

油水界面における塩基触媒反応の理論研究

¹東北大院・理, ²京都大学ESICB

○小泉 愛¹, 田原 寛文¹, 平野 智倫¹, Wang Lingjian¹, 森田 明弘^{1,2}

Theoretical research of base catalysis reaction via water-oil interface

○Ai Koizumi¹, Hirofumi Tahara¹, Tomonori Hirano¹, Lingjian Wang¹, Akihiro Morita^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】

Phase transfer catalysis (PTC) at oil-water interface facilitates reactions of organic substrates soluble in organic phase with anions soluble in aqueous phase. However, microscopic understanding of PTC reactions has been a challenging issue, mainly because selective measurement of the interfacial species is difficult experimentally. We investigate microscopic mechanism of PTC reactions, especially isomerization of allylbenzene under PTC/OH conditions. This reaction includes (1) ion transfer from water to oil with the help of PTC and (2) base-catalyzed reaction of substrates in the oil phase. These mechanisms are studied by ab initio calculations and MD simulation.

【序】相間移動触媒 (phase transfer catalyst, PTC) ^[1]は親油性の試薬と親水性の試薬の反応を油水二相下で起こす手法で、工業的に多く用いられている。反応機構についても実験的によく調べられており、触媒の構造や溶媒の種類を系統的に変化させその反応性が議論されてきた。しかし液液界面をまたぐ物質輸送と界面近傍でおこる化学反応の実体を分子レベルで捉えることは、実験レベルでは限界があった。その最大の理由は、液液界面の分子

を選択的に観測する実験的な手法が殆どなかったため、これまでには主に反応速度論をもとに定性的な議論から反応機構 (Fig.1 など) が提案されていた。

この反応には {①界面のどの程度近傍で反応が起こるのか, ②イオンの移動効率は何で決定されるか, ③イオン移動に伴う PTC や水和水は反応性にどのような影響を与えるか} などの未解決な問題がある。我々の研究室では近年液液界面のイオン輸送を分子動力学シミュレーションでアプローチしてきた。本研究では、液液界面の PTC によるイオン輸送と化学反応の分子レベルでの詳細を明らかにすることを目指す。

PTC 反応の具体的な対象としては、実用的に重要な塩基触媒 OH⁻ の輸送を取り上げる。OH⁻ は水相で最も普通の塩基触媒であるが、硬いアニオンの代表として知られ油相での溶解度が極めて小さく、通常は油相中で使うことができない。PTC によって OH⁻ を油相に運ぶことができれば疎水的な試薬への適用が可能となるが、これは PTC のな

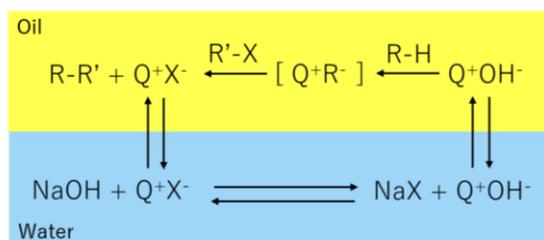
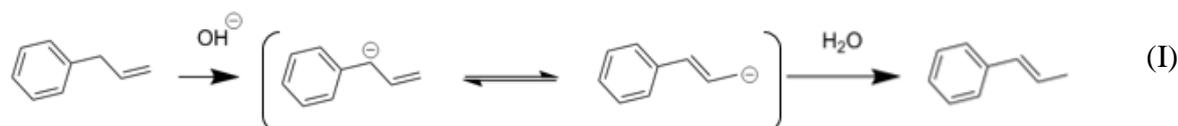


Fig 1. Extraction mechanism of PTC for transport of hydroxide ion and base-catalyzed reaction in oil phase.

