

## ルテニウム(IV)-オキソ錯体による基質酸化反応における溶媒効果

(筑大院数物) ○山崎 祐太・小谷 弘明・石塚 智也・小島 隆彦

Solvent Effects on Substrate Oxidation by an Isolated Ruthenium(IV)-Oxo Complex

(Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba)

○Yuta Yamasaki, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima

We scrutinized kinetics of substrate oxidation reactions by an isolated  $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$  complex ( $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$ ) in  $\text{H}_2\text{O}/\text{acetonitrile}$  (MeCN) mixed solutions by changing the  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  ratio to clarify the effect of solvent polarity on the oxidation reactions. In MeCN, oxidation of a styrene derivative by  $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$  obeyed the second-order kinetics, indicating an intermolecular reaction mechanism. In contrast, the same reaction in water-enriched mixed solutions ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  ratio: 50–100%) proceeded via adduct formation between  $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$  and the substrate, which is confirmed by observation of saturation of first-order rate constants against substrate concentrations and spectroscopic titration by  $^1\text{H}$  NMR measurements.

**Keywords:** Ruthenium-Oxo Complex; Substrate Oxidation; Solvent Effects; Kinetic Analysis

高原子価金属-オキソ錯体は生体内酸化の酸化活性種として機能し、そのモデル錯体について、基質酸化反応での反応性評価やその反応機構解明など、盛んに研究が行われている。その反応制御要因の1つとして溶媒効果が挙げられる。本研究では、水/アセトニトリル(MeCN)混合溶媒の溶媒比を変化させることで、 $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$  錯体 ( $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{MeBPA})(\text{bpy})]^{2+}$ , MeBPA: *N*-methyl-*N,N*-bis(2-pyridyl-methyl)amine, bpy: 2,2'-bipyridyl) による *p*-スチレンスルホン酸ナトリウム (*p*-ss) の酸化反応における溶媒効果を検討した。

$\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$  錯体による *p*-ss 酸化反応について、各  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  混合比において UV-vis 吸収スペクトル変化から擬一次速度定数( $k_{\text{obs}}$ ,  $\text{s}^{-1}$ )の決定を行った。100% $\text{H}_2\text{O}$  中において  $k_{\text{obs}}$  が *p*-ss 濃度に対して飽和挙動を示し、前平衡過程を経由した反応機構であることが示唆された(図 1)。その会合定数は  $K = 47 \text{ M}^{-1}$  と決定し、水の割合が減ると会合定数は徐々に小さくなったため、2分子間での反応機構へ切り替わっていくことが判明した (Scheme 1)。本発表では、

$\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$  錯体による基質酸化反応における反応速度の温度依存性や溶媒効果について議論する。

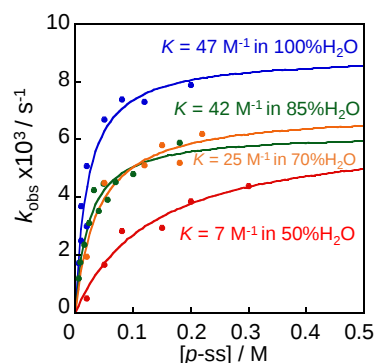
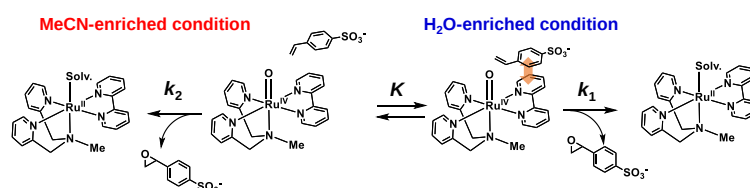
Scheme 1.  $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})$  錯体による *p*-ss 酸化反応

図 1. 50–100% $\text{H}_2\text{O}$  混合溶液中における  $k_{\text{obs}}$  の基質濃度依存性