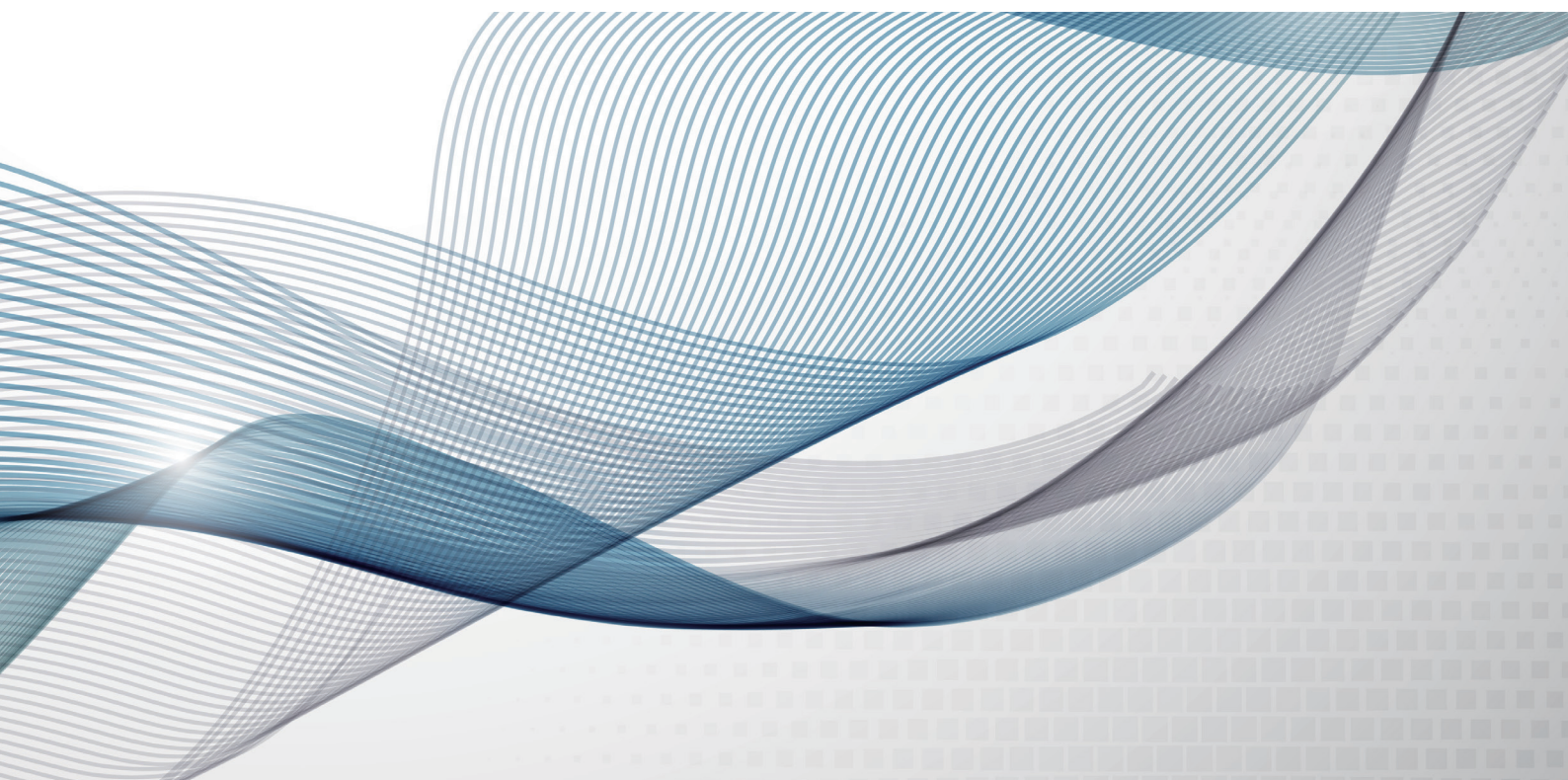


# 超臨界二酸化炭素および水の中での アリル・エーテル結合のロジウム媒介による 水素化分解および加水分解

BIOVIA Materials Studioを活用した実験的・理論的アプローチ



本研究では、超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)および水中での、Rh/C触媒を使用した温和な反応条件下でのジフェニルエーテル(DPE)のC-O結合の開裂反応について調査しました。

本研究の反応系では、エーテルのC-O結合は水素化分解および加水分解により開裂することが分かりました。また、この開裂は、二酸化炭素または水中で反応を起こした場合には強く阻害されました。超臨界二酸化炭素と特定圧力における水素の溶解度には複合効果が存在し、これは、開裂を発生させる目的の生成物の収率を高めるうえで重要となります。理論計算による反応メカニズムの解析と実験的解析を組み合わせた結果から、C-O結合の開裂には水素化分解と加水分解の2つの反応経路があることが明らかになりました。

