

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シクロヘキサンの酸化に対する溶媒効果

津田 良弘*、廣野 秀明

福井工業高等専門学校 物質工学科 (〒916-8507 鯖江市下司町)

*tsuda@fukui-nct.ac.jp

Solvent effect for the oxidation of cyclohexene with an active oxygen species produced by reducing dioxygen

Yoshihiro TSUDA* and Hideaki HIRONO

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College
(Geshi-cho, Sabae-shi, Fukui 916-8507, Japan)

(Received December 2, 2015; Accepted December 24, 2015)

Abstract

More oxidation products of cyclohexene (cyclohexene oxide (epoxide), 2-cyclohexene-1-one (1-one), and 2-cyclohexene-1-ol (1-ol)) were obtained by adding a Br⁻ ion to an air-equilibrated dichloromethane suspension containing soluble cyclohexene as a substrate, soluble benzoic anhydride as an activating reagent, and insoluble zinc powder as a reductant when soluble hexyl viologen was used as a mediator for electron transfer from zinc powder to dioxygen. Increasing the concentration of Br⁻ ions increased the amount of epoxide produced; however, the amount of 1-one and 1-ol produced had a maximum value that was the same as when acetonitrile, which has a larger dielectric constant and donor number as compared with dichloromethane, was used as a solvent. The result implies that the active oxygen species for producing epoxide and that for producing 1-one and 1-ol may be a hypobromous anion (BrO⁻) and a hypobromous radical (BrO[•]) in dichloromethane, respectively.

Key words: active oxygen species, Br⁻ ions, solvent effect, donor number

1. 緒言

遷移金属錯体を触媒とし、分子状酸素を酸素源として用いたオレフィンのエポキシ化反応系において、分子状酸素の還元活性化の方法として、化学的には BH₄⁻[1]、亜鉛粉末[2]、アルデヒド[3]などの還元剤、電気化学的には電極[4]を用いて還元するといった触媒系が多く報告されている。遷移金属錯体を触媒として用いた場合、シクロヘキサンのような環状オレフィンは高い選択率でエポキシドに酸化されるが、触媒として希土類塩[5]が用いられると発生した活性酸素種が 2 重結合と同じように環状オレフィンの 2 つのアリル位を攻撃するためにエポキシ選択性は

やや低くなる。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、我々はこれまでに酸素源として酸素分子、還元剤として亜鉛粉末または電極還元、亜鉛粉末または電極から酸素分子への電子移動のメディエーターとしてヘキシルピオロゲン、活性化剤として安息香酸無水物、添加剤として臭化物イオンを用いた酸素分子の還元活性化によるシクロヘキサンのエポキシ化といった金属塩を触媒として含んでいない反応系によるシクロヘキサンのエポキシドへの高選択的酸化を報告[6, 7]してきた。

電気化学的な反応に対する溶媒効果を考える時に、特に重要な溶媒の性質は、比誘電率と酸性(アクセプター数、電子対受容性)・塩基性(ドナー数、電子対供与性)であることから、前報[6,7]で用いていた極性溶媒のアセトニトリル(比誘電率:36.0、アクセプター数:19.3、ドナー数:14.1)を無極性溶媒のジクロロメタン(比誘電率:8.9、アクセプター数:20.4、ドナー数:1)[8]に変更し、特に比誘電率とドナー数がかなり低い溶媒のシクロヘキセンの酸化反応への影響を調べ、前報[6,7]で提案したアセトニトリル中における酸化反応機構が特異的なものかどうかの検証を行うことを本研究の目的とする。

2. 実験

ヘキシルピオロゲン臭化物(HVBr₂)は4,4'-ビピリジルと臭化-n-ヘキシルをアセトニトリル中で還流することにより合成し、エタノールで3回再結晶し精製した。ヘキシルピオロゲン過塩素酸塩(HV(C10₄)₂)は精製したヘキシル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。エタノールで3回再結晶し室温で6時間真空乾燥して用いた。

