四酸化ルテニウムのアニオン付加体を用いた酸化反応

（阪大院工）○亀井 紘幾・杉本 秀樹・伊東 忍

Oxidation Reaction of Ruthenium Tetroxide Anion Adducts (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

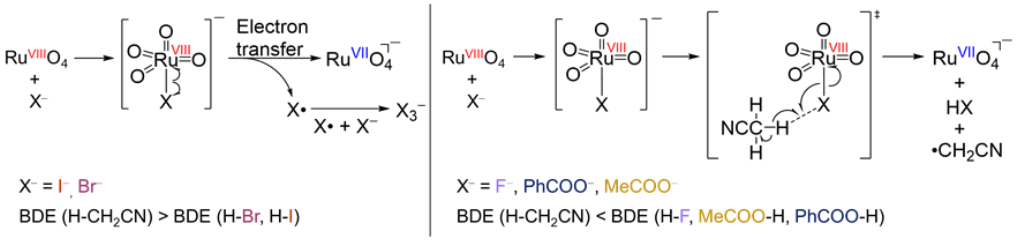
○Hiroki Kamei, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

It has been reported that osmium tetroxide ($Os^{VIII}O_4$) acts as a Lewis acid and its oxidation ability towards alcohols, alkanes, and alkenes is enhanced by the adduct formation with a Lewis base.[1–4] However, the reactivity of ruthenium tetroxide ($Ru^{VIII}O_4$) toward Lewis bases has yet to be investigated. In this study, we examined reactions of $Ru^{VIII}O_4$ with halide and carboxylate anions. $Ru^{VIII}O_4$ reacted with Br^- to give $Ru^{VII}O_4^-$ and Br_3^- in CH_3CN. The similar result was obtained in the reaction with I^-. On the other hand, F^- reacted with $Ru^{VIII}O_4$ to give $Ru^{VII}O_4^-$ and the conjugated acid, HF. By the reactions with $MeCOO^-$ and $C_6H_5COO^-$, $Ru^{VII}O_4^-$ and their conjugated acids were also produced. When CH_2Cl_2 was used as a solvent instead of CH_3CN in the reaction with F^-, CCl_4 was obtained as an oxidation product together with $Ru^{VII}O_4^-$ and HF. Mechanistic details are discussed based on the redox potential of $Ru^{VIII}O_4$ and the bond dissociation energy of the conjugate acids of the employed anions.

Keywords : $Ru^{VIII}O_4$; Lewis Base Adduct Complex; Bond Dissociation Energy

四酸化オスミウム($Os^{VIII}O_4$)はルイス酸として作用し、ルイス塩基と錯形成させると、アルケンのジオール化やアルコールの酸化、アルカンの水酸化反応が効率よく進行することが報告されている[1–4]。$Ru^{VIII}O_4$ でもルイス塩基存在下では同様の効果が期待されるが、$Ru^{VIII}O_4$ とアニオン種との直接反応はこれまで検討されていない。本研究では、$Ru^{VIII}O_4$ のハロゲン化物イオンやカルボン酸イオンに対する反応挙動を調べた。

アセトニトリル中で $Ru^{VIII}O_4$ に Br^-や I^-を加えた場合は、$Ru^{VIII}O_4$ が $Ru^{VII}O_4^-$へ還元され、Br^-と I^-は Br•と I•へそれぞれ変化することが分かった。これに対して、F^-、$MeCOO^-$、$C_6H_5COO^-$を加えた場合は、$Ru^{VII}O_4^-$とそれぞれのアニオンの共役酸が生成することが分かった（下図）。また、ジクロロメタンを溶媒として用いると、同様の結果が得られたが、酸化生成物として四塩化炭素が生成した。反応機構を $Ru^{VIII}O_4$ とアニオンの酸化還元電位およびアニオンの共役酸の結合解離エネルギーから考察した。



［1］K. B. Sharpless, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1840.
［2］W. J. Gerber, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 782.
［3］J. M. Mayer, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2832.
［4］S. Itoh, *et al.*, *Dalton Trans.*, DOI: 10.1039/d1dt03819b.