

— 論 文 —

(日本化学会誌, 1992, (7), p.695~700)

© 1992 The Chemical Society of Japan

マンガンポルフィリン触媒を用いたシクロヘキサンの  
エポキシ化反応におけるベンジルビオロゲンの添加効果

(1992年2月27日受理)

鈴木良弘\*・高橋光信†・松井修一・小村照寿†

一酸素原子添加触媒として(5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリナト)マンガン(III)塩化物[Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl, 還元剤として亜鉛粉末, 酸素源として空気中の酸素分子, アシル化剤として安息香酸無水物および基質としてシクロヘキセンをアセトニトリル中で混合してもほとんど何も生成しないが, この系にベンジルビオロゲン=プロミド(BVBr<sub>2</sub>)を添加すると多量のシクロヘキセンオキシドが生成した。触媒のターンオーバー数は反応時間12時間で約100であった。これはBV<sup>2+</sup>イオンが亜鉛粉末からマンガンポルフィリンへの電子移動を円滑に行う電子メディエーターとしての役割を果たしているためである。さらに, この電子メディエーターとしての有用性について, [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Clおよび軸配位子として重要な役割を果たす1-メチルイミダゾールなどの濃度を変化させて詳細に検討した。

## 1 緒 言

動物の肝臓に存在し, 分子状酸素の一原子を油性物質に導入して水酸化するという機能を持つシクロム P-450 の触媒活性について鉄あるいはマンガンポルフィリンなどを触媒とするモデル系を用いて解明しようとする試みが多くなされている<sup>1)~4)</sup>。それらの研究により, 基質のヒドロキシル化反応の機構はかなり解明されている。この触媒系を電子移動反応という点から観ると, 分子状酸素を活性化するには2電子が必要であり, それ以上の電子が流入すると活性なオキソ配位金属の還元が起こって基質をヒドロキシル化しなくなることなど<sup>5)</sup>が非常に興味深いところである。そこで, 還元剤から触媒への電子移動速度を速くする, あるいは段階的な電子供給を行うことで過剰な電子の流入を防ぐという目的から, 還元剤と電子メディエーターを組み合わせることが考えられる。このような例として, 田伏ら<sup>5)6)</sup>の水素-白金コロイド系や Karasevich ら<sup>7)</sup>のZn(Hg)-メチルビオロゲン系などがある。

本研究では, 触媒としてテトラフェニルポルフィリナトマンガ

ン(III), 酸素源として空気中の酸素分子を用いたシクロヘキサンのエポキシ化反応において, 亜鉛粉末(還元剤)とベンジルビオロゲン(BV<sup>2+</sup>, 電子メディエーター)を組み合わせることによる電子メディエーターの有用性について詳細に検討した。

## 2 実 験

5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン(H<sub>2</sub>tpp)および(5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリナト)マンガン(III)塩化物[Mn<sup>III</sup>(tpp)]Clの合成および精製は文献<sup>8)9)</sup>の方法により行った。また, この(テトラフェニルポルフィリナト)マンガン(III)過塩素酸塩([Mn<sup>III</sup>(tpp)](ClO<sub>4</sub>))は, [Mn<sup>III</sup>(tpp)]ClとAgClO<sub>4</sub>をベンゼン中で1時間還流することによって合成した。ベンジルビオロゲン=プロミド(BVBr<sub>2</sub>)は, 4,4'-ビピリジルと臭化ベンジルをエタノール中で3時間還流することにより合成した。ベンジルビオロゲン過塩素酸塩(BV(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)は少量の蒸留水に溶かしたBVBr<sub>2</sub>にHClO<sub>4</sub>水溶液を加えて析出させた。安息香酸無水物は, 市販特級品に含まれる酸を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄することにより除いた。以上の試薬は, すべて再結晶して精製した後, 十分真空乾燥して使用した。1-メチルイミダゾール(1-MeIm)およびシクロヘキセン(市販特級品)はモレキュラシーブ3Aで脱水したものの上澄み液を用い, 亜鉛粉末は市販特級品をそのまま用いた。アセトニトリルは市販特級品を五酸化ニリンで脱水蒸留後, モレキュラシーブ中に保存して使用した。

エポキシ化反応は次の手順で行った。適当な濃度のマンガンポルフィリン, シクロヘキセンおよび1-MeImを含むアセトニトリル溶液を30°Cの恒温槽中で十分にかきまぜて空気を飽和させ

- 8) A. D. Alder, F. R. Longe, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
- 9) E. D. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3162(1971).

