

密度汎関数法によるシリカ上の Ru 固定化触媒の選択的酸化反応機構の研究

東大院新領域 佐々木岳彦, 分子研 唯美津木, 電通大 岩澤康裕

<序> 我々のグループでは、シリカ上に調製した Ru 固定化触媒[1]に関して、波長の異なる紫外光による異なる UV 吸収帯を示す中間体同士の可逆的なスイッチング挙動と、シクロアルカンの光酸化反応活性について報告している[2]が、この触媒は、イソブチルアルデヒド (IBA) の選択的な酸化反応と IBA 存在下でのスチルベンを選択的なエポキシ化反応がそれぞれ進行し、スチルベンの存在の有無でこれらの反応がスイッチングする特徴的な系である。IBA の酸化反応は活性化エネルギーが 48 kJ mol^{-1} で、スチルベンのエポキシ化反応の活性化エネルギーの 99 kJ mol^{-1} よりはるかに低い反応障壁であるにもかかわらず、スチルベンが存在すると完全に反応がストップするという興味深い挙動が観測された。密度汎関数法の計算により、反応中間体、遷移状態を探索し、高選択的な反応性とスイッチング挙動の解明に取り組んだ[3]。

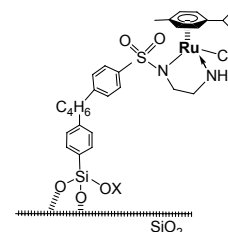
<結果と考察> 計算には、Gaussian03 を使用し、基底関数は DGDZVP を用いた。汎関数としては非経験的なハイブリッド GGA 汎関数である PBE0 を用いた。IBA の酸化反応の際には、配位不飽和な Ru 錯体(1)に酸素分子と IBA が配位した状態(2)Ru(O₂)(IBA) にまず変化する。(1)から(2)への変化には、 175 kJ mol^{-1} の吸着によるエネルギー安定化が起きる。次に Ru 錯体に分子状吸着した酸素分子の結合が伸張して IBA のカルボニル炭素と相互作用し(3)Ru(O-O)(IBA)、O-O 結合が切断して、Ru=O と IBA-O 中間体(4)を経て、IBA が酸化され、酸の吸着状態(5)に変化する (Ru(O)(Acid))。中間体(5)は更に次の IBA と相互作用して中間体(6)に変化し、Ru と直接結合していた酸素原子 (Ru=O) が吸着 IBA のカルボニル炭素を攻撃して(7)、2 分子目の IBA も酸化されて、2 分子目の酸が配位した状態(8)に変化する。なお、Ru=O はヨードメトリーによって実験的にも検出されている。2 分子の酸が脱離する過程は吸熱過程であるが、次の反応サイクルのための IBA と酸素分子が吸着して状態(2)に変化する際の、状態(8)から状態(2)へのエネルギー収支は 2 kJ mol^{-1} の発熱過程となっており、円滑に触媒サイクルとして進行する。IBA 酸化の触媒反応に関しては、最大の活性化障壁となっているのは(2)から(3)への 57 kJ mol^{-1} であり、その他の過程は、 $20\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度の活性化エネルギーであり、(2)から(3)の O-O 結合切断が律速段階となっている。

t-スチルベンのエポキシ化反応の結果、及び GRRM を用いた検討に関しては、当日報告する。

[1] M. Tada, R. Coquet, J. Yoshida, M. Kinoshita, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7220 (2007).

[2] M. Tada, Y. Akatsuka, Y. Yang, T. Sasaki, M. Kinoshita, K. Motokura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9252 (2008).

[3] M. Tada, S. Muratsugu, M. Kinoshita, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 713-724 (2010).



スキーム 1 Ru 固定化錯体の構造

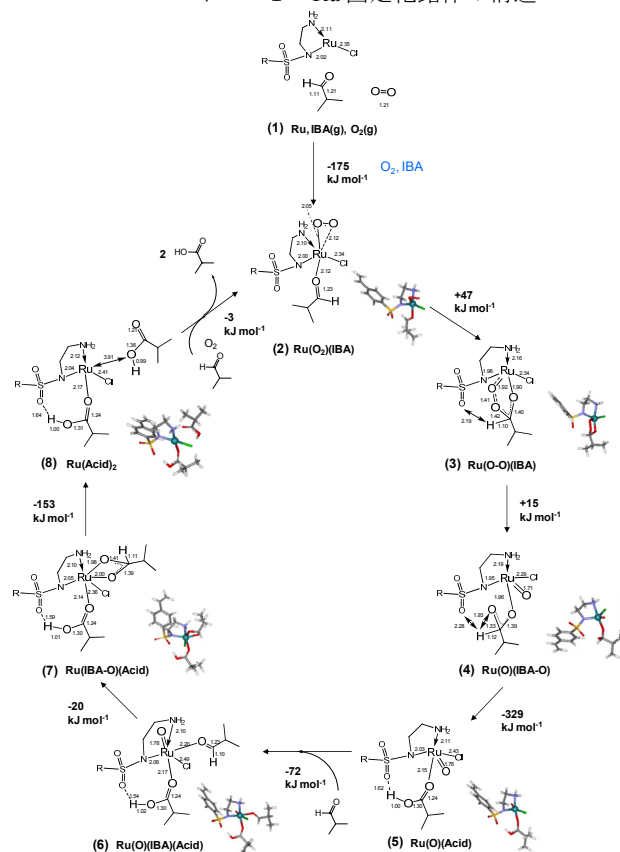


図 1 IBA 選択酸化反応の反応経路と中間体