

2P100 Ferrate(VI)によるアルコール-アルデヒド転換反応の理論的解析

(九大先導研) 向野智久、蒲池高志、吉澤一成

【序】現在、 KMnO_4 や K_2CrO_4 などに代表される高原子価金属-オキシドはアルコールの酸化剤として広く使われている。しかし、これらの試薬の欠点として、反応条件の制御が難しいこと、選択性が低いことが挙げられる。また、環境保全に対する関心の高まりのため、有毒な重金属の使用量を減らすことは急務である。これらに代わる酸化剤として、毒性の低いフェライト(VI)が注目を集めている。フェライトはアミン、ヒドラジン、過酸化水素、炭化水素など多くの基質を酸化することが可能である。とくに、アルコールを室温で容易に酸化して、高い収率で1級アルコールをアルデヒドに、2級アルコールをケトンに転換し、3級アルコールとは反応しないという選択性の高さが知られている。

以前我々のグループでは密度汎関数法(B3LYP 法)を用いてそのアルコール-アルデヒド転換反応の理論的解析を行った[1]。フェライトのアルコールに対する反応性について pH や温度に依存することが知られており、プロトンがフェライトに付加することで反応が促進されているとの報告がある。そこで、Fig. 1 に示すように、活性種のモデルとして、プロトンが付加する前のフェライトそのもの(FeO_4^{2-})、全体として電荷が-1のプロトン1付加体(HFeO_4^-)、全体として電荷が中性のプロトン2付加体(H_2FeO_4)の3つを考慮した。

その結果、プロトン2付加体については有効にアルコールの C-H 結合、O-H 結合を活性化したが、他のモデルについては反応性が低く、遷移状態を求めることができなかった。しかし、Fig. 2 に示すように、最適な反応条件である $\text{pH} = 8-10$ ではプロトン2付加体の存在比は極めて低く、このプロトン2付加体のみが活性種とは考えにくい。本研究では、PCM モデルや、より高い精度の基底関数を用いることで、この反応の反応機構について再検討した。

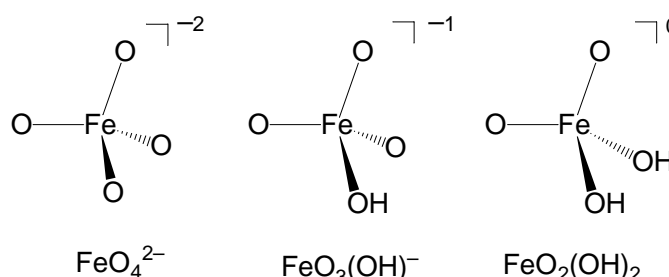


Fig. 1 フェライトおよびそのプロトン付加体

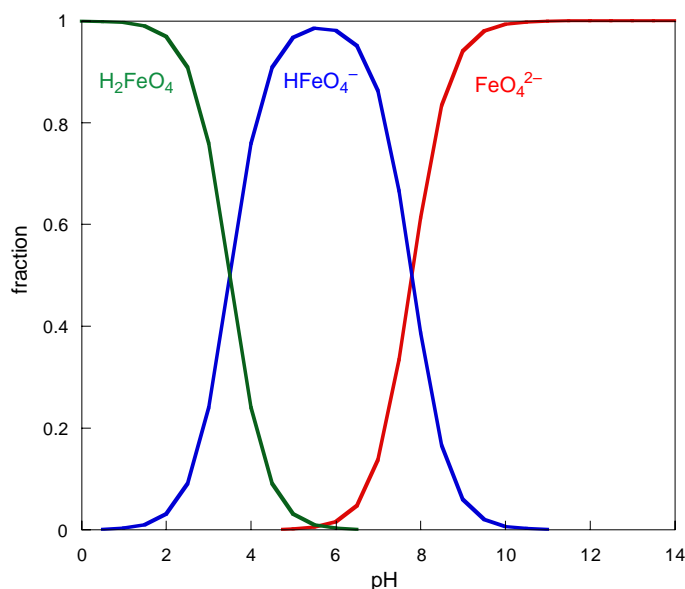


Fig. 2 pH とプロトン付加体の存在比

【計算方法】構造最適化および振動解析には、密度汎関数法のひとつである B3LYP 法を用い、基底関数として鉄原子には Watchers 基底に f 型分極を加えた(611111111 | 51111 | 311 | 1)[9s5p3d1f]を、他の原子に対しては 6-311++G**基底を用いた。スピン多重度は 3 重項とした。水溶液中での溶媒効果を評価するために構造最適化の段階から PCM モデルによる SCRF 計算を行った。全ての計算には Gaussian03 プログラムを用いた。また、基質アルコールにはメタノールを用いた。

