

高温水における多価アルコール脱水反応

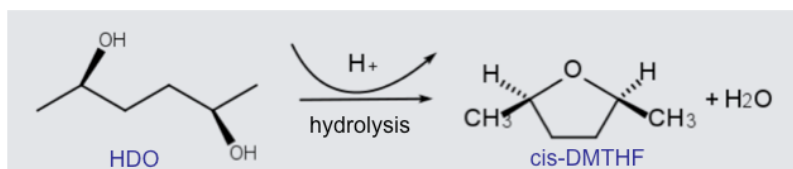
に関する理論的研究

○志賀 基之

原子力機構

shiga.motoyuki@jaea.go.jp

近年、反応場としての高温水の活用はグリーンケミストリー分野において盛んに議論されている。その基礎的な知見として高温水が果たす役割の解明が理論・計算化学に期待されている。そこで、本研究ではその典型例として、高温炭酸水を使ったバイオマス由来の多価アルコール変換で知られる 2,5-ヘキサンジオール脱水反応[1] (図 1) を取り上げ、三つの異なる第一原理シミュレーションによって反応機構の全貌を明らかにした[2]。すなわち、ストリング法[3]によって反応座標を抽出し、メタダイナミクス法[4]によって自由エネルギー地形を計算し、分子動力学法で実時間の軌跡を求めた。計算には PIMD [5], TURBOMOLE [6], CPMD [7] など各種コードを用いた。



2,5-ヘキサンジオール脱水反応[1]

計算の結果、反応は S_N2 経路を最も嗜好し、その自由エネルギー障壁は 36 kcal/mol と推定される。高温水中における反応速度や立体選択性の保持に関して実験結果と矛盾しないことが確認された。また、プロトン化、結合交換、脱プロトン化からなる反応全体が、安定な中間体のない単一のプロセスとして進行することが分かった。この際、効率的なプロトンリレーを補助する上で、周囲の水の水素結合ネットワークが反応の開始時と終了時に重要な役割を担っていることが明らかになった。

[1] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M Shirai, ACS Catalysis, 1, 67 (2010).

[2] S. Ruiz-Barragan, J. Ribas-Arino, M. Shiga, submitted.

[3] W. E., W. Ren, E. Vanden-Eijnden, J. Chem. Phys. 126, 164103 (2007).

[4] A. Laio, M. Parrinello, Proc. Natl. Acad. Sci. 99, 12562 (2002).

[5] PIMD ver. 1.7, M. Shiga, 2015.

[6] TURBOMOLE ver 6.1, A. Schäfer, H. Horn, R. J. Ahlrichs, Chem. Phys. 97, 2571 (1992).

[7] CPMD, ver. 3.12.04.