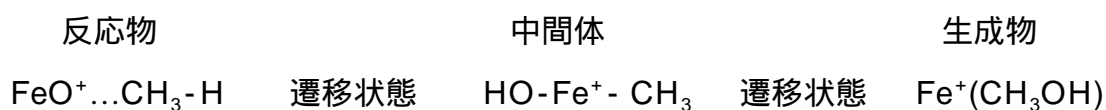


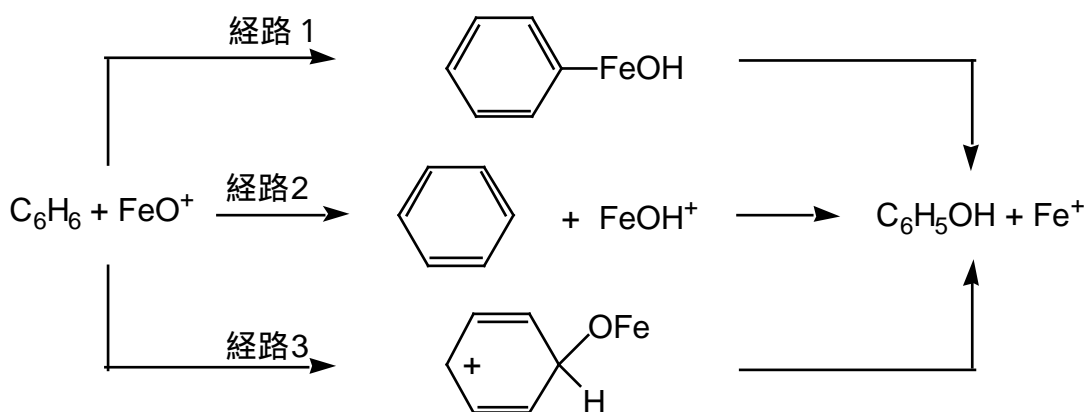
## 2P087 FeO<sup>+</sup>によるベンゼンの水酸化反応に関する理論的研究

(九大先導研) 鈴木邦彦, 塩田淑仁, 吉澤一成

【序】 金属酸化物イオン(MO<sup>+</sup>)は気相中で不活性な飽和炭化水素と反応し、アルコールを生じることが知られている。我々の研究グループは、いままでに金属酸化物イオンとメタンとの反応を理論的に解析し、この反応が二段階で協奏的に進行することを明らかにした。



なかでも、FeO<sup>+</sup>は活性が高く、芳香族炭化水素とも反応して、ベンゼンをフェノールに転化させる。この反応は、クメンを経由しないベンゼンの直接酸化反応として重要である。しかし、芳香族の水酸化反応は C-H 結合活性化の反応機構と酸素が芳香環を求電子的に攻撃する反応機構の2つが考えられるため、その詳しい反応機構はいまだに明らかとなっていない。そこで本研究では密度汎関数法を用いて、その反応物、中間体、生成物、遷移状態の構造最適化を行い、3つの中間体を含む反応経路を解析した。この反応の解析は単なる気相反応の解析にとどまらず、触媒や生体酵素の芳香族炭化水素の水酸化反応に重要な示唆をあたえらるると考えられる。



【計算方法】 計算方法は Becke3LYP 法、基底関数は鉄以外には 6-31G\*\*基底、鉄の基底関数には Wachters-Hay 基底を用いた。反応物、遷移状態、中間生成物及び生成物の構造最適化を実行した。スピン多重度は 4 重項状態を考えた。計算プログラムには GASUSSIAN03 を用いた。

【結果及び考察】 上のスキームで示した 3 つ反応経路をもとめて、そのエネルギーを比較した。経路 1 では、鉄原子が求電子的にベンゼン環と相互作用し、C-H 結合活性化させる。そして H 原子が酸素上に協奏的に転位したのち、C-O が再結合してフェノールにいたる。経路 2 では、酸素原子が直接的に水素を引き抜き、ラジカル中間体を生じる。このラジカル中間体で C-O が再結合すればフェノールになるがそのような遷移状態は存在せず、障壁なしに Fe-C が再結合して、経路 1 の中間体を生じることがあきらかとなった。経路 3 では酸素が求電子的にベンゼン環と相互作用して、C-O 結合を生成する。この中間体からさらに水素が酸素上に転位してフェノールを生じる。すべての経路で水素引き抜きのステップが律速段階となった。これらの遷移状態の相対エネルギーから経路 1 が経路 2 や経路 3 に比べて約 6 kcal/mol 安定でもっとも進行しやすい(図 1)。しかし、無限遠を基準にすると、どの経路でも遷移状態の相対エネルギーがマイナスとなるため、この酸化反応は自発的に進行できる。いっぽう、実際の触媒反応では、配位子の効果によって各経路のエネルギーが変化して、特定の経路のみで反応が進行するようになると考えられる。

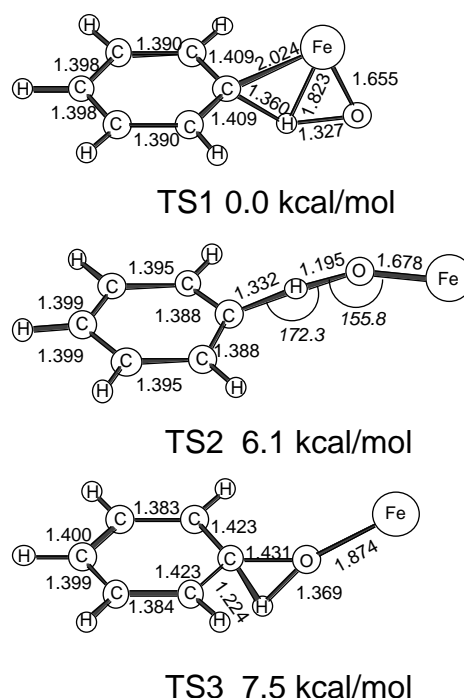


図 1 遷移状態構造の各構造とエネルギー

#### 【参考文献】

D. Schröder and Schwarz H. *Angew. Chem. Int. Engl.* **34**, 1973 (1995).

K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Yamabe, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 147-153 (1999)