

エタノールアミン・ジエタノールアミンの構造に関する理論的研究

○寺前裕之^{1*}、丸尾容子²¹城西大学理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)²NTT 環境エネルギー研(〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1)

【序論】地球温暖化問題に関連し、大気中の二酸化炭素を削減することが国際的に求められている。二酸化炭素回収は古くから実施されているが、地球温暖化防止のためにはより低エネルギー・低コストの二酸化炭素回収技術が求められている。エタノールアミン類は二酸化炭素の吸蔵物質としては代表的なものである。

エタノールアミンによる二酸化炭素吸収は以下のように起こると考えられている。(1)では二酸化炭素分子との complex が形成され、(2)では(1)で出来た complex からプロトン脱離することで二酸化炭素分子が吸蔵される。塩基 B はプロトンまたはエタノールアミンであることが実験から支持されている。



気相ではエタノールアミン類には多くのコンフォマーが存在すると考えられるが、従来の論文では顕わに考慮されていない。そこで本研究では、我々が提唱してきた高次元アルゴリズムを用いて、エタノールアミン・ジエタノールアミンのコンフォマーを求め、次いで(1)に相当する二酸化炭素分子との complex の構造を求める事を試みた。

【計算方法】分子軌道計算には Gamess および Gaussian09 プログラムを使用した。最初に高次元アルゴリズムを用い HF/3-21G レベルで構造最適化を行った。得られた構造は HF/6-31+G(d,p)によりさらに構造最適化を行った。最適化構造は振動数計算により安定点であることを確かめた。

【結果と考察】

高次元アルゴリズムによる最適化計算によりモノエタノールアミンでは鏡像体も含めて 13 個、ジエタノールアミンでは 22 個の最適化構造が得られた。モノエタノールアミンの構造および表 1 と表 2 で参照される二面角を図 1 に示した。表 1 に HF/3-21G での各互変異性体の二面角と全エネルギー、表 2 に HF/6-31+G(d,p)での各互変異性体の二面角と全エネルギーを示した。

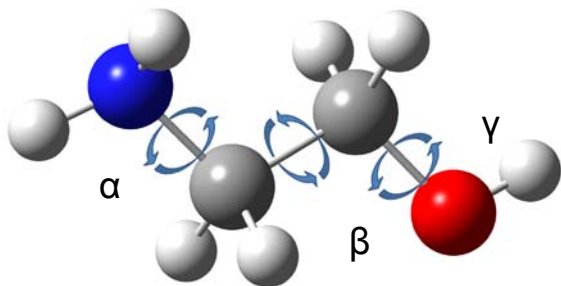


図1 モノエタノールアミンの分子構造

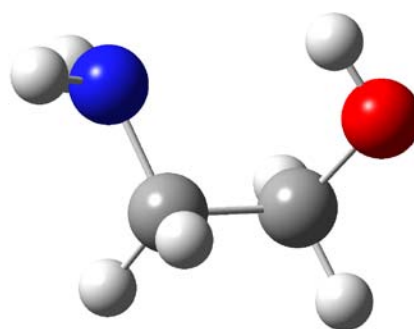


図2 最安定構造

表 1 HF/3-21G によるモノエタノールアミン各互変異性体の二面角

N ^{*a}	α	β	γ	全エネルギー[a.u.]
1	154.2	179.9	177.3	-207.934349
2	76.8	53.4	-38.8	-207.940624
3	-180.0	62.0	-169.2	-207.936483
4	64.8	176.9	67.0	-207.933753
6	-158.2	-178.4	-72.2	-207.934200
8(1)	-154.2	-179.9	-177.3	-207.934349
9	-74.6	-177.5	-70.0	-207.933726
10(4)	-64.8	-176.9	-67.0	-207.933753
11	66.7	179.9	180.0	-207.933663
21(6)	158.2	178.4	72.2	-207.934200
26(3)	180.0	-62.0	169.2	-207.936483
27	-70.9	-57.2	177.6	-207.935721
28(9)	74.6	177.5	70.0	-207.933726

*a 括弧内は鏡像体であることを示す。

表 2 HF/6-31+G(d,p)によるモノエタノールアミン各互変異性体の二面角

N ^{*a}	α	β	γ	全エネルギー[a.u.]
1	164.2	177.7	177.0	-209.124410
2	76.8	58.9	-44.8	-209.127963
3	179.0	64.8	-170.7	-209.125960
4	60.1	178.2	67.3	-209.123348
6	-167.1	-177.4	-72.6	-209.123843
8(1)	-179.0	-64.8	-170.7	-209.125960
9	-73.0	-179.8	-69.4	-209.123575
10(4)	60.1	178.2	67.3	-209.123348
11	61.7	180.0	179.8	-209.123777
21(6)	167.1	177.4	72.6	-209.123843
26(3)	-179.0	-64.8	170.7	-209.125960
27	-63.3	-61.2	177.8	-209.125317
28(9)	73.0	179.8	69.4	-209.123575

*a 括弧内は鏡像体であることを示す。

表 1,2 において N は高次元アルゴリズム計算の N 番目のスナップショットから得られた構造であることを示している。各互変異性体の二面角は、HF/3-21G、HF/6-31+G(d,p)でほぼ同じ値となった。またいずれも N=2 の構造が最安定と計算された。図 2 に最安定構造を示す。最安定構造では N \cdots H 間の静電相互作用により安定化しているのが見て取れるため、実際の反応においては周囲に配位した水分子の影響が大きくなることが考えられる。

より詳細な結果については当日発表する。

参考文献

[1] Shim, J. G.; Kim, J. H.; Jhon, Y. H.; Kim, J. K.; Cho, K. H, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 2172-2178.