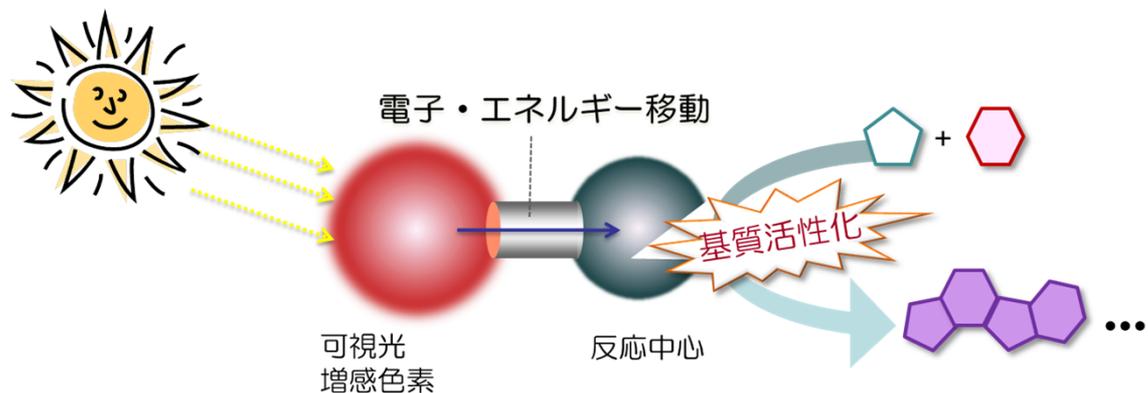


可視光エネルギーを駆動力とする 触媒的分子変換システムの開発

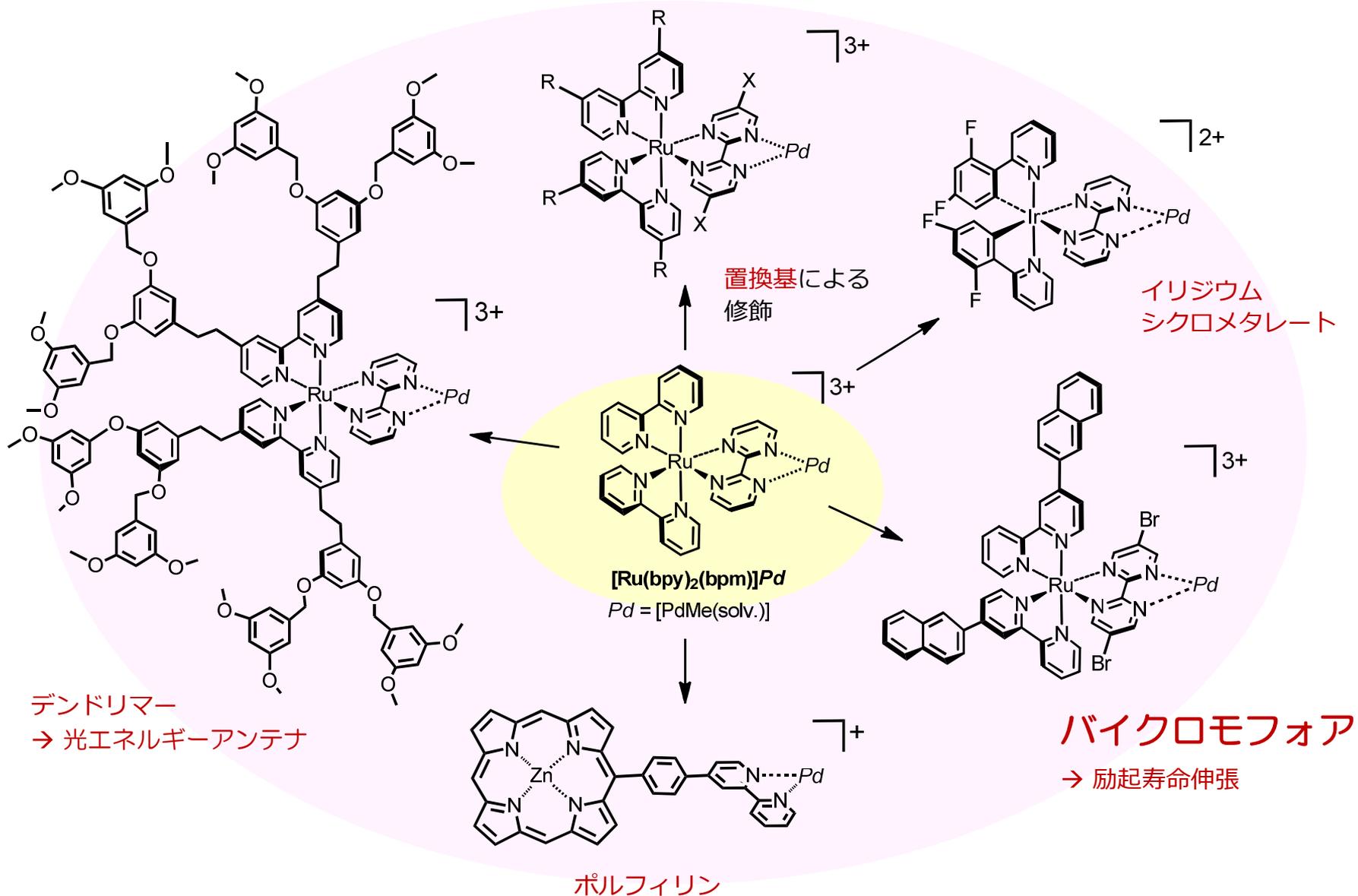
首都大学東京 大学院理工学研究科分子物質化学専攻 稲垣 昭子



可視光エネルギーを触媒的分子変換反応へ

1. 光増感性錯体の合成：分子デザイン、置換基効果
2. 光増感効果の解明：
 - ・ 光物性評価（吸収、発光能）
 - ・ 光励起状態（寿命、構造）
3. 光触媒反応：高効率かつ選択的光触媒反応