福井工業高等専門学校工業化学科, 916 鯖江市下司町

† 金沢大学工学部物質化学工学科, 920 金沢市小立野

- 1) I. Tabushi, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6456(1979).
- 2) J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *ibid.*, **101**, 1032(1979).
- 3) B. Meunier, E. Guilmet, M. E. D. Carvalho, R. Poilblanc, *ibid.*, **106**, 6668(1984).
- 4) M. P. Pauvet, A. Gaudemer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 874.
- 5) I. Tabushi, M. Kodera, M. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4466(1985).
- 6) I. Tabushi, K. Morimitsu, *ibid.*, **106**, 6871(1984).
- 7) E. I. Karasevich, A. M. Khenkin, A. E. Shilov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 731.

る。次に亜鉛粉末と安息香酸無水物を加える。通常 12 時間かきまぜた後、ガラスフィルターで濾過して亜鉛粉末を除き、生成物の分析を行う。経時変化を測定する場合はそのままサンプリングして分析を行った。分析は柳本製作所製ガスクロマトグラフ G 2800 (充填剤: シリコン DC 550) を用いた。反応で消費された亜鉛の定量は、未反応の亜鉛粉末を酸で溶解し、日本ジャーナル・アッシュ社製原子吸光/蛍光共用分光分析装置 AA-1 KM・II 型による原子吸光分析により行った。サイクリックボルタメトリーは作用電極として白金線 (直径 0.1 mm), 対極として白金板および基準電極として Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> (アセトニトリル溶液) を用い、測定溶液中の溶存酸素は窒素ガスを通気することにより除いた。作用電極の電位はポテンショスタット (北斗電工 HA-501) 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 レコーダー (横河電機 305) により記録した。半波電位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/フェリシニウムイオン (Fc<sup>+</sup>/Fc) の半波電位を基準として記述する。

### 3 結果と考察

図 1 に亜鉛粉末 (50 mg,  $7.2 \times 10^{-2}$  M), 安息香酸無水物 (100 mg,  $4.2 \times 10^{-2}$  M) およびシクロヘキセン (0.5 ml, 0.47 M) を含む空気飽和のアセトニトリル溶液 (10.5 ml) 中における種々のマンガン(III)ポルフィリン濃度での 1-MeIm 濃度とエポキシド (シクロヘキセンオキシド) の生成量の関係を示す (ここで 1 M =  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  である)。この反応ではエポキシド以外の生成物は得られなかった。エポキシドは [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl を用いた場合、1-MeIm の添加によりわずかに生成したのみである。一方、[Mn<sup>III</sup>(tpp)](ClO<sub>4</sub>) を用いた場合、1-MeIm の添加によりエポキシド

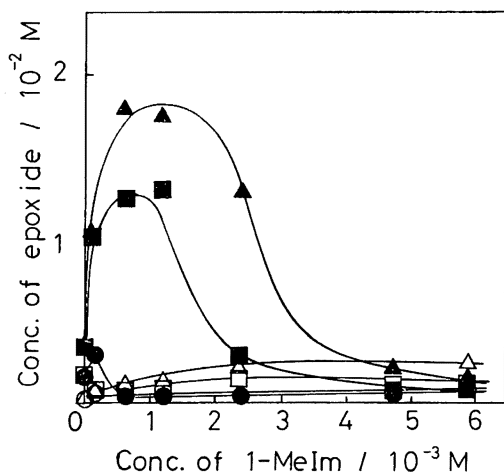
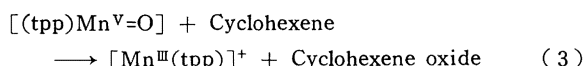
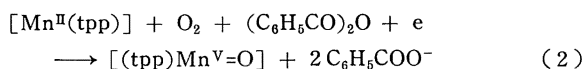
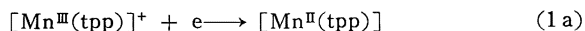


