

演 題	密度汎関数法による各種ケトンパーオキシド生成熱の検討	
発 表 者 (所 属)	(宇部興産) 山本俊生、後口 隆、八尾 滋	
連 絡 先	〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産 高分子研究所 基礎研究部	
キ ー ワ ー ド	密度汎関数法・ケトンパーオキシド	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	有機合成における触媒反応の解析	
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 ・未定 	具 体 的 方 法

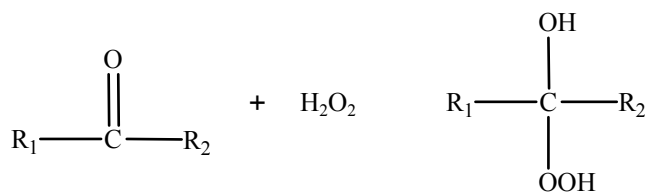
密度汎関数法による各種ケトンパーオキサイド生成熱の検討

(宇部興産) 山本俊生、後口 隆、八尾 滋

[緒言] 過酸化水素とケトンは、水および酸の共存下において相互作用し、ケトンパーオキサイドとなることは知られている。ケトンパーオキサイドは反応性が過酸化水素とは異なることが考えられ、各種酸化反応への応用が期待される。また、ケトンパーオキサイドの反応性を知ることで、Baeyer-Villiger 反応等の反応機構に関する知見も得られると考えられる。しかし、ケトンパーオキサイドの安定性が低いこと、過酸化水素とケトンの反応により、各種の過酸化物の混合物が生成すること^{2,3}などから、ケトンパーオキサイドの構造、エネルギー等の詳細な検討を実験的に行うことは困難である。そこで今回、計算化学を用いて、ケトンパーオキサイドの構造の最適化、全エネルギーの計算を行うことにより、各種パーオキサイド生成熱の比較、構造的特性の検討等を行った。

[方法] 密度汎関数法による計算は Materials Studio 上の DMol3 モジュールによって行った。各種ケトン、ケトンパーオキサイドおよび過酸化水素について、基底関数として DNP を用い、まず VWN 法で構造最適化を行い、その構造を用いて PW91 法でエネルギー計算を行った。

[結果] 各種ケトンと過酸化水素との反応は、文献に従い過酸化水素とケトンとの最初の反応であると考えられている以下の反応式を仮定した。¹⁻³



各種ケトンパーオキサイドの生成熱は表のようになる。ケトンの分子量増加に伴い、生成熱が小さくなる傾向が見られる。カルボニル炭素と結合しているアルキル基の少なくとも一方がメチル基の場合にケトンパーオキサイド生成熱が大きく、双方ともメチル基であるアセトンの方がもっとも生成熱が大きくなる。カルボニル炭素にメチル基が結合していない3-ペンタノンとベンゾフェノンはパーオキサイド生成熱が小さいため、パーオキサイドの安定性は低いことが予想される。そのほかに HOMO-LUMO の軌道の検討、酸素の Mulliken charge の検討等を行い、ケトンパーオキサイドの反応性を予想した。

参考文献

1. M. C. V. Sauer and J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3004 (1971)
2. N. A. Milas and A Golubović, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3361 (1959)
3. N. A. Milas and A Golubović, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5824 (1959)

表 各種ケトンパーオキサイド生成熱

	R ₁	R ₂	Energy (kJ / mol)
アセトン	CH ₃ -	CH ₃ -	42.216
2-ブタノン	CH ₃ -	CH ₃ CH ₂ -	36.833
2-ペンタノン	CH ₃ -	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	36.942
3-ペンタノン	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	25.043
3-メチル2-ブタノン	CH ₃ -	CH ₃ CH(CH ₃)-	35.387
4-メチル2-ペンタノン	CH ₃ -	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ -	30.861
3,3-ジメチル2-ブタノン	CH ₃ -	CH ₃ C(CH ₃) ₂ -	31.938
ベンゾフェノン	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	16.633