

(東大院新領域¹,産総研・JST さきがけ², 岩手大工³)

○佐々木岳彦¹,山口有朋²,白井誠之³

GRRM study on the behavior of sorbitol in high temperature water
(Univ. Tokyo, AIST・JST, Iwate Univ.)

○Takehiko Sasaki¹, Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai³

<序> 非可食バイオマス資源を有用な化学物質に転換することはサステナブルテクノロジーを確立する観点から重要である。セルロースを加水分解して得られるグルコースを水素化するとソルビトールが得られる。ソルビトールの化学変換法を検討することはセルロース由来のバイオマス資源転換に道を開くという点で重要である。白井、山口らにより高温水中(523-573 K)で、酸触媒を添加しない条件で、ソルビトールの環化脱水反応が進行し、1分子の水分子が脱離した生成物アンヒドロソルビトール(AHSO)が得られることが見出された[1]。5員環エーテルに対応する1,4-AHSOと2,5-AHSOへの生成速度が大きく、6員環エーテルに対応する1,5-AHSOは生成速度が

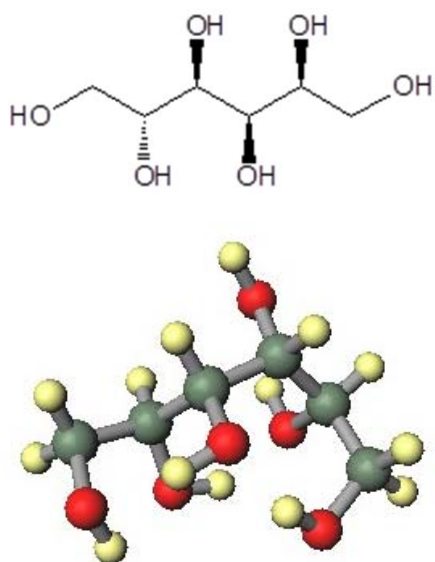


図1 ソルビトールの構造式と真空中の最安定構造

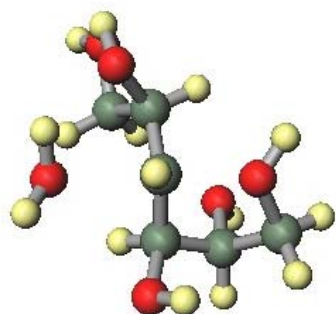
比較的小さい。最も収率が大きいのが1,4-AHSOである。また、1,4-AHSOからさらに1分子脱水したイソソルビドの生成も検出されたが、この生成速度は1,4-AHSOの生成速度よりも小さかった。これらの反応は、電離して存在しているプロトンがソルビトールの水酸基に付加して、環化反応と脱水反応が S_N2 型遷移状態を経由して、協奏的に進行するという仮説で説明することができる。本研究では、この結果を、計算化学的に解析するために行った。

<方法> 超球面探索法(SHS法)[2]を採用し、非調和下方歪み[3]を探索することで反応経路を効率的に、かつ網羅的に探索することができる

GRRMからGaussian09計算を行うことで、ソルビトールの高温水中での挙動の研究を行った。水の誘電率を取り入れ、基底関数は6-31G、汎関数はB3LYPを使用した。プ

ロトンが付加したソルビトールのコンフォメーションの分布を求め、生成物ごとの脱水反応経路の検討を行った。

<結果と考察> GRRM を用いることで、有機分子のコンフォメーション分布を効率的



に求めることができる。真空中のソルビトールについて、ソルビトール分子のコンフォメーションを求めたところ、図 1 に示す構造が最安定構造として求められた。ソルビトール分子中の 6 個の水酸基のうち、5 個の水酸基が相互に

水素結合を行い、安定化されている。

また、水中の条件でもほぼ同様の安定構造が求められた。さらに、系内

で電離したプロトンが付加した条件での安定構造も、同様に求められた。また、各脱水生成物に至る反応

経路(水中)を検討した。図 2 a は、

1,4-AHSO 生成について求められた遷移状態である。1 位の水酸基にプ

ロトンが付加しており、4 位の水酸

基の酸素原子側から 1 位の炭素原子を攻撃して、 sp^2 混成となり、 S_N2 型の遷移状態となっ

ている。図 2 b に脱水過程の始状態、遷移状態、終状態を示す。活性化エンタル

ピーは 57.3 kJ/mol、反応熱は 24.2 kJ/mol の吸熱過程と求まった。これらは他の脱水

生成物の中で最も反応の進みやすい条件となっている。発表当日において、コンフォ

メーション分布と組み合わせた反応速度比較を示す。

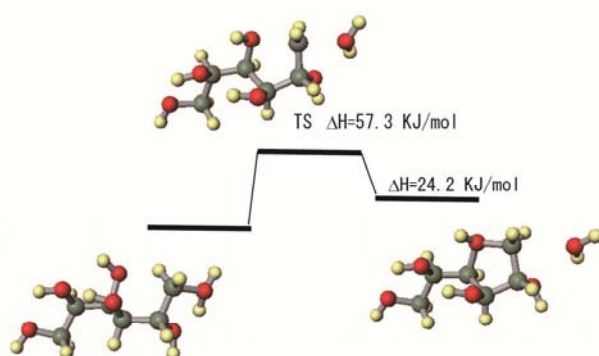


図 2 プロトンの付加したソルビトールから 1,4-AHSO に至る遷移状態の構造 (a、上段) と反応経路図 (b、下段)

メーション分布と組み合わせた反応速度比較を示す。

発表当日において、コンフォメーション分布と組み合わせた反応速度比較を示す。

発表当日において、コンフォメーション分布と組み合わせた反応速度比較を示す。

発表当日において、コンフォメーション分布と組み合わせた反応速度比較を示す。

発表当日において、コンフォメーション分布と組み合わせた反応速度比較を示す。

<参考文献>

[1] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato and M. Shirai, Green Chemistry, 13, 873 (2011).

[2] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004)

[3] K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, 8933 (2006)