

第四級アンモニウムヒドロキシド触媒による CO₂ 固定化反応の理論的解析

(北大触セ¹, 岡大院自然科学²) ○大保 政貴¹, 中山 哲¹, 長谷川 淳也¹, 依馬 正²

Theoretical analysis of CO₂ fixation reaction by quaternary ammonium hydroxide catalyst

(Hokkaido Univ.¹, Okayama Univ.²)

○Masaki Ohbo¹, Akira Nakayama¹, Jun-ya Hasegawa¹, and Tadashi Ema²

【研究背景・目的】

第四級アンモニウム塩触媒を用いることによって、安価かつ簡単な条件で CO₂ を固定化する実験が岡山大学の依馬らにより報告された。これまでに我々は、第四級アンモニウム塩である tetrabutylammoniumhydroxide(TBAH)を用いた二酸化炭素固定化反応のメカニズムについて、密度汎関数理論(DFT)によりポテンシャルエネルギープロファイル求め、主要反応経路を特定した[1]。しかし、この触媒は大きく柔らかな構造を持つため、反応物や中間体に複数の安定構造が存在し、ポテンシャルエネルギーのみによる議論だけでは評価しきれない問題があることが分かってきた。そこで、本研究では、分子動力学(MD)法を用いて、反応過程における様々な分子構造の統計平均を取ることで、より現実に近い形で触媒反応を解析することを試みた。MD 計算から得られるトラジェクトリーを用いて自由エネルギープロファイルを評価し、シミュレーションにより観察されるコンホメーション変化や分子の動態から、ポテンシャルエネルギー面のみでは評価できない反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

【計算内容】

電子状態計算は DFT 法を用い、汎関数は ωB97XD、基底関数は 6-31G*を用いた。MD 計算は一定温度の条件で行い、温度は 120°C に設定した。自由エネルギーに関しては、反応座標を拘束する blue moon ensemble 法を用いて評価した。電子状態計算は Gaussia09 プログラム、MD 計算は in-house のプログラムを使用した。

【結果と考察】

各反応の中間体と遷移状態のポテンシャルエネルギーから得られた、主要反応経路を図 1 に示す。この反応では、R から II に至る開環反応で酸素上に負電荷が現れる。これを触媒の正電荷が安定化するようなコンホメーション

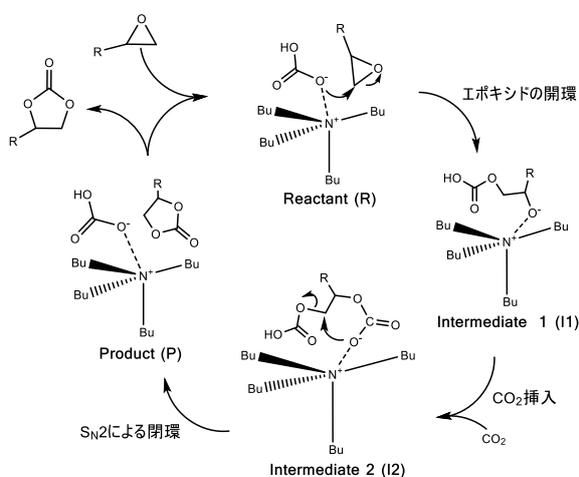


図 1. 二酸化炭素固定化反応における主要な反応経路

ン変化がみられ、各反応ステップでも同様の変化があり、基質における負電荷を安定化するという触媒の役割が明らかになった。Bu基のような比較的長鎖のアルキル基が、アニオン結合サイトとなったと考えられる。

本研究で扱う反応は、基質-触媒の配向が大きく変化する必要があり、触媒の柔軟なアルキル鎖には多数の安定な立体配置が存在する。MD 計算を行い、blue moon ensemble 法を用いて自由エネルギープロファイルを計算することで、反応メカニズムにおける統計的な描像について検討を行った。図2に触媒のアルキル鎖を Me 基に変えた tetramethylammouniumhydroxide (TMAH)と TBAH の 2 種の触媒の反応について二酸化炭素固定化反応の主要反応経路における自由エネルギープロファイルとポテンシャルエネルギープロファイルを示す。図より、**I1** から **I2** の二酸化炭素挿入反応における自由エネルギーとして評価されるエネルギーの安定化は、ポテンシャルエネルギーよりも約 30 kcal/mol 小さいことが分かった。この反応ステップについてのシミュレーションの結果を解析すると、固定化される二酸化炭素の回転・並進のエントロピーの減少による影響と、熱揺らぎによる基質-触媒間の大きなコンホメーション変化に起因する影響があることが分かった。ポテンシャルエネルギーのみによる議論ではこのような効果は評価できず、自由エネルギーによる解析が柔軟な構造を持つ触媒反応では有用であることを示した。触媒の置換基による影響 (TMAH と TBAH との比較) 等、詳細は当日発表する。

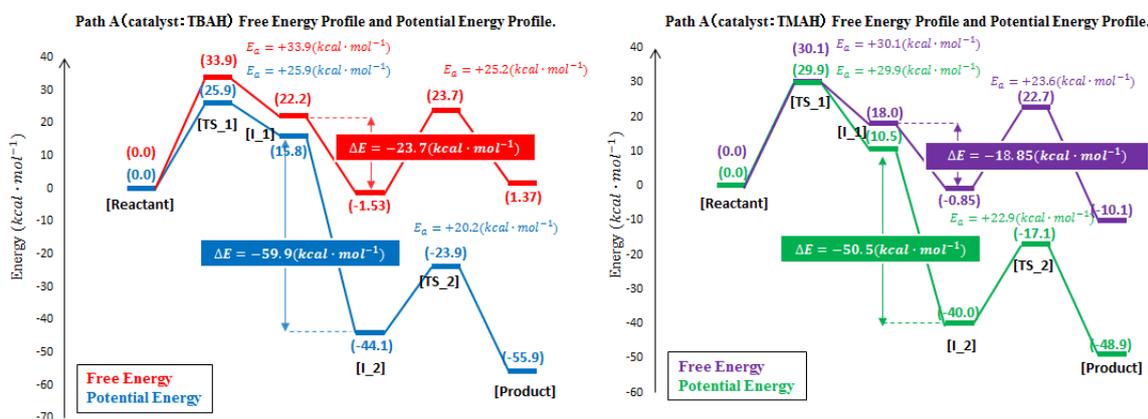


図2. 主要反応経路に沿った自由エネルギープロファイルとポテンシャルエネルギープロファイル

【参考文献】

[1] T. Ema, K. Fukuhara, T. Sakai, M. Ohbo, F.-Q. Bai, and J. Hasegawa, *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2314 (2015).