1. 様々な可視光増感ユニットを有する錯体合成



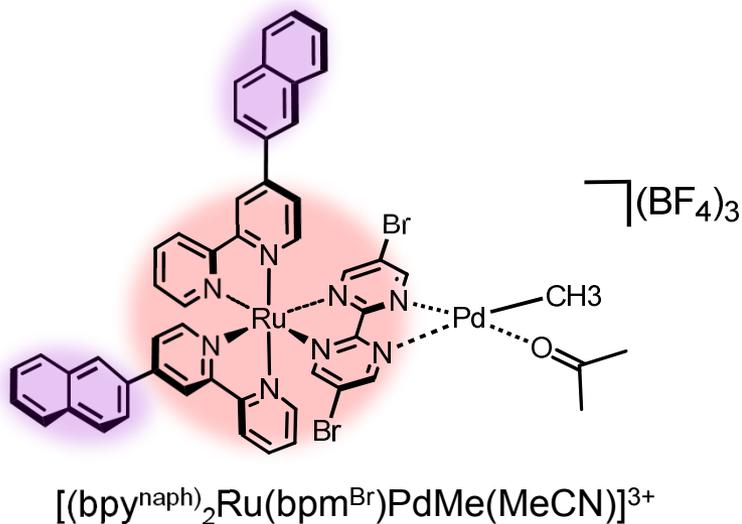
2. 様々な可視光増感性錯体の開発

長い励起状態寿命 → **バイクロモフォア錯体**

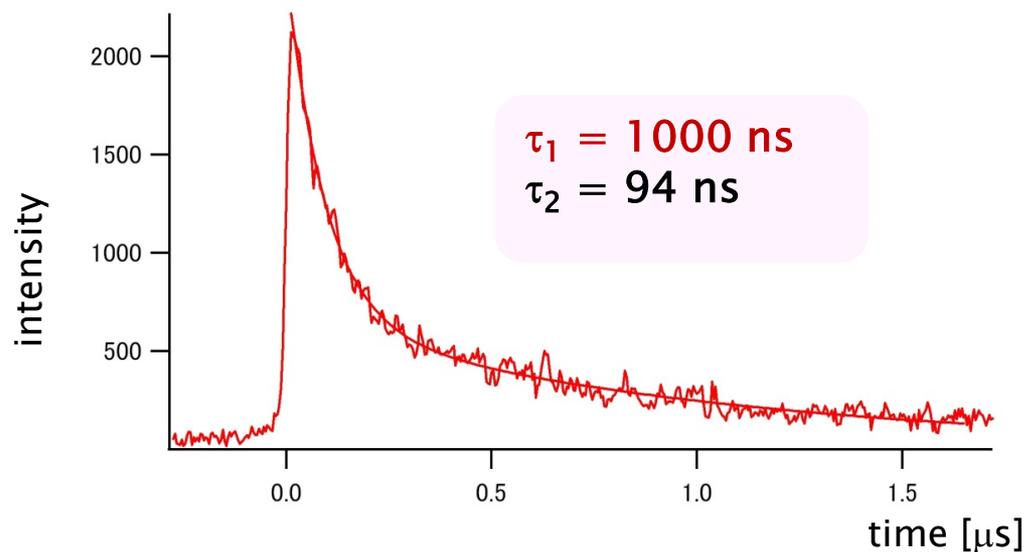


2 種類の色素を連結
“**バイクロモフォア**”

励起寿命伸張効果

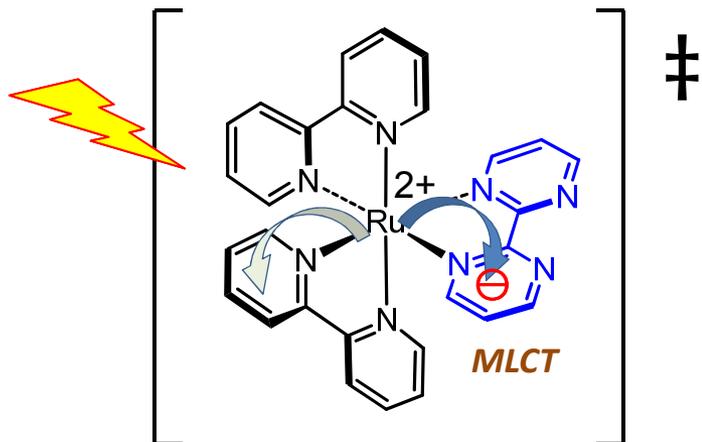


emission decay at 640 nm (³MLCT),



$\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ (YAG laser pulse), r.t., CH_3CN