ジクロロメタンとシクロヘキセンは市販特級品を水素化カルシウムとモレキュラーシーブ3Aでそれぞれ脱水後蒸留し、モレキュラーシーブ3A中に保存した。安息香酸無水物((C₆H₅CO)₂O)は、市販特級品をジエチルエーテルに溶解し、含まれている酸を炭酸水素ナトリウム水溶液中で中和除去後、エタノール-水(1:4比)混合溶媒から再結晶し、室温で6時間真空乾燥して用いた。テトラブチルアンモニウム臭化物(Bu₄NBr)は市販品をジクロロメタン-ヘキサン(1:4比)で再結晶し80°Cで5時間真空乾燥して用いた。3,5-ジ-*t*-ブチル-*p*-ヒドロキシトルエン(BHT)はエタノール-水(1:4比)で再結晶し室温で5時間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。

シクロヘキセンの酸化反応は次の手順で行った。ジクロロメタンに可溶性ヘキシルピオロゲン過塩素酸塩(1×10⁻⁴M, 1 M = 1mol dm⁻³)、不溶性Zn粉末(7.3×10⁻²M)、可溶性(C₆H₅CO)₂O(4.2×10⁻²M)および可溶性シクロヘキセン(0.47M)を含むジクロロメタン懸濁液(10.5 cm³)を30°Cで3h攪拌する。

シクロヘキセンの酸化生成物の定性並びに定量分析は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)を用いて行った。酸化生成物の定性分析はシ

クロヘキセンの酸化物であるシクロヘキセンオキシド等の市販品との保持時間の比較により行い、定量分析はシクロヘキセンの酸化物であるシクロヘキセンオキシド等の市販品で検量線を作製し行った。

3. 結果及び考察

3-1. 臭化物イオン濃度依存性

7.3×10⁻²M Zn粉末、4.2×10⁻²M (C₆H₅CO)₂O、0.47Mシクロヘキセンを含む空気飽和のジクロロメタンを30°Cで3時間攪拌してもシクロヘキセンの酸化生成物は何も生成しなかったが、1×10⁻³MのBu₄NBrを添加すると酸化生成物としてシクロヘキセンの二重結合が酸化されたシクロヘキセンオキシド(エポキシド)とアリル位が酸化されたシクロヘキセン-1-オン(1-オン)およびシクロヘキセン-1-オール(1-オール)が生成した。還元剤としてZn粉末、酸素源として酸素分子がないときには酸化物は生成しなかった。この結果は、シクロヘキセンの酸化が(1)式に示すような酸素分子の還元活性化を含んでいることを示していた。

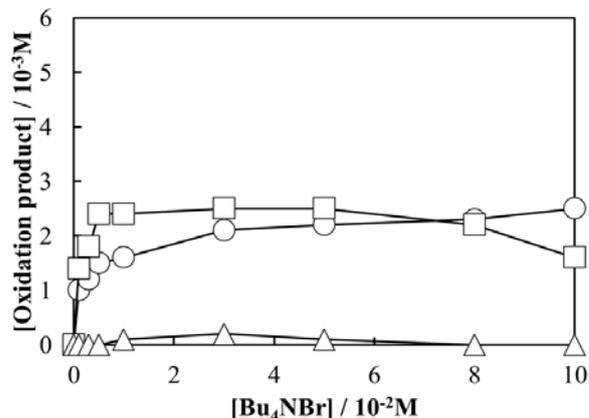
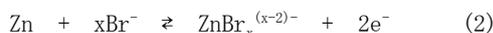


Fig.1 Dependence of the amount of oxidation products (epoxide (○), 1-one(□), and 1-ol(△)) on the concentration of Bu₄NBr in an air-equilibrated dichloromethane suspension containing 7.3×10⁻² M zinc powder, 4.2×10⁻² M benzoic anhydride, and 0.47 M cyclohexene at 30°C (reaction time: 3h).

Fig. 1 にシクロヘキセンの酸化物生成量の Bu₄NBr 濃度依存性を示す。ドナー数(塩基性、電子対供与性)がジクロロメタンに比べて大きいアセトニトリルを溶媒とした前

