

## B<sub>12</sub>-TiO<sub>2</sub> 複合触媒によるベンゾトリクロリドの脱塩素化反応の理論研究

(九大先導研<sup>1</sup>・九大院工<sup>2</sup>) ○今村 健仁<sup>1</sup>・塩田 淑仁<sup>1</sup>・寫越 恒<sup>2</sup>・久枝 良雄<sup>2</sup>・吉澤 一成<sup>1</sup>  
Theoretical study of dechlorination radical reactions of benzotrichloride by B<sub>12</sub>-TiO<sub>2</sub> (<sup>1</sup>IMCE, Kyushu University, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Kenji Imamura,<sup>1</sup> Yoshihito Shiota,<sup>1</sup> Hisashi Shimakoshi,<sup>2</sup> Yoshio Hisaede,<sup>2</sup> Kazunari Yoshizawa<sup>1</sup>

【緒言】コバラミン誘導体 (B<sub>12</sub>) と酸化チタンによる複合触媒は、トリクロロ有機化合物の脱塩素化における触媒として注目されている。酸化チタンの表面にある B<sub>12</sub> の共有結合はトリクロロ有機化合物を温和な状況下で脱塩素化させることで酸塩化物となり、溶媒と反応してエステルやアミドに変換できる。今回はトリクロロ有機化合物のうちベンゾトリクロリドの脱塩素化反応に着目した。すでに反応中間体である塩化ベンゾイルが得られることは確認されている<sup>1</sup>が、ベンゾトリクロリドから塩化ベンゾイルに至るまでの反応経路は未だ解明されていない。そこで今回は、脱塩素化におけるラジカル反応の経路を理論化学的に解明した。

【計算方法】密度汎関数のひとつである B3LYP 法を用いて構造最適化を行い安定な構造と遷移状態の構造を求めた。プログラムには Gaussian09 を用い、基底関数にはすべての原子に対して 6-31G\*基底を用いた。実験条件を考慮してメタノールを溶媒として、溶媒効果を連続誘導体モデルで取り込んだ。

【結果および考察】理論化学的に提案した反応機構 (図 1) を 6 つの素反応にわけて解析した。中間生成物に 3 つの O-O 結合をもつ化合物 **3** を経由する反応経路 1 と 1 つの O-O 結合をもつ化合物 **6** を経由する反応経路 2 にわけることができる。反応経路全体のエネルギーを比較すると反応経路 1,2 ともに 114.9 kcal/mol の発熱反応であり、どちらの経路であっても最終目的物である塩化ベンゾイル (**5**) は容易に得られる。しかし、化合物 **2** の生成量によって通る反応経路が異なることがわかった。化合物 **2** はラジカル **1** と酸素の反応 (Step1) によって生成される。したがって酸素の分圧によって化合物 **2** の生成量は変化する。酸素分圧が大きい場合、化合物 **2** が多く生成されるため化合物 **2** で反応が起きやすく (Step2) 反応経路 1 を通る。一方酸素分圧が小さい場合、化合物 **2** が生成されると速やかにラジカル **1** と反応し (Step5) 反応経路 2 を通る。以上の結果からベンゾトリクロリドの脱塩素化反応は酸素分圧によって異なる反応機構で進行することが理論的に示された。

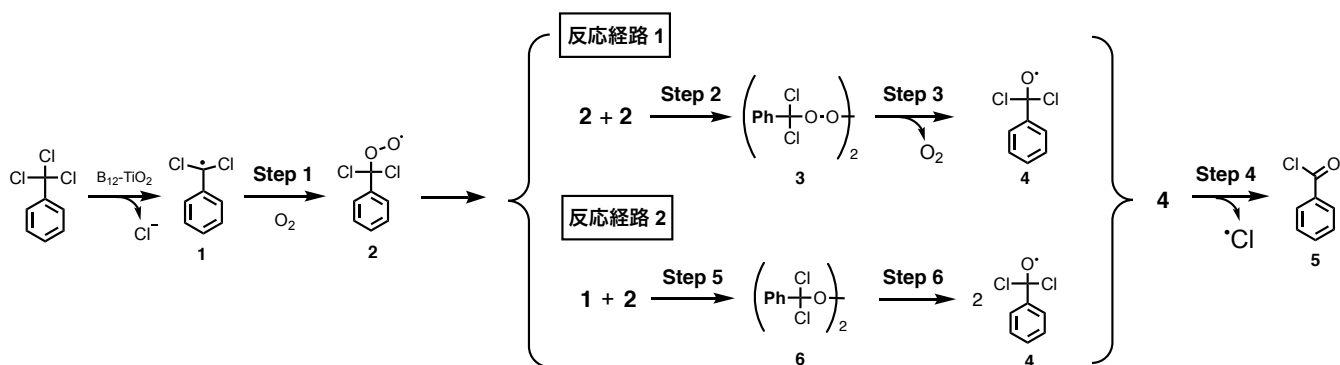


図 1. 脱塩素化反応の提案した反応機構