

3P103

ヒドリド還元機構に関する理論的研究

(金沢大・理工¹, 金沢大院・自然²) ○前田晃毅¹, 村田一成¹, 堀優太², 井田朋智^{1,2}, 水野元博^{1,2}

Theoretical study of the hydride reduction mechanism

(Kanazawa University of Science and Engineering¹,

and Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University²)

○Koki Maeda¹, Kazunari Murata¹, Yuta Hori², Tomonori Ida^{1,2}, Motohiro Mizuno^{1,2}

【序】

有機化学反応のような ps オーダーかそれよりも短い時間で起こる現象を体系的に捉えるためには、実験からのアプローチだけでは困難である。そこで、化学的現象を扱うのに適した近似と概念が導入された、量子化学計算によってその体系化を補完することがまず考えられる。

本研究で注目したヒドリド還元反応は、カルボニル化合物の還元において広く用いられているが、その反応機構には様々な経路が提唱されており、未だ見解の一致には至っていない。一般的にヒドリド還元反応とは、2 電子を有した水素原子がカルボニル炭素に求核攻撃する現象であるとされているが、その詳細は、①電子→プロトン→電子、②電子→水素原子、③水素原子→電子、の物質移動機構が予想されている。

そこで本研究では、代表的な還元試薬として用いられる水素化ホウ素 (BH_4^-) 及び水素化アルミニウム (AlH_4^-) とカルボニル化合物の反応系に着目し、量子化学計算によって得られる電子状態や反応座標を解析することにより、ヒドリド還元反応の本質的理解を目的とする。

【計算】

Fig.1 に示されるような、 H_2CO と XH_4^- ($\text{X} = \text{B}, \text{Al}$) の始原系及び生成系を基礎に置いて、その間で生じる遷移状態を探索した。次に、固有反応座標 (IRC) 計算を実行することで、得られた遷移状態構造を経由する反応経路である、始原系→遷移状態→生成系を確認した。その際の電荷密度変化を自然軌道に対する電荷密度解析から割り出した。すべての計算は Gaussian 09 で行い、計算方法として MP2、基底関数として Aug-CC-pVTZ を選択した。なお、カルボニル化合物にアセトンを用いた場合の置換基効果や、カウンターイオン効果についても計算及び解析を行った。

【結果と考察】

ホルムアルデヒド (H_2CO) と還元試薬 (BH_4^- 及び AlH_4^-) の反応経路と各反応座標におけるエネルギーを IRC 計算により求めた。Fig.2 に反応経路に対する全エネルギー変化を示す。ここで、横軸は IRC 計算によって得られ

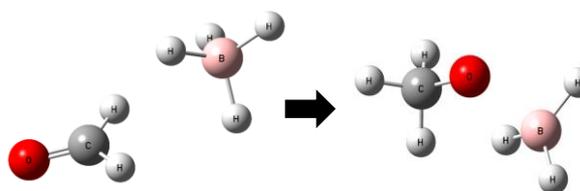


Fig.1 始原系及び生成系の構造

た座標であり、原点 0 が遷移状態の位置を表す。今後示される図は、この IRC 計算で得られた座標に沿って解析が行われたものである。AlH₄⁻反応系が BH₄⁻より低い活性化エネルギーを示したことは、AlH₄⁻が強い還元作用を有するという実験結果と一致し、計算の妥当性を裏付けている。

ヒドリド移動の開始点とその動的挙動を明らかにするために、次式で定義される転移パラメータ α を導入した。

$$\alpha \equiv \Delta\gamma_{X-H} / (\Delta\gamma_{C-H} + \Delta\gamma_{X-H})$$

$\Delta\gamma$ は、移動している H とカルボニル炭素または水素化物の中心元素 X との相対距離を表す。上式から、 $\alpha = 0$ では Fig.1 に示される始原系構造を、 $\alpha = 1$ では生成系構造を形成することに相当する。転移パラメータ α の反応座標依存性を Fig.3(a)に示す。Fig.3(a)から、いずれの反応系についても遷移状態前に H の移動が起こり始めていることがわかる。また、BH₄⁻では遷移状態前に転移が完了しているのに対して、AlH₄⁻では、遷移状態において H はカルボニル炭素と水素化物の中間に存在していた。次に、電子移動の詳細を調べるために、各反応系をカルボニル化合物、水素化物、移動する H の 3 グ

グループに分け、各原子上の電荷の総和を電荷密度として解析した。Fig.3(b)に BH₄⁻反応系における電荷密度の反応座標依存性を示す。この図より、H の移動開始前に H₂CO の電荷がマイナス側へ大きく遷移していることから、水素化物からカルボニル炭素への電荷移動が生じていることがわかる。また、H は水素化物からカルボニル炭素への移動前後において、ほとんど無電荷状態であった。以上のことから、ヒドリド還元機構は 1 電子移動に続く水素原子の移動という過程を経ると考えられる。

カルボニル化合物の置換基効果やカウンターイオン効果に関する詳細は、当日ポスターにて発表する。

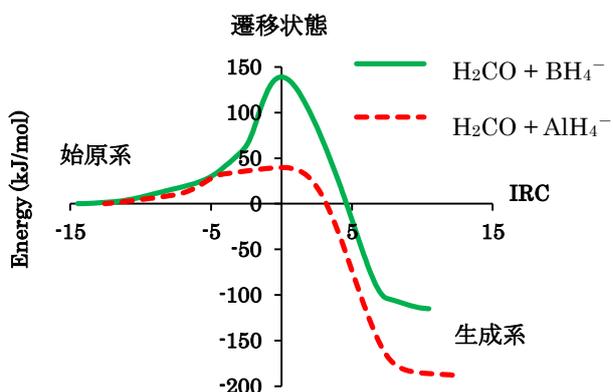


Fig.2 IRC に対する全エネルギー変化

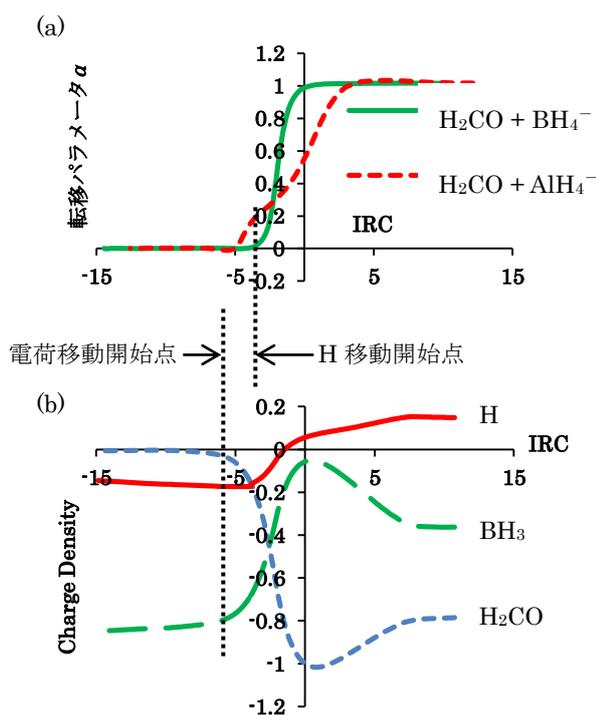


Fig.3 (a) 転移パラメータ α の反応座標依存性 (b) BH₄⁻反応系における電荷密度の反応座標依存性