

酸素分子の還元により生成するスーパーオキシドイオンと安息香酸無水物との反応により発生させた活性酸素種による環状炭化水素の酸化

津田良弘^{*1}、高橋光信²

¹沼津工業高等専門学校 物質工学科 (〒410-8501 沼津市大岡 3600)

*tsuda@numazu-ct.ac.jp

²金沢大学大学院自然科学研究科 物質科学専攻 (〒920-1192 金沢市角間町)

Oxidation of cyclic hydrocarbon with an active oxygen species produced by reducing dioxygen in the presence of benzoic anhydride

Yoshihiro TSUDA^{*1} and Kohshin TAKAHASHI²

¹Department of Chemistry and Biochemistry, Numazu National College of Technology
(3600 Ooka, Numazu 410-8501, Japan)

²Division of Material Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University
(Kakumamachi, Kanazawa 920-1192, Japan)

(Received September 21, 2006; Accepted October 16, 2006)

Abstract

The oxidation of cyclohexane to cyclohexanone proceeded by adding hexylviologen as an electron mediator to an air-equilibrated acetonitrile suspension containing cyclohexane as a substrate, benzoic anhydride as a cleaving reagent of the dioxygen O=O bond, and insoluble zinc powder as a reductant. When cyclohexene, rather than cyclohexane, was used as a substrate for this system, allylic oxidation products, such as 2-cyclohexene-1-one and 2-cyclohexene-1-ol, and a C=C bond oxidation product, such as cyclohexene oxide, were obtained. The oxidation mechanism was investigated by adding 3,5-di-*tert*-butyl-*p*-hydroxytoluene(BHT) as a radical inhibitor into this system and discussed in relation to the redox properties of the chemical species contained in this system. The active oxygen species for the oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexene-1-one and 2-cyclohexene-1-ol and that for the oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexene to cyclohexene oxide may be benzoylperoxyl radical(C₆H₅COOO[·]) and benzoylperoxide ions (C₆H₅COO⁻), respectively.

Key words: active oxygen species, reducing dioxygen, benzoic anhydride, cyclic hydrocarbon

1. 緒言

BH₄⁻[1]や亜鉛粉末[2]などの還元剤を用いて化学的に、あるいは電極によって電気化学的に還元された[3, 4]遷移金属錯体を触媒として用いた酸素分子の還元活性化により発生させた活性酸素

種によるオレフィンのエポキシ化反応が数多く報告されている。また、このようなオレフィンの酸化については、銅塩とアルデヒド[5]、希土類金属塩と亜鉛粉末[6, 7]のような組み合わせによる触媒系及び、酸素分子をアルデヒドのような還

元剤で還元する方法[8]や、水の電気分解により発生する発生期の酸素分子[9]を用いた非触媒系での報告も幾つかある。遷移金属錯体を触媒に用いた場合はシクロヘキセンのような環状オレフィンが高い選択性でエポキシドに酸化されるが、希土類金属塩を触媒として用いた場合には、発生する活性酸素種によってシクロヘキセンの二つのアリル位が攻撃されるために、エポキシドへの選択性は低くなる。これらのことは、発生している活性酸素種の求電子攻撃性や H^+ (水素ラジカル)引き抜き性などの制御が炭化水素の選択酸化に対し非常に重要であることを示している。一方、我々はこれまでに金属塩を触媒として含んでいない反応系による酸素分子の還元活性化によるシクロヘキセンのエポキシドへの高選択的酸化を報告[10, 11]してきた。本研究は、前報[10, 11]とほぼ同様な方法により発生させた活性酸素種をシクロアルカンの酸化反応に適用し、発生している活性酸素種の性質について基質を変化させることでさらに検討した。

2. 実験

ヘキシルピオロゲン臭化物($HVBr_2$)、ベンジルピオロゲン臭化物($BVBr_2$)及びペンタフルオロフェニルメチル臭化物($FBVBr_2$)は4,4'-ビピリジルと臭化ヘキシル、臭化ベンジル及び臭化ペンタフルオロフェニルメチルをトルエン又はアセトニトリル中で還流することにより得た。7,8-dihydro-6H-dipyrido [1,2-a:2,1-c] [1,4] diazepinium dibromide ($PDQBr_2$)の合成は前報[4]の方法により行った。ピオロゲン過塩素酸塩はピオロゲン臭化物の飽和水溶液に過塩素酸水溶液を加えることで析出物として得た。全てのピオロゲン過塩素酸塩は再結晶し、室温で真空乾燥して用いた。アセトニトリルは、市販特級品を水素化カルシウムで脱水後蒸留し、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン及びシクロヘキセンは市販品をモレキュラーシーブ 3Aで脱水後蒸留して用いた。安息香酸無水物($(C_6H_5CO)_2O$)は、市販特級品に含まれている酸を、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和除去後、エタノール-水(1:4比)

混合溶媒から再結晶した。テトラブチルアンモニウム過塩素酸塩(Bu_4NC10_4)は、テトラブチルアンモニウム臭化物水溶液と過塩素酸水溶液を混合して析出させ、アセトン-ヘキサン(1:4比)混合溶媒から再結晶した。 $(C_6H_5CO)_2O$ 、および Bu_4NC10_4 は室温でそれぞれ真空乾燥して用いた。Zn粉末は市販特級品をそのまま用いた。