Fig. 1 The dependence of the concentration of oxygenation product (epoxide) on the concentration of 1-MeIm in air-equilibrated acetonitrile solution containing Mn porphyrin, Zn powder ( $7.2 \times 10^{-2}$  M), benzoic anhydride ( $4.2 \times 10^{-2}$  M) and cyclohexene (0.47 M) at 30 °C (reaction time: 12 h)

[Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl (○:  $1.4 \times 10^{-4}$  M, □:  $6.8 \times 10^{-4}$  M, △:  $1.4 \times 10^{-3}$  M)  
[Mn<sup>III</sup>(tpp)]ClO<sub>4</sub> (●:  $1.2 \times 10^{-4}$  M, ■:  $6.2 \times 10^{-4}$  M, ▲:  $1.2 \times 10^{-3}$  M)

はかなり生成するが、添加量が多すぎるとかえって減少した。また、1-MeIm 濃度が同じ場合、[Mn<sup>III</sup>(tpp)](ClO<sub>4</sub>) 濃度が大きくなるほどエポキシドの生成量は多くなった。[Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl, [Mn<sup>III</sup>(tpp)]ClO<sub>4</sub> とともに 1-MeIm が過剰にあるときには反応液中に H<sub>2</sub>tpp の析出が観察されたことから、この触媒反応においてマンガンポルフィリンの中心金属が脱離することがわかる。この酸素添加反応がオキソマンガン中間体 ((tpp)Mn<sup>V</sup>=O) を経由して進むと仮定すると、その反応機構は次のように考えられる<sup>10)</sup>。



まず中心金属の Mn(III) イオンが亜鉛粉末によって還元を受けて Mn(II) イオンになる (反応 (1a))。次に分子状酸素がマンガン(II)ポルフィリンに結合し、さらに亜鉛粉末により一電子還元を受け安息香酸無水物によるアシル化を通してオキソマンガン中間体が形成される (反応 (2))。そして、シクロヘキセンと反応してエポキシドを生成しマンガン(III)ポルフィリンに戻る (反応 (3))。このように、この触媒反応はマンガンポルフィリンの電子移動反応をとまなう。そこで、サイクリックボルタメトリーによって Mn(III)/Mn(II)ポルフィリン間の酸化還元特性を検討した。図 2 に N<sub>2</sub> 雰囲気下での [Mn<sup>III</sup>(tpp)](ClO<sub>4</sub>) および [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl の還元半波電位の 1-MeIm 濃度依存性を示す。[Mn<sup>III</sup>(tpp)](ClO<sub>4</sub>) の還元半波電位は、1-MeIm 濃度の

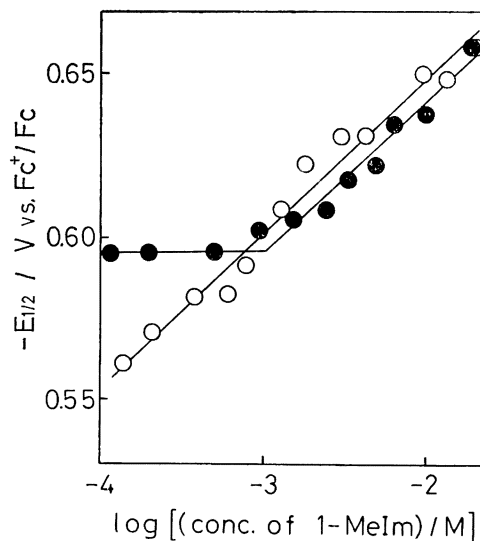
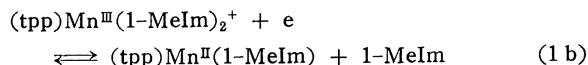


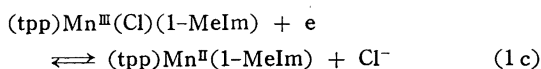
Fig. 2 The dependence of the half-wave potentials ( $E_{1/2}$ ) of Mn(III/II)tppClO<sub>4</sub>(○) and Mn(III/II)tppCl(●) ( $6 \times 10^{-4}$  M) on the concentration of 1-MeIm in the N<sub>2</sub>-purged acetonitrile solution containing 0.1 M tetraethylammonium perchlorate at room temperature

10) J. T. Groves, Y. Watanabe, T. J. McMurry, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4489(1983).

