

## 銅ヒドロペルオキシおよびオキシ種による エチレンのエポキシ化反応に関する理論的研究

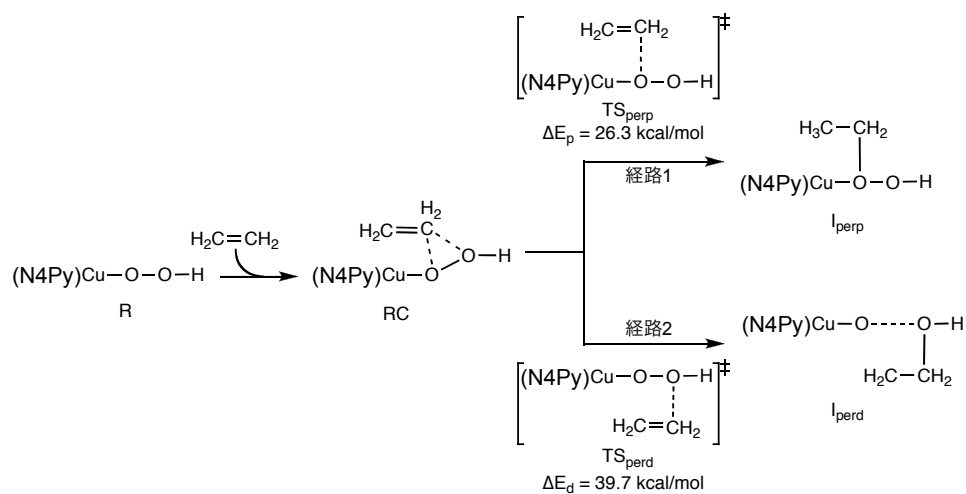
(九大先導研<sup>1</sup>、梨花女子大<sup>2</sup>) ○西見 智徳<sup>1</sup>、蒲池 高志<sup>1</sup>、Nam Wonwoo<sup>2</sup>、吉澤 一成<sup>1</sup>

### 【緒言】

銅ヒドロペルオキシ種およびオキシ種は、ドーパミン-β-モノオキシゲナーゼ(DBM)をはじめとする様々な酵素の反応性中間体として重要な役割を担っていると考えられている。DBMの反応機構に関しては、QM/MM法を用いた理論的解析によって、銅オキシ種がもっと高い反応性を有していることを明らかにした[1]。また、銅ヒドロペルオキシ種のO-O結合が周辺タンパクによって有効に活性化されるのであれば、銅オキシ種が活性種となることが示唆された[2]。この反応活性種を模した錯体は、有用な触媒となることが期待されるが、この反応性および反応機構の詳細は未だ解明されていない。そこで本研究では密度汎関数法に基づく解析により、*N,N*-bis(2-pyridylmethyl)-*N*-bis(2-pyridyl)methylamine (N4Py)を配位子とする銅錯体(N4Py)Cu(II)-OOHによるエチレンのエポキシ化反応の理論的解析を行った。ヒドロペルオキシ錯体が直接基質を酸化する反応経路とO-O結合のラジカル的開裂を経て生成したオキシ錯体が基質を酸化する反応経路について、それぞれエネルギー変化の検討を行った。

### 【計算方法】

構造最適化および振動解析には密度汎関数法の一つであるB3LYP法を用いた。基底関数は、LACVP\*を用いた。電荷は全反応において+1とした。多重度は、銅ヒドロ



Scheme 1. 銅ヒドロペルオキシ種の反応経路

ペルオキシ種に関しては2重項を、銅オキシ種に関しては1重項および3重項をそれぞれ考慮した。構造最適化においては Jaguar 5.0 プログラムを用い、振動解析には Gaussian 03 プログラムを用いた。

### 【結果】

銅ヒドロペルオキシ種による反応では、エチレンの炭素が近位酸素と結合する経路1と、遠位酸素と結合する経路2のふたつの反応経路を考慮した(Scheme 1)。経路1の活性化エネルギーは26.3 kcal/molであるが、経路2は39.7 kcal/molと極めて高いため、経路1で反応が進むことが明らかとなった。