## 概要

本研究は、BIOVIAと産業技術総合研究所(AIST)の共同研究で、バイオマスの反応において結合開裂の選択性を引き起こす反応機構の究明を目的としたものです<sup>1</sup>。

リグニンは構造が複雑な天然高分子として最も一般的なものであり、主要な構成要素としてフェニルプロパノイドを持ちます。この物質はセルロースおよびヘミセルロースに続いて3番目にバイオマスに豊富に含まれる化合物で、乾燥した木

材の18-40%を占めています<sup>2</sup>。しかし、フェニルプロパノイド内に存在するC-O結合を切断することは難しく、このため分解されにくいことから、リグニンが注目を集めることはほとんどありませんでした。

このように、リグニンの解重合は難しい課題として知られています。DPEのC-O結合の効果的な開裂は、興味深い基礎的な有機反応であり、リグニンを低分子に解重合させるための重要なステップでもあります。

ここ数年の間に、C-O結合の開裂に最適な触媒やプロセスの開発を目的として、いくつかの試みがなされてきました。たとえば、市販のRh/C触媒を使用し、水存在下の超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)中で水素化分解および水素化を行うことによって、温和で単純な反応条件下でもDPEのC-O結合は効果的に開裂することが報告されています<sup>2</sup>。

本研究では、設定した反応条件下でのDPEの変換において考えられる反応経路を明らかにすることを目的としました。二酸化炭素は水に溶ける傾向があるため、水の役割は特に二酸化炭素存在下では非常に重要となります。そこで、密度汎関数理論(DFT)に基づいた理論的解析と実験的解析を併用して、実験条件下でのC-O結合開裂の実際の反応経路を解明することを試みました。

Table 1 Conversion of individual intermediates and binary mixtures

Entry	Substrate	Time (min)	Conv. (%)	Product selectivity (%)				
				CHOH	DCHE	CHPE	CHO	CH/Bz
1	PhOH	<5	100	39.8	—	—	60.2	—
2	CHPE	30	100	—	98.2	—	1.2	—
3	DPE + CHPE	30	54.2	15.7	82.0	—	—	2.3
4	DPE + PhOH	30	93.8	24.5	2.1	12.6	54.2	6.6
5	DPE	30	90	28.3	5.4	18.1	41.2	7.0

Reaction conditions:  $P_{CO_2} = 10$  MPa;  $P_{H_2} = 0.5$  MPa; catalyst:substrate = 1:5; temp. = 80 °C; water = 4 ml; PhOH = phenol, CHPE = cyclohexylphenyl ether, DPE = diphenyl ether, CHOH = cyclohexanol, CHO = cyclohexanone, CH = cyclohexane, Bz = benzene

表1: DPEおよびDPEと中間体の反応における選択性

## 基礎

図1は水素存在下でのDPEの反応機構を示し、それぞれ、(i)水素化分解と水素化、(ii)加水分解と水素化、(iii)水素化が発生します。C-O結合が水素化分解されると、等モルのフェノール(PhOH)とベンゼン(Bz)が生成され、さらに水素化されて、シクロヘキサノール(CHOH)/シクロヘキサノン(CHO)、およびシクロヘキサン(CH)が生成されます。それに対し、DPEが加水分解されると2モルのPhOHが生成され、さらに水素化によりCHOHに変換されます。また、DPEが水素化されると、部分的に芳香環が水素化したシクロヘキシルフェニルエーテル(CHPE)が生成され、さらに完全に水素化したジシクロヘキシルエーテル(DCHE)が生成されます。

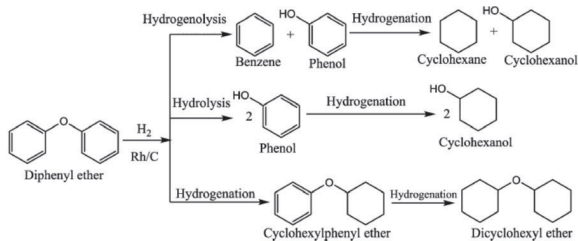


図1: 水素存在下でのDPEの反応機構

## 実験

二酸化炭素の圧力に関係なくDPEは完全に変換されることが確認されましたが、一方で単環式生成物(CHOHおよびCH)または二環式生成物(CHPEおよびDCHE)の生成は圧力に依存することが分かりました。それぞれの生成物への変換は、実験で使用された二酸化炭素の圧力には関係ありませんでした。

しかし、生成物の分布は、水存在下で起こる反応と比較すると著しく異なりました。水の量を0.5mlから4mlに増やすと、CHOHの選択性は39.8%から96%に上昇しました。水の量を0.2mlに減らすと、芳香環の水素化によりそれとは逆の効果が確認されました。

