

ゼオライト細孔内で安定化した銅-活性酸素種のチオアニソールに対する反応活性

(愛媛大)○山口修平・鈴木彰規・八尋秀典

過酸化水素を用いた有機基質に対する部分酸化反応において、単核銅ヒドロパーオキシ種は重要な活性種として考えられている。配位子の工夫により安定化した単核銅ヒドロパーオキシ種を用い、様々な構造学的・分光化学的情報が得られてきたが、それらの錯体は反応活性を示さなかった。しかし、平面四角形型構造を有する銅錯体を用いることで、活性種の安定性が低下し、外部基質への酸化反応が進行することが明らかとなった。そこで、本研究では Y 型ゼオライトの空孔内に平面四角形型構造を有する $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ 錯体を固定化した触媒 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ を設計・合成し、不均一系触媒として利用した。 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ を用いて過酸化水素を酸化剤としたチオアニソールの酸化反応を行ったところ、スルホキサイドが選択的に生成し、さらに酸化が進行したスルホンほとんど観測されず、その触媒活性は均一系触媒である $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2$ と同等であった。また、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ は少なくとも 5 回は触媒活性・スルホキサイド選択性を維持したまま再利用が可能であることがわかった。前述の触媒反応の際、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ に過酸化水素を添加すると、触媒の色が青色から黄緑色へ変化した。室温で安定であったため、遠心分離により余分な過酸化水素を除去し、黄緑色粉末 $[[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}]^*$ が得られた。 $[[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}]^*$ を用いて、チオアニソールの酸化反応を行ったところ、徐々に反応が進行し、選択的にスルホキサイドが生成したことから、過酸化水素を取り除いても、黄緑色の種は酸化活性を維持していることがわかった。吸収スペクトルより、黄緑色の原因は、380 nm 付近の Cu(II) から OOH^- への LMCT 遷移由来の吸収帯であることから、単核銅ヒドロパーオキシ種の形成が示唆された。以上の結果から、ゼオライト空孔中に閉じ込めることで、室温で安定かつ触媒活性を示す単核銅ヒドロパーオキシ種を生成させることができたと考えられる。

