

有機溶媒フリーでの有用化学品合成を可能とするルテニウム錯体触媒の開発



SATテクノロジー・ショーケース2017

■ はじめに

天然の酸化触媒反応系において活性種となる高原子価金属オキソ錯体について、これまで様々な研究が行われてきたが、その生成には有機溶媒・高価な酸化剤が必要な場合が多い。そのオキソ錯体生成に光エネルギーを利用し、安価な酸化剤を用いてオーバーポテンシャルを小さくすることが出来れば、実用性の観点からも非常に有用である。そこで、3種類の異なるピリジルメチルアミン配位子を有するRu(II)-アクア錯体を合成し、それらのアクア錯体を触媒、Ru(II)-ビピリジル錯体を光増感剤、Co(III)錯体を犠牲酸化剤として、光誘起プロトン共役電子移動によってRu(IV)-オキソ錯体を生成し、これを酸化活性種とした水中における光触媒酸化反応系の構築を目指した。

■ 活動内容

(1) 水中におけるRu(IV)-オキソ錯体の酸化反応

Ru(IV)-オキソ錯体の反応性を検証するため、3種のアクア錯体を触媒、Ce錯体を酸化剤とし、アルコールやオレフィンなどを基質として用いた触媒的酸化反応を行い、¹H NMR測定により水中での酸化反応における生成物とその収率を決定した。3種のアクア錯体による触媒的酸化反応は、それぞれの基質に対して単一の生成物を与え、その酸化効率ほぼ同様だった。

Britton-Robinson緩衝液中(pH 1.8)で、1.3 V (vs SCE)における電解酸化によって生成したRu(IV)-オキソ錯体と、アルコールとの反応を、紫外可視吸収スペクトル測定により追跡することで、Ru(IV)-オキソ錯体の反応機構を検証した。すると、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し、基質と酸化活性種との間でアダクト形成平衡が存在することが示された。

また、オキソ錯体の水素引き抜き反応に対する速度論的同位体効果を検証するため、電解酸化で生成した3種のオキソ錯体の水溶液中にCH₃OHおよびCD₃OH、重水溶液中にCH₃ODを、それぞれ基質として加え、吸収スペクトルの変化から各反応速度定数を求めた。CH₃OH vs CD₃OHのKIEが3つのオキソ錯体で2.3~2.5程度の値を示し、CH₃OH vs CH₃ODのKIEがどの錯体でもほぼ1であったことから、水酸基からの水素引き抜きではなく、メチル基からの水素引き抜きが律速段階に含まれることが示された。

(2) 光増感剤を用いた光酸化触媒反応

□ Britton-Robinson緩衝溶液(0.1 M, pH 1.8)中で、[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺錯体を光増感剤、Co^{III}錯体を犠牲酸化剤として加え、440 nmの光を照射し、[Ru^{III}(bpy)₃]³⁺錯体の生成量から[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺錯体が光酸化される量子収率を0.58と決定した。同様の測定を3種類のアクア錯体についてもを行い、アクア錯体の吸収の減衰から、オキソ錯体生成の量子収率を求めた。[Ru^{III}(bpy)₃]³⁺錯体の量子収率から、この光増感剤を用いたオキソ錯体の生成は、高効率で進行すると考えられる。

さらに、3種のアクア錯体を触媒、4-メチルベンジルアルコールを基質とした光酸化触媒反応を行い、波長440 nmの光を5分間照射した前後の¹H NMR測定から、酸化生成物の収量を求めた。その結果、オキソ錯体による基質酸化の量子収率が、それぞれ0.58、0.56、0.53であり、高い基質酸化効率を示した。

さらに、3種のアクア錯体を触媒、[Ru^{II}(bpy)₃]²⁺錯体を光増感剤、Co^{III}錯体を犠牲酸化剤として、Britton-Robinson緩衝溶液中で1時間白色光を照射し、様々な有機基質に対して光酸化触媒反応を行った(図)。3つの光酸化触媒反応系における生成物、1時間後のTON(触媒回転数)を比較すると、どの錯体もそれぞれの基質に対して単一の生成物を与え、3種の錯体の間で同等の高い触媒活性を示した。特に触媒希釈条件では反応効率が向上し、TONで8,000、TOF(Turnover frequency)で14,000 h⁻¹に近い活性を示した。

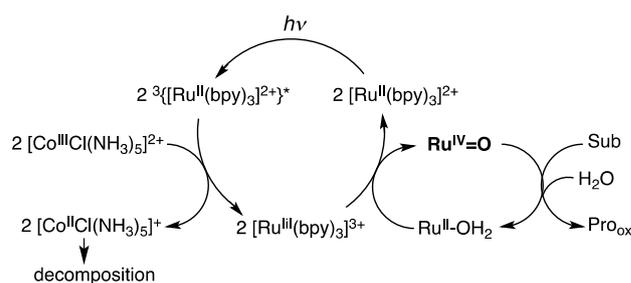


図. Ru(II)-アクア錯体を用いた光触媒酸化の反応機構

代表発表者 **大図 慎吾 (おおず しんご)**
 所属 **産業技術総合研究所
 触媒化学融合研究センター**
 問合せ先 **〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1
 中央第5 産業技術総合研究所
 触媒化学融合研究センター 5-2 棟 3308 室
 TEL: 080-5053-7840**

■キーワード: (1) 触媒
 (2) ルテニウム
 (3) 水中