

氏名(本籍地)	大図慎吾
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第 7228 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

### Mechanistic insights into substrate oxidations in water by ruthenium-pyridylamine complexes

(ルテニウム-ピリジルアミン錯体による水中における基質酸化反応に関する機構的考察)

主査	筑波大学教授	工学博士	小島隆彦
副査	筑波大学教授	Ph. D.	山本泰彦
副査	筑波大学教授	工学博士	鍋島達弥
副査	筑波大学教授	理学博士	大塩寛紀

## 論 文 の 要 旨

金属-オキソ錯体を活性種に有する生体内酸化酵素には、水素結合などにより基質を捕捉することで、高い反応選択性を達成しているものが知られている。これらの酵素の高選択的酸化反応に対する興味から、これまで前平衡過程を含む酸化反応に関する研究が行われてきた。しかし現状では、アダクト形成が基質酸化反応に与える影響について、十分に明らかにされていなかった。本研究では、Ru(IV)-オキソ錯体、および Ru(III)-ヒドロキソ錯体を酸化活性種とする水中における基質酸化反応に関して、基質-酸化活性種間のアダクト形成平衡が、反応機構に与える影響について詳細に明らかにすることを目指した。

ポリ(ピリジルメチル)アミン配位子を有する3種のオキソ錯体を、酸化活性種とした水中でのアルコール酸化反応を行った結果、すべての錯体で基質濃度に対して見かけの速度定数が飽和挙動を示すことから、基質と酸化活性種との間でアダクト形成平衡の存在が示された。この前平衡過程が、オキソ錯体と基質間の水素結合に基づくことを明らかにした。さらに、活性化エントロピーが負に非常に大きな値をもつことから、遷移状態においてオキソ錯体と基質が強く会合していることが示唆された。また、水中でのオキソ錯体による基質酸化反応の反応速度は、基質の C-H 結合の結合解離エネルギー(BDE)にほとんど依存しなかった。これは、この酸化反応の遷移状態が、主に活性化エントロピーによって制御されており、活性化エンタルピーに反映される基質の C-H 結合の BDE の影響をあまり受けずに、基質酸化反応が進行したためであると考えられる。

Ru(II)-トリス-ピリジル錯体を光増感剤、Co(III)錯体を犠牲酸化剤とすることで、光化学的にも Ru(IV)-オキソ錯体が生成し、アルコールなどの有機基質を触媒的に酸化することができた。例えば、Ru(IV)-オキソ錯体を、酸化活性種とする 4-メチルベンジルアルコールの光触媒酸化反応では、AM1.5 の擬似太陽光照射下で、触媒回転頻度が約 14,000 h<sup>-1</sup> という非常に高い触媒活性を示した。

5座ポリピリジル配位子を有する Ru(III)-ヒドロキソ錯体を酸化活性種として、ヒドロキノン誘導体、および

その重水素化体を基質とした酸化反応を行った。その結果、前述の Ru(IV)-オキソ錯体の場合と同様に、基質濃度に対して見かけの速度定数が飽和挙動を示し、基質と酸化活性種との間に、水素結合によるアダクト形成平衡の存在が示された。また、2,5-ジクロロヒドロキノンを経験した場合、O-H の同位体効果は 1.7 だったことから、水素原子移動(HAT)が律速過程に含まれることが示唆されたのに対し、ヒドロキノンなどの酸化電位が低い化合物を経験した場合には、同位体効果を示さなかったため、電子移動(ET)機構で反応が進行したと考えられる。したがって、Ru(III)-ヒドロキソ錯体による水中における基質酸化反応では、ET のドライビングフォースに応じて、HAT 機構と ET 機構が切り替わることが明らかになった。

2核化配位子を有する新規 Ru(II)4核錯体は、電気化学測定において、異なる電位に4つの1電子酸化波を示した。化学酸化剤を用いて、この錯体の多段階の酸化反応を行った結果、異なる架橋配位子を有する4つの金属中心間で、複数の混合原子価状態を形成することに成功した。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

本博士論文は、水溶液中における、ルテニウム(IV)-オキソ錯体及びルテニウム(III)-ヒドロキソ錯体による基質酸化反応について、主に速度論的解析に基づく反応機構の解明と各錯体の酸化反応性の制御要因、それらの錯体を触媒とする高効率な光酸化触媒系の構築について述べている。また、新規なルテニウム(II)4核錯体における混合原子価状態の形成に関して、興味深い現象についても述べられている。特に注目すべきは、酸化反応における遷移状態形成が、アダクト形成の効果により、エントロピーコントロールで進行し、酸化される C-H 結合の結合解離エネルギーにほとんど依存せず、水素引き抜き反応が進行することを明らかにした点は高く評価される。さらに、ほとんど研究されていないルテニウム(III)-ヒドロキソ錯体の反応性について、ヒドロキノン類との反応において、その酸化反応の律速段階が、基質の酸化還元電位に応じて、水素移動反応から電子移動反応に変化することを見いだしたことも注目に値する。一方、審査会において、水溶液中での水素結合によるアダクト形成に関する質疑に対して、大図氏は、酸化耐性のフッ素化アルコールとのアダクト形成が  $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルによって解析されたことから、その妥当性を論理的に説明していた。

### 〔最終試験結果〕

平成 27 年 2 月 12 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。