

## 不均一系単分子触媒を志向した被覆 $\pi$ 共役金属錯体の合成

(東大院総合文化) ○今西 優果・宮岸 拓路・正井 宏・岩井 智弘・寺尾 潤

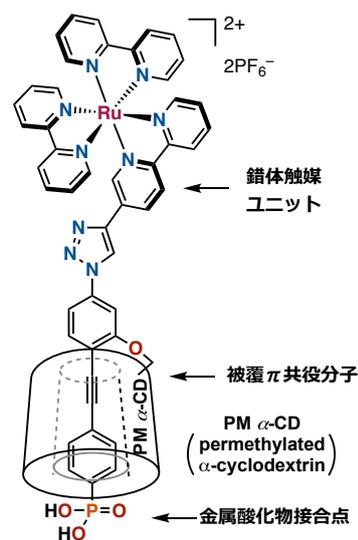
Synthesis of Insulated  $\pi$ -Conjugated Metal Complexes toward Heterogeneous Single-Molecule Catalysts (Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo) ○Yuka Imanishi, Hiromichi Miyagishi, Hiroshi Masai, Tomohiro Iwai, Jun Terao

Organic-inorganic hybrid materials, in which metal complex molecules and inorganic solids are bonded via  $\pi$ -conjugated molecular structures, have received great attention as heterogeneous electron-transfer catalysts. However, the conjugated units tend to form aggregate due to the  $\pi$ - $\pi$  interactions, resulting in reduced catalytic performance. We recently found that the insulation of  $\pi$ -conjugated molecules by permethylated cyclodextrin allowed for high-density immobilization on metal-oxide surfaces with monomolecularity.<sup>1</sup> To develop highly active heterogeneous single-molecule catalysts with high electron transfer efficiency, we herein report the synthesis of an insulated  $\pi$ -conjugated metal complex with a 2,2'-bipyridine derivative as a ligand. This ruthenium complex could be applied to a visible-light photoredox catalyst in solution.

**Keywords :** permethylated cyclodextrin ; insulated  $\pi$ -conjugated molecule ; bipyridine ; metal complex ; metal oxide support

$\pi$ 共役分子構造を介して金属錯体分子と無機固体を接合した有機-無機ハイブリッド材料は、 $\pi$ 共役によって錯体-固体間の円滑な電子移動が可能のため、電子移動型不均一系触媒としての利用が期待される。しかし、共役ユニット同士は $\pi$ - $\pi$ 相互作用のために凝集しやすく、電子伝達系の擾乱による触媒性能の低下が問題となる。

我々は最近、完全メチル化シクロデキストリンで被覆された $\pi$ 共役分子をホスホン酸をアンカーとして金属酸化物に接合することで、単分子性を維持したまま高密度に表面修飾可能なことを見出している<sup>1)</sup>。本研究では、錯体-固体間の電子移動を伴う高活性な不均一系単分子触媒の開発を志向し、2,2'-ビピリジン誘導体を配位子に有する被覆 $\pi$ 共役連結金属錯体を合成した。被覆 $\pi$ 共役構造と2,2'-ビピリジン部位は、銅触媒アジド-アルキン[3+2]双極子環化付加により形成したトリアゾール環を介して連結した。この配位子から調製したトリス(ビピリジン)ルテニウム型被覆 $\pi$ 共役錯体は、溶液にて可視光レドックス触媒としてはたらくことを見出した(右図)。



1) Chou, S.-Y.; Masai, H.; Otani, M.; Miyagishi, H. V.; Sakamoto, G.; Yamada, Y.; Kinoshita, Y.; Tamiaki, H.; Katase, T.; Ohta, H.; Kondo, T.; Nakada, A.; Abe, R.; Tanaka, T.; Uchida, K.; Terao, J. *submitted*.