

# マルチスケール概念に基づく膜透過シミュレーションの研究（第2報）

工業材料・環境科 専門研究員 重光保博

化学工学の中心分野の一つである膜分離現象について、その分子レベルでの機構解明はプロセス制御の観点から重要な課題である。本研究では、連続体力学に基づくマクロ流体解析と分子レベルのマイクロ分子動力学シミュレーションの両観点を踏まえ、マルチスケール連成シミュレーション技術の開発とその膜透過シミュレーションへの展開を目標とする。

## 1. 緒言

近年、人工知能やIoT等のデジタル技術トレンドと並行して、シミュレーション技術のモノづくりへの活用が進み、シミュレーションは実験の検証にとどまらず、モノづくりを主導する役割を果たしつつある。長崎県では海洋関連工学・再生可能エネルギー分野を推進しており、Computer-Aided Engineering (CAE)は関連インフラ設計や設置地域の地理・気象解析へ貢献するシミュレーション技術として定着しつつある。

流体解析はCAEの重要な一分野であり、流体力学の基礎方程式であるNavier-Stokes方程式に基礎をおいている。その一方、マイクロな見地からは流体の微細構成要素は溶媒分子であり、溶媒分子間の相互作用を直接計算する分子動力学シミュレーションで追跡することも可能である。膜分離プロセスのような界面での物質交換を伴う非平衡熱力学現象では、マクロ流体方程式で詳細機構を解明することは難しい。一方、マイクロ分子動力学法で現象を直接追跡することは、計算コストの観点から非現実的である。そのため、両者の中間であるメソスケールシミュレーションや粗視化技法が提案されているが、汎用的な手法は確立していないのが現状である。

長崎県工業技術センターでは、マイクロ現象とマクロ現象が混在化する複雑事象<sup>[1]</sup>を解析ターゲットとした方法論開発と応用研究を進めている。

前段研究「連成統合シミュレーション技術の開発と普及支援（平成27年度～平成29年度）」では、構造解析・流体解析ツールである「連成解析システム」を活用して構造流体連成シミュレーションの性能評価とCAE関連企業の技術支援と普及活動を行った<sup>[3]</sup>（図1）。

さらに前段研究「複雑事象に対応した連成解析技術の開発（平成30年度～令和2年度）」では、マルチスケールシミュレーション環境の構築とその性能評価を目的として、（1）水分子の膜透過モデルに対するマクロ流体力学とマイクロ分子動力学の比較（2）粗視化法を用いた有機溶媒・溶液系の分子動力学シミュレーションを実施した<sup>[4]</sup>。

本研究では、マルチスケール複雑事象である膜透過現象<sup>[4]</sup>を解析対象とする。マイクロとマクロをつなぐ「スケールの壁」を克服するため、粗視化法や非平衡MD法などの新規手法が模索されている（図2）。