報[6]においては、 Bu_4NBr と電子メディエーターとして HV^{2+} をともに添加しないと酸化生成物は検出できなかった。

一般的に溶媒のドナー数が小さくなるほど金属/金属イオンの酸化還元電位は金属イオンに対する溶媒の溶媒和が起こりにくくなるために正にシフトして金属の還元力は弱くなるが[9]、逆に溶媒の金属イオンへの溶媒和が起こりにくくなるために金属イオンのモノクロ錯体等の生成定数は大きくなるのが知られている[10]。ジクロロメタン中における Zn/Zn^{2+} イオンの酸化還元電位は不明であるが、アセトニトリル中に比べてドナー数が相対的に小さいことから酸化還元電位はアセトニトリル中に比べて正にシフトすることが予想され、亜鉛の還元力は小さくなると考えられる。しかしながら、 Bu_4NBr の添加により酸化生成物が生成したことから推定すると、アセトニトリル中に比べて Zn^{2+} イオンと Br^- イオンとの錯形成反応がドナー数の小さいジクロロメタン中で起こりやすくなることで、亜鉛の酸化的溶解により生成する Zn^{2+} イオンのジクロロメタン中での活量が低下し、(2)式に示すような亜鉛の電子放出反応が大きく促進され、亜鉛の還元力が増加して(1)式を加速したことが推定される。このことにより HV^{2+} を添加しない場合でも酸化生成物が生成したものと考えられた。



また、 Bu_4NBr 濃度の増加とともに1-オンと1-オールとの生成量はやや極大値をとったが、エポキシドの生成量は増加した。このような、 Bu_4NBr 濃度に対する酸化物生成量の変化は変化量としては小さいものの、 HV^{2+} を含んだ時の前報[6]のアセトニトリル中、およびジクロロメタン中(後述の Fig. 2)と同様であった。すなわち、このような酸化物生成量の変化に関しては、反応系に HV^{2+} が含まれていたとしても、 HV^{2+} や還元体であるヘキシルピオロゲンカチオンラジカル (HV^+) は直接には関与していないと推定された。Fig. 1 の条件にさらに電子メディエーターとして 1.0×10^{-4} M HV^{2+} を添加した時のシクロヘキセンの酸化物生成量の Bu_4NBr 濃度依存性を Fig. 2 に示す。酸化物生成量は HV^{2+} が無い時 (Fig. 1) の約2倍となった。Fig. 1 に比べて HV^{2+} の添加により酸化物生成量が増加したのは(3)式に示すように還元剤である亜鉛によって還元生成した HV^+ が(4)式により酸素分子をスーパーオキシドイオン (O_2^-) へ還元する電子メディエーターとして有効に作用したためである。

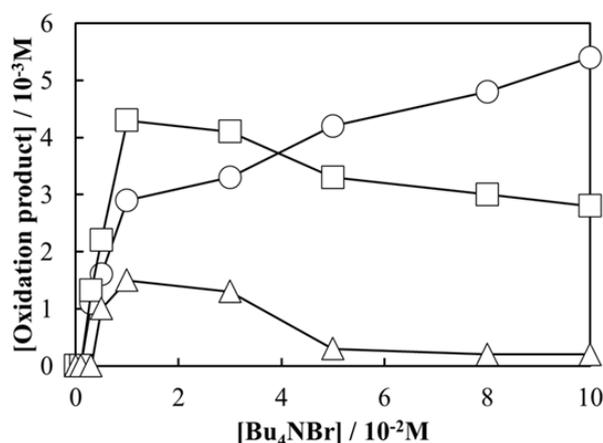


Fig.2 Dependence of the amount of oxidation products (epoxide (○), 1-one (□), and 1-ol (△)) on the concentration of Bu_4NBr in an air-equilibrated dichloromethane suspension containing 1.0×10^{-4} M $\text{HV}(\text{ClO}_4)_2$, 7.3×10^{-2} M zinc powder, 4.2×10^{-2} M benzoic anhydride, and 0.47 M cyclohexene at 30°C (reaction time: 3h).



さらに Bu_4NBr の濃度の増加とともに1-オンと1-オールの生成量は明確に極大値をとり、エポキシドの生成量もまた明確に増加し、前報[6, 7]のアセトニトリル中とほぼ同じ傾向となった。すなわち、 Br^- イオンの濃度の増加による亜鉛の還元力の増加やその結果多量に発生した O_2^- によりエポキシドを生成している活性酸素種またはその前駆体が増加し、代わりに1-オンと1-オールを生成している活性酸素種またはその前駆体が減少したものと考えられた。 1×10^{-4} M Bu_4NBr 濃度におけるエポキシ選択性(エポキシド生成量/全酸化物生成量) $\times 100$) は66%となり、前報[6]のアセトニトリル中の85%に比べて低下したが、原因については不明である。