シクロアルカンおよびシクロヘキセンの酸化反応は次の手順で行った。アセトニトリルに可溶性ピオロゲン過塩素酸塩($1 \times 10^{-3}M$, $1M = 1mol dm^{-3}$)、不溶性Zn粉末($7.3 \times 10^{-2}M$)、可溶性 $(C_6H_5CO)_2O$ ($4.2 \times 10^{-2}M$)および可溶性シクロアルカンあるいはシクロヘキセン(シクロペンタン:0.51M, シクロヘキサン:0.49M, シクロヘプタン:0.39M, シクロヘキセン:0.47M, 各0.5 cm^3)を含むアセトニトリル懸濁液(10.5 cm^3)を30℃で8h攪拌する。その後、シクロアルカンあるいはシクロヘキセンの酸化物を、柳本製作所製ガスクロマトグラフィーG2800(充填剤:シリコンDC550)を用い分析した。サイクリックボルタンメトリー(CV法)は、作用極としてガラス状炭素ディスク(直径3mm)、対極として白金コイルおよび参照電極としてAg/0.1M $AgNO_3$ (アセトニトリル溶液)を用い、25℃で行った。作用極の電位は、ポテンシオスタット(北斗電工 HA-301)とファンクションジェネレーター(北斗電工 HB-104)によって制御し、X-Yレコーダ(理科電機 RW-21)により記録した。半波電位($E_{1/2}$)はカソードおよびアノードピーク電位の平均値として求めた。半波電位はフェロセン/フェロセニウムイオン(Fc^+/Fc)の半波電位を基準として記載する。

3. 結果及び考察

3-1. シクロアルカンの酸化

$7.3 \times 10^{-2}MZn$ 粉末、 $4.2 \times 10^{-2}M(C_6H_5CO)_2O$ 、0.49Mシクロヘキサンを含む空気飽和のアセトニトリルを30℃で8時間攪拌してもシクロヘキサンの酸化生成物は何も生成しなかったが、 $1 \times 10^{-3}M$ のピオロゲン誘導体を添加すると酸化生成物としてシクロヘキサノンが生成した。還元剤としてZn粉末、酸素源として酸素分子、そして $(C_6H_5CO)_2O$

がないときには酸化物は生成しなかった。この結果は、シクロヘキサンの酸化が、酸素分子の還元活性化を含んでおり、(C₆H₅CO)₂O が非常に大きな役割をはたしていることを示していた。

Table 1 Structural formula and half-wave potential (E_{1/2}/V vs. Fc⁺/Fc) of reduction^a of viologen in acetonitrile at 25°C.

Viologen	Structural formula	E _{1/2}
PDQ ²⁺		-0.94
HV ²⁺	CH ₃ (CH ₂) ₅ -N ⁺ (CH ₂) ₅ -CH ₃	-0.83
BV ²⁺		-0.74
FBV ²⁺		-0.65

^aConcentration of viologen: 5×10⁻⁴M, supporting electrolyte: 0.1M Bu₄NClO₄, scan rate: 100mVs⁻¹, working electrode: glassy carbon disk with 0.07 cm² area.

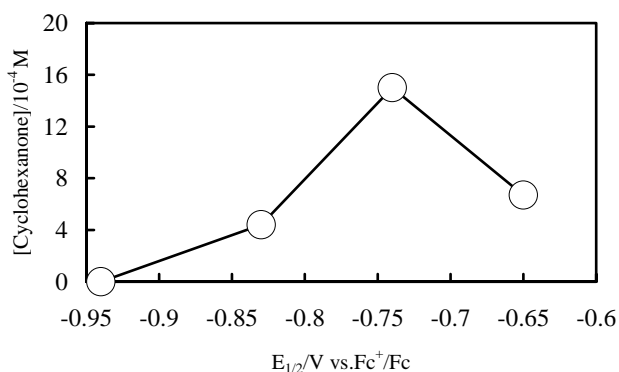
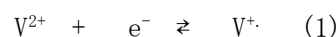


Fig.1 Relation between the half-wave potential of viologen and the amount of the produced cyclohexanone in air-equilibrated acetonitrile suspension containing 1 × 10⁻³M viologen, 7.3 × 10⁻²M zinc powder, 4.2 × 10⁻²M benzoic anhydride and 0.49M cyclohexane at 30°C (reaction time: 8h).

Table 1 に用いたビオロゲン誘導体の構造と半波電位 (E_{1/2})、Fig. 1 に用いたビオロゲン誘導体の

E_{1/2} とシクロヘキサノンの生成量の関係を示す。ビオロゲン誘導体として BV²⁺ (E_{1/2} = -0.74V) を用いたとき、シクロヘキサノンの生成量は極大値をとった。アセトニトリル中において、(1)式により示される無色のビオロゲンジカチオン (V²⁺) が Zn 粉末のような還元剤により還元されて生成するビオロゲンカチオンラジカル (V^{•+}) の特徴的な青色 [12] は、ビオロゲン誘導体の E_{1/2} が正になるほど速く観察された。



また、ビオロゲン誘導体の E_{1/2} が正になるほどビオロゲン誘導体の還元体の還元力は弱くなる。シクロヘキサンの酸化物生成量が用いたビオロゲン誘導体の E_{1/2} に依存して極大値をとったことから、この酸化反応には(1)式のような V^{•+} の生成や(2)式のような V^{•+} から酸素分子への一電子移動により生成するスーパーオキシドイオン (O₂^{•-}) [13] の生成が関与しているものと推定された。

