

アルミナに担持された水酸化ルテニウム触媒を用いた

アルコール酸化反応の理論的研究

(東大院工) ○二階堂文也, 牛山浩, 山下晃一

1. はじめに [1] [2]

山口・水野らによるアルミナやチタニア上に高分散担持された水酸化ルテニウム触媒 ($\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$) は, アルコールのラセミ化反応に対して高活性, 高選択的な不均一系触媒となる. また, 分子状酸素を供給することにより $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いてアルコールを高活性, 高選択的に酸化させることもできる. 提唱されている反応機構, 実験的に決定されている律速段階, 活性化エネルギーは図 1, 表 1 の通りである. 触媒表面の構造についても詳しく解析されており, XRD, XPS, ESR, EXAFS により, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$ 表面上には $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマー及び $\text{Ru}(\text{OH})_x$ ポリマーが存在していることがわかっている. しかしラセミ化の反応速度が $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーの量に直線的に依存していること(図 2)から $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーがラセミ化反応の活性点であると説明されており(図 3), ラセミ化反応において担体の効果は小さいとも予想できる.

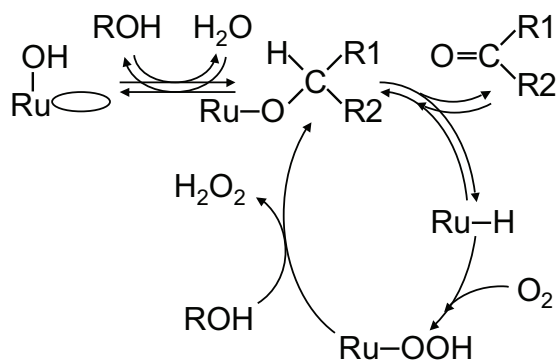

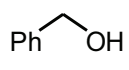


図 1 提唱されている反応機構

表 1 律速段階・活性化エネルギー

	ラセミ化	酸化
律速段階	Ru-H 解離	ヒドリド引き抜き
活性化エネルギー	0.52 eV  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.53 eV  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

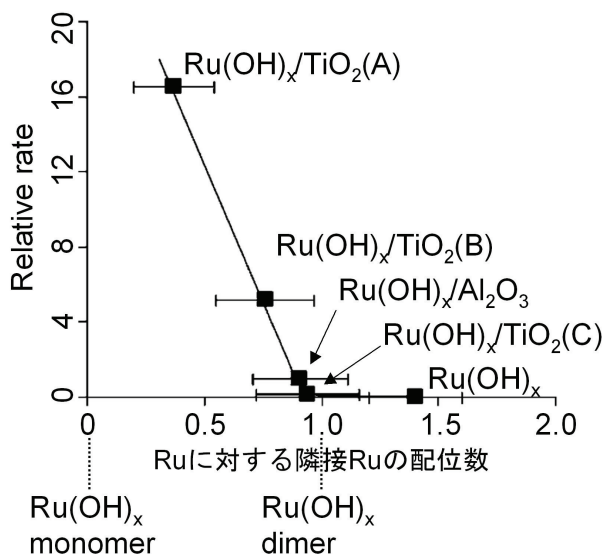


図 2 ラセミ化反応の速度

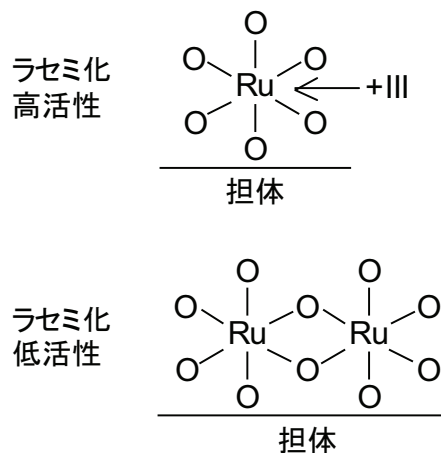


図 3 ラセミ化の活性点の構造

2. 研究の目的

理論計算の立場から

- (1) 提唱されているラセミ化反応，酸化反応の反応機構を検証する。
- (2) $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーと $\text{Ru}(\text{OH})_x$ ポリマーの違いを調べる。

