

かご状チタン酸化物 (Ti-T₁₂) の分子内エチレン酸化反応の理論的研究

(群馬大院・理工)○中田 茂行、駒形 洋輔、工藤 貴子

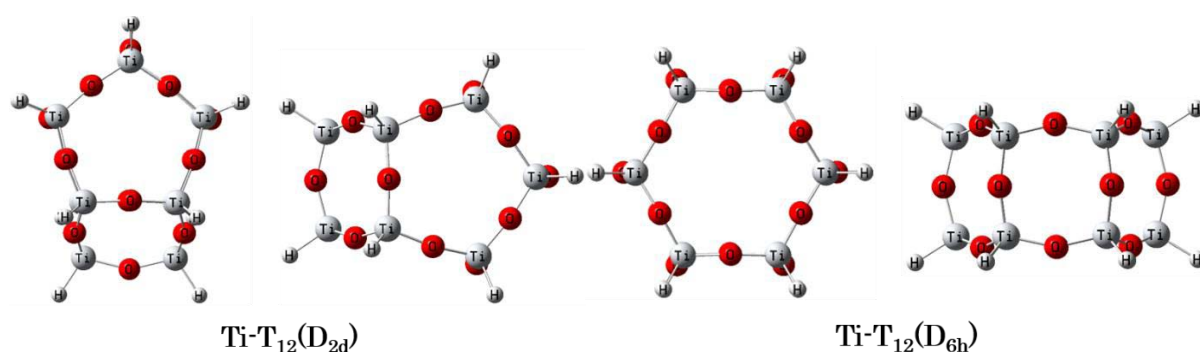
Theoretical Study of the Oxidation Reaction of Ethylene
inside Titanosilsequioxane (Ti-POSS)

(Graduate School of Science and Technology, Gunma University)

○Shigeyuki Nakada, Yosuke Komagata and Takako Kudo

<緒言> Ti-O 結合を有するチタン酸化物は、オレフィンの酸化反応の有用な触媒として知られる。しかしながら、表面部分（二次元的）における酸化反応は数多く研究されているが、四方を Ti-O 結合で囲まれた三次元的な空間内における酸化反応は確認されていない。そこで、本研究では三次元での酸化反応の実現のため、シロキサン結合を骨格とするかご状シルセスキオキサン (POSS) の骨格原子であるケイ素をチタンに置換した、チタノシルセスキオキサン ((HTiO_{1.5})₁₂, Ti-T₁₂) を用いる事にした。そして、そのかご構造を利用した酸素原子・分子による分子内エチレン酸化反応の反応機構について、量子化学計算により明らかにする事を目的とした。

反応に影響を及ぼす因子として、まずは、酸素原子・分子の一重項状態、三重項状態による違いを比較した。さらに、ホスト分子である Ti-POSS の特徴を明らかにするために、包摂化合物（生成物）の安定性に関するケイ素およびチタン・ケイ素混合類縁体 (Si-T₁₂、Si₆Ti₆-T₁₂) との比較をおこなった。加えて、Ti-T₁₂ には、10 員環面を持つ D_{2d} 体と 12 員環面を持つ D_{6h} 体の二種類の異性体が存在する。これらの異性体のかご構造の影響についても調べた。

図 1 Ti-T₁₂ D_{2d} 体と D_{6h} 体の構造（上面と側面からみた構造）

<計算方法> プログラムは Gaussian09 を用いた。分子構造の最適化は HF レベルで行い、一重項状態の系には RHF を、三重項状態の系は UHF を用いた。また、生成物における Ti-T₁₂ の骨格とエチレン酸化生成物との相互作用は電子相関を取り入れた MP2 法を用いてエネルギー分割法により解析した。基底関数は 6-31G*を用いた。すべての構造に対して基準振動解析を行い、遷移状態から反応経路を決定するために IRC 計算を行った。

D_{2d}体とD_{6h}体の構造とエチレン包摂化の比較 D_{2d}体は10員環面4つと8員環面4つから構成されるのに対して、D_{6h}体は12員環面2つと8員環面6つから構成される(図1参照)。エネルギーを比較するとD_{2d}体の方が約5kcal/mol(HF/6-31G*)安定化していることが判明した。これはケイ素のPOSSと同様の傾向である。しかし、エチレン包摂化反応を比べると生成物や遷移状態はD_{6h}体の方が安定化している。これはD_{6h}体の方が内部の空間が大きく、エチレンを包摂化した場合に反発するエネルギーが小さいためであると考えられる。

酸素分子による酸化反応 一重項状態での酸化反応は、 Ti-T_{12} の骨格は、 O_2 分子の結合を開裂する (O_2 活性化) のに非常に大きな役割を果たすことが分かった。また、得られた生成物はかご外部のものより安定化している。このことから、 Ti-T_{12} のエチレン酸化促進剤としての有用性がうかがえる。一方で、三重項状態の O_2 は O と同様に骨格 Ti との相互作用がみられず、 T_{12} に侵入した場合、空間的な反発を緩和出来ずエネルギー的に不利であることが判明した。

- ・変形エネルギー = (生成物のかごの骨格のエネルギー)
 － (構造最適化されたかごのエネルギー)
- ・相互作用エネルギー = (包摂体全エネルギー)
 － (変形したかご骨格のエネルギー+包摂される化学種のエネルギー)
- ・包摂化エネルギー = (変形エネルギー) + (相互作用エネルギー)

OC₂H₄@Ti-Ti₁₂ OC₂H₄@Si₆Ti₆-Ti₁₂ OC₂H₄@Si-Ti₁₂

<参考文献> Y. Komagata, T. Iimura, N. Shima and T. Kudo, *Int. J. Pol. Sci.*, **2012**, ID 391325 (2012).