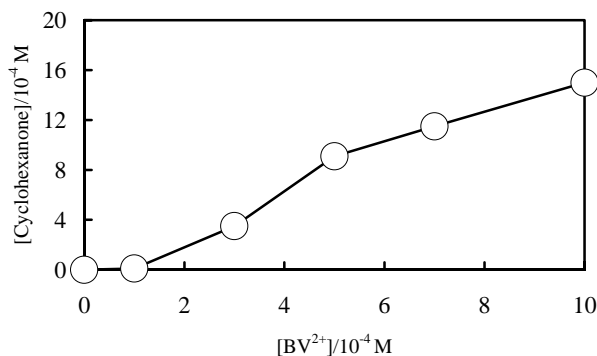


Fig.2 Dependence of the amount of the produced cyclohexanone on the concentration of BV²⁺ in air-equilibrated acetonitrile suspension containing 7.3 × 10⁻²M zinc powder, 4.2 × 10⁻²M benzoic anhydride and 0.49M cyclohexane at 30°C (reaction time: 8h).

シクロヘキサノンの生成量の BV²⁺濃度依存性を Fig. 2 に示す。シクロヘキサノンの生成量は BV²⁺濃度の増加とともに増加した。このことは、(2)式で示された O₂^{•-}の生成がこの酸化反応に大きく

関与していることを示していた。しかし、反応時間8時間でのターンオーバー数(BV²⁺の物質質量に対するシクロヘキサノンの物質質量の比)はBV²⁺濃度に関係なく約1.5と非常に小さい値であった。

Fig. 3 にシクロヘキサノン生成量の(C₆H₅CO)₂O濃度依存性を示す。シクロヘキサノンは1.2×10⁻²M以下の(C₆H₅CO)₂O濃度では生成せず、それ以上の濃度で生成し、4×10⁻²M付近で飽和した。

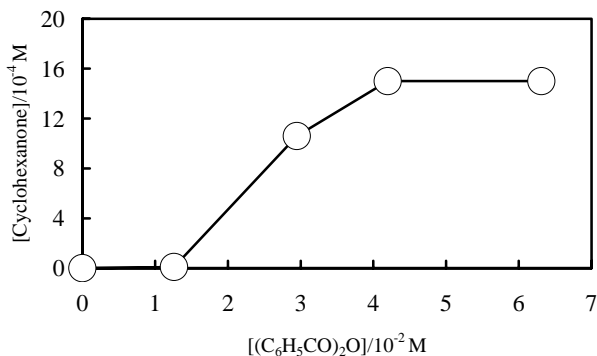


Fig.3 Dependence of the amount of the produced cyclohexanone on the concentration of benzoic anhydride in air-equilibrated aceronitorile suspension containing 1 × 10⁻³M BV²⁺, 7.3 × 10⁻²M zinc powder and 0.49M cyclohexane at 30°C (reaction time:8h).

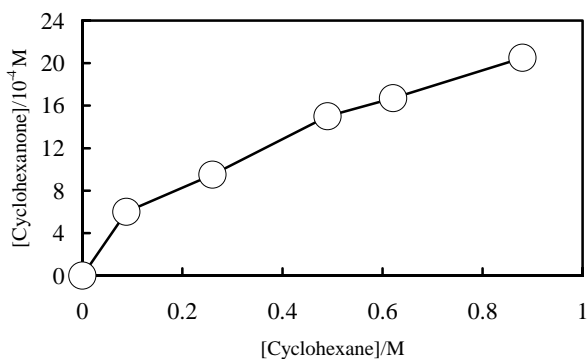


Fig.4 Dependence of the amount of the produced cyclohexanone on the concentration of cyclohexane in air-equilibrated aceronitorile suspension containing 1 × 10⁻³M BV²⁺, 7.3 × 10⁻²M zinc powder and 4.2 × 10⁻²M benzoic anhydride at 30°C (reaction time: 8h).

Fig. 4 にシクロヘキサノン生成量のシクロヘキサノン濃度依存性を示す。シクロヘキサノンの生成量はシクロヘキサノン濃度の増加と共に増加した。

Fig. 5 にシクロヘキサノン生成量のZn粉末濃度依存性を示す。シクロヘキサノンは、Zn粉末濃度が7.2×10⁻²M付近で生成量の極大値をとり、高濃度のZn粉末の添加により生成しなくなった。これらのことは、シクロヘキサノンをシクロヘキサノンに酸化している活性酸素種またはその前駆体がZn粉末により還元され不活性化されていることを示唆していた。

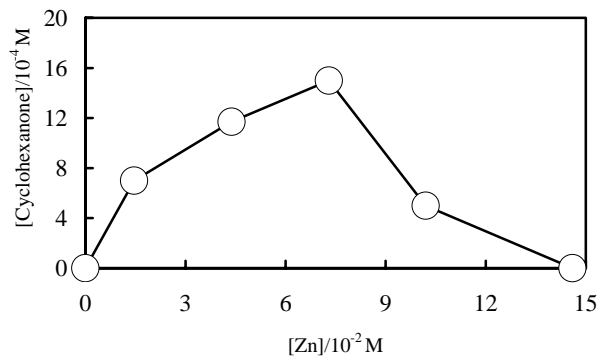








Fig.5 Dependence of the amount of the produced cyclohexanone on the concentration of zinc powder in air-equilibrated aceronitorile suspension containing 1 × 10⁻³M BV²⁺, 4.2 × 10⁻²M benzoic anhydride and 0.49M cyclohexane at 30°C (reaction time:8h).