3. 計算手法・モデル化

3.1. 計算手法

Gaussian 03 を用いて構造最適化を B3LYP/Ru : LanL2TZf ,その他 6-311G(d,2p) レベルで行い, その構造におけるエネルギーを MP2/Ru : LanL2TZf ,その他 6-311G(d,2p) レベルで算出した。

3.2. 触媒反応のモデル化

-1 価の配位子である OH を 3 つ，中性の配位子である H_2O を 3 つ Ru に結合させた $\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ を $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーの触媒モデルとした。 $\text{Ru}(\text{OH})_x$ ポリマーについても同様に $\text{Ru}(\text{OH})_x$ ダイマーの触媒モデルを作成した。 反応基質には 2-ブタノールを選んだ。

4. 計算結果

4.1. 触媒モデルの検証

$\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーの触媒モデル $\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ で Hammett plot を行って，モデル化の妥当性を検証した。 $\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ には Al や Ti が含まれていないが，それにもかかわらず，Hammett plot の結果は実験と極めて良好な一致を示した。 これは，少なくともヒドリドの引き抜き過程においては担体の効果が小さいことを示唆するものである。

4.2. $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーモデル上でのラセミ化反応，酸化反応

ラセミ化反応の律速段階である Ru-H 解離反応の活性化エネルギーは実験値と概ね一致した。 しかし，図 1 に沿って計算すると酸化反応の律速段階であるはずのヒドリド引き抜き反応よりも， O_2 挿入反応の方が活性化エネルギーが高かった。 そこで酸素とアルコールの順番を入れ替えた図 4 のような反応機構を考えて計算したところ，酸素挿入反応の活性化エネルギーがヒドリド引き抜き反応よりも低くなった。 さらに，図 5 の経路についても計算してみたところ，こちらも酸素挿入反応の活性化エネルギーは図 1 のときよりも低くなった。

4.3. $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーと $\text{Ru}(\text{OH})_x$ ポリマーの違い

ラセミ化反応の活性点は $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーであると考えられているが， $\text{Ru}(\text{OH})_x$ モノマーモデルでも $\text{Ru}(\text{OH})_x$ ダイマーモデルでも Ru-H 解離反応の活性化エネルギーに大きな違いは見られなかった。

これらの結果の解釈は当日報告する。

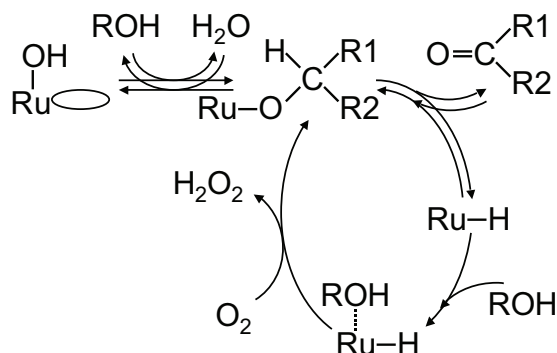


図 4 新しく考えた反応機構(1)

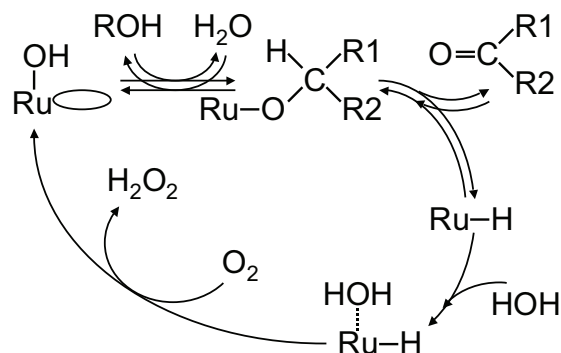


図 5 新しく考えた反応機構(2)

[1] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4353

[2] K. Yamaguchi, T. Koike, J. W. Kim, Y. Ogasawara, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11480