増加とともに約 55 mV/log (1-MeIm 濃度) の傾きで直線的に減少する。マンガン(III) およびマンガン(II) ポルフィリンはそれぞれ 2 個および 1 個のアキシャル配位子を持つこと<sup>11)12)</sup>および過塩素酸イオンの配位能が非常に弱いことを考え合わせると、次のような電極反応が起きているものと推定される。



すなわち、2 個の 1-MeIm が軸配位したマンガン(III)ポルフィリン ((tpp)Mn<sup>III</sup>(1-MeIm)<sub>2</sub><sup>+</sup>) が一電子還元されたとき 1 分子の 1-MeIm を放出する反応である<sup>11)12)</sup>。次に [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl の還元半波電位は、1-MeIm 濃度が約 1 × 10<sup>-3</sup> M 程度までは -0.60 V 程度で一定であるが、それ以上の濃度では約 55 mV/log(1-MeIm 濃度)の傾きで直線的に減少し、[Mn<sup>III</sup>(tpp)](ClO<sub>4</sub>)の結果とはほぼ一致した。塩化物イオンが比較的大きな配位能を持つことを考えると、1-MeIm 濃度が比較的小さいときの電極反応は次式のように推定される。



すなわち、軸位に塩化物イオンと 1-MeIm が配位したマンガン(III)ポルフィリン ((tpp)Mn<sup>III</sup>(Cl)(1-MeIm)) が一電子還元によって塩化物イオンを放出する反応である<sup>11)12)</sup>。また、1-MeIm 濃度が大きくなると [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl でさえも溶液中で (tpp)Mn<sup>III</sup>(1-MeIm)<sub>2</sub><sup>+</sup> の形で存在し、(1b) 式のような電極反応が起きているのであろう。空気飽和下では O<sub>2</sub> の軸配位および O<sub>2</sub> によるマンガン(II)ポルフィリンの酸化などが加わり、マンガンポルフィリンの酸化還元反応はさらに複雑になるであろう<sup>13)</sup>。

図 1 において、触媒としてマンガン(III)ポルフィリンの塩化物を用いるか過塩素酸塩を用いるかでエポキシドの生成量が大きく異なる原因は明らかでない。しかし、おそらくマンガンポルフィリンの還元反応 ((1) 式および (2) 式) の速度がエポキシドの生成量を支配している因子の一つにはちがいないと思われる。そこでマンガンポルフィリンの還元速度を大きくする目的で、電子メディエーターとしてベンジルビオロゲン (BV<sup>2+</sup>) を反応系に新たに添加した。この BV<sup>2+</sup> イオンはアセトニトリル中で亜鉛粉末によって還元され、BV<sup>+</sup> イオンの特有の青色を呈する。図 3 に空気飽和下における [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl を触媒として用いた場合の BVBr<sub>2</sub> の有無における反応時間とエポキシドの生成量の関係を示す。BVBr<sub>2</sub> を添加した場合も生成物としてエポキシド以外は検出されなかった。BVBr<sub>2</sub> を添加した場合、エポキシドの生成量は反応時間とともに増加し、12 時間後の [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl のターンオーバー数 (エポキシドの生成モル数/[Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl のモル数) は約 100 であった。N<sub>2</sub> 雰囲気下ではエポキシドが生成しないことから、空気中の酸素分子が酸素源となっているものと推定される。また、安息香酸無水物あるいは亜鉛粉末を添加しないとエポキシドは生成しない。エポキシドの生成収率は、安息香酸無水物 1