さらに水を増加させた場合(16ml)、反応は変わらず起こりましたが、CHOHの選択性は85.8%に下がりました。反応が進むに従って生成物の分布は変化し、最終的にはCHOH(96%)とCH/Bz(4%)の混合物となりました。最終的な生成物の構成から、加水分解は水素存在下でのCHOHの選択性向上に寄与するもう1つの要因であることが認められました。

水と超臨界二酸化炭素の複合効果により、比較的温和な反応条件下でRh/C触媒を使用してC-O結合を切断できるという興味深い結果が得られました。また、DCHEの加水分解によりCHOHが生成されることも重要です。

## 理論的解析

実験条件下でのDPEの変換において考えられる反応経路を裏付けるために、DFT計算を行いました。

## 計算手法

本研究では、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算パッケージであるBIOVIA Materials StudioのDMol<sup>3</sup>を使用し、計算を行いました。基底関数にはDNPを使用し、交換相関汎関数にはBLYPを使用しました。遷移状態(TS)に関連する計算は、LST/QST法を使用しました。

この方法では、エネルギー最大化と共役勾配法(CG)による構造最適化計算を繰り返し行い、停留点が求められるか、または設定されている最大ステップ数が終了するまで繰り返します。DMol<sup>3</sup>では、最小エネルギー経路(MEP)の計算には、Nudged Elastic Band (NEB)法が使用されます。NEB法では、系がMEPに収束するように、経路上の隣接するイメージを仮想的なバネで接続し、経路の連続性を確保し、反応経路上のエネルギーが最低となる構造を予測します。

また、負の振動数を特定し、遷移状態を確認するために振動計算も実行しました。溶媒の効果を考慮するために、COSMO (COnductor-like Screening MOdel)法を採用しました。この手法では、溶媒の誘電率を持つ一様な誘電体内部に形成された空洞中对象の溶質分子を配置します。この誘電体は、溶質の電荷分布により分極されます。誘電体の反応は、空洞表面におけるスクリーニング電荷(または分極電荷)の発生により説明されます。空洞表面は、原子を中心とする球を重ね合わせることで得られます。

この球は、グリッドと呼ばれる個別の点の集合により表されます。球の半径は、分子の構成原子のファンデルワールス半径およびプローブ半径の合計として決定されます。スクリーニング電荷はこのグリッド上の点に分布します。

まず、水存在下の超臨界二酸化炭素中で、すべての反応物と生成物を構造最適化します。COSMO法で使用する誘電率として、両成分の理想的な混合比となる40.15という値を採用しました。次に、遷移状態計算を行って中間体を求め、その安定性を比較しました。この計算をRh原子1個に対して繰り返しました。Rh原子の担体表面や特定表面の効果は考慮せず、エネルギースペクトルでのRhの役割にのみ注目しました。これと同様のアプローチは、超臨界二酸化炭素中でPd/MCM-41を使用したニトロベンゼンの水素化でも採用されています。理論的解析と実験結果に基づいて、超臨界二酸化炭素/水媒質中での水素存在下のC-O結合開裂が解明されました。

上記の実験結果から、(i)水素化分解、(ii)加水分解、(iii)水素化の3つの主要な反応が存在することが認められました。表2は、各反応についての反応エネルギーの計算結果を示しています。C-O結合の水素化分解ではPhOHとBzが生成され、反応エネルギーは-14.2kcal/mol(表2のEntry2)でした。また、DPEが加水分解されると2モルのPhOHが生成され、DPEが水素化されるとCHPEが生成され、それぞれの反応エネルギーは-7.1kcal/mol(表2のEntry3)、-26.5kcal/mol(表2のEntry1)でした。この反応エネルギーの計算結果から、DPEからCHPEへの水素化は水素化分解よりも熱力学的に有利であることが明らかになりました。

DPEの加水分解は、反応経路としてエネルギー的に最も有利でないことが明らかになりました。しかし、実験結果からは、水素化分解および加水分解により得られる単環式生成物が主な生成物として得られることがわかりました。

この現象を説明するために、DPE、水素化分解による生成物(PhOH)、水素化による生成物(CHPE)の吸着エネルギーを計算しました(表2のEntry5-8)。水素化されたRh表面に対するDPE、PhOH、CHPE、DCHEの吸着配置は、それぞれ図2の(a)-(d)に示すとおりです。

まず、水素化されたRh表面では、DPEの最も安定した吸着配置では、酸素原子と芳香環の1つが表面と同一平面上に存在し、吸着エネルギーは-10.87kcal/molであることが計算により明らかになりました(図2(a))。一方、PhOH(図2(b))およびCHPE(図2(c))では芳香環で吸着が起こり、吸着エネルギーはそれぞれ-8.22kcal/mol、-18.93kcal/molでした。

