

# 高温水中多価アルコール脱水反応の自由エネルギー計算

<sup>1</sup>東大院新領域, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

○Chang Yong Lik<sup>1</sup>, 佐々木岳彦<sup>1</sup>, 志賀基之<sup>2</sup>

## 【序論】

近年、高温水を用いた化学変換がグリーンケミストリー分野で注目されている。本研究では、高温水における多価アルコール pentanetriol (PTO) の脱水で tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) および 3-hydroxytetrahydropyran (3-HTHP) が生成する反応経路について、自由エネルギー面をメタダイナミクス法で計算することで、その機構の理論的解明に取り組んだ(図1)。PIMD コード<sup>(1)</sup>を用いて、PTO 分子及び水分子 30 個に対して実験結果<sup>(2)</sup>と同じ熱力学的条件(573K、20MPa)のもとで計算を行った。

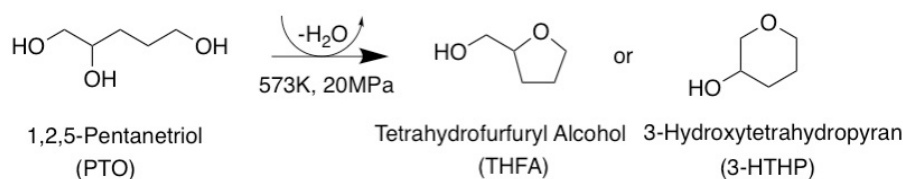


図1. PTO の脱水反応

## 【理論・方法】

メタダイナミクス法<sup>(3)</sup>とは化学反応など希少現象における自由エネルギーを計算する分子動力学法の一つである。自由エネルギー面上における訪問回数に応じたバイアスポテンシャル (小さなガウス関数の和) を徐々に足していくことで、自由エネルギーの低い場所から高い場所まで効率的にサンプルすることが可能となる。自由エネルギー面はバイアスポテンシャル面のちょうど逆符号になるので、その最小点と鞍点から平衡状態と遷移状態をそれぞれ特定し、その差から活性化障壁を計算できる。反応を特徴づける集団座標として、1) PTO 分子の立体構造に関わる 2 面角  $\Phi$ 、2) 結合交替に関わる結合距離の差  $d$ 、3) OH 基のプロトン化に関わる配位数  $n$  の三つを選んだ<sup>(4)</sup>。

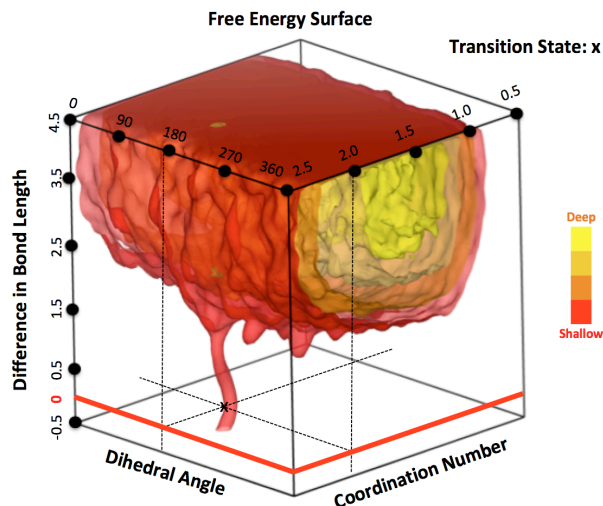


図2. 脱水反応の自由エネルギー面

## 【結果・考察】

THFA 経路の遷移状態を特定し、その活性化障壁は 34.5 kcal/mol と見積もられた。PTO の一つの OH 基がプロトン化されて  $\text{OH}_2^+$  になった。この際、水溶液から水素結合網を介したプロトンリレーが見られた。一方、OH 基が環を形成するように反対側の C を攻撃し、 $\text{OH}_2^+$  基が水分子として放出される。OC 結合の切断と CO 結合の生成が同時に進行し、O-C-O が直線状になっており、 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の特徴を示している。この遷移状態を越えると、環が閉じて反応が完結する様子が見られた。THFA 経路と 3-HTHP 経路について、どれも  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応であり、立体選択性を保つことがわかった。THFA の活性化障壁は 3-HTHP のそれよりも低く、THFA が主生成物、3-HTHP が副生成物である実験結果が計算でも確かめられた。

## 【参考文献】

- [1] PIMD. <http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/index.jp.html>.
- [2] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, Kyoko K. Bando and M. Shirai, Green Chem., 11, 48 (2009).
- [3] B. Ensing, et al., J. Phys. Chem. B, 109, 6676 (2005).
- [4] S. Ruiz-Barragan, J. Ribas-Arino, M. Shiga, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 32438 (2016).