

量子化学計算による二酸化炭素-アミン系の反応解析

(地球環境産業技術研究機構¹, 新日鉄・先端技術研究所²)山田 秀尚¹, 松崎 洋市², 東井 隆行¹Quantum Chemical Analysis of Reactions in CO₂-Amine Systems(RITE¹, NSC²) Hidetaka Yamada¹, Yoichi Matsuzaki², Takayuki Higashii¹

◆ 地球温暖化対策として、CO₂ 分離技術開発の重要性が高まっている。分離に用いられる材料としては、吸収液、吸着剤、分離膜などが挙げられるが、これらの材料の成分として利用される代表的な化学物質はアミンである。1 級、2 級アミンは CO₂ と反応し、カルバメートとなる。



また、アミン存在下では CO₂ と H₂O の反応によるバイカーボネート生成も促進される。



CO₂ とアミンの反応性、延いては材料の CO₂ 分離性能は、置換基 Rⁿ や反応場など、分子スケールのパラメータに支配される。したがって、分子レベルの反応解析は材料開発における有益な情報を与える。以下に、CO₂ とアミンの反応系を対象とした、量子化学的手法による反応解析について述べる。

◆ 反応(1)と(2)の生成系には、ともにプロトン化アミンが存在する。このことからわかるように、アミンのブレンステッド塩基性は CO₂ との反応を支配する重要なパラメータの一つである。図 1 は、25 種のアミンについて水溶液中での塩基性 (pK_a) を密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G(d,p), BP/TZVP) および連続体モデル (SM5.4/A, COSMO) を組み合わせた手法[1]で計算予測した結果である。

$$pK_a = -\log([R^1R^2R^3N][H_3O^+]/[R^1R^2R^3NH^+]) \quad (3)$$

連続体モデルを用いてアミンの pK_a を予測することは難しいことが知られていたが、これらの手法では比較的精度良く予測できることが示された。

◆ 上記手法でカルバメートの安定性に対する置換基効果を検討した。CO₂-アミン-水系でのカルバメートの安定性は(1), (2)の反応自由エネルギー差

$$\Delta\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (4)$$

で評価できる[1]。アミン CH₃(CH₂)_mNH(CH₂)_nOH について、アルコール鎖長 n およびアルキル基鎖長 m を変えて計算した ΔΔG と、カルバメート生成比

$$r = [CH_3(CH_2)_mN((CH_2)_nOH)COO^-]/[HCO_3^-] \quad (5)$$

の実測値を表 1 に示す。測定は CO₂ 飽和 30wt%アミン水溶液を対象に、¹³C 核磁気共鳴分光・逆ゲートデカップリング法で実施した。n = 2, 3, 4 とアルコール鎖が長くなるにつれて、バイカーボネートに対する

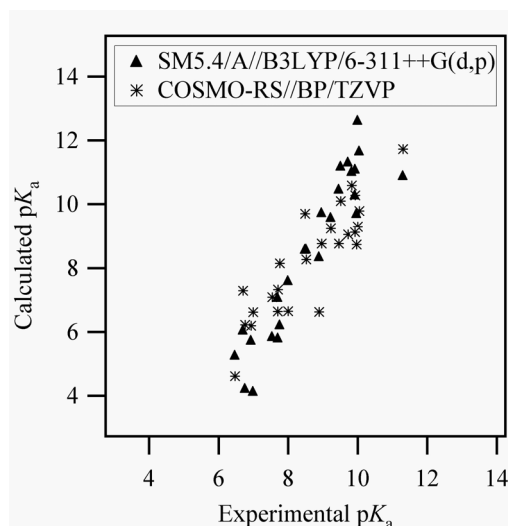


図 1. アミンの塩基性: 予測値と実測値

カルバメートの生成比 r は顕著に減少した。他方、アルキル鎖長を $m = 1, 2, 3$ と変えた場合、 r の変化は比較的小さかった。COSMO-RS 法による $\Delta\Delta G$ の計算結果も実測値と同様の n および m 依存を示した。一般に、置換基 R^n が嵩高くなれば、その立体効果により、カルバメートは不安定になることが知られている。しかし、ここで見られたアルコール鎖長とアルキル鎖長に対する依存性の鮮明な違いは、立体効果だけでは説明できない。計算結果から示唆されることは次の通りである。分子力学計算 (MMFF) で求めた最安定配座では、各アミン種が、 $-\text{NH}\cdots\text{HO}-$ 、 $-\text{NH}_2^+\cdots-\text{OH}$ 、 $-\text{NCOO}^-\cdots\text{HO}-$ で示される分子内水素結合を形成する(図2)。それらの最安定配座を初期構造として実施した構造最適化から得られたカルバメートの安定性 ($\Delta\Delta G$) は、上述のように実測値と良く合致した(表1)。一方、分子内水素結合を形成しない直線型の配座を採用して計算した場合は、そのような結果を与えなかった。以上より、観測されたカルバメートの安定性に対する強いアルコール鎖長依存は、分子内水素結合効果に起因するものであると考えられる。本系では、立体効果のみならず、水素結合効果が重要な役割を果たすと言える。

◆ 適当な溶媒モデルを用いれば、溶液中における遷移状態を含む詳細な反応機構を解析することができる。これまでの検討で、 CO_2 -アミン-水系には Marenich らが開発した SMD モデル[2]が適していることがわかっている。このような手法を用いた極限的反應座標計算から、本系で起こり得る様々な反応素過程の活性化エネルギー等を比較し、反応機構を決定することが可能である[3]。遷移状態の安定性は反応速度、延いては CO_2 の吸収速度を決める要因であり、アミンの分子構造に依存する。例えば、上述のアルコール鎖長は、遷移状態の安定性にも大きな影響を与える(図3)。したがって、高速で CO_2 を吸収する材料を開発するためには、遷移状態解析に基づいた分子構造設計が有効である。このようなアプローチからも、高性能新規吸収材の開発が可能である[4]。

◆ 本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクト「環境調和型製鉄プロセス技術開発」で実施した。

表 1. (a)アルコール鎖長依存

n	2	3	4
$\Delta\Delta G$	-1.0	0.2	1.8
r	0.49	0.13	0.05

(b)アルキル鎖長依存

m	1	2	3
$\Delta\Delta G$	-1.0	-1.0	-1.1
r	0.49	0.36	0.38

(a)m = 1; (b)n = 2; r : 22 °C, 1 atm;
 $\Delta\Delta G$: COSMO-RS//BP/TZVP

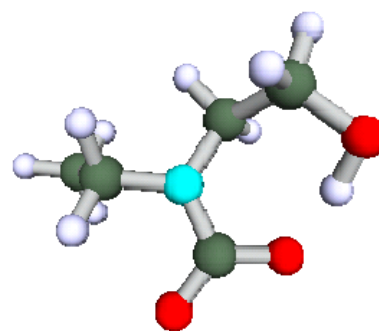


図 2. エチルアミノエタノールカルバメートの分子内水素結合配座

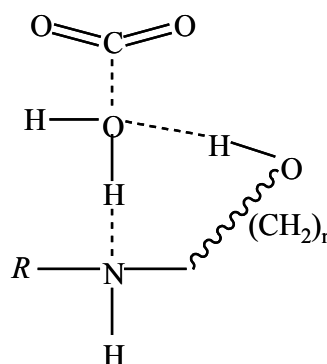


図 3. 遷移状態の安定性検討: 概略