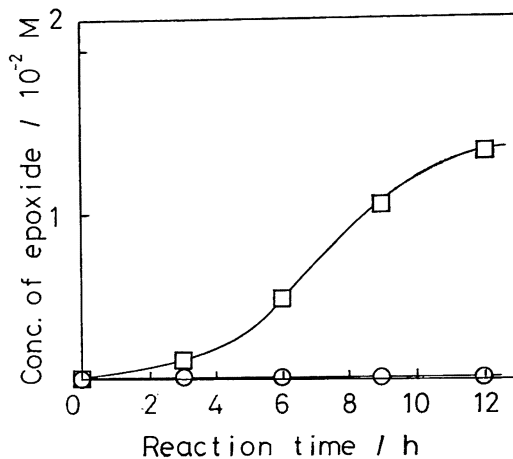


Fig. 3 The time-dependence of the concentration of oxygenation product (epoxide) in air-equilibrated acetonitrile solution in the absence (O) and the presence (□) of benzylviologen bromide (5.7 × 10<sup>-4</sup> M) at 30 °C. The solution contains [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl (1.36 × 10<sup>-4</sup> M), Zn powder (7.2 × 10<sup>-2</sup> M), benzoic anhydride (4.2 × 10<sup>-2</sup> M), 1-MeIm (1.18 × 10<sup>-3</sup> M) and cyclohexene (0.47 M)

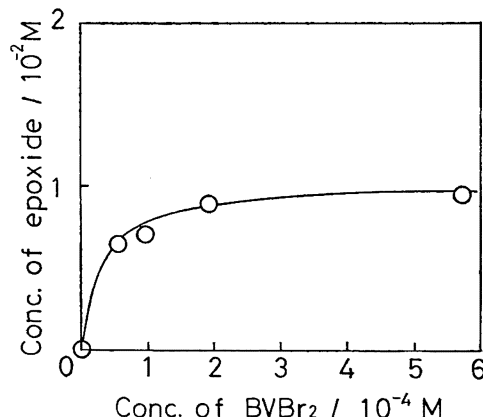


Fig. 4 The dependence of the concentration of oxygenation product (epoxide) on the concentration of benzylviologen bromide in air-equilibrated acetonitrile solution containing [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl (1.36 × 10<sup>-4</sup> M), Zn powder (7.2 × 10<sup>-2</sup> M), benzoic anhydride (4.2 × 10<sup>-2</sup> M) and cyclohexene (0.47 M) at 30 °C (reaction time : 12 h)

mol からエポキシド 1 mol が生成すると仮定した場合、仕込み安息香酸無水物の量に対して 32%、また亜鉛 1 mol からエポキシド 1 mol が生成すると仮定した場合、消費された亜鉛に対して 29% であった。図 4 に BVBr<sub>2</sub> 濃度とエポキシドの生成量の関係を示す。BVBr<sub>2</sub> を添加しないときはエポキシドはほとんど生成せず、BVBr<sub>2</sub> 濃度が増加するとともにエポキシドの生成量は増加し、BVBr<sub>2</sub> 濃度が [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl の約 1.5 倍以上で飽和した。すなわち、亜鉛粉末により還元生成したベンジルビオロゲンカチオンラジカル (BV<sup>+</sup>) が反応 (1) および (2) の有効な電子供与体になっていることがわかった。このことは BV<sup>+</sup> の酸化電位が -0.76 V (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc) で [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl の還元電位よりも負

11) S. L. Kelly, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **21**, 3631 (1982).

12) C. L. Hill, M. M. Williamson, *ibid.*, **24**, 2836(1985).

13) S. E. Creager, R. W. Murray, *ibid.*, **26**, 2612(1987).