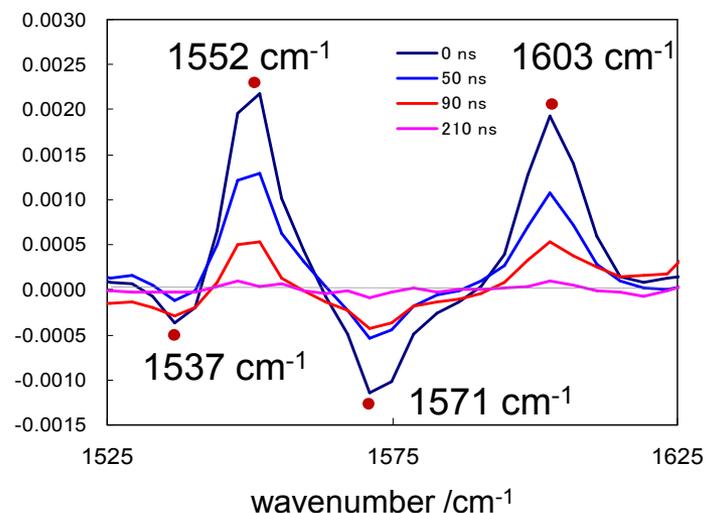
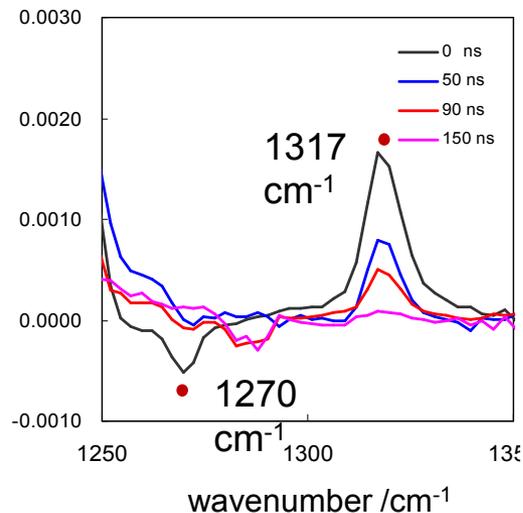
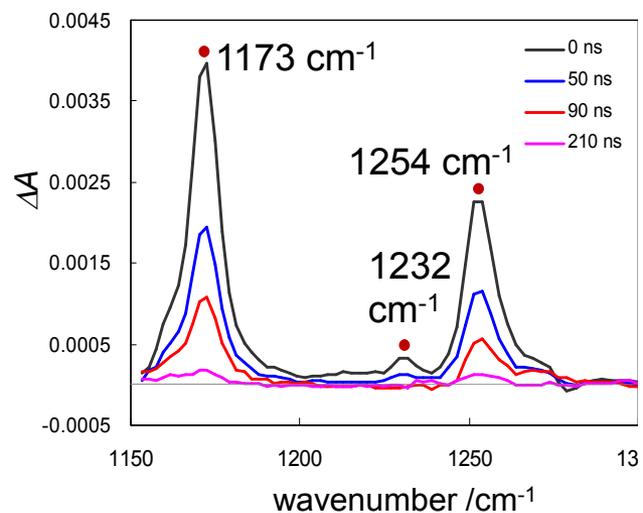
3. 色素の光化学過程と物性の調査



