

コンピューショナル・グリーンケミストリーに向けて

(日本原子力研究開発機構) 志賀 基之

shiga.motoyuki@jaea.go.jp

グリーンで持続可能なプロセスの開拓は、私たちの社会が直面する最も差し迫った課題の一つである。「コンピューショナル・グリーンケミストリー」とは、この問題への計算化学の活躍に対して期待を込めた言葉である。しかし、その具体化はと言えば、あまり進んでいないのが現状である。そこで、本発表ではその先駆けとなるべく、水を用いたバイオマス変換機構に対して計算化学で解明に挑んだ事例を紹介したい。

バイオマス変換は二酸化炭素排出を削減する技術として有望視されている。最近では、有機溶媒を用いず、水を溶媒としたバイオマス変換を模索する実験的研究が行われている。水は不燃で扱いやすく、溶媒として理想的だからである。その一方、水溶液中ではその酸性度の影響を受けて水とのプロトン授受を伴うなど、複雑な反応が起きやすい。また、水和状態が温度・圧力などで変わるため、反応は環境影響を受ける。そのため、反応プロセスは選択性や速度において変化に富み、制御が難しい。この課題解決にあたり、水溶液中で起きうる競争反応の多様な機構を理解することが大事になる。

本研究では、バイオマス変換の典型として、水溶液中で糖アルコールのソルビトールを脱水してエーテル化し、ソルビタンへと変える反応を研究対象とした(図1)。第一原理計算に基づく改良メタダイナミクス法と分子動力学法を用いた自由エネルギー解析や反応経路解析から、次のような結果を得た[1]。酸性水溶液において律速となるのは S_N2 反応であり、その遷移状態で脱水に関わるヒドロキシル基がプロトン化する。反応速度が酸性種によって変わるのは、ヒドロキシル基のプロトン化に必要な自由エネルギーが酸性種で異なるからである。また、5員環エーテルが6員環エーテルよりも生成しやすい傾向にあるの

は、ソルビトールを5員環配座に折りたたむのに要する自由エネルギーが6員環配座の場合よりも小さいことに由来している。このように、現代の計算化学によって複雑な溶液反応の理解が深まれば、効率的なバイオマス変換ルート開拓に繋がると期待される。

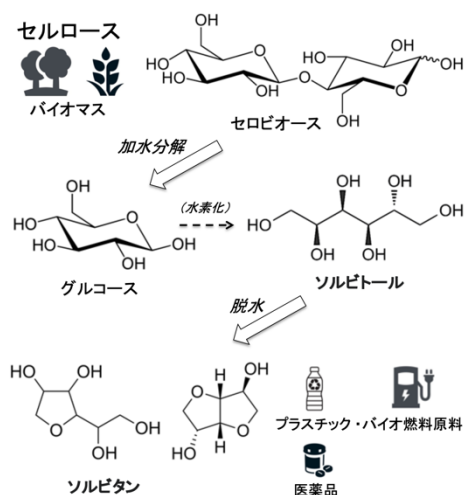


図1: バイオマス変換の典型
(セロビオースの環状エーテル化)

[1] T. Kondo, et al., *J. Comput. Chem.* **42**, 1783 (2021); T. Kondo, et al., *J. Comput. Chem.* **42**, 156 (2021); Y. L. Chang, et al., *J. Phys. Chem. B* **23**, 1662 (2019); S. Ruiz-Barragan, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 32438 (2016).