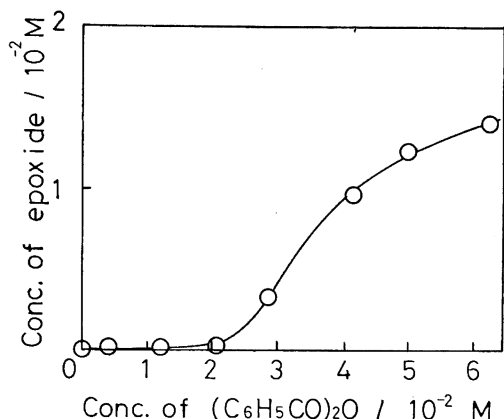


Fig. 5 The dependence of the concentration of oxygenation product (epoxide) on the concentration of benzoic anhydride in air-equilibrated acetonitrile solution containing  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  ( $1.36 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), Zn powder ( $7.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), benzylviologen ( $5.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) and cyclohexene ( $0.47 \text{ M}$ ) at  $30^\circ \text{C}$  (reaction time: 12 h)

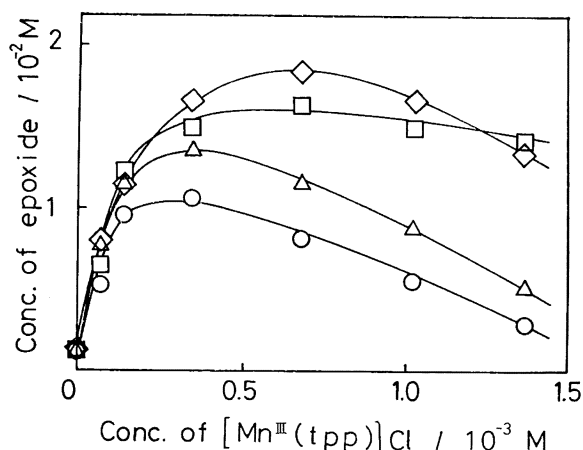


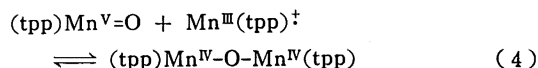
Fig. 6 The dependence of the concentration of oxygenation product (epoxide) on the concentration of  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  in air-equilibrated acetonitrile solution containing Zn powder ( $7.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), benzoic anhydride ( $4.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), benzylviologen bromide ( $5.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), cyclohexene ( $0.47 \text{ M}$ ) and 1-MeIm at  $30^\circ \text{C}$  (reaction time: 12 h)

Concentration of 1-MeIm;  $\circ$ :  $0 \text{ M}$ ,  $\triangle$ :  $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\square$ :  $5.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\diamond$ :  $1.18 \times 10^{-3} \text{ M}$

であることから支持される。図5に安息香酸無水物濃度とエポキシドの生成量の関係を示す。安息香酸無水物濃度が低い場合、エポキシドはほとんど生成せず、濃度が  $3 \times 10^{-2} \text{ M}$  付近からエポキシドが生成する。このことは式(2)における安息香酸無水物によるアシル化反応もまたエポキシドの生成量を支配している因子の一つであることを示している。

図6に  $\text{BVBr}_2$  存在下での種々の 1-MeIm 濃度における  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  濃度とエポキシドの生成量の関係を示す。1-MeIm を添加しない場合、ある  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  濃度でエポキシドの生成量は極大値をとった。しかし、1-MeIm の添加によって

この極大値をとる現象はほとんど消え、エポキシド生成量も増加した。これは 1-MeIm を添加しない場合、マンガンポルフィリン濃度を増加させると次式のように酸素添加反応に対して不活性な二量体が生成するためであろう<sup>14)</sup>。



マンガンポルフィリンが低濃度では  $\text{BV}^{\dagger}$  カチオンラジカルからの電子供給が十分に速く起こるためにマンガン(III)ポルフィリン濃度が小さくなり、1-MeIm を添加しなくても二量化が起こりにくい。また、1-MeIm を添加した場合、中心金属である Mn(III) イオンに 1-MeIm 2 分子がアキシアル配位することで二量化反応を立体化学的に抑制したと推定される。さらに 1-MeIm を添加した場合にマンガン(III)ポルフィリン濃度が約  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  以上でエポキシド生成量がほぼ一定になったのは、この反応が  $\text{BV}^{\dagger}$  カチオンラジカルによる還元反応あるいは安息香酸無水物によるアシル化反応によって律速されていることを示している。一方、図1のように  $\text{BV}^{2+}$  イオンが存在しない場合、1-MeIm 存在下では  $0 \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$   $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{ClO}_4$  でマンガン(III)ポルフィリン濃度の増加とともにエポキシド生成量は増加した。これは、マンガン(III)ポルフィリン濃度の増加とともに反応(1)と(2)の還元速度が増加したためであろう。