Table 2 Amount of the oxidation product^a(Q) of cycloalkane

Cycloalkane	Oxidation product	Q/10 ⁻⁴ M
		1.0
		15.0
		18.2

^aConcentration of reactants: 1×10⁻³M BV²⁺, 7.3×10⁻²M zinc powder, 4.2×10⁻²M benzoic anhydride and cycloalkane (0.51M cyclopentane, 0.49M cyclohexane and 0.39M cycloheptane, respectively). Reaction temperature:30°C, reaction time:8h.

シクロヘキサノンを酸化している活性酸素種に

対する情報を得るために、さらにシクロペンタン (C_5) とシクロヘプタン (C_7) の酸化について検討した結果を Table2 に示す。シクロペンタンは殆ど酸化されず、シクロヘプタンはシクロヘキサンよりも酸化されやすかった。これまでに、活性酸素種の C-H 結合からの H' 引き抜き性や C-H 結合への求電子攻撃性は、C-H 結合一本当たりのシクロペンタンとシクロヘキサンの共酸化 (C_5 と C_6 を混合して酸化反応をする) 時の酸化生成物の比率 (C_5/C_6) が、 $(C_5/C_6) \leq 0.5$ の場合には求電子攻撃性、 $0.6 \leq (C_5/C_6) \leq 1$ の場合には H' 引き抜き性、 $(C_5/C_6) \geq 1$ の場合には H' (水素アニオン) 引き抜き性であると報告 [7] されている。すなわち、シクロアルカンのシクロ環が大きくなりアルキル鎖が長くなるほど C-H 結合への電子供与性が大きくなるために、C-H 結合はシクロヘキサン (C_6) の方がシクロペンタン (C_5) よりも求電子攻撃されやすくなる。本研究においても C_5/C_6 の共酸化を行い酸化物生成量の比率を計算したところ、0.07 の値が得られた。すなわち、シクロアルカンをケトンに酸化している活性酸素種は非常に求電子性が大きいことがわかった。このことはさらに C-H 結合が求電子攻撃されやすいシクロヘプタン (C_7) のシクロヘプタノンへの酸化が起こりやすいといった結果からも支持された。さらに、シクロペンタン (C_5) が殆ど酸化されていないことから、この反応系で発生している活性酸素種はラジカル性の活性酸素種ではないか、またはラジカル活性種であっても H' 引き抜き性の弱い活性種であることが示唆された。シクロヘキサンやシクロヘプタンの C-H 結合を酸化している求電子攻撃性の大きな活性種が電子供与性の亜鉛粉末や O_2^- と接触するとすぐに反応して失活するために、Zn 粉末を多量に添加すると Fig. 5 に示すように酸化反応は停止する。

3-2. シクロヘキサンの酸化

シクロヘキサンを酸化している活性酸素種に対する情報をさらに得るために、シクロヘキサンの酸化を試みた。シクロヘキサンのアリル位の水素は共鳴安定化のために H' として抜けやすく、そのためラジカル攻撃を受けやすいが、その C-H 結

合は隣接した二重結合のために電子密度は低下し、そのため求電子攻撃はシクロヘキサンの C-H 結合に比べて受けにくいと考えられる。一方、シクロヘキサンの二重結合の π 電子は容易に求電子攻撃されるであろう。

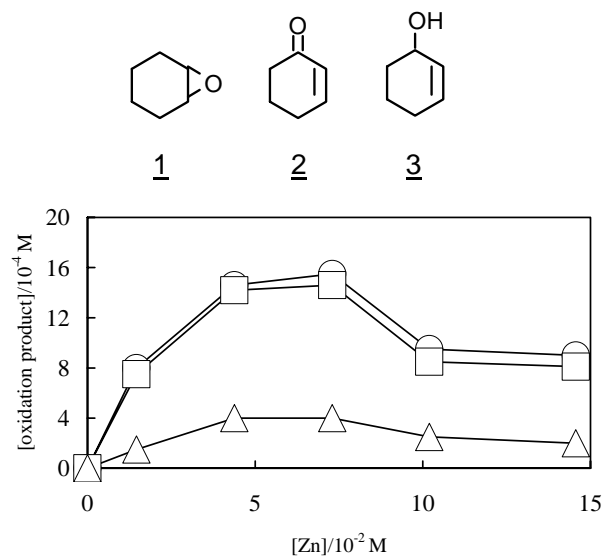


Fig.6 Dependence of the amount of the oxidation products(epoxide(1)(○), 1-one(2)(□)and 1-ol(3)(△)) on the concentration of zinc powder in air-equilibrated acetonitrile suspension containing $1 \times 10^{-3} M$ BV^{2+} , $4.2 \times 10^{-2} M$ benzoic anhydride and 0.47M cyclohexene at 30°C (reaction time:8h).

