

1. 序論

近年、*ab initio* 分子軌道(MO)計算や密度汎関数理論(DFT)計算により、様々な化学反応における真空中のエネルギー諸量を計算することが可能となっている。しかしながら、殆どの化学反応は水やアルコール、THF といった溶媒中で行われるため溶媒効果を含んだ計算を行うことが求められる。その計算法として、SCRF 法、分子動力学(MD)計算、等が挙げられる。SCRF 法ではバルクとして溶媒効果を評価するため、溶媒分子個々の寄与を解析できない。MD 計算の多くは系の力学的な時間発展をニュートン力学に基づいて計算する方法である。従って、有機合成で用いる全ての溶媒に適用するためには、それらの力場パラメータの開発が必要とされる。

QM/MC 法は分子軌道(MO)計算により系のエネルギーを求めるモンテカルロ(MC)シミュレーションである。そのため有機合成で用いる溶媒分子に特有の力場パラメータの開発が不要である。また、溶質分子と溶媒分子との構造的な関係を明らかにすることができるという利点がある。

本研究では、化学反応における溶媒効果を量子化学的に評価するための手法として QM/MC/FEP 法の開発を行い、Diels-Alder 反応、Cope 脱離、Kemp 脱炭素反応などに適用して良好な結果を得ている。更に自由エネルギー摂動(FEP)法を組み合わせることで、量子化学計算のみを用いて溶媒効果を考慮したポテンシャルエネルギー曲面を計算することが可能となった。

本研究では、この方法の適用範囲を拡張するため、温度と圧力が超臨界液体中で進行する反応の検討を行うことを目的とした。即ち、超臨界水を用いた PET 及びナイロン 6 の分解反応を 2-ヒドロキシエチルテレフタレート(ET)、及び 6-アミノカプロン酸二量体をモデルとして、それらの分解反応機構について検討

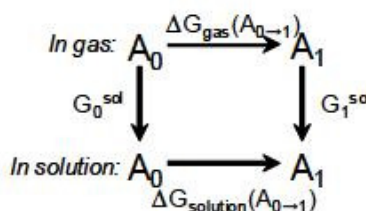
を行った。

2. 計算方法

2.1 自由エネルギー摂動(FEP)法

従来の MC シミュレーションや分子動力学法と FEP 法を組み合わせた計算では、Scheme 1 に示した 2 つの構造間の変化を連続する微小変化に分割し、それら構造間の溶媒和自由エネルギーの差を求める。古典力場により計算された系のエネルギーを(1)式に基づいて積分することにより、2 つの構造間の溶媒和自由エネルギーを求めている。これに対し QM/MC/FEP 法では、量子化学計算により必要とされるエネルギーを求めるという点で異なる。

$$\Delta G_{1-0} = G_1 - G_0 = -k_B T \ln \left\langle \exp \left(-\frac{E_1^{sol} - E_0^{sol}}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \quad (1)$$



Scheme 1

本研究では、検討する反応の遷移状態(TS)を求め、それを用いた極限的反応座標(IRC)計算を行うことにより、連続する微小変化した構造を求めた。IRC 上の各構造の間の差溶媒和自由エネルギー $\Delta\Delta G_{sol}$ を計算し、それらを積分することで溶媒和自由エネルギー ΔG_{sol} の算出を行った。

2.2 分子軌道計算と MC シミュレーション

真空中での反応解析は Gaussian03 を用いて B3LYP/6-31G* レベルで行った。QM/MC 法は MOPAC2000 を用いて PM3 レベルで行った。溶質分子 1 点の構造につき 2 万個の配座を発生させ、得られたエネルギーを(1)式に適用し系の $\Delta\Delta G_{sol}$ と、そ

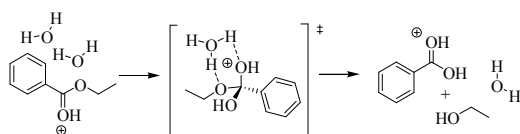
* kenji@yamatchi-u.ac.jp

れを積分して ΔG_{sol} の算出を行った。この値に気相中に対して得られた計算値 ΔG_{gas}^\ddagger を加えることにより、溶液中の活性化自由エネルギー ΔG_{sol}^\ddagger とした。