- ▶ 光励起後の励起種を IR で観測
- ▶ bpm 環 (青) の C-H, C=C 伸縮振動変化



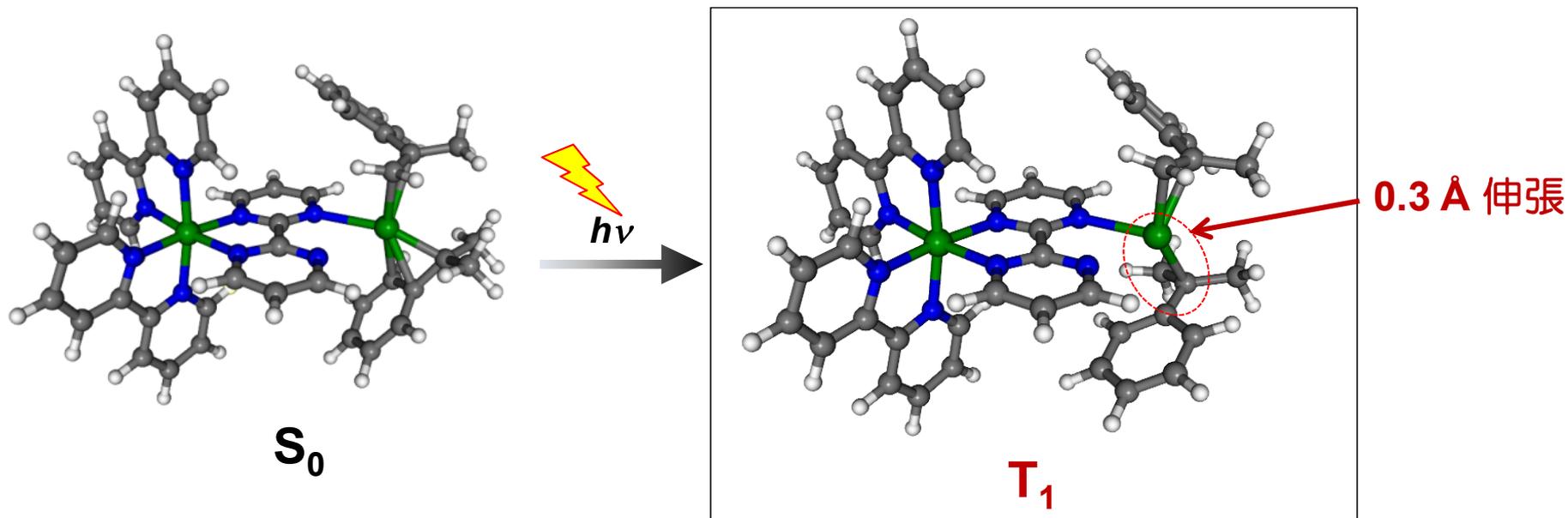
$[(bpy)_2Ru(bpm)]^{2+}$ は光励起により bpm 環 (青) に励起電子が局在化