3-2. ヘキシルピオロゲン濃度依存性

Fig. 3 にシクロヘキセンの酸化物生成量の HV^{2+} 濃度依存性を示す。 HV^{2+} が無い時でも Br^- イオンの添加により亜鉛の還元力が大きくなったことから酸化物は生成したが、添加することで酸化物の生成量は増加した。 HV^{2+} のターンオーバー数(全酸化物生成モル数/ HV^{2+} のモル数)は HV^{2+} 濃度が 2×10^{-5} M の時、3時間で約460であった。 HV^{2+} 濃度の

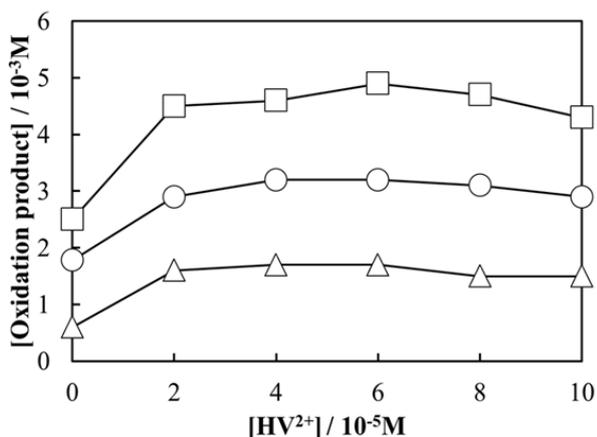


Fig.3 Dependence of the amount of oxidation products (epoxide(○), 1-one(□), and 1-ol(△)) on the concentration of HV^{2+} in an air-equilibrated dichloromethane suspension containing $7.3 \times 10^{-2} M$ zinc powder, $4.2 \times 10^{-2} M$ benzoic anhydride, $1.0 \times 10^{-2} M$ Bu_4NBr , and $0.47 M$ cyclohexene at $30^\circ C$ (reaction time: 3h).

増加により酸化物生成量が緩やかに増加しているアセトニトリル中[6]に比べ、酸化物生成量の増加がみられないが、これは後述の亜鉛濃度依存性(Fig. 5)において亜鉛濃度を増加させることで酸化物生成量が増加することから、 $7.3 \times 10^{-2} M$ の亜鉛濃度に対して $2 \times 10^{-5} M$ の HV^{2+} 濃度で亜鉛からの電子移動が飽和になっていることを示している。

3-3. ラジカル捕捉剤の添加効果

ジクロロメタン中においてもアセトニトリル中[6]と同様にイオン性(非ラジカル性)とラジカル性の2種類の活性酸素種が発生しているかどうかを確かめる目的でラジカル捕捉剤として 3,5-ジ-*t*-ブチル-*p*-ヒドロキシトルエン(BHT)を添加した。Fig. 4 にシクロヘキサンの酸化物生成量の BHT 濃度依存性を示す。BHT 濃度の増加により 1-オンと 1-オールは生成量は減少したが、エポキシドの生成量にはほとんど変化は無く、 $1 \times 10^{-2} M$ の BHT 濃度でエポキシ選択性は約 100%となった。したがって、ジクロロメタン中においても 1-オンと 1-オールはラジカル性活性酸素種により、エポキシドはイオン性(非ラジカル性)活性酸素種によりそれぞれシクロヘキセンが酸化されて生成していることが分かった。

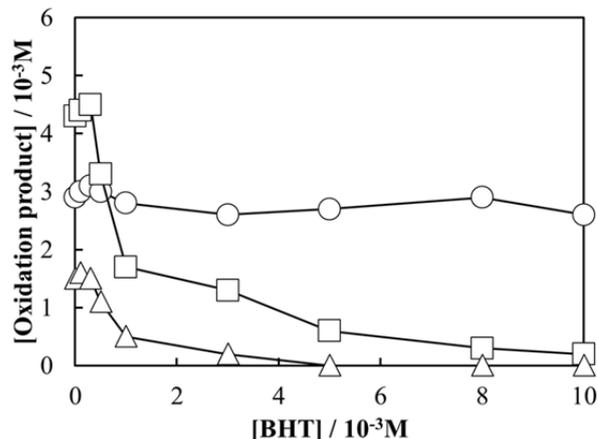


Fig.4 Effect of the addition of BHT on the amount of oxidation products(epoxide(○), 1-one(□), and 1-ol(△)) in an air-equilibrated dichloromethane suspension containing $1.0 \times 10^{-4} M$ $HV(ClO_4)_2$, $7.3 \times 10^{-2} M$ zinc powder, $4.2 \times 10^{-2} M$ benzoic anhydride, $1.0 \times 10^{-2} M$ Bu_4NBr , and $0.47 M$ cyclohexene at $30^\circ C$ (reaction time: 3h).

