

量子化学計算によるリグニンモデル化合物の間接電解酸化反応機構解析
Mechanistic Analysis on Indirect Electrochemical Oxidation of Lignin Model Compounds by
Quantum Chemical Calculations

京都大学大学院 農学研究科 森林科学専攻 生物材料化学分野 平野義貴

研究成果概要

リグニンは木材主要三成分の一つであり、難分解性の芳香族高分子である。効率的なリグニン分解反応の開発は、紙パルプ製造工程の効率化やバイオマス由来芳香族化学品の製造などの観点で重要である。当研究室では温和で環境負荷が低いと期待される反応系として、間接電解反応によるリグニン分解を検討してきた。間接電解反応とは、電極-基質間の電子の授受を仲介する触媒(レドックスメディエーター)を用いた電解反応である。直接電解反応は不均一系である一方、間接電解反応は擬均一系であるため、高分子であるリグニンと効率的に反応すると期待される。本研究では、酸化還元反応による効率的なリグニン分解反応の探索を目的とし、量子化学計算によってリグニンの間接電解反応機構について考察する。具体的には、間接電解反応を(1)メディエーターの直接電解反応と(2)リグニンモデル化合物(LMC)-メディエーター間の反応、(3)LMCラジカル中間体の後続反応の3つに分け、これらの反応/活性化ギブズエネルギーを計算し、電解実験と矛盾しない反応機構や効率的な反応条件を探る。今年度は一電子移動(SET)型メディエーターに焦点を当てて検証した。

化学構造最適化計算、振動解析、一点エネルギー計算は主に Gaussian 16 Rev.C.01 で行った。まず芳香族炭化水素、メキシル基を置換基に持つ芳香族炭化水素、*N*-複素環式芳香族化合物の一電子酸化還元反応について、反応ギブズエネルギーの計算値と酸化還元電位の実験値が高い決定係数で線形関係にあることを確認した。更に LMC や SET 型メディエーターの酸化電位について、この回帰式から求めた計算値と実験値は高い精度で一致した。シリニル核の単量体モデル化合物は文献間で酸化電位の実験値にばらつきがあるが、本計算によればグアイアシル核と同程度の酸化電位であることが分かった。

また Q-Chem 6.3.0 の Constrained DFT と ALMO(MSDFT2)により、LMC-メディエーターラジカルカチオン複合体における電子移動の反応ギブズエネルギー、再配向エネルギー、電子カップリングを計算した。その結果、再配向エネルギー、電子カップリングは基本的に LMC、メディエーターの種類によらず同程度の値であったが、立体的にアクセシビリティが低いと考えられる組では電子カップリングの値が低下した。

最後に LMC ラジカルカチオンの後続の分解反応機構について、反応ギブズエネルギーの比較または遷移状態構造探索で検証した。実験的に確認されている生成物を基に数通りの反応機構について比較した結果、最初の脱プロトン化がどの水素原子で起こるかによって生成物の種類が決まることが確認された。