

## ジ( $\mu$ -オキシド)二核ニッケル(III)錯体の酸化活性に及ぼすカルボキシラートの配位効果

(阪大院工) ○小雲 諒一郎・森本 祐麻・伊東 忍

Effects of Carboxylate Coordination on the Oxidation Reactivity of a Di( $\mu$ -oxido)dinickel(III) Complex (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Ryoichiro Ogumo, Yuma Morimoto, Shinobu Itoh

Metalloenzymes often employ a dinuclear-metal center bridged by a carboxylate group such as in methane monooxygenase (sMMO). Such a dinuclear-metal core is converted to a high-valent di( $\mu$ -oxido)dimetal species during the dioxygen activation process, for which numerous numbers of the model complexes have been developed to elucidate the redox reactivity. However, there is no report on the effect of carboxylate bridging ligand on the electronic structure and reactivity of the di( $\mu$ -oxido)dimetal species. We herein report the enhancement of the oxidation reactivity of a di( $\mu$ -oxido)dinickel(III) complex by the coordination of carboxylate anion.

Addition of benzoate anion into the solution of di( $\mu$ -oxido)dinickel(III) complex (**O**) supported by a bis-quinolyl amine ligand formed the corresponding benzoate-adduct complex (**O<sup>OBz</sup>**). The formation constant  $K$  was determined to be  $9.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . The formation of **O<sup>OBz</sup>** was also confirmed by CSI-MS. The benzoate coordination accelerated hydrogen atom abstraction reaction from 1,4-cyclohexadiene by 64-folds compared to the reaction with **O** itself. Such an enhancement of reactivity was also observed in oxidation of other external substrates. The effects of carboxylate coordination on the reactivity will be discussed.

**Keywords** : Di( $\mu$ -oxido) Complex; Hydrogen Peroxide; Benzoate Anion; Reactive Oxidant

カルボキシラートで架橋された二核金属中心は金属酵素の活性中心にも数多く存在し、代表的なものの1つにメタン酸化酵素がある。このような二核金属中心は高い反応性を有するジ( $\mu$ -オキシド)二核金属種に変換することができ、その反応性を解明するために数多くのモデル錯体が開発されてきた。しかしカルボキシラートの配位がジ( $\mu$ -オキシド)二核金属種の電子状態や反応性に与える効果については報告例がない。本発表ではカルボキシラートの配位によるジ( $\mu$ -オキシド)二核ニッケル(III)錯体の活性化について検討した結果を報告する。

ビスキノリルアミン配位子に支持されたジ( $\mu$ -オキシド)二核ニッケル(III)錯体 (**O**) に安息香酸アニオンを添加すると、安息香酸付加体 (**O<sup>OBz</sup>**) が形成された (錯形成定数  $K = 9.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ )。 **O<sup>OBz</sup>** の生成は CSI-MS によっても確認された。安息香酸の配位は 1,4-シクロヘキサジエンからの水素引き抜き反応を 64 倍加速した。このような反応の加速効果は他の基質の酸化反応においても観測された。

**Scheme 1.** Coordination of benzoate anion to **O** to form **O<sup>OBz</sup>**.