3-4. 亜鉛濃度依存性

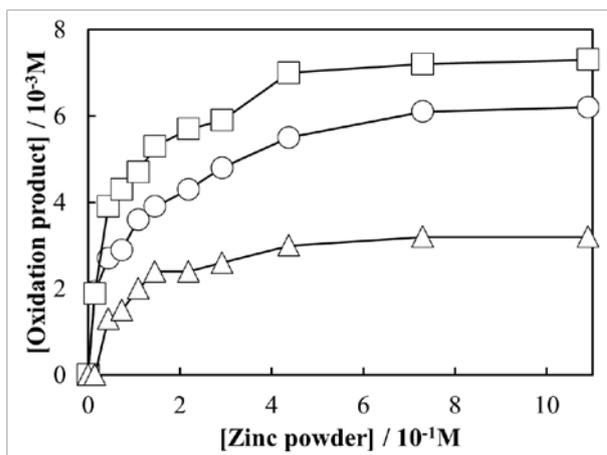


Fig.5 Dependence of the amount of oxidation products (epoxide(○), 1-one(□), and 1-ol(△)) on the concentration of zinc powder in an air-equilibrated dichloromethane suspension containing $1.0 \times 10^{-4} M$ $HV(ClO_4)_2$, $4.2 \times 10^{-2} M$ benzoic anhydride, $1.0 \times 10^{-2} M$ Bu_4NBr , and $0.47 M$ cyclohexene at $30^\circ C$ (reaction time: 3h).

Fig. 5 にシクロヘキサンの酸化物生成量に対する亜鉛濃度依存性を示す。亜鉛濃度の増加とともに3種類の酸化物生成量はともに増加しほぼ飽和となった。前報[6]のア

セトニトリル中においては亜鉛がかなり高濃度になると1-オンと1-オールとの生成量がやや低下し、エポキシドの生成量は飽和となっている。1-オンと1-オールを生成しているラジカル性の活性酸素種は前述の Fig. 4 のようにラジカル補捉剤に対しては活性があるものの、亜鉛に対する反応性は低いものと考えられた。さらに、亜鉛濃度を増加させても Fig. 2 のような1-オンと1-オールのようなアリル酸化生成物が減少し、代わりに2重結合が酸化されたエポキシドが増加するといった酸化生成物の変化は見られていない。還元剤である亜鉛濃度の増加だけでは(3)式が促進されるだけであった。

3-5. 安息香酸濃度依存性

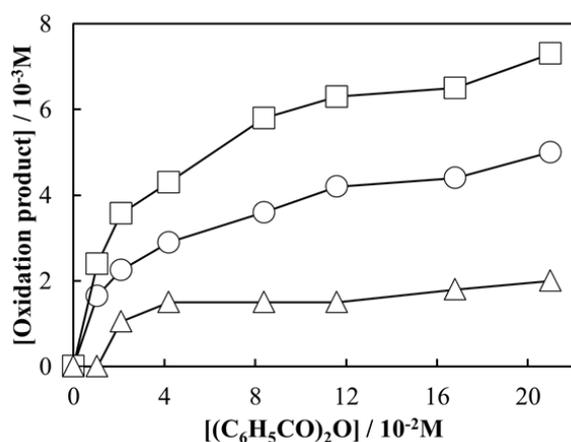


Fig.6 Dependence of the amount of oxidation products (epoxide(○), 1-one(□), and 1-ol(△)) on the concentration of benzoic anhydride in an air-equilibrated dichloromethane suspension containing 1.0×10^{-4} M $\text{HV}(\text{ClO}_4)_2$, 7.3×10^{-2} M zinc powder, 1.0×10^{-2} M Bu_4NBr , and 0.47 M cyclohexene at 30°C (reaction time: 3h).