Fig. 6 に酸化物として生成した、二重結合が攻撃されて生成したシクロヘキセンオキシド (1) (エポキシド)、さらにアリル位が攻撃されて生成した 2-シクロヘキセン-1-オン (2) (1-オン) と 2-シクロヘキセン-1-オール (3) (1-オール) の生成量の Zn 粉末濃度依存性を示す。Zn 粉末濃度の増加とともに酸化物生成量は増加し、Zn 粉末濃度 $7.3 \times 10^{-2} M$ 付近で極大値をとり更に高濃度の添加でやや減少した。個々の酸化物の生成量はシクロヘキサンの酸化反応時のシクロヘキサノンの生成量と大差ないが、酸化物生成量の全量はシクロヘキサノンの生成量のほぼ 2 倍であり、シクロヘキサンの酸化とは異なり、Zn 粉末が高濃度でも酸化物は生成した。シクロヘキサンの C-H 結合よりもシクロヘキサンの二重結合は電子密度が高く、そのため求電子攻撃されやすい。またアリル

位のC-H結合はシクロヘキサンのC-H結合よりも求電子攻撃されにくいのが反対にラジカル攻撃されやすい。これらのことから、本研究条件下においても、前報[10,11]同様に2種類の活性酸素種が同時に発生しているものと推定された。さらに、酸化物の生成量の全量がシクロヘキサンの酸化物生成量に比べて多く、Zn粉末濃度が高くても酸化物が生成していることから、発生している活性酸素種とシクロヘキサンの反応性はシクロヘキサンのそれよりもかなり大きいことが示唆された。すなわち、求電子性の活性酸素種はシクロヘキサンのC-Hよりも電子密度の高いシクロヘキサンのC=Cへの反応性はるかに大きく、さらに、H[•]を引き抜くラジカル性の活性酸素種はシクロヘキサンのC-Hよりもシクロヘキサンのアリル位のC-Hへの反応性が高い。そのために大過剰のZn粉末を加えても2種類の活性酸素種はシクロヘキサンに比べてシクロヘキセンと反応しやすいためにFig.6のように酸化物は生成した。Fig.7にシクロヘキサンの酸化物生成量に対する(C₆H₅CO)₂O濃度依存性を示す。酸化物はシクロヘキサンの酸化反応と同じように、(C₆H₅CO)₂Oが1.2×10⁻²Mでは生成せず、濃度の増加とともに生成し、4.2×10⁻²M以上で生成量は飽和した。

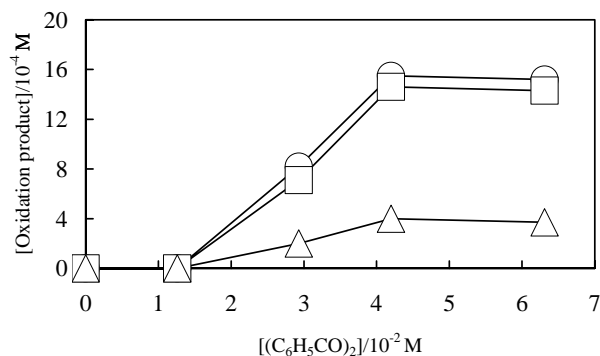


Fig.7 Dependence of the amount of the oxidation products(epoxide(1)(○),1-on(2)(□) and 1-ol(3)(△)) on the concentration of benzoic anhydride in air-equilibrated acetonitrile suspension containing 1×10⁻³M BV²⁺, 7.3×10⁻²M zinc powder, and 0.47M cyclohexene at 30°C(reaction time:8h).

3-3. BHTの添加効果

以上より、本研究においてはシクロヘキサンのアリル位を攻撃しているラジカル性の活性酸素種と、シクロヘキサンの二重結合やシクロヘキサンやシクロヘプタンのC-H結合を攻撃している求電子性の活性酸素種の2種類が前報[10,11]同様に同時に発生していると推定された。そこで、添加効果に対する考察には注意が必要であるが、活性酸素種の基質との反応性、反応機構、並びにラジカル性活性酸素種の基質からのH[•]引き抜き性をさらに調べるために、3,5-ジ-*t*-ブチル-*p*-ヒドロキシトルエン(4)(BHT)をラジカル補足剤として添加した。

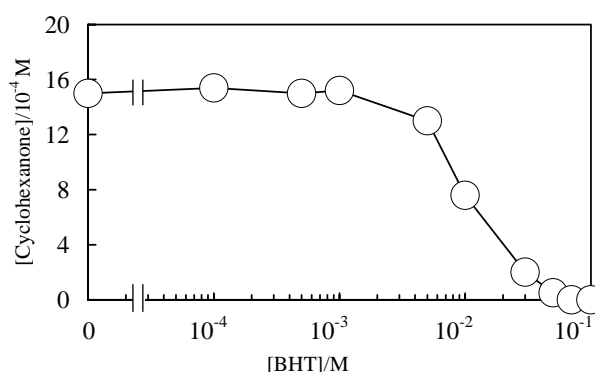
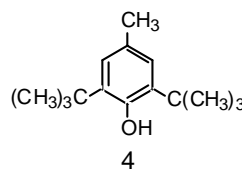


Fig.8 Dependence of the amount of the produced cyclohexanone on the concentration of BHT(4) in air-equilibrated acetonitrile suspension containing 1×10⁻³M BV²⁺, 7.3×10⁻²M zinc powder, 4.2×10⁻²M benzoic anhydride and 0.49M cyclohexane at 30°C(reaction time:8h).