図7に  $\text{BV}^{2+}$  イオンの有無におけるエポキシド生成量の 1-MeIm 濃度依存性を示す。ここで  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  を用いる場合にはベンジルビオロゲン=ブロミド ( $\text{BVBr}_2$ ) を、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{ClO}_4$  を用いる場合には過塩素酸塩 ( $\text{BV}(\text{ClO}_4)_2$ ) を用いた。 $\text{BV}^{2+}$  がない場合、マンガンポルフィリン濃度が  $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$  と小さいため  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{ClO}_4$  と 1-MeIm が共存する場合でさえもエポキシドの生成は観察されなかった。一方、 $\text{BV}^{2+}$  が共

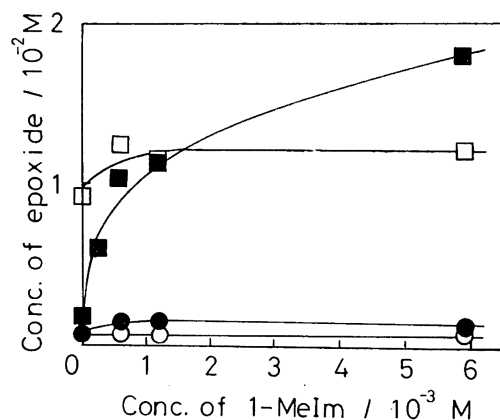
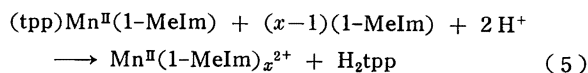


Fig. 7 The dependence of the concentration of oxygenation product (epoxide) on the concentration of 1-MeIm in air-equilibrated acetonitrile solution containing Mn porphyrin ( $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), Zn powder ( $7.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), benzoic anhydride ( $4.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), cyclohexene ( $0.47 \text{ M}$ ) and benzylviologen ( $5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) at  $30^\circ \text{C}$  (reaction time: 12 h)

$\circ$ :  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$ ,  $\square$ :  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl} + \text{BVBr}_2$ ,  $\bullet$ :  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{ClO}_4$ ,  $\blacksquare$ :  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{ClO}_4 + \text{BV}(\text{ClO}_4)_2$

14) R. J. M. Nolte, J. A. S. J. Razenberg, R. Schuurman, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2751(1986).

存すると  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  では 1-MeIm を添加しなくてもエポキシドがかなり生成したが,  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})](\text{ClO}_4)$  ではわずかししか生成しない。この系に 1-MeIm を添加してゆくと,  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})](\text{ClO}_4)$  ではエポキシド生成量が大きく増加したが,  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  ではその添加効果はわずかであった。次に  $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$   $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  と  $5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{BV}(\text{ClO}_4)_2$  を混合したとき, 1-MeIm が存在しないとエポキシドはわずかししか生成しない。ところが  $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$   $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})](\text{ClO}_4)$  と  $5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{BVBr}_2$  を混合すると, 1-MeIm が存在しなくてもエポキシドがかなり生成した。以上のことは, オキソマンガン(V) 中間体からシクロヘキセンへの一原子酸素移動反応 (反応 (3)) において,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  イオンおよび 1-MeIm のような強い軸配位子が大きな役割を果たしていることを示唆している<sup>15)</sup>。さらに,  $\text{BV}^{2+}$  イオンを添加した場合, 図 1 で見られたような 1-MeIm 濃度の増加にともなうエポキシド生成の減少は観察されなかった。この 1-MeIm 添加の効果をもさらに検討するために  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  を触媒として用いた場合の種々の  $\text{BVBr}_2$  濃度における 1-MeIm 濃度とエポキシド生成量の関係を調べた (図 8)。 $\text{BVBr}_2$  濃度が比較的小さい場合は 1-MeIm 濃度が大きくなるとエポキシド生成量は減少し,  $\text{BVBr}_2$  濃度が比較的大きい場合はこの減少は抑制された。エポキシドの生成量が減少するのは, 次式のような配位子交換反応によるマンガンポルフィリンの脱金属が起きるためであろう。



