

## メタダイナミクス計算による高温水中 多価アルコール脱水反応メカニズムの解明

<sup>1</sup>東大院新領域, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構  
○Chang Yong Lik<sup>1</sup>, 佐々木岳彦<sup>1</sup>, 志賀基之<sup>2</sup>

### The Elucidation of Reaction Mechanism of Polyalcohol Dehydration in High Temperature Water with Metadynamics Calculations

○Chang Yong Lik<sup>1</sup>, Takehiko Sasaki<sup>1</sup>, Motoyuki Shiga<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Japan  
<sup>2</sup> Japan Atomic Energy Agency, Japan

**【Abstract】** The reaction mechanism of the polyalcohol dehydration of 1,2,5-Pentanetriol (PTO) in high-temperature water (HTW) to tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) or 3-Hydroxytetrahydropyran (3-HTHP) was studied extensively with metadynamics calculations. Experimental data have been reported on the polyalcohol dehydration using hot water and CO<sub>2</sub> without inorganic catalysts, achieving stereoselectivity of products due to the proposed S<sub>N</sub>2 reaction pathway. We found that proton plays an important role for the polyalcohol dehydration to proceed through S<sub>N</sub>2 reaction, and the production of THFA is favored over 3-HTHP. These findings are consistent with the experiment results.

**【序】** 本研究では、メタダイナミクス計算により、高温水中における PTO の脱水反応メカニズムの理論的解明を行った(図 1)。

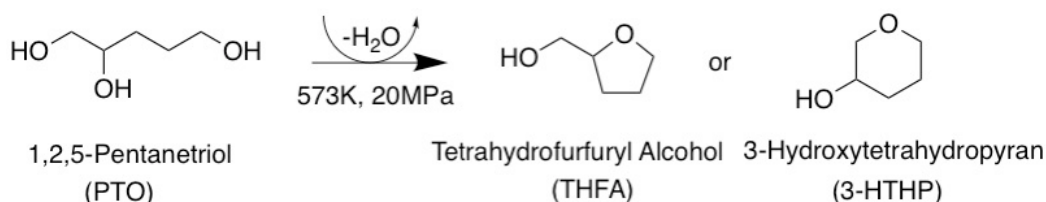


Fig. 1. The polyalcohol dehydration of PTO.

この反応において、5員環生成物及び6員環生成物についてそれぞれ2つの反応経路が考えられるが(図 2)、以下では 5PTO2 経路の結果について説明する。志賀により開発された分子シミュレーションソフトウェア PIMD<sup>(1)</sup> を用いて、PTO 分子及び水分子 30 個を構成する分子システムに対して、実験結果<sup>(2)</sup>と同じ熱力学的条件(573K、20MPa)のもとで、メタダイナミクス計算を行った。

**【理論】**メタダイナミクス法<sup>(3)</sup>とは化学反応など希少現象における自由エネルギーを計算する分子動力学法の一つである。自由エネルギー面上における訪問回数に応じたバイアスポテンシャル(小さなガウス関数の和)を徐々に足していくことで、自由エネルギーの低い場所から高い場所まで効率的にサンプルすることが可能となる。自由エネルギー面はバイアスポテンシャル面のちょうど逆符号になるので、その最小点と鞍点から平衡状態と遷移状態をそれぞれ特定し、その差から活性化障壁を計算できる。

**【方法】**本研究では、高温水中の PTO の脱水反応における自由エネルギー面を計算

した。反応を特徴づける集団座標として、1) PTO 分子の立体構造に関わる  $C_4-C_3-C_2-O_7$  二面角  $\Phi$ 、2)  $O_8-C_2, C_2-O_7$  結合交替に関わる結合距離の差  $d$ 、3) OH 基のプロトン化に関わる配位数  $n$  の三つを選んだ(図 3)。

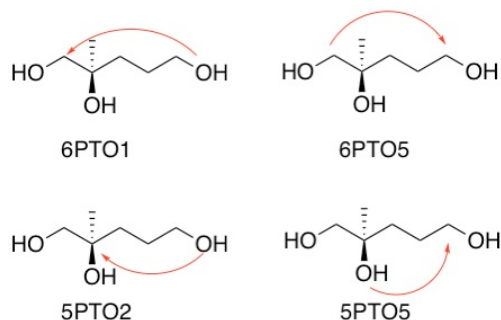


Fig. 2. The reaction pathways of PTO.

