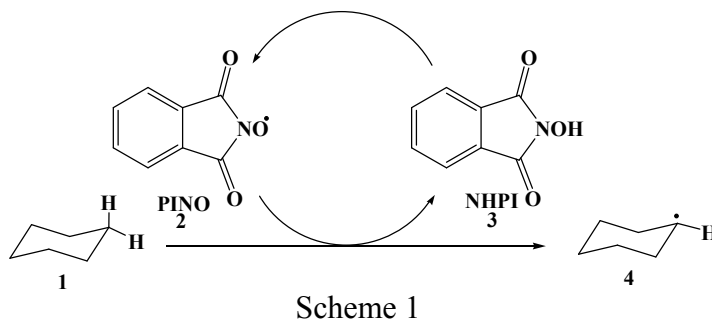


## N-hydroxyphthalimide(NHPI)を用いた炭化水素の好氣的酸化に関する理論的研究

(山口大院理工) ○河本紘志, 隅本倫徳, 堀憲次

## 【序論】

炭化水素の好氣的酸化はアルコールやアルデヒド、ケトン、カルボン酸、エポキシのような酸素を含んだ化合物を生産するための非常に重要な過程である。酸化により得られたシクロヘキサノンやシクロヘキサノールは最終的にカプロラクタム、アジピン酸、1,6-ジアミノヘキサンとなり、6-ナイロンや 6,6-ナイロンの原料として使用される。近年、Ishii らによって N-hydroxyphthalimide(NHPI) 触媒により炭化水素から炭素ラジカルを生成する研究が行われている。<sup>1</sup> Scheme 1 にシクロヘキサン **1** を用いた NHPI 触媒によるシクロヘキシルラジカル **4** が生成する機構を示した。この NHPI **3** はコバルト(II) 錯体と反応し phthalimide N-oxyl (PINO)ラジカル **2** を生成する。PINO ラジカルは炭化水素から水素を引き抜き炭素ラジカルを生成する。その後、生成した炭素ラジカルは酸素と反応し、ケトンなどに至る。しかしながら、NHPI を用いた酸化反応のメカニズムは明らかとなっていない。そこで本研究では、密度汎関数理論(DFT)計算を用いたシクロヘキサンの好氣的酸化の反応メカニズムの詳細な検討を行った。

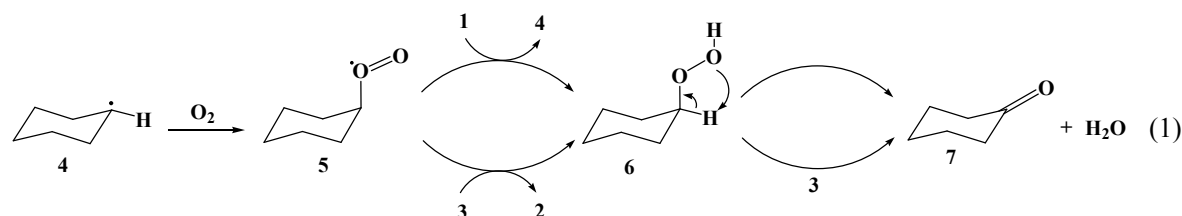


## 【計算方法】

全ての構造最適化及び振動解析には、Gaussian03 を用いて B3LYP/6-31G\*レベルで計算を行った。

## 【結果と考察】

図 1 にシクロヘキシルラジカル生成のエネルギーダイアグラムを示した。**1** から **4** の反応の活性化エネルギー( $E_a$ )は  $22.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、反応の生成物(**3**, **4**)は反応物(**1**, **2**)よりも  $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  不安定であると計算された。この結果は **4** の生成が可逆的であることを示唆している。



**4** からシクロヘキサノン **7** を生成する酸化反応を式 1 に示した。<sup>2</sup> シクロヘキシルラジカル **4** は三重項酸素と反応し **5** を生成する。この三重項酸素との反応は、目立った障壁はなく進行するという結果が得られる。そのときの安定化エネルギー( $\Delta E$ )は  $-57.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  と計算された。そのため、**4** は容易に酸素と反応し **5** を不可逆的に生成すると考えられる。

酸化された **5** は、その後水素を引き抜きヒドロペルオキシシクロヘキサン **6** を生成する。このラジカルが、

NHPI **3** 又はシクロヘキサノール **1** の水素を引き抜く可能性について検討を行った。図2にシクロヘキサノール生成までのエネルギーダイアグラムを示した。**3** の水素を引き抜く反応の  $E_a$ 、 $\Delta E$  はそれぞれ 11.7、2.5 kcal mol<sup>-1</sup> で **6** と **2** を生成すると計算された。**1** の水素を引き抜いて **6** と **4** を生成するラジカル成長反応