本年度報告では、ポリウレタン触媒を使用したケミカルリサイクル反応の反応機構解析を行った。

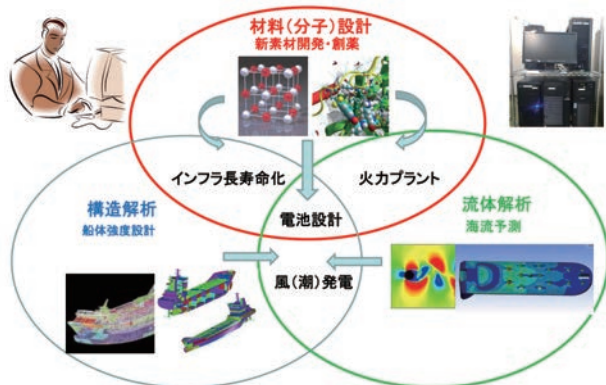


図1 連成解析のイメージ図

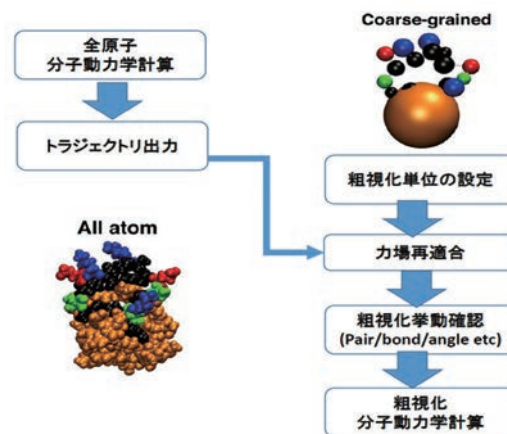


図2 MS-CG粗視化法のスキーム

## 2. ポリウレタン触媒を用いた CO<sub>2</sub> 変換ケミカルリサイクル反応の量子化学解析

SDGs を推進するグローバル潮流において、CO<sub>2</sub> を出発原料とする有用物質の化学合成や、有機廃棄物を再利用するケミカルリサイクル化学反応が注目されている。さらに、希少金属や有害金属を使わないメタルフリー有機触媒を用いた環境負荷の低い化学反応が求められている。化学的活性が低い CO<sub>2</sub> の変換は、希少金属触媒を用いて高温高压反応条件下で達成されているものの、このようなシビアな反応条件は工業プロセスとしてコスト的に実現が難しく、SDGs に貢献する実用化手法には至っていない。

最近、ポリウレタン触媒を用いた高変換効率・高ターンオーバーを達成した興味深い CO<sub>2</sub> ケミカルリサイクル反応が報告されている<sup>[5][6]</sup>。比較的マイルドな反応条件で進行するメタルフリー反応であり、工業化されれば大きなインパクトが期待される。この反応の基礎的メカニズムを解明することを目的として、一連の量子化学計算を実行した (図3)。

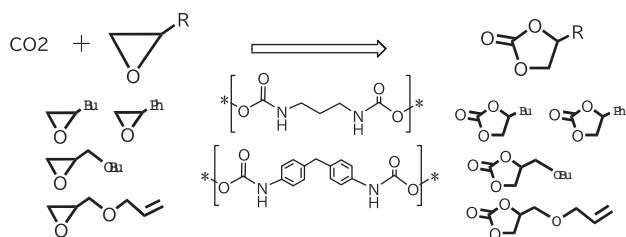


図3 ポリウレタン触媒を用いたケミカルリサイクル反応

### 2. 1 モデリング・計算手法

対象であるケミカルリサイクル反応は、各種ポリウレタン触媒を用いて、CO<sub>2</sub> とエポキシサイト誘導体から5員環カーボネート誘導体を生成するサイクル反応機構である。計算コスト制約のため、反応物は、エチレンオキシド (エポキシサイト誘導体) とエチレンカーボネート (5員環カーボネート誘導体) へそれぞれ簡易モデル化した。ポリウレタン触媒は、直鎖誘導体モノマーと環状誘導体モノマーへそれぞれ簡易モデル化し、アリール基の効果を解析した (図4)。触媒サイクル反応機構の量子化学解析には、Gaussian<sup>[7]</sup> と GRRM17<sup>[8]</sup> を組み合わせて用い、密度汎関数法 (DFT) には汎関数 M06-2X を採用した。溶媒効果は SCRF-SMD 法で考慮した。Preliminary test として、まず 3-21G 基底関数を用いた反応機構全体の定性的なエネルギープロファイ

ルを求めた。各ステップの安定体および遷移状態は GRRM/MC-AFIR, GRRM/DS-AFIR で求め、GRRM/LUP 経路を検証した。その後、6-31G(d) 基底関数を用いた GRRM/Repath で計算精度を上げて再検証を行った。