理論的解析の結果から、選択的結合の理由は反応機構の解析により説明できることが明確に示されました。結合の選択性は金属表面上の分子の選択性によるもので、一様な誘電体中の分子の環境に依存します。選択的結合は結合開裂を促進する場合がありますが、これは実験によって明らかになります。

## 結論

本研究では、市販のRh/C触媒を使用して、二酸化炭素および水の中の温和な反応条件下でC-O結合を開裂させました。DPEのC-O結合の開裂により、96%という非常に高い選択性でCHOHが生成されます。

生成物の分布から、二酸化炭素と水の複合効果が明確に示されました。反応物と生成物の吸着エネルギーと、各段階の反応エネルギーを解析した結果、DPEのC-O結合の開裂には水素化分解と加水分解の2つの主要な反応があることが明らかになりました。

このような課題の解決にあたっては、理論的な手法と実験を組み合わせることが最良のアプローチとなります。

## 参考文献

1. Chatterjee M., Chatterjee A., Ishizaka T.; Kawanami H., Catal. Sci. Technol., 2015, Advance Article
2. Zakzeski J., Bruijninx P. C. A., Jongerins A. L., Weckhuysen B. M. Chem. Rev., 2010, 110, 3552.
3. Delley B., J. Chem. Phys., 2000, 113, 7756
4. Delley B., J. Chem. Phys., 1996, 100, 6107.
5. Beceke, A. D. J. Chem. Phys., 1988, 88, 2547.
6. Delley B., J. Chem. Phys., 1990, 92, 508
7. Delley B., J. Chem. Phys., 1991, 94, 7245.
8. Chatterjee M., Chatterjee A., Ishizaka T.; Kawanami H., Adv. Synth. Catal., 2012, 354, 2009.

Entry	Reaction steps	Reaction energy (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	DPE → CHPE	-26.5
2	DPE → PhOH + Bz	-14.2
3	DPE → 2 PhOH	-7.1
4	CHPE → PhOH + CH	-0.92
	Substrate/products	Adsorption energy (kcal mol <sup>-1</sup> )
5	DPE	-10.87
6	PhOH	-8.22
7	CHPE	-18.93
8	DCHE	-24.01

表2: 各反応の反応エネルギーと、水素化されたRh表面と反応生成物の吸着エネルギー

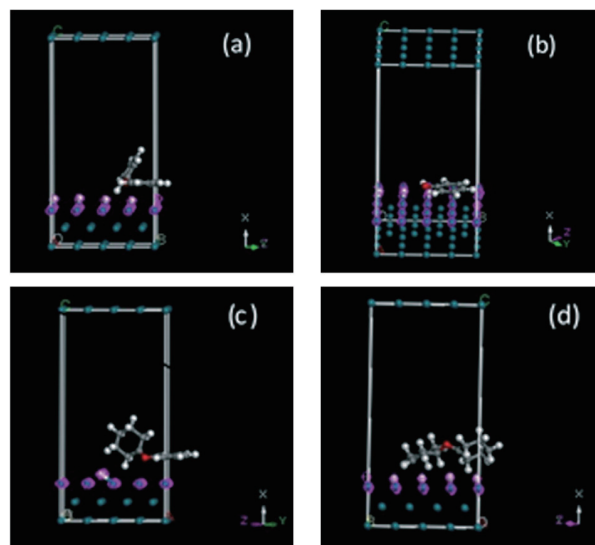


図2: 水素化されたRh表面における、(a) DPE、(b) PhOH、(c) CHPE、(d) DCHEの吸着配置

ダッソー・システムズの**3D**エクスペリエンス・プラットフォームでは、**11**の業界を対象に各ブランド製品を強力に統合し、各業界で必要とされるさまざまなインダストリー・ソリューション・エクスペリエンスを提供しています。

ダッソー・システムズは、**3D**エクスペリエンス企業として、企業や個人にバーチャル・ユニバースを提供することで、持続可能なイノベーションを提唱します。世界をリードするダッソー・システムズのソリューション群は製品設計、生産、保守に変革をもたらしています。ダッソー・システムズのコラボレーティブ・ソリューションはソーシャル・イノベーションを促進し、現実世界をより良いものとするためにバーチャル世界の可能性を押し広げています。ダッソー・システムズ・グループは140カ国以上、あらゆる規模、業種の約19万社のお客様に価値を提供しています。より詳細な情報は、[www.3ds.com](http://www.3ds.com) (英語)、[www.3ds.com/ja](http://www.3ds.com/ja) (日本語)をご参照ください。

