

氏 名 日野 貴美

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 890 号

学位授与の日付 平成 17 年 9 月 30 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Preparation of Ruthenium-dioxolene-amine
Complexes and Their Catalytic Abilities for Alcohol
Oxidation

論文審査委員 主 査 教授 魚住 泰広
教授 田中 晃二
助教授 永田 央
助教授 佃 達哉
教授 鈴木 正樹（金沢大学）

論文内容の要旨

In recent years, more remarkable attention has been paid to the necessity of strengthening energy efficiency against exhaustion of fossil fuels. Direct conversion of chemical (bonding) energy of organics into electrical energy such as fuel cells is expected as one of the key technologies to cope with the predictable energy shortage in near future. A prerequisite for power generation by the electrochemical oxidation of MeOH is that the oxidation reaction takes place at potentials more negative than the electrochemical reduction of dioxygen on counter electrodes. Metal complexes that work as catalysts in electrochemical oxidation of alcohols under very mild conditions have potential uses as new electrode materials in fuel cells. Introduction of a dioxolene ligand to a Ru^{III}-aqua complex, [Ru^{III}(OH₂)(sq)(trpy)]²⁺ (sq = 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzosemiquinone, trpy = 2,2':6',2''-terpyridine), enabled double deprotonation of the aqua ligand coupled with spontaneous one-electron transfer to the Ru^{III}-dioxolene framework to generate an unusual Ru-oxyl radical complex, [Ru^{II}(O·⁻)(sq)(trpy)]⁰, which has the ability to abstract hydrogen from cyclic dienes. As for an analogous ammine complex, proton dissociation of NH₃ ligated on a Ru^{III}-sq framework may trigger generation of radical character on the nitrogen atom and the resultant Ru-radical complex may be more reactive toward oxidation of organic compounds.

Chapter 2 describes the preparation of new ruthenium-dioxolene-ammine complexes, [Ru^{II}(NH₃)(sq)(trpy)](ClO₄) (1) and [Ru^{III}(NH₃)(sq)(trpy)](ClO₄)₂ (2), and their catalytic activity toward the electrochemical oxidation of alcohols. The electronic absorption spectra of 1 and 2 in CH₂Cl₂/MeOH (99/1) exhibited a strong absorption band at 855 nm (ϵ 1.3 × 10⁴ M⁻¹cm⁻¹) and at 615 nm (ϵ 1.3 × 10⁴ M⁻¹cm⁻¹), respectively. An addition of an equimolar amount of a methanolic solution of *t*-BuOK to a CH₂Cl₂/MeOH (99/1) solution of 2 resulted in complete reduction of the complex to produce 1. The cyclic voltammogram (CV) of 1 showed two reversible redox couples at $E_{1/2}$ = +0.34 and -0.46 V (vs. SCE) in CH₂Cl₂. An addition of excessive amounts of a methanolic solution of *t*-BuOK to the CH₂Cl₂ solution of 1 caused strong irreversible anodic (catalytic) currents at potentials more positive than ca. 0 V. This observation indicates that the complex 1 works as an active catalyst in the electrochemical oxidation of MeOH in CH₂Cl₂. In fact, the electrochemical oxidation of 1 (10 mM) at 0 V in CH₂Cl₂ containing *i*-PrOH (200 mM), *t*-BuOK (20 mM), and (*n*-Bu)₄NClO₄ as an electrolyte produced acetone as an oxidized product of *i*-PrOH in ca. 20% yield (based on 1) after 0.82 F/mol of electricity passed in the electrolysis. The CV of 1 in MeOH also showed two reversible [Ru^{II}(NH₃)(cat)]⁰/[Ru^{II}(NH₃)(sq)]⁺ and [Ru^{II}(NH₃)(sq)]⁺/[Ru^{III}(NH₃)(sq)]²⁺ redox couples and the redox potentials are essentially consistent with those in CH₂Cl₂. An addition of *t*-BuOK (20 equiv) to the MeOH solution caused strong catalytic currents at potentials more positive than +0.3 V. This observation indicates that the complex 1 works as an active catalyst in the electrochemical oxidation of MeOH in MeOH as well as in CH₂Cl₂. Aminyl radical complexes, [Ru^{II}(NH₂·)(sq)(trpy)]⁺ and/or [Ru^{III}(NH₂·)(sq)(trpy)]²⁺, which would be generated by dissociation of amino proton coupled with electron transfer to the Ru^{III}-sq and/or

Ru^{IV}-sq frameworks, are proposed as active catalysis in the oxidation of MeOH. The Ru-ammine complex 1 (and 2) showed higher reactivity than the analogous aqua one, [Ru^{III}(OH₂)(sq)(trpy)]²⁺. Additionally, a Ru-ammine complex having an acetylacetonato ligand instead of the dioxolene one revealed no catalytic activity toward the electrochemical oxidation of MeOH. These facts indicate that the existence of an ammine ligand as well as a dioxolene ligand is essential to this catalytic reaction.