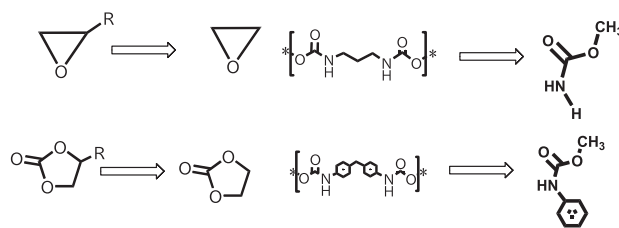


図4 反応物およびポリウレタン触媒の簡易モデル化

## 2. 2 解析結果

### 2. 2. 1 直鎖ポリウレタンモデル触媒

最も簡易なモデルケースとして、真空中での反応機構解析の結果を示す (図5)。反応は3ステップに分けられる。最初はポリウレタン簡易モデルであるメチルカルバメートへのエチレンオキシドの付加反応 (path-B)、次に CO<sub>2</sub> の付加反応 (path-C)、最後にメチルカルバメートが再生する過程でエチレンカーボネートが分離生成する (path-D)。Path-B では、直鎖中間体と環状中間体の2つの中間体からの経路が存在する。全反応ステップ (path-B/path-C/path-D) のうち、path-B の活性化障壁が最も高く、このステップが事実上の反応ボトルネックとなっている。活性化障壁がより低い直鎖中間体 (66 kcal/mol) を経由する経路が優先されると推定されるが、活性化障壁の差は約 4 kcal/mol と小さい。生成物は逆に環状中間体が約 3 kcal/mol 安定なため、両者は平衡下で共存していると考えられる。また、直鎖中間体には2つの互変異体 (imine 型/zwitterionic 型) が考えられるが、溶媒を考慮しない真空条件の計算では分極が大きい zwitterionic 型は安定に存在できないため見出せなかった。zwitterionic 型は反応に関与しないと推定される。また imine 型は分子内水素結合を形成して安定構造をとる (図6)。

次の path-C では、直鎖中間体と環状中間体の両方から出発する反応経路が存在するが、環状中間体経路の活性化障壁が顕著に低いため (約 12 kcal/mol)、この経路のみを経由すると推定される。直鎖中間体には2つの互変異体 (imine 型/zwitterionic 型) が推定されるが、path-B の生成物と同様、imine 型のみが見出された。

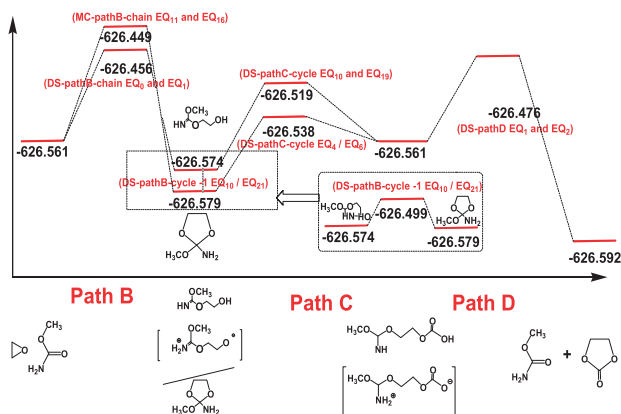


図5 直鎖ポリウレタンモデル触媒の反応機構 (気相)

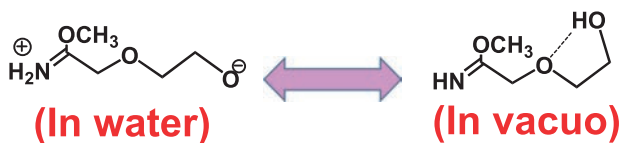


図6 直鎖ポリウレタンモデル触媒の変異 (溶媒/真空)

つまり、path-C の出発物である imine 型直鎖中間体と環状中間体は約 4.6 kcal/mol の反応障壁で隔てられて化学平衡を保ちつつも、前者から後者への変換がスムーズに生起して、path-C の反応が進行すると推定される。Path-D の出発物である imine 型直鎖中間体は、大きな活性化障壁 (約 53 kcal/mol) を経由して、最終生成物であるエチレンカーボネートを与える。

