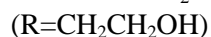


エタノールアミンの構造に関する理論計算

○寺前裕之^{1*}、丸尾容子²¹城西大学大学院理学研究科(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)²東北工大工学部(〒982-8577 宮城県仙台市太白区八木山香澄町 35 番 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、従来の論文では頭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) および MP2/6-31++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エタノールアミンでは鏡像体も含めて 13 個の最適化構造が得られた。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/6-31+G(d,p)および MP2/6-31++G(d,p)での配座異性体の二面角と全エネルギーを示した。

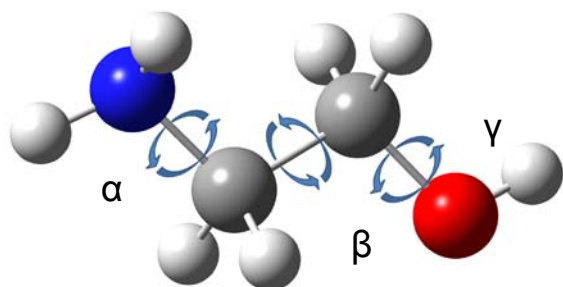


図1 エタノールアミンの分子構造

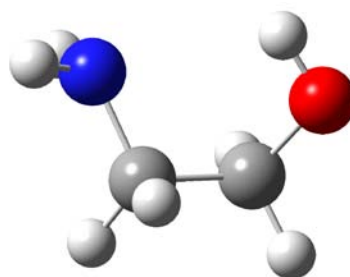


図2 エタノールアミンの最安定構造

各配座異性体の二面体角は、ここには示していないが HF/3-21G、HF/6-31++G(d,p)、MP2/6-31++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。

β の値が 56.4° であり、gauche 構造である。図 2 に最安定構造を示す。

表 1 HF, MP2/6-31++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}	HF/6-31++G(d,p)				MP2/6-31++G(d,p)			
	α	β	γ	Total Energy[a.u.]	α	β	γ	Total Energy[a.u.]
1	164.26	177.75	177.14	-209.124785	166.56	176.38	172.70	-209.781194
2	76.94	58.94	-45.03	-209.128322	79.28	56.42	-42.04	-209.786918
3	178.95	64.82	-170.66	-209.126382	-179.35	64.64	-167.38	-209.784221
4	-62.89	178.11	67.33	-209.123781	58.22	177.44	62.72	-209.780971
6	71.84	-177.48	-72.56	-209.124250	-169.14	-177.10	-67.51	-209.781041
8(1)	-164.42	-177.71	-177.01	-209.124785	-166.73	-176.39	-172.86	-209.781194
9	165.41	-179.74	-69.33	-209.123979	-72.68	-178.58	-63.26	-209.780753
10(4)	62.91	-178.17	-67.18	-209.123781	-58.23	-177.44	-62.72	-209.780971
11	61.63	179.98	179.85	-209.124188	60.27	179.98	179.90	-209.780887
21(6)	-71.75	177.47	72.38	-209.124250	-71.95	177.10	67.51	-209.781041
26(3)	-178.99	-64.83	170.67	-209.126382	179.35	-64.64	167.37	-209.784221
27	-63.23	-61.22	177.80	-209.125727	-62.86	-60.63	176.82	-209.783228
28(9)	-165.59	179.74	69.21	-209.123979	-167.69	178.58	63.27	-209.780753

*a 括弧内は鏡像体であることを示す。

さらにモノエタノールアミンに水 2 分子を付加させて安定構造を計算した。ここではさらに多くの安定構造が求められるが、最安定なものから 6 個を図 3 に示した。最安定構造は β の値が MP2 で 62.8° でやはり gauche 構造である。図 4 にはこの **150** の構造に CO₂ を付加させた構造を示す。

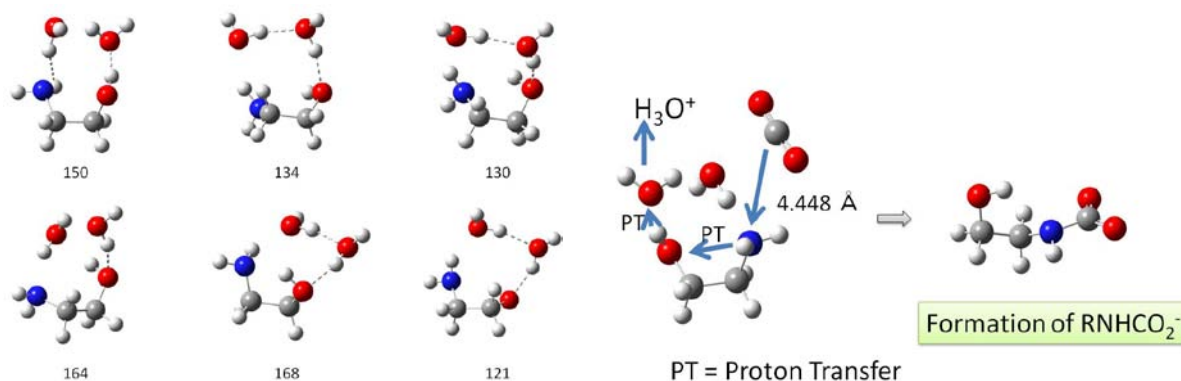


図 3 モノエタノールアミンと水 2 分子の構造

図 4 図 3 の構造に CO₂ を付加させたもの

ここで興味深いのは、**150** では水素結合の向きがメタノールアミン側の OH の H から H₂O の O の方へ向いていることである。このためプロトン移動により H₃O⁺ となりやすい構造を取っており、残念ながら反応経路の計算は難しく実証はできないが、H₃O⁺ が脱離すると、N 原子上から O 原子上へのプロトン移動が起こり、CO₂ が N と結合を作ることにより、CO₂ の固定が起こると考えられる。他の構造では H₂O の H から OH の O への向きの水素結合となっている。

参考文献

[1] Shim, J. G. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 2172-2178.