Fig.8及びFig.9にシクロヘキサンおよびシクロヘキサンの酸化物生成量の添加したBHT(4)濃度依存性を示す。シクロヘキサンの酸化の場合、5×10⁻³M以上のBHT(4)の添加によりシクロヘキサノンの生成量が減少し、さらに添加すると酸化反

応は停止した。しかし、シクロヘキセンの酸化においてはさらに高濃度の $1 \times 10^{-1} \text{M}$ まで酸化物はかなり多く生成した。このことは、Zn粉末を多量に添加したときと同様に、発生している活性酸素種と基質との反応性がシクロヘキサンのようなシクロアルカンよりもシクロヘキセンに対して大きいことが示唆された。

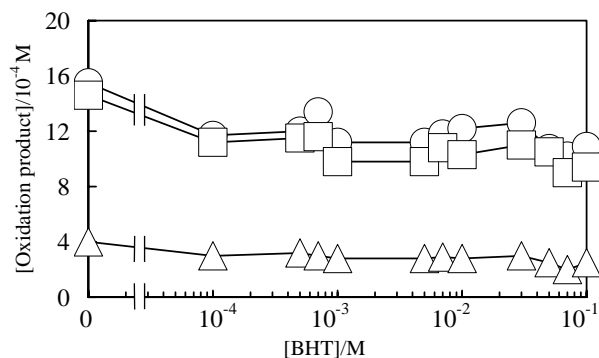
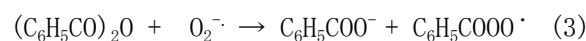


Fig.9 Dependence of the amount of the oxidation products(epoxide(1)(○),1-one(2)(□) and 1-ol(3)(△)) on the concentration of BHT(4) in air-equilibrated acetonitrile suspension containing $1 \times 10^{-3} \text{M}$ BV^{2+} , $7.3 \times 10^{-2} \text{M}$ zinc powder, $4.2 \times 10^{-2} \text{M}$ benzoic anhydride and 0.47M cyclohexene at 30°C (reaction time:8h).

3-4. O_2/O_2^- 酸化還元に対するBHTの効果

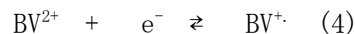
本触媒系においては O_2/O_2^- の酸化還元反応が重要な素反応の一つである。 O_2/O_2^- 酸化還元対への $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ や HV^{2+} の影響がサイクリックボルタメトリー(CV)で調べられ[11]、さらにこれまでの報告[13]から本研究で発生している活性酸素種は、過安息香酸ラジカルと過安息香酸アニオンであり、過安息香酸ラジカルがシクロヘキセンのアリル位を攻撃し、過安息香酸アニオンがシクロヘキセンの二重結合やシクロヘキサン、シクロヘプタンのC-H結合を求電子攻撃していると推定された。BHT(4)は活性なラジカルと反応してBHT(4)自体が安定ラジカルを与えるために、活性種のラジカルとしての活性を低下していると考えられる。本研究条件下におけるラジカルとしては、(1)式で発生するビオロゲンカチオンラジカル、(2)

式で発生する O_2^- 、さらに(3)式のようにして発生している過安息香酸ラジカル($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\cdot$)の3種類が考えられる。

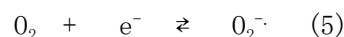


そこで、この3種類のラジカルとBHT(4)との反応性をCV測定によりさらに検討し、BHT(4)がどのラジカルを捕捉しているのかの推定を試みた。以下のCVの測定条件は、支持電解質が 0.1M Bu_4NClO_4 、作用極が 0.07cm^2 のグラシーカーボン電極、操引速度が $100 \text{mV}/\text{sec}$ 、測定温度 25°C である。

窒素置換下でのCVの波形から、 $0.05 \text{V} \sim -1.65 \text{V}$ vs. Fc^+/Fc までの操作電位の範囲では、(4)式により発生するベンジルビオロゲンカチオンラジカル(BV^\cdot)とBHT(4)の間には相互作用は観察されなかった。



酸素飽和下におけるCVの結果をFig. 10に示す。(a)は(5)式のような酸素分子の酸化還元反応に対するBHT(4)の影響をみたものである。



BHT(4)を添加しないときの -1.4V 付近の還元波は O_2 の O_2^- への還元反応、 -1.2V 付近の酸化波は O_2^- の O_2 への酸化反応に対応している。BHT(4)の添加量を増すにつれて、 -1.4V 付近の O_2 の O_2^- への還元電流はやや正の電位から流れだし、ピーク電流も大きくなった。逆に、 -1.2V 付近の O_2^- の O_2 への酸化電流は小さくなった。そして新たに -0.8V 付近に酸化波が現われた。 -0.8V 付近の酸化波の化学種は不明であるが、このCVの結果はBHT(4)と O_2^- の間で反応が起こり O_2^- が消失していることを示唆していた。(b)に、酸素飽和下で $1 \times 10^{-1} \text{M}$ BHTを含む溶液のCVに対する $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ の添加効果を示す。 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ の添加量を増すにつれて、 -1.4V 付近の還元電流はやや正の電位から流れだし、ピーク電流も(a)の $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ を添加しないときに比べて約2倍とかなり大きくなった。逆に、 O_2^- とBHT(4)の反応生成物によるものと考えられる -0.8V 付近の酸化ピークは消失した。 -0.8V 付近の酸化ピークが消失したときのCVは、BHT(4)を含まないときのCVと殆ど同じであった。 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ を添加することにより -1.4V 付近で大