3. 結果と考察

3.1 ET 加水分解反応

本研究で用いる方法の計算精度を確認するため、ET と類似の化合物で、活性化エネルギーが実測されている安息香酸エチルの反応解析を行った。



Scheme 2

振動の寄与も考慮した活性化エネルギーは $19.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算され、実験値の $20.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ に近い値が得られた。

ET の超臨界条件(647K, 22.06MPa)における加水分解反応に対して B3LYP/6-31G*レベルで最適化された、¹ 反応物、遷移状態及び生成物を結ぶ IRC に沿って QM/MC/FEP 法を適用して得られた ΔG_{sol} の変化を示した。

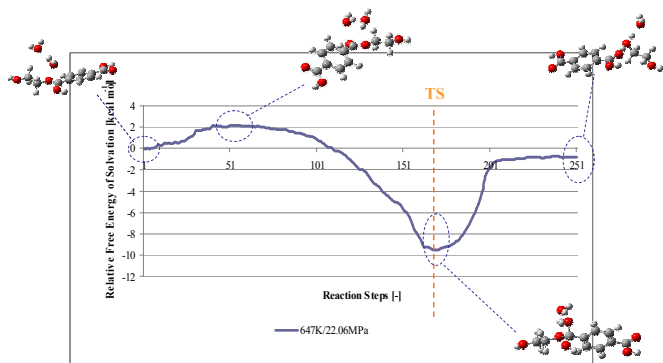


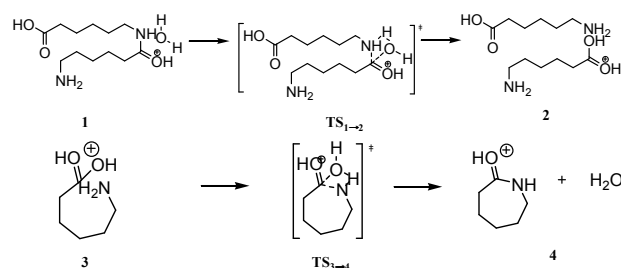
図 1. PET 分解反応の IRC に沿った ΔG_{sol}^\ddagger の変化

51 ステップから ΔG_{sol} は低下し、遷移状態付近で最も大きい安定化を与えている。ET の ΔG_{sol}^\ddagger は、647K において $18.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算された。このことは、573K・8MPa の超臨界メタノールを用いた PET 分解反応の活性化エネルギーが $9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ と、分解速度が飛躍的に大きくなる実験事実に対応している

¹⁾と考えられる。

3.2 ナイロン 6 分解反応

ナイロン 6 の分解反応では、その二量体をモデルとして検討を行った。反応は二量体の切断と、環を形成する 2 段階で進行するとされている²⁾。超臨界水中では水が解離し、 H^+ が多く存在する(10^{-5}M)とされている。そのため反応は酸性条件下と類似の機構³⁾、カルボニル酸素にプロトン付加した状態で進行し、反応の初期段階では反応の初期段階では 6-アミノカプロン酸が生成される。続いて 6-アミノカプロン酸が環を形成し、 ϵ -カプロラクタムを得る。



Scheme 3

計算されたエネルギーダイアグラムを以下に示す。

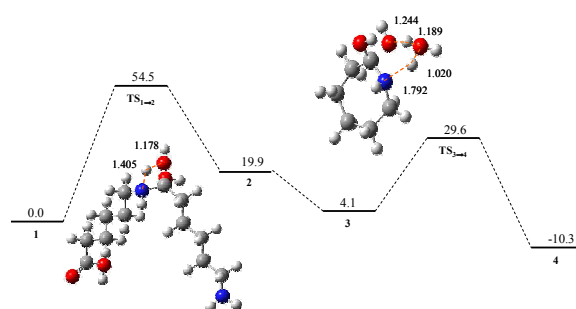


図 2. ナイロン 6 分解反応のエネルギーダイアグラム

QM/MC/FEP 計算の結果については当日に発表する予定である。

参考文献

- [1] 超臨界流体反応法の基礎と応用, シーエムシー出版, 2004.
- [2] Iwaya, T.; Sasaki, M.; Goto, M. *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) 1989-1995
- [3] Hori, K.; Ikenaga, Y.; Arata, K.; Takahashi, T.; Kasai, K.; Noguchi, Y.; Sumimoto, M.; Yamamoto, H. *Tetrahedron* **63** (2007) 1264-1269