. Wang, and W. Bannwarth, *Tetrahedron Letters*, **42**, 2965 (2001).

【講演】

- 1) 伏見, 廣瀬 光反応制御・光機能材料国際シンポジウム 2002 (つくば) .

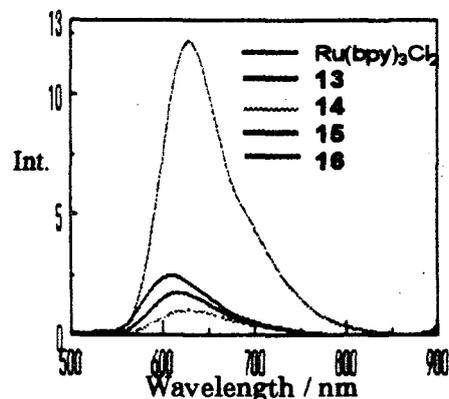


Figure 6 Ru 錯体の蛍光スペクトル

謝辞

本研究の遂行ならびに関連研究におきまして、共同研究を行わせていただきました大阪大学大学院理学系研究科大野健先生、吉村彰夫先生ならびに産業技術総合研究所（旧物質工学工業技術研究所）春日和行博士、姫田雄一郎博士、小野澤伸子博士に深く感謝申し上げます。また、埼玉大学、大阪大学、それぞれの理工学研究科、理学系研究科で学生として直接研究に携わってくれた学生諸君に心より感謝と敬意を捧げます。

平成 15 年 2 月