

氏 名 和 田 亨

学位 (専攻分野) 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第514号

学位授与の日付 平成13年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Studies on Bis(hydroxoruthenium) Complexes with
Quinones as Noninnocent Ligands and Their Catalytic
Ability for Oxidation Reactions

論 文 審 査 委 員 主 査 助 授 藤 井 浩
教授 田 中 晃 二
教授 小 杉 信 博
助 授 加 藤 立 久
教授 鈴 木 正 樹 (金 沢 大 学)

In recent years, there has been a significant interest in the reactivity of polynuclear metal-oxo complexes from the viewpoints of development of oxidation catalysts which work under mild conditions and simulate enzymatic oxidations of chemically inert molecules such as methane monooxygenase. Metal-aqua complexes would be converted to metal-oxo ones through metal-hydroxo complexes either by treatment with strong base under aprotic conditions or alkalization under aqueous conditions. Deprotonation of metal-aqua complexes, however, usually results in preferential formation of μ -oxo dimers or μ -oxo polymer rather than metal-oxo complexes due to the reaction of strong basic metal-oxo complexes with metal-aqua ones remained in solutions. Depression of an increase in the basicity of metal-oxo complexes, therefore, would enable smooth conversion from an aqua ligand to an oxo one on metals.

In order to realize smooth conversion of Ru(OH) complex to Ru(O) complex, the author introduced quinone ligands into dinuclear ruthenium-hydroxo complexes. Quinone ligands bonded to Ru serve as two electron reservoirs because the bonding modes of the ligands to metals are classified to quinone, semiquinone and catechol. Dinuclear ruthenium-hydroxo complex with quinone ligands is, therefore, expected to easily eliminate protons without the formation of μ -oxo dimers. The purpose of this study is that i) syntheses of dinuclear ruthenium-hydroxo complexes with quinone ligands and elucidation of their acid-base equilibrium and redox properties, ii) comparison of the catalytic activity for some oxidation reactions with that of mononuclear and bipyridine analogs, iii) evaluation of the role of the quinone ligands and the dinuclear framework of the complexes in those oxidation reactions.

A novel bridging ligand 1,8-bis(2, 2': 6', 2''-terpyridyl)anthracene (btpyan) was synthesized by three reactions from 1,8-diformylanthracene and this structure was determined by X-ray crystallography. Face-to-face dimeric complexes was prepared by the connection with two $[\text{Ru}(\text{L})(\text{OH})]^+$ units (L = 3,6-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone (Q) and 2,2'-bipyridine (bpy)) by btpyan. An addition of $^t\text{BuOK}$ (2.0 equiv.) to a methanolic solution of $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(\text{Q})_2(\text{btpyan})](\text{SbF}_6)_2$ (**1**)(SbF_6)₂) resulted in the generation of $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(\text{SQ})_2(\text{btpyan})]^0$ (3,6- $^t\text{Bu}_2\text{SQ}$ = 3,6-di(*tert*-butyl)-1,2-semiquinone) due to the reduction of quinone coupled with the dissociation of the hydroxo protons. The resultant $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(\text{SQ})_2(\text{btpyan})]^0$ underwent the ligand-localized oxidation at $E_{1/2} = +0.40$ V (vs Ag/AgCl) to give $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ in MeOH. Furthermore, metal-localized oxidation of $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ at $E_p = +1.2$ V in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /ether or water gave $[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{4+}$.

Cyclic voltammetry showed that **1**²⁺ oxidized water to dioxygen at potentials more positive than +1.2 V in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ and H_2O (pH>3.0). The controlled-potential electrolysis of **1**²⁺ at +1.70 V in the presence of H_2O in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ evolved dioxygen with a current efficiency of 91% (21 turnovers). The turnover numbers of O_2 evolution increased up to 33500 when the electrolysis was conducted in water (pH 4.0) by using a **1**(SbF_6)₂-modified indium-tin-oxide (ITO) electrode. Active species of this water oxidation would be $[\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{4+}$ from the electrochemical and spectroscopic studies. On the other hand, the analogous

$[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2(\text{btpyan})](\text{SbF}_6)_2$ showed neither dissociation of the hydroxo protons even in the presence of large excess of ${}^t\text{BuOK}$ nor activity for the oxidation of H_2O under similar conditions. These results indicate that the quinone ligands of $[\mathbf{1}]^{2+}$ play a key role in the water-oxidation.