銅オキシ種による反応のエネルギーダイアグラムを Figure 1 に示す。中間体は1重項と3重項とで構造、エネルギー共に近いため、スピン反転が生じ得ると考えられる。反応系から中間体にかけては、エネルギーが低い3重項で反応が進行すると考えられる。一方、生成系は1重項状態が3重項よりも41.4 kcal/mol 安定であることから、中間体でスピン反転が起こり、中間体から生成系にかけては1重項で反応が進むと考えられる。

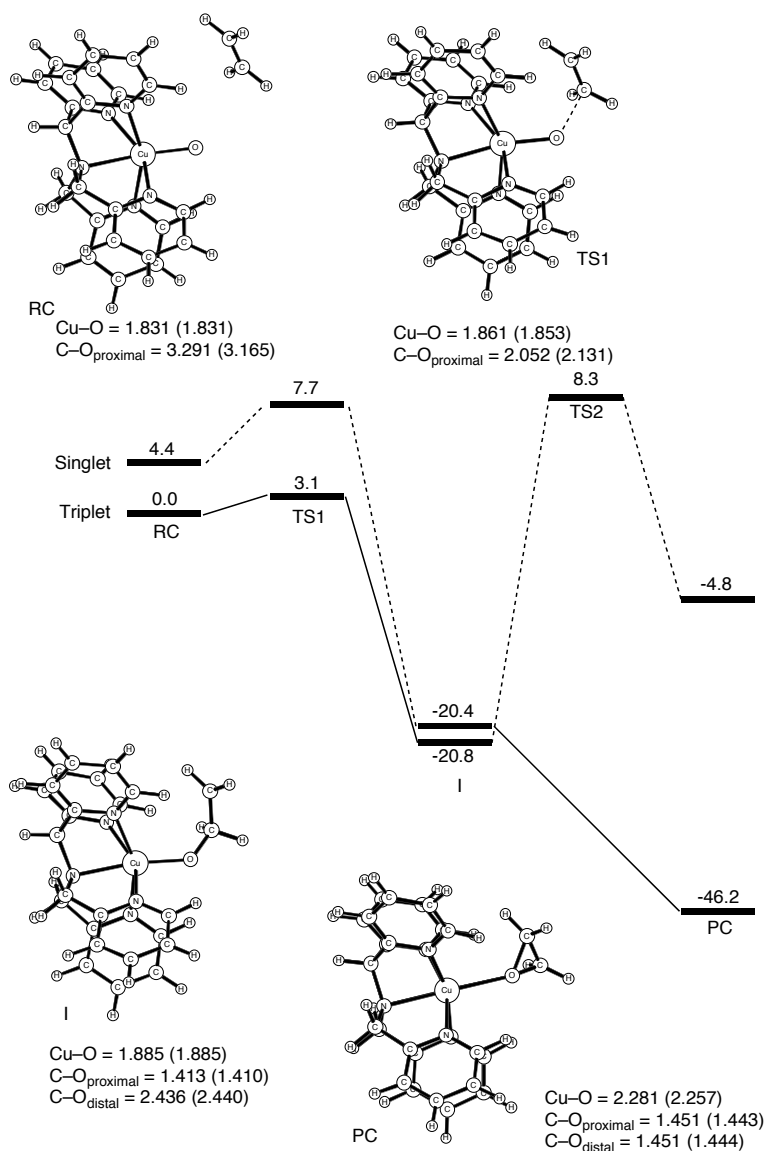


Figure 1. 銅オキシ種のエネルギーダイアグラム

### 【参考文献】

- [1] Kamachi T.; Kihara N.; Shiota Y.; Yoshizawa K. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4226
- [2] Yoshizawa K.; Kihara N.; Kamachi T.; Shiota Y. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3034