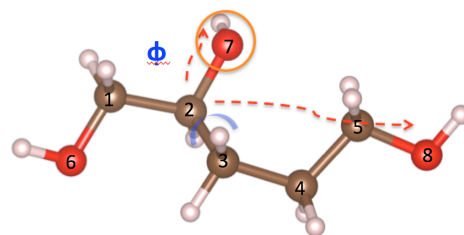


Fig. 3. The collective variables of 5PTO2.

**【結果・考察】** 自由エネルギー面の解析を図 4 に示す。この図より、5PTO2 経路の遷移状態は  $\Phi=192^\circ$ 、 $d=0.0$ 、 $n=2.0$  付近に現れ、その活性化障壁は 34.5 kcal/mol と見積もられた。 $n=2.0$  とは、PTO の一つの OH 基がプロトン化されて  $OH_2^+$  になっていることを示す。この際、水溶液から水素結合網を介したプロトンリレーが見られた。 $O_8H$  基が環を形成するように反対側の  $C_2$  を攻撃し、 $O_7H_2^+$  基が水分子として放出される。 $O_7C_2$  結合の切断と  $C_2O_8$  結合の生成が同時に進行し、 $O_7-C_2-O_8$  が直線状になっており、 $S_N2$  反応の特徴を示している。この遷移状態を越えると、環が閉じて反応が完結する様子が見られた。

図 2 のそれぞれの反応経路について計算したところ、どれも  $S_N2$  反応であり、立体選択性を保つことがわかった。THFA の活性化障壁は 3-HTHP のそれよりも低く、THFA が主生成物、3-HTHP が副生成物である実験結果が計算でも確かめられた。

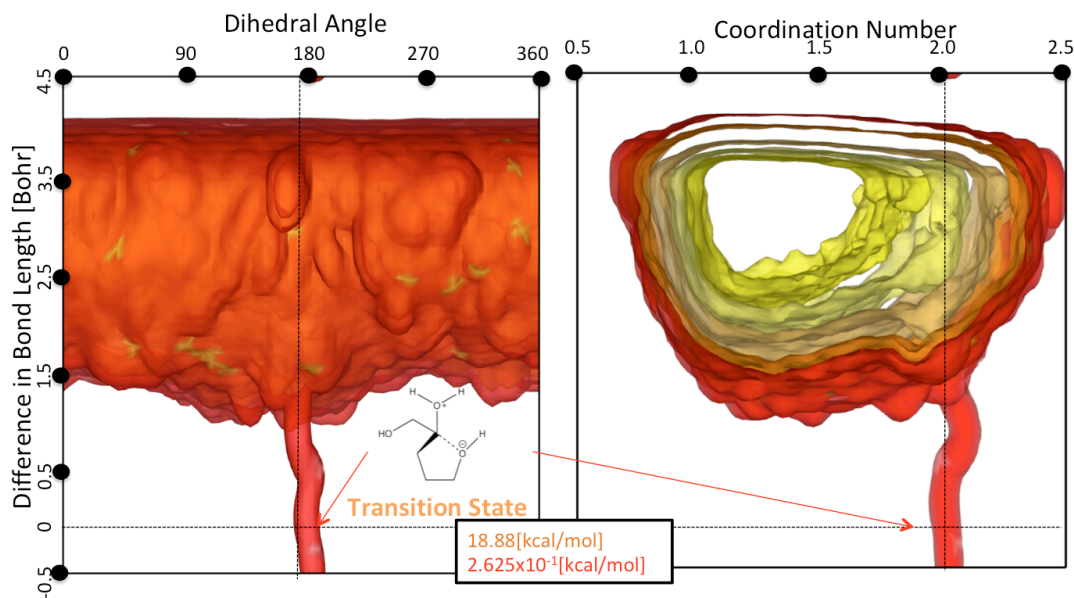


Fig. 4. Free energy surface of 5PTO2 reaction pathway.

### 【参考文献】

- [1] PIMD. <http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/index.jp.html>.
- [2] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, Kyoko K. Bando and M. Shirai, Green Chem., 11, 48 (2009).
- [3] Ensing, et al., J. Phys. Chem. B, 109, 6676 (2005).