

## イオン液体中におけるセロビオースからグルコースへの加水分解に関する理論的研究

(名大院理) 西村好史、横川大輔、イレステファン

### Theoretical study of hydrolysis of cellobiose to glucose in ionic liquid

(Nagoya Univ.) Yoshifumi Nishimura, Daisuke Yokogawa, Stephan Irle

**【序論】**近年、化石燃料の枯渇からバイオマスの有効利用に注目が集まっている。イオン液体中におけるセルロースの加水分解は、副生成物の生成が抑えられることが報告されており、今後ますます重要になっていくと考えられる。このような応用面における発展の一方で、イオン液体中での化学反応を分子・原子レベルで解明している例は非常に少ない。本研究では量子化学計算と統計力学的手法を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法を用いて、セルロースのモデル分子であるセロビオースからグルコースへの加水分解について理論的検討を行った。

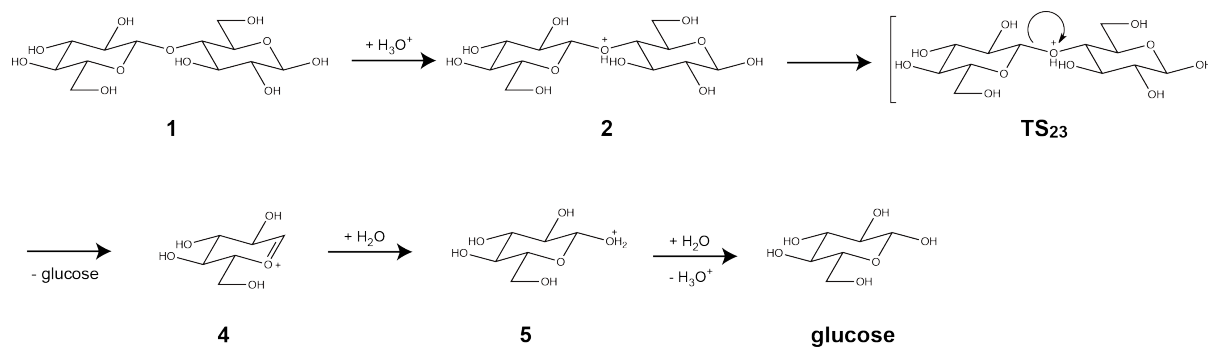
**【方法】**溶液内化学反応で常に問題になることは、着目する反応周りに存在する無数の溶媒分子を如何に取り扱うかである。RISM-SCF-SEDD 法[1]では、反応中心を量子化学計算で解析を行い、溶媒分子は統計力学的手法の一つである Reference Interaction Site Model (RISM 法)を用いて次のように算出する。

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^{UV} &= \omega^U * \mathbf{c}^{UV} * \omega^V + \omega^U * \mathbf{c}^{UV} * \rho \mathbf{h}^{VV} \\ h_{\mu\nu}^{UV}(r) &= \begin{cases} \exp(\chi_{\mu\nu}(r)) & \text{for } \chi_{\mu\nu}(r) \leq 0 \\ 1 + \chi_{\mu\nu}(r) & \text{for } \chi_{\mu\nu}(r) > 0 \end{cases} \\ \chi_{\mu\nu}(r) &= -\beta\phi_{\mu\nu}(r) + h_{\mu\nu}^{UV}(r) - c_{\mu\nu}^{UV}(r) \end{aligned}$$

ここで、 $\beta=1/k_B T$ 、 $k_B$ はボルツマン定数、 $\mathbf{h}^{UV}$ 、 $\mathbf{h}^{VV}$ はそれぞれ溶質-溶媒間、溶媒-溶媒間の全相関関数、 $\omega^U$ 、 $\omega^V$ はそれぞれ分子内相関関数、 $\rho$ は溶媒の数密度、 $\mathbf{c}^{UV}$ は直接相関関数、 $\phi$ は溶質-溶媒間のポテンシャルである。RISM 法では無数の溶媒分子を露わに取り扱う代わりに、溶質分子周りの動径分布関数を用いて溶媒効果を取り扱う。このため、計算コストを非常に抑えながら、溶媒構造などの有用な情報を得ることが出来る。

