

ニッケル(II)-カルボン酸錯体のオゾン酸化による有機過酸錯体の生成反応における置換基効果

(阪大院工) ○森本 祐麻・播木 亮太朗・伊東 忍

Substituent Effects on Formation Reaction of Nickel(II)-percarboxylate Complex by Ozone Oxidation of Nickel(II)-carboxylate Complexes

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Yuma Morimoto, Ryotaro Hariki, Shinobu Itoh

Reductive cleavage of O–O bonds are usually endothermic process, which is a driving force of oxidation reactions by peroxide or peracid oxidant. The reverse process is an energetically unfavorable process, so that a limited number of direct observation of the O–O bond formation reaction has been reported. We herein report Ni(II)-percarboxylate complexes formation by ozone oxidation of the corresponding Ni(II)-carboxylate complexes.

Introduction of ozone gas into a 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol solution of $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tmpa})(m\text{-CBA})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ (tmpa: tris(2-pyridylmethyl)amine, $m\text{-CBA}^-$: m -chlorobenzoate) (**1**, 30 μM) containing triphenylborane (0.30 mM) produced a characteristic absorption band at 393 nm ($\epsilon = 3.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The same spectrum was obtained by the reaction of nickel(II) complexes with m -chloroperbenzoic acid. The generated species was characterized as $[\text{Ni}^{\text{II}}(m\text{-CPBA})(\text{tmpa})]^+$ ($m\text{-CPBA}^-$: m -chloroperbenzoate) (**2**) in a spin-triplet ground state with ESI-mass, Raman, IR, and ^1H -NMR spectroscopies. Employment of ^{18}O -labeled complex endorsed the occurrence of O–O bond formation between the oxygen of the benzoate ligand and that of ozone (Scheme 1). Nickel(II) complexes with other carboxylate ligands were also converted to the corresponding peracid complexes in the similar manner. The yields of peracid complex became higher when the carboxylate ligands with lower electron donor ability were employed.

Keywords: *Percarboxylate Ni(II)-complex; O–O Bond Formation; Ozone; Fluorous Solvent*

酸素-酸素結合の還元的開裂は大きな発熱過程であり、これはペルオキシドや過酸による酸化反応の駆動力となっている。その逆反応である酸素-酸素結合形成反応は熱的に不利な過程であるため、直接この過程を観

測した例は限られている。本発表ではニッケル(II)-カルボン酸錯体のオゾン酸化によるニッケル(II)-有機過酸錯体生成反応について検討した結果を報告する。

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tmpa})(m\text{-CBA})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ (30 μM) (tmpa: トリス(2-ピリジルメチル)アミン) (**1**) の $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$ 溶液に、トリフェニルボラン (0.30 mM) を加えオゾンを流通させると、瞬時に 393 nm ($\epsilon = 3.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) に吸収極大を有する化学種が生成した (Scheme 1)。この吸収帯はニッケル(II)錯体にメタクロロ過安息香酸を加えることでも生成した。質量分析および各種分光法より、生成物をメタクロロ過安息香酸のニッケル(II)錯体 **2** と帰属した。 ^{18}O 同位体標識実験よりカルボン酸アニオンの酸素とオゾンの酸素の間の結合生成を確認した。同様にして他のニッケル(II)カルボン酸錯体も、対応する過酸錯体へと転換することが可能であった。電子供与性が低いカルボン酸のニッケル(II)錯体を用いた際に、より高い収率で反応が進行した。

Scheme 1. Ozone oxidation of **1** to form **2**.