$\text{BVBr}_2$  濃度が高い場合, 亜鉛粉末により還元生成した  $\text{BV}^+$  カチオンラジカルも高濃度になり, 反応 (5) による脱金属が起こる前に反応 (2) が起こり触媒サイクルが進むものと考えられる。しかし, 1-MeIm が大過剰に共存するとき (1-MeIm 濃度が  $5.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) には,  $\text{BVBr}_2$  濃度が大きい場合でさえも 12 時間反応後の吸収スペクトルは, マンガン(III)ポルフィリンに由来す

15) P. Battioni, J. F. Bartoli, P. Leduc, M. Fontecave, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 791.

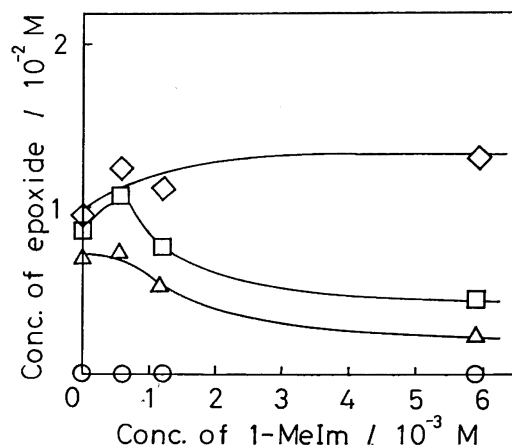


Fig. 8 The dependence of the concentration of oxygenation product (epoxide) on the concentration of 1-MeIm in air-equilibrated acetonitrile solution containing  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{Cl}$  ( $1.36 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), Zn powder ( $7.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), benzoic anhydride ( $4.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), cyclohexene (0.47 M) and benzylviologen bromide at 30 °C (reaction time : 12 h)

Concentration of benzylviologen bromide ; ○ : 0 M, △ :  $0.95 \times 10^{-4} \text{ M}$ , □ :  $1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ , ◇ :  $5.7 \times 10^{-4} \text{ M}$

るピークの吸光度がかなり減少し,  $\text{H}_2\text{tpp}$  に由来するピークの吸光度が非常に大きく現れた。すなわち,  $\text{BV}^{2+}$  イオンの添加によってマンガンポルフィリンの脱金属はかなり抑制できるものの, 完全には抑制できないことがわかった。

サイクリックボルタンメトリーにおいて小関敬之君に協力を頂きました。ここに謝意を表します。また, 本研究の一部は, 財団法人 北陸産業活性化センターからの研究助成金 (3 HIAC 第 234 号) の援助のもとに行われました。ここに深甚の謝意を表す次第です。

The Effect of Benzylviologen on Manganese Porphyrin-catalyzed  
Epoxidation Reaction of Cyclohexene

Yoshihiro SUZUKI\*, Kohshin TAKAHASHI†, Syuichi MATSUI and Teruhisa KOMURA†

*Department of Industrial Chemistry, Fukui National College of Technology ;  
Geshi Sabae-shi 916 Japan*

*† Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Technology,  
Kanazawa University ; Kodatsuno Kanazawa-shi 920 Japan*

A large amount of cyclohexene oxide is obtained by the addition of benzylviologen bromide (BVBr<sub>2</sub>) in the air-equilibrated acetonitrile solution containing (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)manganese(III) chloride ([Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl) as a monooxygenase catalyst, zinc powder as a reductant, benzoic anhydride as an acylating agent and cyclohexene as a substrate. The turnover number of the catalyst of about 100 is obtained for 12 h (reaction time). The result implies that BV<sup>2+</sup> ion plays an important role as an electron mediator from zinc powder to manganese porphyrin. Further the effectiveness of BV<sup>2+</sup> ion is discussed in detail from the dependence of the quantity of the produced epoxide on the concentration of [Mn<sup>III</sup>(tpp)]Cl and 1-methylimidazole as an axial ligand.

---