Fig. 6 にシクロヘキセンの酸化生成物の安息香酸無水物濃度依存性を示す。濃度の増加とともに3種類の酸化生成物の生成量は増加した。このことから、アセトニトリル中と同じように(4)式で発生した O_2^- が(5)式のように $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ と反応して過安息香酸ラジカル($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\cdot$)を生成していると考えられた。



Fig. 4 の BHT の添加効果から分かるように、ラジカル性活性酸素種は BHT により不活性化されるが、イオン性(非

ラジカル性)活性酸素種は不活性化されていない。イオン性(非ラジカル性)活性酸素種も $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\cdot$ を経由して生成していると考えられることから、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\cdot$ は BHT によりアセトニトリル中同様に不活性化されていないことが分かる。

3-6. シクロヘキセン濃度依存性

Fig. 7 にシクロヘキセンの酸化生成物のシクロヘキセン濃度依存性を示す。シクロヘキセンが低濃度ではエポキシドの生成が優先し、シクロヘキセン濃度の増加とともに1-オンと1-オールとの生成量が増加しエポキシドはほぼ飽和となった。エポキシドを生成しているイオン性(非ラジカル)活性酸素種は1-オンと1-オールを生成しているラジカル性活性酸素種よりもシクロヘキセンとの反応性が良いことが分かり、このことはアセトニトリル中と同様の傾向であった。

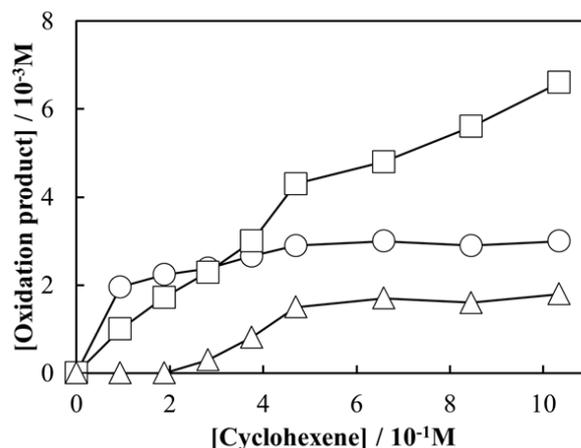
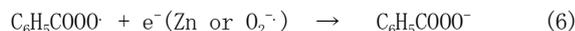


Fig.7 Dependence of the amount of oxidation products (epoxide(○), 1-one(□), and 1-ol(△)) on the concentration of cyclohexene in an air-equilibrated dichloromethane suspension containing 1.0×10^{-4} M $\text{HV}(\text{ClO}_4)_2$, 7.3×10^{-2} M zinc powder, 4.2×10^{-2} M benzoic anhydride, and 1.0×10^{-2} M Bu_4NBr at 30°C (reaction time: 3h).

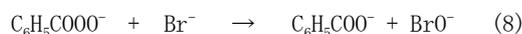
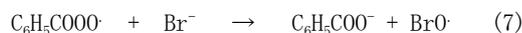
3-7. 活性酸素種

本研究におけるジクロロメタン懸濁液中に含まれている化学種のシクロヘキセンの酸化生成物への影響が前報[6, 7]のアセトニトリル中に類似していることから、アセトニトリル中で提案されている反応機構[6, 7]から推定して、直接的な証拠はないものの、シクロヘキセンの酸化はジクロロメタン中においても以下のような反応機構で

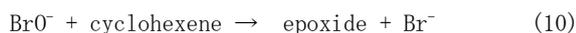
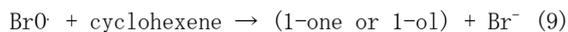
進行しているものと思われる。(5)式で発生した $C_6H_5C(=O)O\cdot$ が多量の Br^- イオンにより還元電位が負にシフトした亜鉛またはそのことで多量に発生した $O_2^{\cdot-}$ により一電子還元され(6)式のように過安息香酸アニオ ($C_6H_5C(=O)O^-$) を生成する。また、前述したように HV^+ による $C_6H_5C(=O)O\cdot$ の還元は起こっていないものと思われる。