pump = 400 nm, CH_3CN solution

4. 励起状態計算 (DFT)

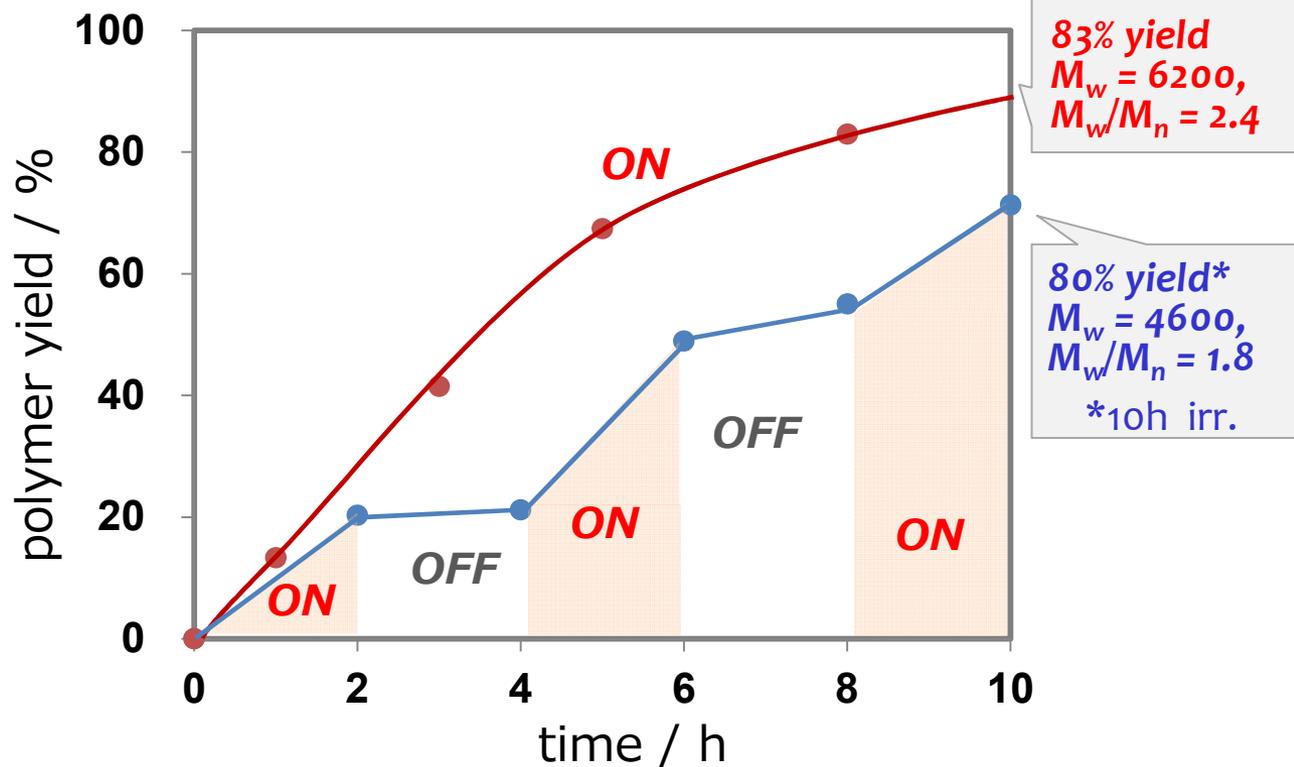
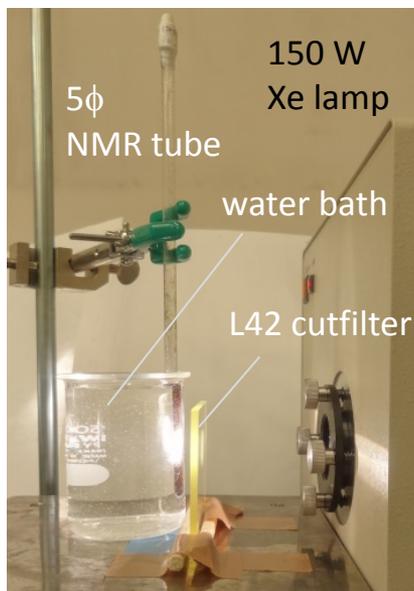