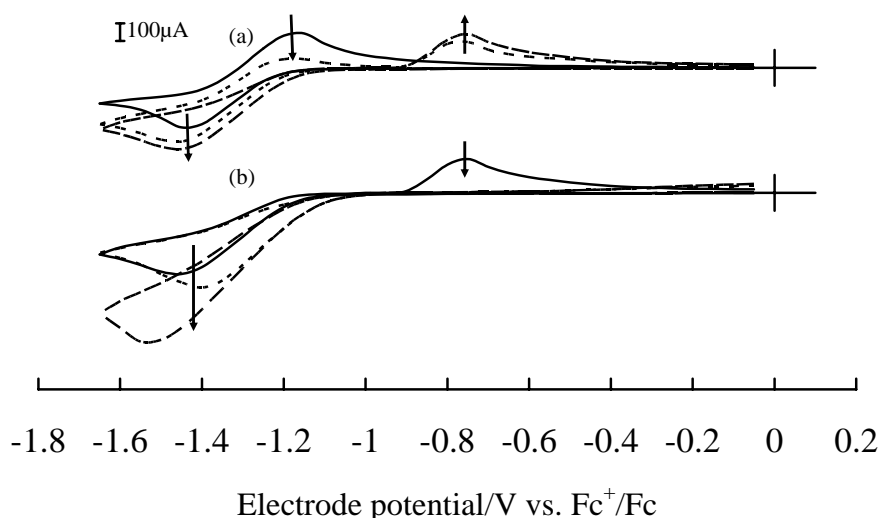


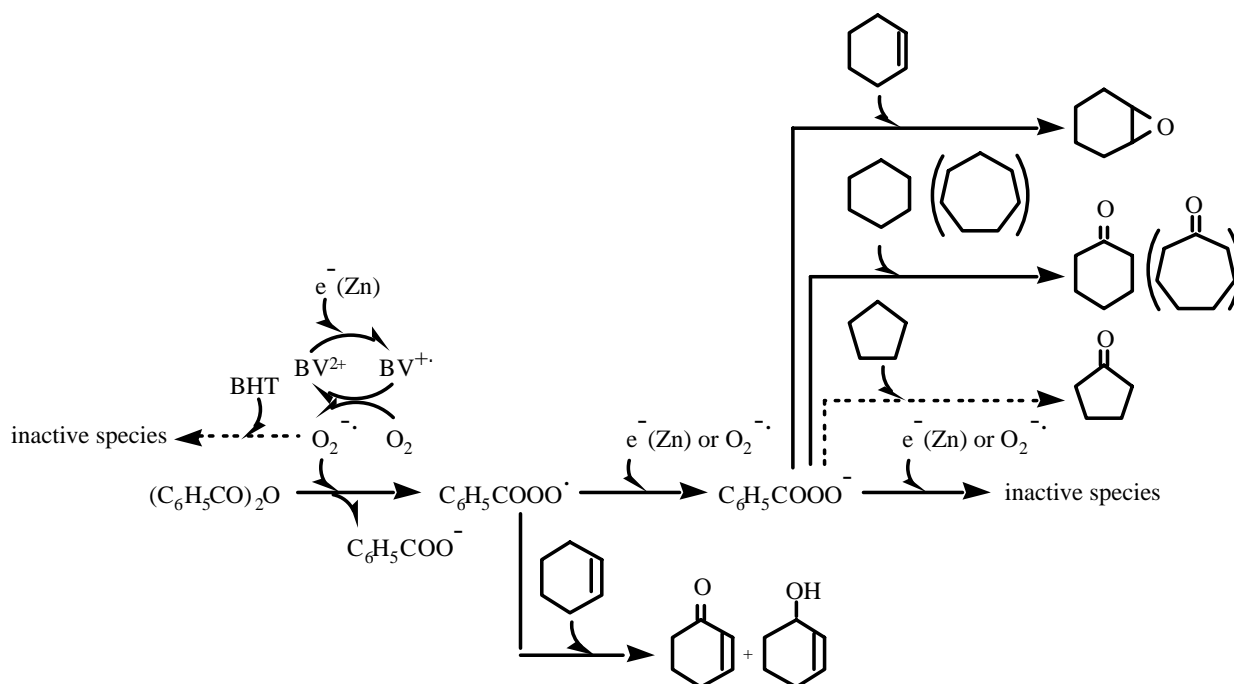
Fig.10 Effect of the addition of BHT(4)(Solid line: 0M, dotted line: 1×10^{-2} M, broken line: 1×10^{-1} M) on cyclic voltammograms of O_2 -saturated acetonitrile solution(a), and that of $(C_6H_5CO)_2O$ ((Solid line: 0 M, dotted line: 1×10^{-2} M, broken line: 1×10^{-1} M) on cyclic voltammograms of O_2 -saturated acetonitrile solution with 1×10^{-1} M BHT(b) containing 0.1M Bu_4NClO_4 as a supporting electrolyte at $25^\circ C$. Scan rate : 100 mVs^{-1} , working electrode : glassy carbon disk with 0.07 cm^2 area

きな還元電流が流れるのは、(3)式で発生する $C_6H_5COO\cdot$ の電極還元によるものと考えられる。また、 -0.8 V 付近の酸化波が消失したのは、 $O_2\cdot^-$ と $(C_6H_5CO)_2O$ の反応が速いために、 $O_2\cdot^-$ と BHT(4) の反応が起こりにくくなり、 -0.8 V 付近の酸化波の化学種が発生しにくくなったと推定された。すなわち、 $(C_6H_5CO)_2O$ が反応系に共存するときには、 $O_2\cdot^-$ と BHT(4) は反応しにくく、(3)式が進行するものと考えられた。酸素飽和下の $(C_6H_5CO)_2O$ の CV とそこへ BHT(4) を添加したときの CV の差が殆どみられないことから、(3)式により発生した $C_6H_5COO\cdot$ と BHT(4) の反応は起こっていないものと考えられた。