かでも輸送が難しいとされている。本研究ではこの機構を、実験的にもよく調べられているアリルベンゼン異性化反応(I)を対象にして (1)OH⁻が PTC とイオンペアを形成して水相から油相に移動する機構、および (2)油相側で OH⁻が疎水性の試薬と塩基触媒反応を起こす機構の両面にわたって、分子論的な詳細の理論的な解明を目指す。



【方法 (実験・理論)】

上の2つの課題のうち、(1)のOH⁻の界面輸送機構は、研究室で共同開発している分子動力学シミュレーションプログラム FreeFlex を用いて計算した。今回、分子モデルとしてローレンツ・ベルテロー則を超えたモデルに拡張し、水-ベンゼンの界面系を計算した。FreeFlex は一般化座標の扱いが容易で、水から油への輸送方向への座標、イオン輸送時に形成される water finger^[2](Fig 2)に関する座標を設定し、その空間を覆うようにバイアスを置き自由エネルギー面を計算できる。自由エネルギー計算は、レプリカ交換アンブレラサンプリング法を用いた。(2)の塩基触媒による反応性は、今回量子化学プログラム Gaussian を用いて PCM モデル溶液中での反応物質の pKa を計算して検討した。

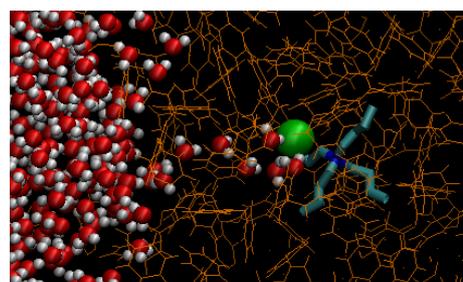


Fig 2. Water finger is made when OH⁻ (green ball) is transported by TBA from water to Benzene phase.

【結果・考察】

アリルベンゼンの pKa の文献値は DMSO 中で pKa=34 と十分に高く^[3]、熱力学的に OH⁻によるプロトン脱離反応が起こりにくい。そこで量子化学計算 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) で溶液内の pKa を求めたところ、Fig. 3 で示すように DMSO 溶液中では水の pKa よりアリルベンゼンの pKa が大きく、OH⁻によるプロトン引き抜きが起こりにくくなるが、ベンゼン溶液中では逆に起こりやすくなると予想された。しかし、OH⁻のプロトン引き抜きは環境に敏感で、OH⁻が 1 分子の水和水を伴うと脱離反応が大きく阻害されることも明らかになった。

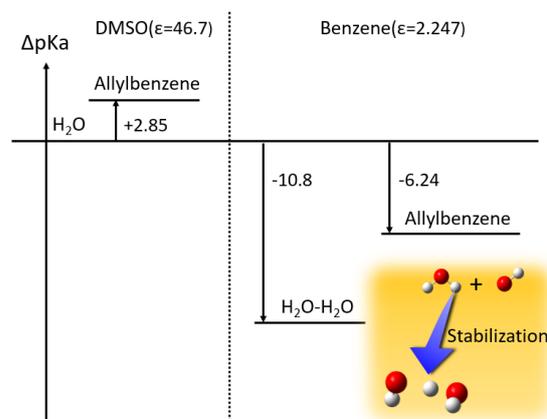


Fig 3. $\Delta pK_a = pK_a(i | v) - pK_a(H_2O | v)$ for species i in each solvent v (= DMSO or Benzene)

実際の水-ベンゼン界面での PTC 反応では、OH⁻と PTC がイオンペアを形成し、かつ水和水を伴うことが考えられる。PTC 反応機構を理解するには界面近傍での OH⁻の構造の情報が重要であると言える。当日には水相から油相への OH⁻の輸送過程での自由エネルギー面の計算、および水和水についての結果も発表する予定である。

【参考文献】

- [1] C.Starks,et.al.,Phase-transfer Catalysis,Chapman & Hall,1994.
- [2] N.Kikkawa,L.Wang,A.Morita,*J.Am.Chem.Soc.*,**137**(25),8022-8025(2015).
- [3] M.Rabinovitz,Y.Cohen,M.Halpern,*Angew.Chem.Int.Ed.*25,960-970(1986).