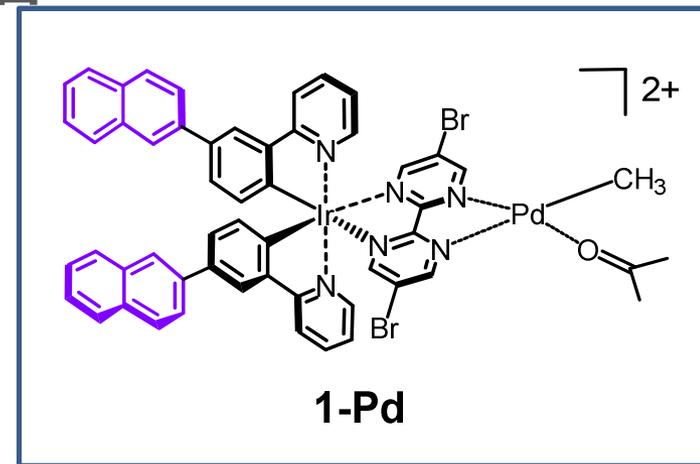
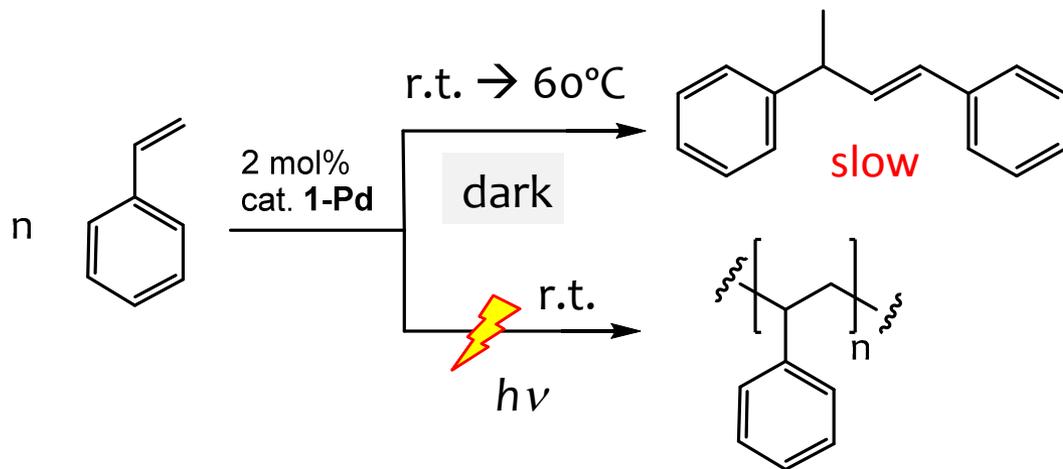
G03, mPW1PW91 / Lan2DZ, Extrabasis (+ one polarization)



