B_{12}-TiO_2 複合触媒による還元的脱塩素化反応の理論研究

（九大先導研[1]・九大院工[2]）○塩田 淑仁[1]・今村 健仁[1]・嶌越 恒[2]、吉澤 一成[1]
Theoretical study of reductive dehydrogenation by B_{12} catalyst ([1]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Yoshihito Shiota,[1] Kenji Imamura,[1] Hisashi Shimakoshi,[2] Kazunari Yoshizawa[1]

The cobalamin derivative (B_{12})-TiO_2 hybrid catalyst has attracted attention as catalysts for decomposing organic chlorinated compounds under UV irradiation. There are two possible reaction mechanisms in the dechlorination with Co(I) species of B_{12}. One is the SN_2-type reaction and the other is ET-type reaction. To gain a better understanding of the dechlorination by the B_{12}-TiO_2 hybrid catalyst, we performed DFT calculations for the reaction of $PhCCl_3$ with B_{12}. The calculations have suggested the ET-type reaction is energetically favored in the dechlorination of $PhCCl_3$. According to detailed theoretical analysis, two reaction mechanisms were determined from the energy level difference between LUMO of substrates and HOMO of B_{12}.

Keywords : density functional theory, transition state, Co complex, electron transfer

光照射下で有機塩素化合物を分解する触媒としてコバラミン誘導体（B12）が注目されている[1)]。B_{12} の中心金属である Co は Co^{III} から Co^{I} へ還元されることで d_{z2} 軌道に由来する超求核性を示す。Co^{I} 種による脱塩素化は求核置換反応または電子移動反応であると提案されているが[2)]、未だに反応機構は解明されていない。そこで $PhCCl_3$ に対して、B_{12} による脱塩素化の反応機構を理論的に決定した。

密度汎関数法のうちよく用いられる B3LYP 法は Co-C 間の結合エネルギーを過小評価することが知られている。Co-C 結合を正しく評価できる密度汎関数法として TPSS 法が推奨されているので、我々はこの方法を用いて構造最適化を行い、安定な構造と遷移状態の構造を求めた。

計算から得られた $PhCCl_3$ の反応機構と活性化エネルギーを図に示す。Co^{I} の求核攻撃における反応機構は２つあり、ET-type の方が SN_2-type よりも活性化エネルギーが小さいことがわかった。この結果から $PhCCl_3$ の脱塩素化反応では ET-type が速度論的に優位で進行しやすいと考えられる。

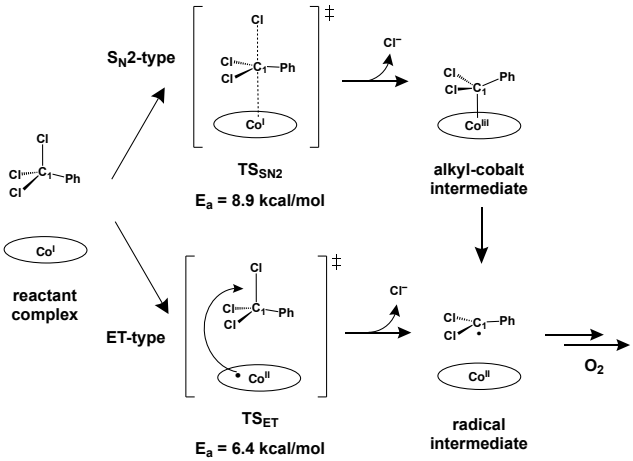

図. B_{12} による $PhCCl_3$ の脱塩素化反応の反応機構と遷移状態の活性化エネルギー（E_a）

1) H.Shimakoshi, and Y.Hisaeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15439.
2) D.-L. Zhou, P. Walder, R. Scheffold, L. Walder, *Helv. Chim. Acta*, **1992**, *75*, 995.

© The Chemical Society of Japan