

1P095

## B<sub>12</sub>-TiO<sub>2</sub> 複合触媒によるベンゾトリクロリドの 脱塩素化ラジカル反応の理論研究

<sup>1</sup>九大先導研, <sup>2</sup>九大院工,

○今村健仁<sup>1</sup>, 塩田淑仁<sup>1</sup>, 畠越恒<sup>2</sup>, 久枝良雄<sup>2</sup>, 吉澤一成<sup>1</sup>

### Theoretical study of dechlorination radical reactions of benzotrichloride by B<sub>12</sub>-TiO<sub>2</sub>

○Kenji Imamura<sup>1</sup>, Yoshihito Shiota<sup>1</sup>, Hisashi Shimakoshi<sup>2</sup>, Yoshio Hisaeda<sup>2</sup>, Kazunari  
Yoshizawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *IMCE, Kyushu University, Japan*

<sup>2</sup> *Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan*

#### 【Abstract】

The cobalamin derivative (B<sub>12</sub>)-TiO<sub>2</sub> hybrid catalyst for the dechlorination of trichlorinated organic compounds has been developed. The covalently bound B<sub>12</sub> on the TiO<sub>2</sub> surface transforms trichlorinated organic compounds into ester and amide under mild conditions. For example, ester and amide are formed from benzotrichloride in air or nitrogen. Benzoyl chloride, which is formed as one of intermediates, is detected by GC-MS. The dechlorination radical reaction from benzotrichloride to benzoyl chloride is not understood. To determine the dechlorination mechanism DFT calculations were performed.

Geometry optimizations were performed using the B3LYP functional combined with the 6-31G\* basis set. Solvent effects are estimated for methanol by using the PCM method. The Gaussian 09 program was used for all calculations.

According to our theoretical analysis, the dechlorination of benzotrichloride has two reaction pathways.

#### 【序】

コバラミン誘導体 (B<sub>12</sub>) と酸化チタンによる複合触媒は、トリクロロ有機化合物の脱塩素化における環境調和型複合触媒として注目されている。<sup>[1][2]</sup> この複合触媒は、従来の天然酵素を凌駕する環境調和型触媒の開発のために畠越らによって開発された。<sup>[3]</sup> 酸化チタンの表面にある B<sub>12</sub> の共有結合はトリクロロ有機化合物を温和な状況下で脱塩素化させることで酸塩化物となり、溶媒と反応してエステルやアミドに変換できる。今回はトリクロロ有機化合物のうちベンゾトリクロリドの脱塩素化反応に着目した。すでに反応中間体である塩化ベンゾイルが得られることは GC-MS によって確認されている<sup>[4]</sup> が、ベンゾトリクロリドから塩化ベンゾイルに至るまでの反応経路は未だ解明されていない。そこで今回は、ベンゾトリクロリドの脱塩素におけるラジカル反応の経路を理論的に決定した。

## 【方法 (実験・理論)】

密度汎関数法の一つである B3LYP 法を用いて安定構造、および遷移状態の構造最適化を行った。計算プログラムには Gaussian09 を使い、基底関数にはすべての原子に対して 6-31G\*基底を用いた。溶媒効果には PCM を用いてメタノール中の状態を計算した。本研究で計算を行った反応機構を Fig. 1 に示す。本研究では、理論的に提案した反応機構を 6 つの素反応にわけて解析した。

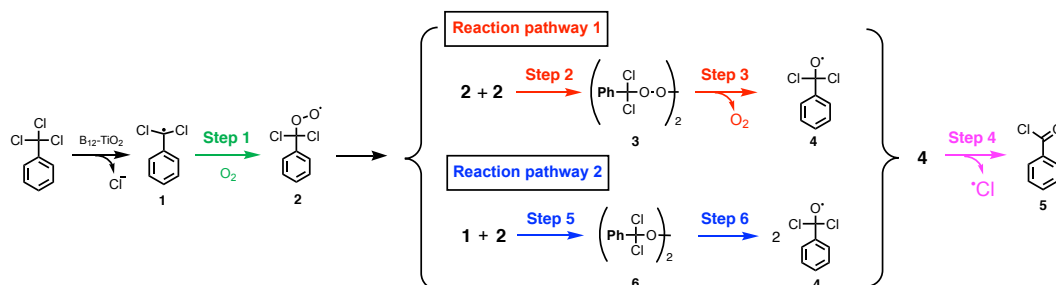


Fig. 1. Reaction pathways for dechlorination

## 【結果・考察】

量子化学計算の結果、Fig. 2 に示したエネルギーダイアグラムを得た。化合物 3 を経由する反応経路 1 と化合物 6 を経由する反応経路 2 にわけることができる。反応経路全体のエネルギーを比較すると反応経路 1,2 ともに 114.9 kcal/mol の発熱反応であり、どちらの経路も最終目的物である塩化ベンゾイル (5) は容易に得られる。そのため複合触媒によって最初に生成する活性種が反応性に大きく関与することが明らかとなり、特にラジカル 2 の生成量によって優先する反応経路が異なることがわかった。ラジカル 2 はラジカル 1 と酸素の反応 (Step1) によって生成される。したがって酸素の分圧によってラジカル 2 の生成量は変化する。酸素分圧が大きい場合、ラジカル 2 が多く生成されるためラジカル 2 同士で再結合する反応 (Step2) が起きやすく反応経路 1 を優先する。一方、酸素分圧が小さい場合、ラジカル 2 が生成されると速やかにラジカル 1 との反応 (Step5) が有利におこるため、反応経路 2 を優先する。以上の結果からベンゾトリクロリドの脱塩素化反応は酸素分圧によって異なる反応機構で進行することが理論的に示された。

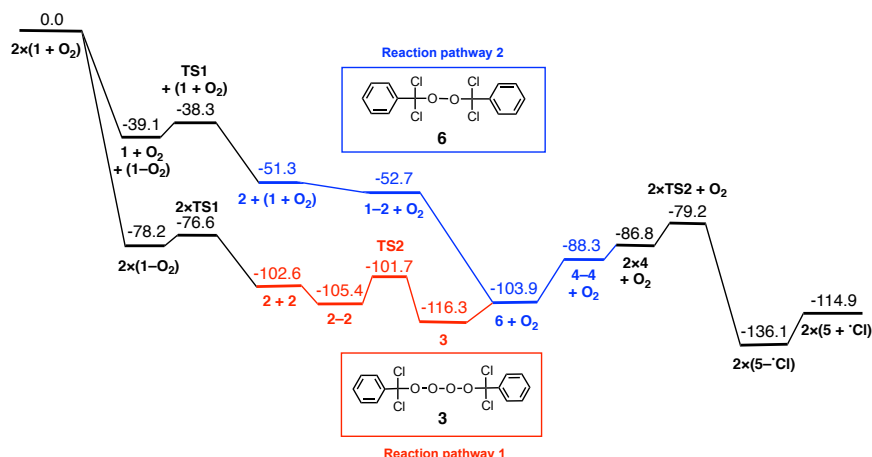


Fig. 2. Total energy diagram (kcal/mol)

## 【参考文献】

- [1] J. A. Gladysz, Chem. Rev. **102**, 3215 (2002).
- [2] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, Chem. Soc. Rev. **43**, 6011–6061 (2014).
- [3] H. Shimakoshi, E. Sakumori, K. Kaneko, Y. Hisaeda, Chem. Lett. **38**, 492 (2009).
- [4] H. Shimakoshi, and Y. Hisaeda, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 15439 (2015).