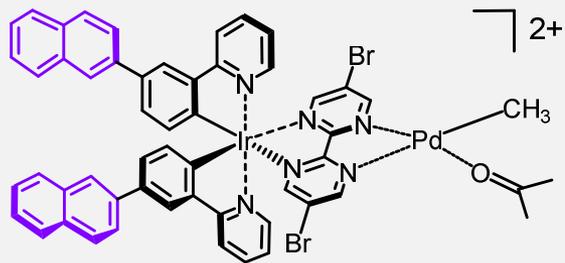
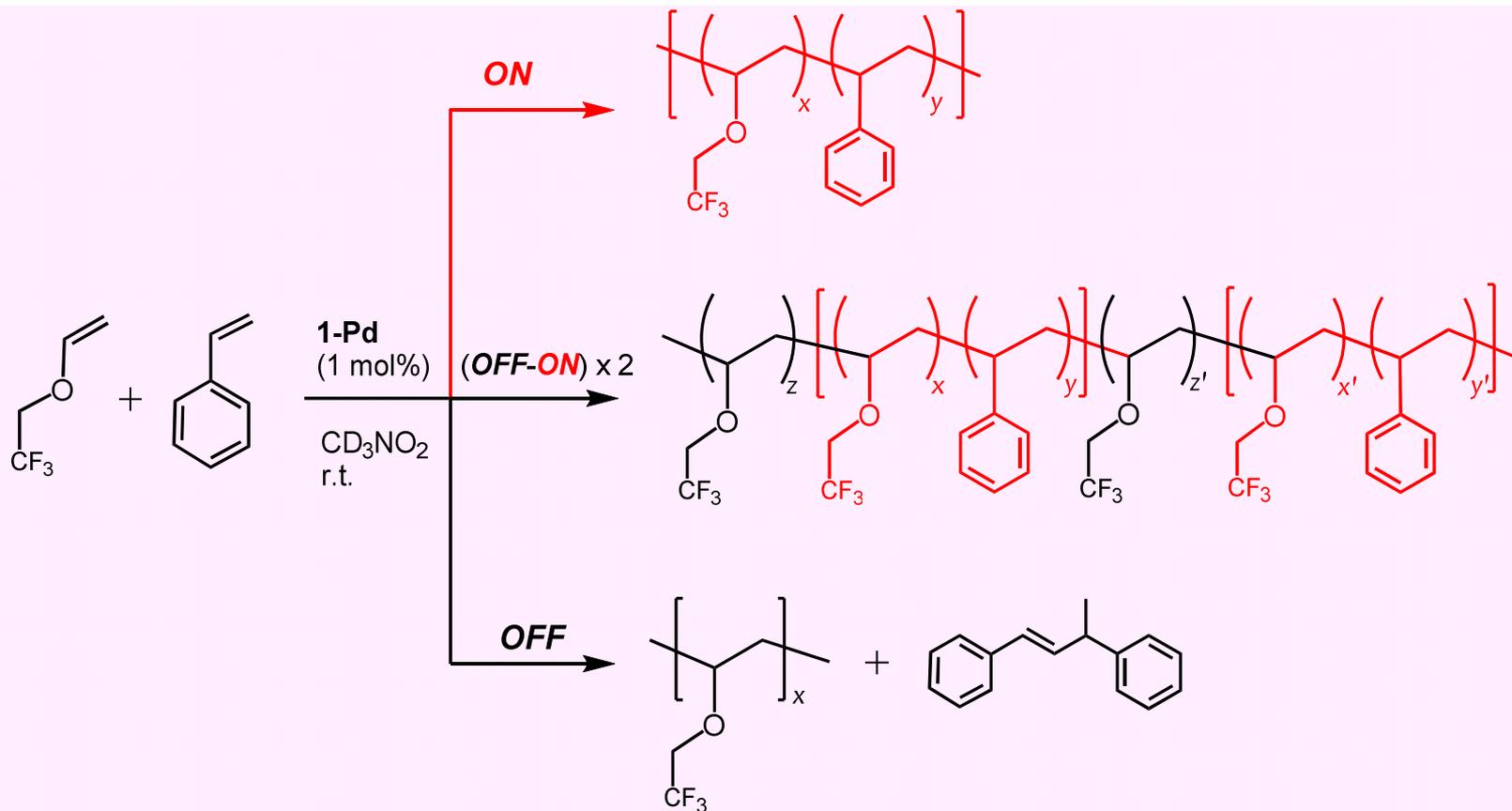
- ▶ 触媒活性種の励起状態構造を明らかにした
- ▶ Pd-C 結合が大幅に伸張 → 次ステップの挿入反応を促進