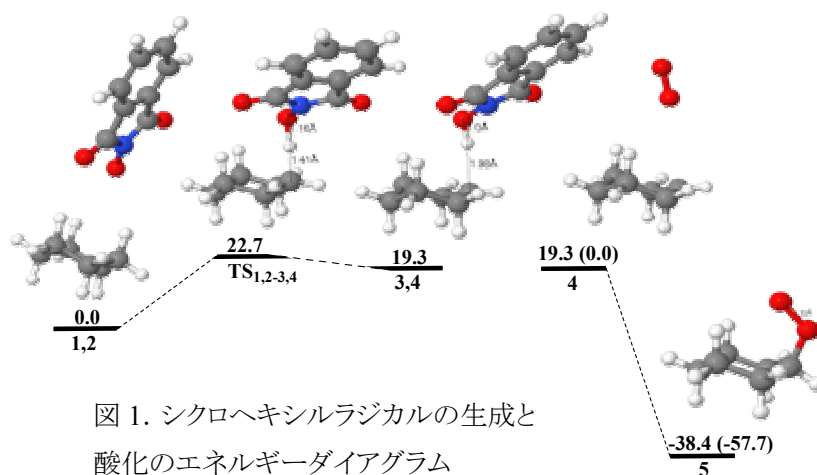


図 1. シクロヘキシルラジカルの生成と酸化のエネルギーダイアグラム

の  $E_a$ 、 $\Delta E$  はそれぞれ 24.2、19.7 kcal mol<sup>-1</sup> と計算された。この計算結果は NHPI の水素の方がシクロヘキサノールの水素より引き抜きやすいことを示している。

**6** を脱水しシクロヘキサノール **7** になる反応について検討を行った。**6** のみで脱水が起こる場合、遷移状態 TS<sub>6-7</sub> は 4 員環型の構造をとっている。 $E_a$  は 54.4 kcal mol<sup>-1</sup> と高い値が得られた。そのため、NHPI **3** のヒドロキシル基を挟み、6 員環型の構造 TS<sub>6,3-7,3</sub> を経る経路について検討を行った。この経路の  $E_a$  は 33.8 kcal mol<sup>-1</sup> と計算され、4 員環型の構造 TS<sub>6-7</sub> を経る経路に比べて約 20 kcal mol<sup>-1</sup> 低くなると計算された。この結果は、6 員環型の遷移状態を経由して反応が進行していることを示している。 $\Delta E$  は -57.6 kcal mol<sup>-1</sup> と大きく安定化していることから、シクロヘキサノール生成は不可逆と考えられる。

このシクロヘキサノールの好氣的酸化は金属の存在下、75°C でシクロヘキサノールが合成されていることから、計算された経路は熱力学的にも妥当であると考えられる。

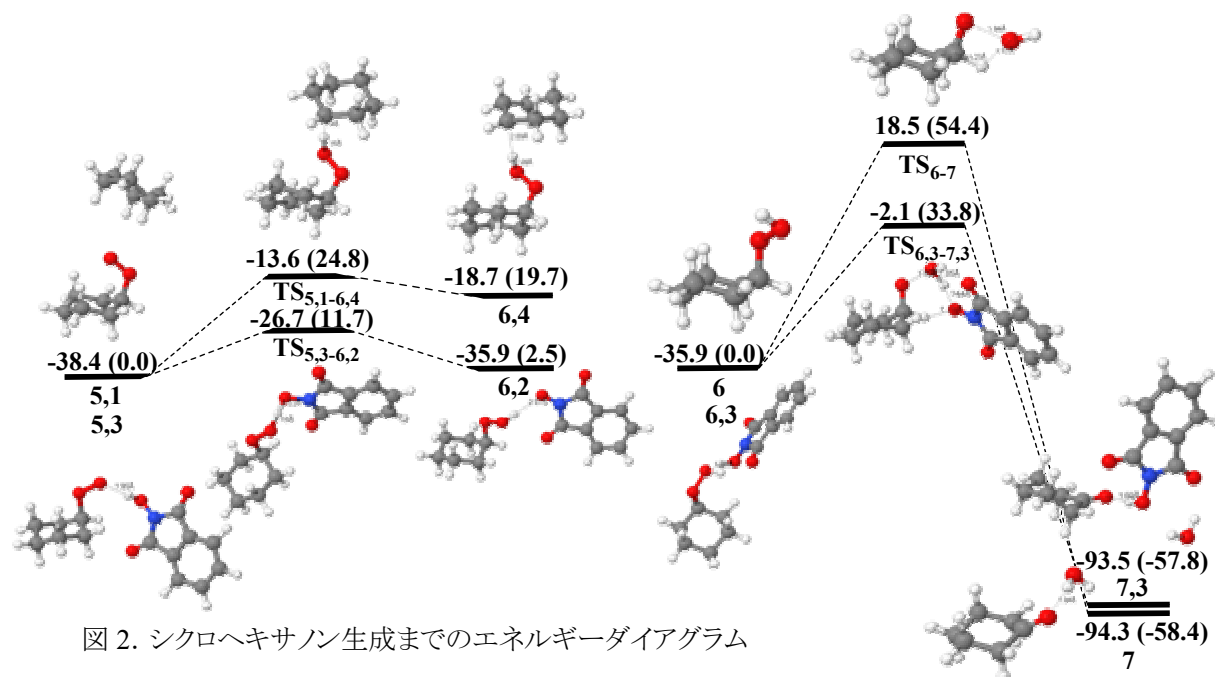


図 2. シクロヘキサノール生成までのエネルギーダイアグラム

<sup>1</sup> Y. Ishii, S. Sakaguchi, *Catal. Today*, 117 105 (2006)

<sup>2</sup> T. Iwahama, K. Syojyo, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Org. Process Res. Dev.*, 2 255 (1998)