本研究では反応経路を明らかにするために、最初に気相中で構造最適化計算を B3LYP/6-31+G\* レベルで行った。得られた構造に対して、RISM-SCF-SEDD 法と MP2/6-31+G\*を用いてイオン液体中での自由エネルギー変化を算出した。計算コストの観点から、イオン液体として 1-methyl-3-methylimidazolium chloride ([Mmin]Cl)を用いた。比較のため、水溶液中でも同様の計算を行っている。すべての計算は RISM-SCF-SEDD 法が組み込まれた GAMESS プログラムを用いて行った。

**【結果と考察】** Scheme 1 に本研究で明らかにした反応経路を示す。本反応は  $\text{H}_3\text{O}^+$ イオン



Scheme 1

からセロビオースのグリコシド結合の酸素原子上にプロトンが移動することにより反応が開始する。遷移状態  $TS_{23}$  を経た後、 $S_N1$  反応によりグルコース分子とカチオン分子 **4** が生成する。このカチオン分子は水分子の攻撃を受けた後、グルコース分子 **6** が得られる。

Fig. 1 に反応に伴う自由エネルギー変化を示す。真空中ではプロトンが **1** に移動する際に大きく安定化を受けることがわかる。この安定化のために、グルコース **6** を生成する段階で、約 33kcal/mol ものエネルギーを必要とすることがわかる。一方、水溶液中、およびイオン液体中では全体の自由エネルギー変化が小さくなっており、活性化自由エネルギー(活性化エネルギー)はイオン液体中で

22.4 (22.5) kcal/mol、水中で 17.6 (17.9) kcal/mol となった。イオン液体が 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ( $[C_{2min}]Cl$ ) における、セロビオースの加水分解反応の活性化エネルギーは実験的に  $26.5 \pm 2.9$  kcal/mol と報告されており [2]、得られた結果はこの値と非常に近いことが確認された。

発表では、構造変化や溶媒構造変化を示しながら、反応の詳細について議論する予定である。

#### 【参考文献】

1. D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 244504 (2007).
2. L. Vanoye, M. Fanselow, J.H. Holbrey, M.P. Atkins, and K.R. Seddon, *Green Chem.* **11**, 390 (2009).

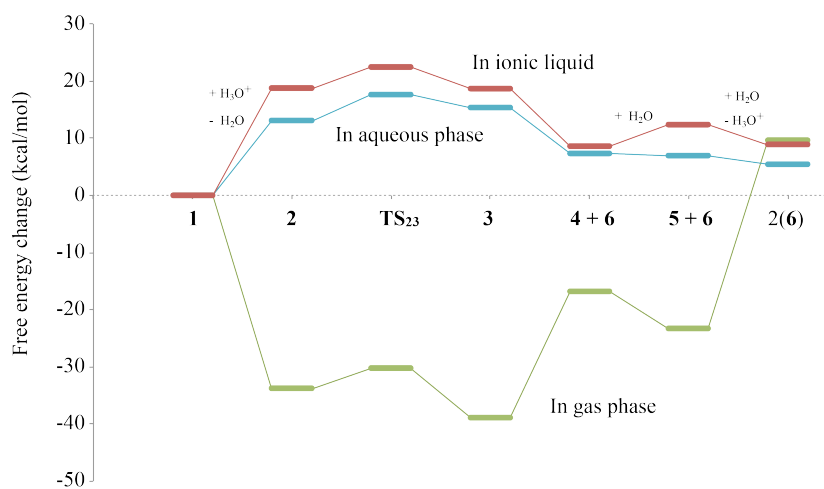


Fig.1. Free energy change in gas phase, in aqueous phase, and in  $[Mmin]Cl$ .