次に、水を仮想的溶媒として溶媒和効果を考慮した計算を行った (図7)。真空中との大きな違いは、zwitterionic 型中間体の反応への関与である。高い分極率を有する溶媒中では、zwitterionic 型電子構造が相対的に安定化されて系中に存在可能となる。path-B においては、imine 型遷移状態を経由する imine 型直鎖中間体への反応経路のみが見出され、zwitterionic 型中間体や環状中間体へ至る反応経路が見出されなかった。活性化障壁は約 41 kcal/mol であり、真空中 (約 66 kcal/mol) と比較して顕著な低下となり、真空中と比較して溶媒中のほうが容易に進行することが示唆される。次に path-C では、imine 型直鎖中間体と環状中間体からそれぞれ出発して生成物に至る反応経路が見出されたが、zwitterionic 型中間体から出発する経路は見出されなかった。imine 型直鎖中間体から出発する反応経路の活性化障壁は顕著に大きい (約 61 kcal/mol)、事実上は環状中間体から出発する経路が支配していると考えられる。また、Path-B 終了後に生成した zwitterionic 型中間体から imine 型直鎖中間体と

環状中間体へ異性化する反応経路が見出され、この 2 つの反応はほぼ活性化障壁がなく速やかに進行すると推定される。Path-D では、imine 型直鎖中間体から出発する反応経路のみが見出された。反応はいったん出発物である methylcarbamate と ethyleneoxide を与える stepwise 機構であり、methylcarbamate と ethylene carbonate を与える。活性化障壁はそれぞれ約 48 kcal/mol と約 47 kcal/mol と算出された。全反応経路のボトルネックは、path-B ではなく path-D となり、活性化障壁も低下したことから、溶媒効果は反応を促進すると推測される。

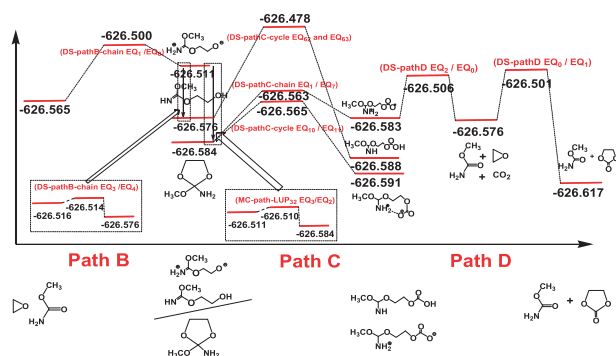


図7 直鎖ポリウレタンモデル触媒の反応機構 (水中)

## 2. 2. 2 環状ポリウレタンモデル触媒

次に、環状ポリウレタン触媒を使用した反応経路を解析した。真空中での反応機構解析の結果を示す (図8)。Path-B において、環状中間体に至る反応経路のみが見出され、zwitterionic 型直鎖中間体や imine 型直鎖中間体への経路は見出されなかった。Path-C、path-D も同様に環状中間体を経由する経路のみが見出された。したがって、反応の全体プロファイルは非常にシンプルである。反応のボトルネックは path-B となり、活性化障壁は約 73 kcal/mol となり、直鎖ポリウレタン触媒 (66 kcal/mol) よりも高くなった。

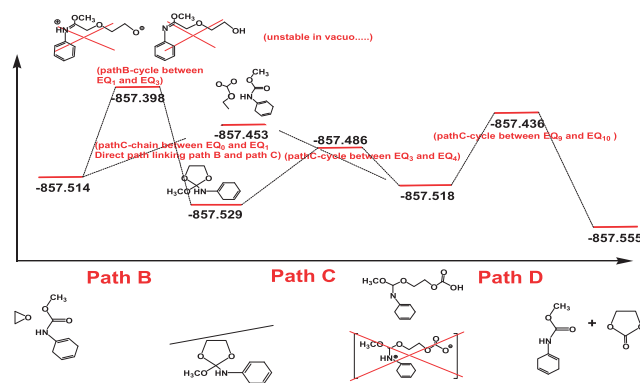


図8 環状ポリウレタンモデル触媒の反応機構 (気相)

