

4P112

自由エネルギー計算を用いた相間移動触媒の分子機構の解析

(東北大院・理) ○吉川 信明, 石山 達也, 森田 明弘

【序】 疎水性の物質と親水性の物質を反応させたいとき、両者をそのまま混ぜても、通常ではお互いに分離して 2 相に分かれてしまい反応は進行しない。このような反応を進行させるための方法の一つに、両者がどちらも溶けるアセトニトリル、DMSO、DMF 等の非プロトン性溶媒を使う方法が挙げられるが、これらの溶媒は融点が高く除去が困難、水と混和する、分解性であるなど扱いが難しい。また、溶媒として多量に使う必要があることからコストがかかるという問題もある。そこで、非プロトン性溶媒に代わるものとして、1970 年代頃から相間移動触媒と呼ばれる触媒が使われるようになった^[1]。相間移動触媒は、2 相に分かれた反応物のうち一方を、他の相へと輸送することで反応を促進する。相間移動触媒を使う方法は非プロトン性極性溶媒を使う方法と比べて、コストや溶媒の自由度、後処理の容易さ、機能性触媒の可能性などの理由で工業的に有利であり、応用研究が盛んに行われている^{[2][4]}。一方で、相間移動触媒の輸送の分子機構といった基礎的な視点に立った研究は十分になされていない。そこで本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて相間移動触媒の界面付近のふるまいについて解析を試みた。特に、触媒の違いによって輸送のメカニズムがどのように変化するか調べている。相間移動触媒を用いた反応の律速として、有機相に運ばれる物質の輸送律速と有機相中での反応律速が考えられており、それぞれの反応によって適した触媒が異なる^[4]。この違いの原因が界面付近の輸送の様子を調べることでわかるのではないかと考えている。また、液-液界面付近の物質のふるまいは近年分子シミュレーションや SFG などの手法により解析が進みつつある分野であり^{[5][6]}、本研究も相間移動触媒についてだけでなく、界面付近にある 2 物質の相互作用という観点から、より広く有意義な知見が得られるのではないかと期待している。

【方法】 相間移動触媒としてはアニオンを疎水相に輸送する働きをする 4 級のアニモニウムイオンがよく知られており、これをシミュレーションの対象とした。具体的には、水-クロロホルムのスラブモデル中にアニモニウムイオンとアニオンが 1 分子ずつ入った系で計算を行った。アニオンは界面垂直方向の各位置に固定し(図 1)、熱力学的積分法による自由エネルギーの計算および構造解析を行った。計算には Amber10 分子動力学パッケージ^[7]を使用した。水のモデルは POL3^[8]、クロロホルムは Lamouleux らのモデル^[9]を Amber 向けに fitting したもの、アニモニウムイオンとアニオンは Amber parm99^[10]、および GAFF^[11]の分極モデルを用いた。アニモニウムイオンの電荷は HF/6-31G*

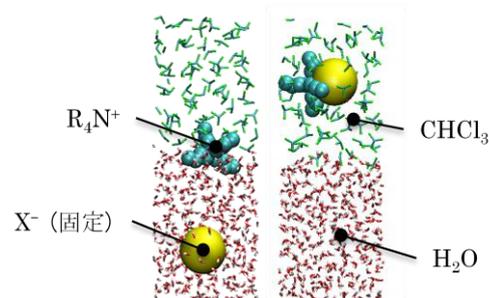


図 1 系の様子

計算で用いた系の一例。左はアニオンを水相に固定した場合。アニモニウムイオンは界面に局在する。右はアニオンをクロロホルム相に固定した場合。アニオンとアニモニウムイオンはイオンペアを形成している。また、アニオン周りには数個の水分子が存在する。

基底を用いた量子化学計算から RESP によって決定する方法^{[10],[11]}を用いた。

【結果】 ここでは結果の一つとして、4級アンモニウムイオンとしてテトラブチルアンモニウムイオン(TBA⁺)、輸送されるアニオンとして Cl⁻を用いた場合の自由エネルギー曲線を示す(図 2)。

まず、各イオン単独の場合、水相からクロロホルム相への輸送に必要な自由エネルギーは Cl⁻で 20kcal/mol, TBA⁺で-7kcal/mol となった。直接比較できる実験値はないが、水相からジクロロエタン相への輸送に必要な自由エネルギーはそれぞれ 14kcal/mol, -5kcal/mol という実験結果があり^[12], 計算結果は少なくとも半定量的には正しいと期待される。イオンペアを形成した場合、Cl⁻のみの場合と比べても(本来はここにカウンターカチオンの分の自由エネルギー変化が追加される), 3-4kcal/mol 程度輸送に必要な自由エネルギーが減少していることが分かる。Na⁺などのカチオンの輸送エネルギーが正であることや、水バルク中での電気的中性条件を満たすため TBA⁺が水相に移動することによる自由エネルギーの減少を考えると、相間移動触媒を用いることで Cl⁻の輸送による自由エネルギー変化でアドバンテージを得られることが分かる。

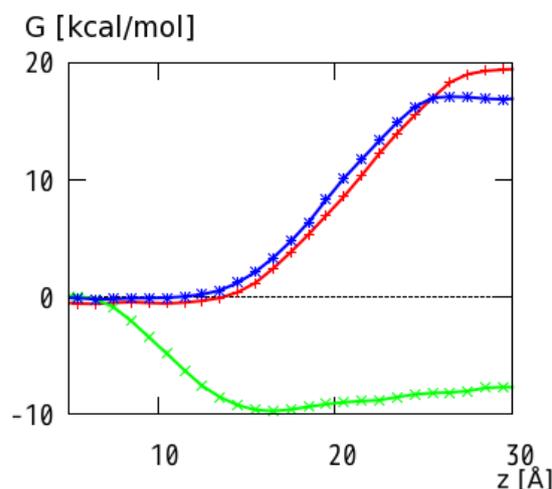


図 2 TBA⁺-Cl⁻の自由エネルギー曲線

赤は Cl⁻のみの場合の自由エネルギー変化。緑は TBA⁺のみの場合の自由エネルギー変化。青は界面付近からクロロホルム相側で TBA⁺-Cl⁻イオンペアを形成した場合の自由エネルギー変化。左側が水相、右側がクロロホルム相で、界面は 15 Å 付近にある。TBA⁺の自由エネルギー変化は TBA⁺を固定したシミュレーションから得ている。

【謝辞】 本研究は文部科学省次世代スーパーコンピュータプロジェクトの支援のもとに行われた。

【参考文献】

- [1] C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 195
- [2] H. H. Freedman *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 857-868
- [3] T. Hashimoto, K. Maruoka, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5656
- [4] C. M. Starks, et al. (1994). *PHASE-TRANSFER CATALYSIS Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives*. New York, London. CHAPMAN & HALL
- [5] T. M. Chang, L. X. Dang, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1305
- [6] F. G. Moore and G. L. Richmond, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 739
- [7] D. A. Pearlman, et al. *Comp. Phys. Commun.* **1995**, 91, 1
- [8] J. W. Caldwell, et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6208
- [9] G. Lamoureux, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 468, 270
- [10] J. Wang, et al. *J. Comput. Chem.*, **2000**, 21, 1049
- [11] J. Wang, et al. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1157
- [12] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, 55, 977