On the other hand, a Ru-dioxolene-aniline complex, [Ru^{III}(NH₂Ph)(sq)(trpy)](ClO₄) (4), was also newly synthesized in order to compare its reactivity toward the electrochemical oxidation of alcohols with that of the Ru-dioxolene-ammine complexes 1 and 2 (Chapter 3). In CH₂Cl₂/MeOH(99/1), the catalytic activity of the complex 4 toward the electrochemical oxidation of alcohols was much lower than that of the complex 1 and the coupling reaction of the deprotonated species of the complex 4 proceeded instead. The experiments of the chemical oxidation and the subsequent deprotonation of 4 in CH₂Cl₂/MeOH(99/1) by an addition of AgClO₄ and *t*-BuOK, respectively, suggest that [Ru^{III}(NPh^{·-})(sq)(trpy)]⁺ or [Ru^{III}(NPh[·])(sq)(trpy)]²⁺ contributes to the dimerization as an active species. This dimerization reaction, therefore, strongly supports the generation of the unusual Ru-aminy radical complexes and their involvement in the catalytic cycles as active species. In MeOH, the complex 4 catalyzed the electrochemical oxidation of alcohols as in the case of the complex 1. The difference in the reactivity of the complex 1 (or 2) and the complex 4 would be explained by the stability of the intermediates, [Ru^{II}(NHR[·])(sq)(trpy)]⁺ and [Ru^{III}(NHR[·])(sq)(trpy)]²⁺ (R = H or Ph).

論文の審査結果の要旨

本論文は酸化還元活性なジオキソレン配位子を有するルテニウム-アミン錯体の合成及びアルコール酸化反応に対する触媒作用について明らかにしており、4章からなっている。序文では現代社会のエネルギー問題をふまえて、化学結合エネルギーを電気エネルギーに直接変換する燃料電池の有用性と電極触媒開発の必要性、および遷移金属錯体の触媒への利用について述べている。第2章では NH_3 配位子を有する Ru-dioxolene 錯体、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ (1) と $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)(\text{sq})(\text{trpy})]^{2+}$ (2) の合成及び塩基性条件下における反応性について明らかにしている。電子スペクトル、サイクリックボルタモグラム及び電解の結果から、ジクロロメタン(含アルコール1%) 中では 0 V (vs. SCE)、メタノール中では +0.35 V というこれまでにない低電位で錯体 1 がアルコールの酸化反応を触媒することを明らかにしている。第3章では N 上にフェニル基を有する Ru-dioxolene 錯体、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{Ph})(\text{sq})(\text{trpy})]^+$ (4) の合成および塩基性条件下における反応性について明らかにしている。アニリン錯体 4 はメタノール中ではアンミン錯体 1 と同様に +0.40 V という低電位でメタノールの酸化反応を触媒するが、メタノールを 1% 含むジクロロメタン中ではメタノールの酸化反応を触媒せず、代わりに二量化を起こすという可能性を示している。アニリン錯体 4 を段階的に酸化剤及び塩基で処理した際のマススペクトル及び電子スペクトルの検討と単離した二量体の分光学的測定から、二量化反応が進行する理由として、段階的な酸化及び脱プロトン化を経て N 上に生じたラジカルがフェニル基による共鳴安定化を受けてメタノールに対する反応性が下がり、代わりにより速い錯体間での二量化反応が先に進行するためと考察している。二量化反応が進行するという結果から、反応活性種はラジカル性の錯体であることを強調している。第4章では2章、3章の結論を簡潔に述べている。

以上の通り本研究はジオキソレン配位子を有する Ru-amine 錯体が塩基性条件下ジクロロメタン(含アルコール1%) 中では 0 V、メタノール中では +0.35 V というこれまでにない低電位でアルコールの酸化反応を触媒するという特筆すべき結果を見出しており、燃料電池の電極触媒への応用が期待される。さらに N 上に置換基を導入することによって本反応の活性種が N 上にラジカル性を有するラジカル錯体である可能性を示しており、新しい電子状態を有する錯体種を生成する系として錯体化学的にも非常に注目に値する結果である。これらの結果は化学結合の切断及び生成に関する新しい化学を展開し、さらに人類が実現し得るエネルギー形態の変換方法の枠を広げる可能性が期待される。本研究に関する論文は既に英文雑誌に1報報告しており、また英文雑誌に1報投稿済みであり、その内容に関しても博士論文として十分であると判断される。