Deprotonation and two-electron oxidation of $[\mathbf{1}]^{2+}$ gave $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{O})_2(\text{Q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ which has an ability for the oxidations of 1,3-cyclohexadiene and 1,2-dihydronaphthalene to corresponding aromatic compounds via hydrogen atom abstraction in the presence of AgClO_4 and ${}^t\text{BuOK}$. The yield of naphthalene was 710% based on the amount of $[\mathbf{1}]^{2+}$ used in the catalytic conditions. On the other hand, mononuclear complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{Q})(\text{Ph-terpy})]^{2+}$ (Ph-terpy = 4'-phenyl-2, 2': 6', 2''-terpyridine) was converted to $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{Q})(\text{Ph-terpy})]^{2+}$ under the similar conditions, but displayed low activity for the oxidation compared with the dinuclear complex $[\mathbf{1}]^{2+}$.

The oxidized forms of $[\mathbf{1}]^{2+}$ showed the catalytic activity toward the water oxidation to dioxygen and the oxidation of hydrocarbons. It is worthy to note that two Ru-O units and quinone ligands play the key roles in the O-O bond formation in the water oxidation and also in the simultaneous abstraction of H atoms from vicinal two C-H bonds in the oxidation of organic substrates. Thus, both ruthenium and quinone work as redox centers in the oxidation reactions.

論文の審査結果の要旨

本研究は、キノン配位子を有するRu金属錯体上で水分子を酸化的に活性化し新しい酸化反応触媒を合成することを目的として、新規に単核および二核ルテニウム-オキソ錯体を合成している。遷移金属オキソ錯体は、有機化合物の酸化反応に対して触媒活性を示すことが知られているが、水分子が配位した金属錯体のプロトン解離と配位子の還元を共役させることによってもオキソ金属錯体が調整出来ることを明らかにしている。本研究では、単核および向かい合わせの構造を有する二核ルテニウム錯体上で水分子の酸化的活性化を利用して、水の四電子酸化及び芳香族水素化物の脱水素化反応を行い、後者の構造がこれらの反応に対して極めて重要であることを明らかにした。

本論文は次の五つの章から構成されている。第一章では、水分子の酸化的活性化により生成するオキソ錯体の酸化触媒としての有用性と問題点を提示し、キノン配位子の機能と多核錯体触媒の可能性について論じている。第二章では、新規な二核化配位子ビス(ターピリジル)アントラセン及びキノン配位子を有する二核ルテニウム-ヒドロキソ錯体の合成について示し、その酸塩基平衡と酸化還元挙動を電子吸収スペクトルと酸化還元電位の測定により明らかにしている。二核ルテニウム-ヒドロキソ-キノン錯体からのプロトン解離ではキノン配位子が自発的にセミキノンへ還元され、二核ルテニウム-オキソ-セミキノン錯体へ容易に変換されたことを示した。第三章では、二核ルテニウム錯体を用いた電気化学的水の酸化反応を述べている。二核ルテニウム錯体を電極電位が+1V(vs Ag/AgCl)より正側の電位で酸化すると、二つのセミキノン配位子と二つのルテニウムの酸化還元中心が、それぞれ一電子ずつ放出することにより、水の四電子酸化反応が効率よく進行することを示した。一方、単核の錯体では、そのような機能を有しないために、同様な反応条件では水の四電子酸化反応は起こらないことも明らかにしている。第四章では、同じく二核ルテニウム錯体を触媒とした有機化合物の酸化反応について検討されている。二核錯体は1,2-ジヒドロナフタレンなど芳香族水素化物の脱水素化反応に対して単核錯体より高い触媒活性を示した。この反応はルテニウムの酸化還元ではなくキノン配位子の酸化還元のみを駆動力として進行している。最後の第五章で、酸化反応において、キノン配位子及び錯体の二核構造が果たす役割について議論すると共に、研究を総括している。

本論文は英語で書かれており、その成果は既に国際的に名前が知られた雑誌に3報の論文として発表されていることから、全員一致で合格とした。

和田亨君の博士論文に対する口述試験は1月27日の午後に実施した。五章からなる博士論文に記載された具体的な研究成果について、1時間の発表が行われた。その後審査委員による種々の角度からの質疑がなされた。その結果、論文内容と同君の専門的な学力は十分であると認められた。

語学力については、論文が英語で書かれており、また、その大部分は既に和田君が筆頭著者とする三報の原著論文として公表されており、水準に達していると結論した。1月29日の公開発表会においても、研究内容が簡潔にまとめられ、質疑に対して的確な対応がなされた。よって、審査委員全員一致で合格と判定した。