困難なステップを光により容易に

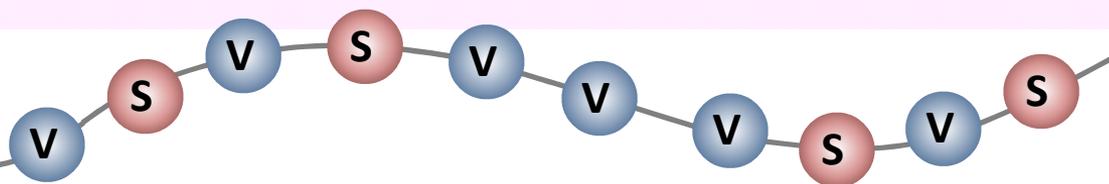
5. Ir-Pd 触媒を用いた重合反応制御：単独重合



6. Ir-Pd 触媒を用いた重合反応制御：共重合

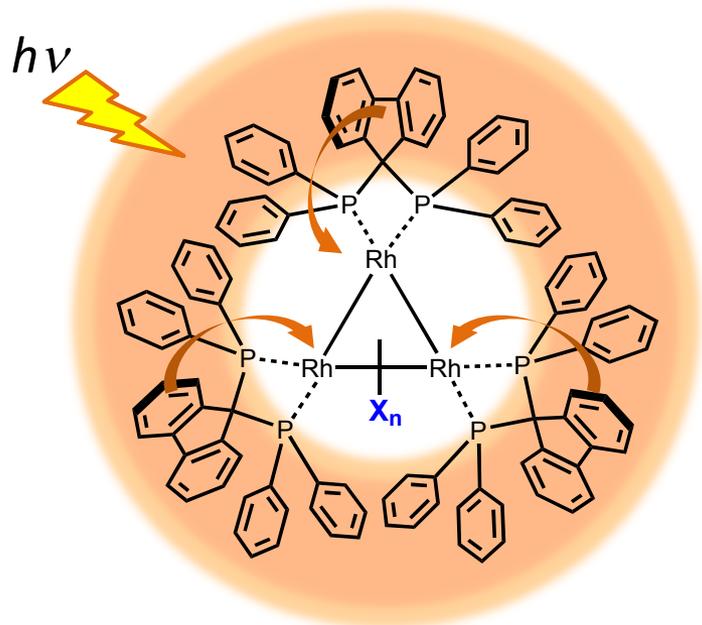


1-Pd



照射時のみ主鎖へスチレンが導入 →
光による配位共重合の進行を制御

7. 光捕集するフルオレンを持つジホスフィンを配位子とする単核、二核、三核ロジウム錯体の合成



フルオレンを含む新しいジホスフィン配位子を開発し、これを有する単核、二核、三核錯体を新たに合成。ロジウム1原子あたりに規格化した紫外可視吸収スペクトルを比較すると、核数が増えるに従い、著しく吸光度が向上し、多核化の効果が現れた。

Inorg. Chem. Vol. 56 (2017) 1027-1030.