【結果と考察】今回、我々は溶媒効果の取り込みや基底関数の高精度化により、以前の真空中での計算とは大きく異なる結果を得た。Fig. 3 にこの反応の第一の遷移状態の最適化構造を示す。以前は求めることができなかった、 FeO_4^{2-} や HFeO_4^- についても典型的な水素原子引き抜きの遷移状態を得ることができた。溶媒効果の影響を評価するため、真空中の FeO_4^{2-} による水素原子引き抜きの遷移状態を同じ 6-311++G**基底を用いて構造最適化したところ、O-H 結合長が

1.063 Å、C-H 結合長が 1.660 Å と極めて生成物よりの構造となった。また、その活性化エネルギーが -2.3 kcal/mol と見積もられるなど、この反応を真空中での計算で取り扱うことが困難であることが判明した。また、 H_2FeO_4 についても真空の場合に比べ活性化エネルギーが 4.4 kcal/mol 低くなった。これらの活性化エネルギーの値と、実験的に得られている解離定数($\text{pK}_1 = 3.5$, $\text{pK}_2 = 7.8$)から速度論的に反応速度比を見積もったところ、Fig. 4 のように pH = 8-10 では HFeO_4^- が最も反応に参与していることが明らかとなった。

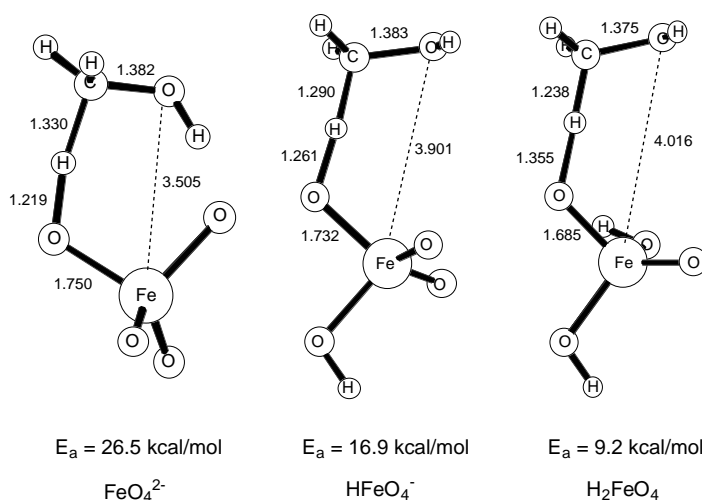


Fig. 3 水素引き抜きの遷移状態の最適化構造

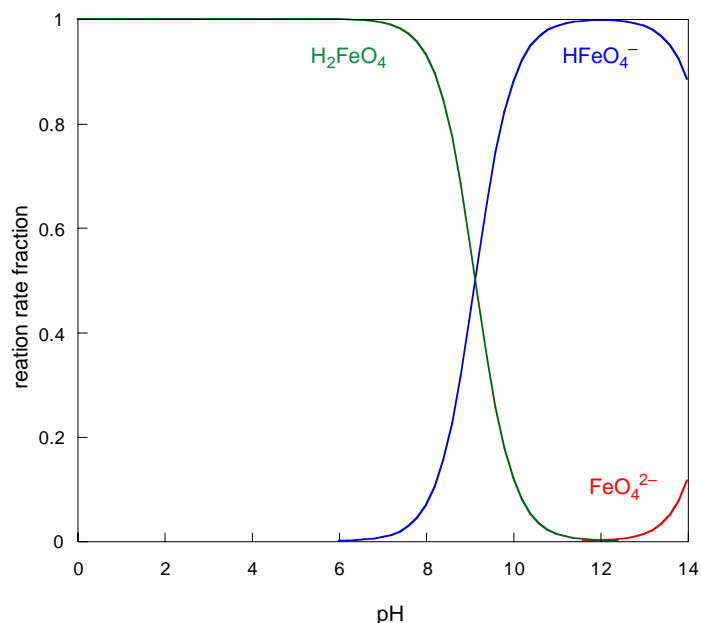


Fig. 4 反応速度比の pH 依存性