4. まとめ

Zn 粉末から酸素分子への電子移動に対してピオロゲン誘導体が電子メディエーターとして作用し、スーパーオキシドイオン ($O_2\cdot^-$) が生成する。このスーパーオキシドイオンのラジカルは BHT(4) により捕捉されるものの、安息香酸無水物 ($(C_6H_5CO)_2O$) との反応性が高いため、安息香酸無水物の存在下では過安息香酸ラジカル ($C_6H_5COO\cdot$)

を発生する。そして、シクロヘキセンのアリル位を攻撃して 2-シクロヘキセン-1-オン(2)などのアリル酸化生成物を生成する。過安息香酸ラジカルが Zn 粉末によって失活しないか、もしくはシクロヘキセンのアリル位がラジカル攻撃されやすいために大過剰の Zn 粉末を添加してもアリル酸化生成物は生成した。さらにこのラジカル性活性酸素種は Zn 粉末やスーパーオキシドイオンによって過安息香酸アニオン ($C_6H_5COO^-$) に還元され、この過安息香酸アニオンが強い求電子性を持つため、シクロヘキセンの二重結合あるいはシクロヘキサンやシクロヘプタンの C-H 結合を攻撃してエポキシド(1)あるいはケトンを生成する。この求電子性の強い過安息香酸アニオンは Zn 粉末により還元され失活するものの、シクロヘキセンの二重結合はシクロヘキサンやシクロヘプタンの C-H 結合よりもこの活性種との反応性が大きいために、大過剰の Zn 粉末を添加しても酸化反応は停止しなかった。BHT(4) による $O_2\cdot^-$ のラジカル捕捉の影響が活性酸素種と基質の反応性が小さいシクロアルカンの酸化反応に対して大きく影響するために、シクロアルカンの酸化に対しては多



Scheme 1

量の BHT (4) を添加すると酸化物の生成量は急激に減少した。本研究により提案された反応機構を Scheme 1 に示す。

謝辞

本研究を行なうに当たり、御助言いただきました松井修一教授(福井高専・物質工学科)に感謝いたします。

参考文献

- [1] I. Tabushi and N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6456-6458 (1979); M. P. Fauvet and A. Gaudemer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 874-875 (1981); H. S. Hilal, W. Jondi, S. Khalaf, A. Keilani, M. Suleiman and A. F. Schreiner, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, **113**, 35-44 (1996).
- [2] E. I. Karasevich, A. M. Khenkin and A. E. Shilov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 731-732 (1987); P. Battioni, J. F. Bartoli, P. Leduc, M. Fontecave and D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 791-792 (1987); W. Y. Lu, J. F. Bartoli, P. Battioni and D. Mansuy, *NEW J. Chem.*, **16**, 621-628 (1992); Y. Tsuda, K. Takahashi, T. Yamaguchi, S. Matsui and T. Komura, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, **130**, 285-291 (1998); Y. Tsuda, K. Takahashi, T. Yamaguchi, S. Matsui, T. Komura and I. Nishiguchi, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, **138**, 145-153 (1999).
- [3] S. E. Creager, S. A. Raybuck and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4225-4227 (1986); S. E. Creager and R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, **26**, 2612-2618 (1987); P. Leduc, P. Battioni, J. F. Bartoli and D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 205-208 (1998); L. Gaillon, F. Bedioui, P. Battioni and J. Devynck, *J. Mol. Catal.*, **78**, L23-L26 (1993).
- [4] Y. Suzuki, Y. Koseki, K. Takahashi, S. Matsui and T. Komura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 847-854 (1994).
- [5] B. Corain, A. Tessari and M. Zecca, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, **96**, L9-L10 (1995); N. Komiya, T. Naota, Y. Oda and S. Murahashi, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, **117**, 21-37 (1997).
- [6] I. Yamanaka and K. Otsuka, *J. Mol. Catal.*, **83**, L15-L18 (1993); I. Yamanaka, K. Nakagaki, T. Akimoto and K. Otsuka, *Chem. Lett.*, 1717-1720 (1994); I. Yamanaka, K. Nakagaki and K. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1185-1186 (1995).
- [7] I. Yamanaka, K. Nakagaki, T. Akimoto and K. Otsuka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2511-2517 (1996).
- [8] K. Kaneda, S. Haruna, T. Imanaka, M. Hamamoto, Y. Nishiyama and Y. Ishii, *Tetrahedron*

- Lett.*, **32**, 6827-6830 (1992).
- [9] K. Otsuka, M. Yoshinaka and I. Yamanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 611- 612(1993).
- [10] Y. Tsuda, S. Matsui and K. Takahashi, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **148**, 183-187 (1999).
- [11] Y. Tsuda, S. Matsui and K. Takahashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, 1335-1341(1999).
- [12] Y. S. Park, S.Y. Um and K. B. Yoon, *Chem. Phys. Lett.*, **252**, 379-383 (1996).
- [13] C. P. Andrieux, P. Hapiot and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **189**, 121-133 (1985); T. Nagano, K. Arakane and M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 3719-3721 (1980); J. P. Stanley, *J. Org. Chem.*, **45**, 1413-1418 (1980); J. A. Labinger, *Catal. Lett.*, **26**, 95-99 (1994); R. Neumann and M. Dahan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 171-172 (1995); V. V. Shapovalov, *Chem. Phys. Reports*, **15**, 1841-1845 (1996); W. Nam, H. J. Kim, S. H. Kim, R. Y. N. Ho and J. S. Valentine, *Inorg. Chem.*, **35**, 1054-1049 (1996); G. Pozzi, F. Montanari and T. Rispens, *Synth. Commun.*, **27**, 447-452 (1997).