次に、溶媒として水を考慮した計算を実行した(図9)。反応機構は真空中と同様で、zwitterionic型直鎖中間体やimine型直鎖中間体は関与せず、環状中間体のみが関与するシンプルな反応プロファイルが得られた。アリール基が直鎖中間体の関与を阻害する原因として、(1)アリール基の共鳴効果によるimine構造の不安定化(2)アリール基のバルク構造がimine構造の溶媒分極安定化を阻害することが考えられる。反応のボトルネックはpath-Bであり、活性化障壁は約68 kcal/molとなり、直鎖ポリウレタン触媒(41 kcal/mol)よりも顕著に高くなった。この計算結果は、環状ポリウレタン触媒の活性は直鎖ポリウレタン触媒と比較して顕著に低下する実験事実と一致する。

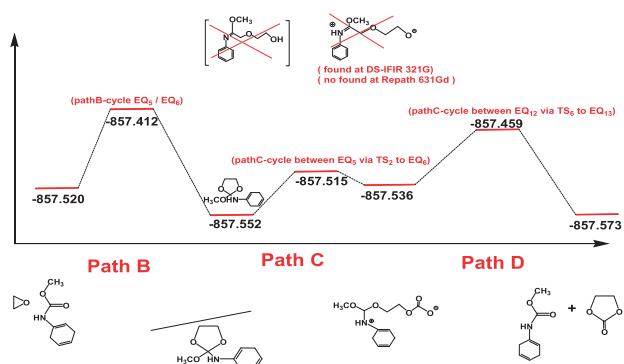


図9 環状ポリウレタンモデル触媒の反応機構(水中)

### 3. 結言

ポリウレタン触媒を用いた高変換効率・高ターンオーバーを達成した興味深いケミカルリサイクル反応の量子化学解析を行った。当該反応はCO<sub>2</sub>とエポキシサイド誘導体から5員環カーボネート誘導体を与え、CO<sub>2</sub>を資源とした工業中間体合成反応としてSDGs推進の観点からも非常に興味深い。本報告において、実験的に不明であった反応機構の全容解明を行い、特に、溶媒効果の重要性、zwitterionic型中間体の反応への関与、ポリウレタン触媒の活性へのアリール基有無の影響等について集中的な解析を行った。その結果、実験結果を裏付ける解析結果が得られ、量子化学計算の有効性が確認された。今後、量子化学計算と機械学習探索の両面からのアプローチを継続し、各種エポキシサイド誘導体とポリウレタン触媒の分子設計を最適化する計画である。

### 謝辞

ポリウレタン触媒ケミカルリサイクル反応の実験

データを提供・議論していただいた長崎大学大学院工学研究科の本九町卓助教に感謝する。本研究の一部は、自然科学研究機構計算科学研究センターのスーパーコンピュータシステム「NEC LX 高精度分子シミュレーター」を使用して実行された。

### 参考文献

- [1] 川崎恭治:「非平衡と相転移 -メソスケールの統計物理学」、朝倉書店、2000.
- [2] 重光保博:長崎県工業技術センター研究報告、49, pp. 27-30, 2020.
- [3] 重光保博:長崎県工業技術センター研究報告、50, pp. 21-26, 2021.
- [4] H. Ridgway, J. Orbell and S. Gray, *J. Membrane Sci.*, 524, pp. 436-448, 2017.
- [5] S. Motokucho, Y. Takenouchi, R. Sato, H. Morikawa, H. Nakatani, *ACS Sus. Chem&Eng.*, 8, pp. 4337-4340, 2020.
- [6] S. Motokucho, H. Morikawa, *Chem. Comm.*, 56, 10678-10681, 2020.
- [7] Gaussian; <https://gaussian.com/>, Accessed 2022.
- [8] GRRM; <https://iqce.jp/GRRM/>, Accessed 2022.