$C_6H_5C(=O)O\cdot$ と還元生成した $C_6H_5C(=O)O^-$ はそれぞれ添加している Br^- イオンと(7)、(8)式のように反応してラジカル性活性酸素種である次亜臭素酸ラジカル ($BrO\cdot$) とイオン性(非ラジカル性)活性酸素種である次亜臭素酸アニオン (BrO^-) を生成する[7]。



$BrO\cdot$ がシクロヘキサンのアリル位を攻撃して(9)式のように1-オンと1-オールを生成し、 BrO^- が二重結合を攻撃して(10)式のようにエポキシドを生成する。



ラジカル捕捉剤であるBHTは(7)式で発生する $BrO\cdot$ を不活性化するために Fig. 4 に示すように BHT の添加により1-オンと1-オールの生成量を減少させた。

4. まとめ

極性溶媒であるアセトニトリル溶媒中において提案されている、酸素源として酸素分子、還元剤として亜鉛粉末、亜鉛粉末から酸素分子への電子移動のメディエーターとしてヘキシルピオロゲン、活性化剤として安息香酸無水物、添加剤として臭化物イオンを用いた酸素分子の還元活性化によるシクロヘキサンの酸化反応機構について、比誘電率とドナー数の小さい無極性溶媒であるジクロロメタン中でも適用できるかどうか検証を行った。シクロヘキサンの酸化生成物の分布に特に大きな差異は見られなかったことから、アセトニトリル中の特異な酸化反応機構ではないことが分かった。また、ジクロロメタンはアセトニトリルに比べてドナー数が小さいことから、添加した Br^- イオンが還元剤である亜鉛が酸化的溶解して生成する Zn^{2+} イオンへの配位が強く起ったことで Zn/Zn^{2+} の酸化還元電位が負にシフトし、電子メディエーターである HV^{2+} が無い時でも酸化生成物が検出された。このようなことから溶媒は比誘電率だけではなく、ドナー数(塩基性、電子対供与

性)といった性質の重要性が再認識された。

5. 参考文献

- [1] H. S. Hilal, W. Jondi, S. Khalaf, A. Keilani, M. Suleiman and A. F. Schreiner, The catalytic activity of poly (siloxane)-supported metalloporphyrins in olefin oxidation reactions : the effect of the support on the catalytic activity and selectivity, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, 113, 35-44 (1996).
- [2] Y. Tsuda, K. Takahashi, T. Yamaguchi, S. Matsui, T. Komura and I. Nishiguchi, Dioxygen-activated reductive epoxidation of cyclohexene using Mn(III)porphyrin as catalyst and hexylviologen as electron mediator, *J. Mol. Catal., A : Chem.*, 138, 145-153 (1999).
- [3] E. Angelescu, O. D. Pavel, R. Ionescu, R. Zavoianu, R. Birjega and M. Adea, Transition metal coordination polymers MeX_2 (4,4'bipyridine) ($Me=Co, Ni, Cu$; $X=Cl^-, CH_3OCO-, acetylacetonate$) selective catalysts for cyclohexene epoxidation with molecular oxygen and isobutylaldehyde, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 352, 21-30 (2012).
- [4] Y. Suzuki, Y. Koseki, K. Takahashi, S. Matsui and T. Komura, Electrocatalytic epoxidation of cyclohexene by Manganese (III)porphyrin using electron mediator, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 847-854 (1994).
- [5] I. Yamanaka, K. Nakagaki, T. Akimoto and K. Otsuka, Reactivity of active oxygen species generated in the $EuCl_3$ catalytic system for monooxygenation of hydrocarbons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2511-2517 (1996).
- [6] Y. Tsuda, S. Matsui and K. Takahashi, Epoxidation of cyclohexene with active oxygen species produced by reducing dioxygen in the presence of Br^- ion, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1355-1341 (1999).
- [7] 津田良弘、坪川翼、山口晃寛、 Br^- イオン共存下における酸素分子の還元活性化によるシクロヘキサンの電解酸化、*電気化学会 技術・教育研究論文誌*, Vol.22, No.2, 29-34(2015).
- [8] 横山晴彦、田端正明、錯体の溶液化学、三共出版、東京、358(2012).
- [9] 伊豆津佑、非水溶液の電気化学、培風館、東京、73(1995).
- [10] 石黒慎一、小宮守人、非水系溶液配位化学と滴定カロリメトリー、*Netsu Sokutei*, 28, (3) 135-143(2001).