

銅(II)-ヒドロペルオキシ錯体による
酸化反応に関する理論的研究

(九大先導研¹、梨花女子大²) ○西見 智徳¹、蒲池 高志¹、Yong-Men Lee²、Jaehung Cho²、
Wonwoo Nam²、吉澤 一成¹

【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) をはじめとする酵素の活性中心に含まれ、重要な役割を担っていると考えられている。長年、単核銅の活性種は銅ヒドロペルオキシ種であるとされてきたが、本研究室では以前 QM/MM 法を用いた理論的解析によって、DBM の活性点において銅オキシ種が最も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活性化されるのであれば、銅オキシ種が活性種となり得ることが示唆された[2]。しかし、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ものの、そ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-pyridyl-methyl)-*N*-bis(2-pyridyl)methylamine (N4Py) を配位子とする銅錯体 (N4Py)Cu-OOH によるエチレンのエポキシ化反応の理論的解析を行うことを目的とし、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。

【計算手法】

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。また、誘電率をアセトニトリルの $\epsilon = 35.7$ とし、Jaguar の polarized continuum model (PCM) を用いて、溶媒効果も考慮した。

【結果】

銅ヒドロペルオキシ種 [(N4Py)Cu-OOH]⁺ による反応では、エチレンの炭素が近位酸素と結合するものと、遠位酸素と結合するものの2つの反応経路を考慮した。前者の活性化エネルギーは 26.3 kcal/mol であり、後者では 39.7 kcal/mol である。一般に、単核銅活性酸素錯体は低温条件下でのみ存在する。そのため、活性化エネルギーの高いこれらの反応は、進まないと考えられる。

銅オキシ種 [(N4Py)Cu=O]⁺ によるエチレンのエポキシ化反応のエネルギーダイアグラムを図 1 に示す。反応の初期状態において、銅-オキシ種とエチレン分子は反応物錯体 (RC_{oxo}) を形成する。このとき、3重項および開殻1重項状態の2つの電子状

態が存在し、3重項状態が4.4 kcal/molだけ安定である。また、3重項(1重項)状態の銅および酸素原子のスピン密度はそれぞれ、0.6 (-0.6) と 1.3 (0.7) である。 RC_{oxo} は、酸素原子とエチレンの炭素原子が共有結合を形成する遷移状態($TS1_{oxo}$)を経てラジカル中間体(I_{oxo})となる。この過程は、活性障壁が3重項と1重項状態でそれぞれ3.1および3.3 kcal/molであり、およそ20 kcal/molの発熱過程である。 I_{oxo} は3重項と1重項状態のエネルギーが非常に近い。これは、スピン多重度を決定する炭素上の不対電子が、銅原子に対して磁気的影響をほとんど及ぼさないからである。 I_{oxo} において、酸素原子が不対電子を有する炭素と共有結合を形成し、閉環すると、生成物(PC_{oxo})となる。この過程の活性障壁は、3重項状態では31.7 kcal/molであるが、1重項状態では無障壁である。以上より、この反応は発熱的で活性障壁が非常に低いため、銅-オキソ種は高い反応性を持つことが明らかとなった。しかし、銅-ヒドロペルオキソ種と銅-オキソ種のエネルギー差を見積もったところ、後者が40.2 kcal/mol不安定であった。従って、銅-ヒドロペルオキソ種から銅オキソ種の生成は通常困難であると考えられる。

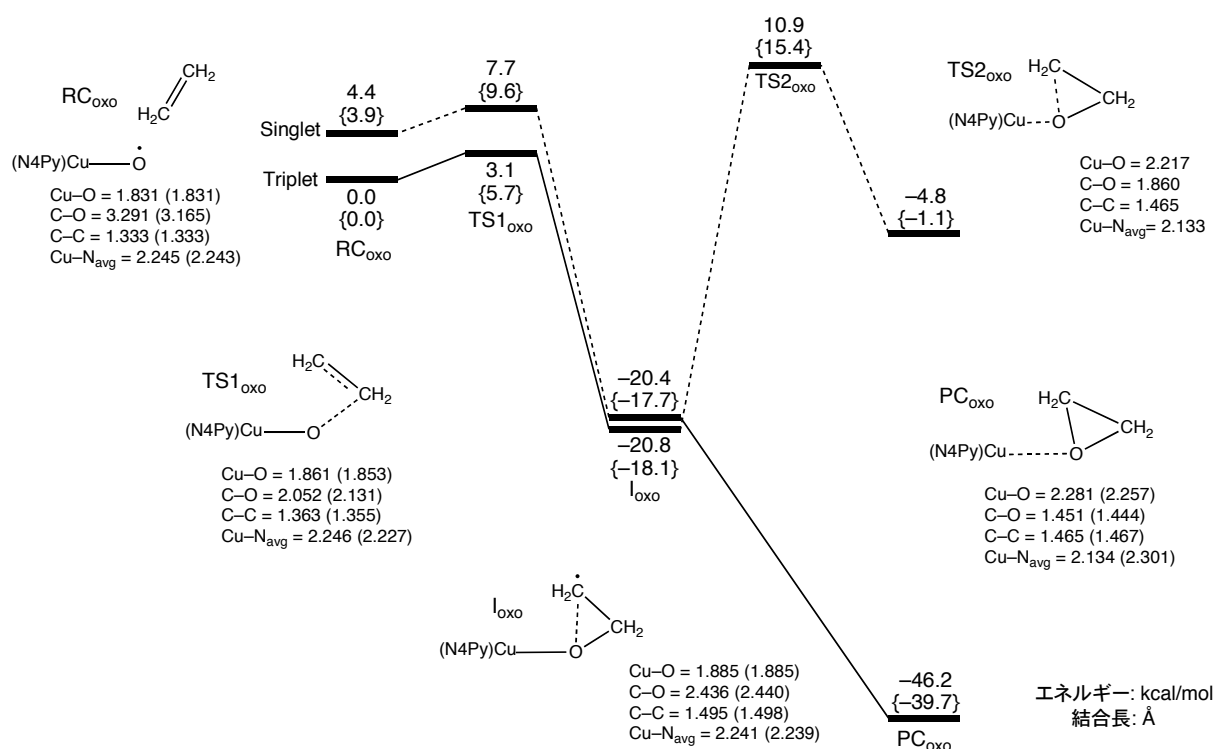


図1. 銅-オキソ種による反応の真空中 {アセトニトリル溶媒中} におけるエネルギーダイアグラムおよび最適化構造。

【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.