

平成 21 年 6 月 24 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760538

研究課題名（和文） 量子化学計算による不安定物質と金属イオンの反応機構の検討

研究課題名（英文） Study on the reaction mechanism of an unstable chemical molecule and a metal ion by ab-initio quantum chemical calculation

研究代表者

熊崎 美枝子 (KUMASAKI MIEKO)

労働安全衛生総合研究所・化学安全研究グループ・研究員

研究者番号：70358430

研究成果の概要：

本研究では、不安定物質の化学構造がどのように反応機構に影響を及ぼすか、を量子化学計算ソフト Gaussian を用いて検討した。対象はヒドロキシルアミン(NH₂OH)と鉄(III)イオンの反応である。水溶液中での反応を模擬するため、通常6配位錯体である鉄(III)イオンに5つの水分子と1つのNH₂OH分子が配位した構造について構造最適化、エネルギー計算を行った。

その結果、NH₂OHが分解してアンモニア分子を発生する反応機構が示唆された。これは、NH₂OHと鉄イオンを混合するとアンモニアが発生するという実験的事実と合致する。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	507,000	0	507,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,707,000	360,000	2,067,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応機構，金属イオン，不安定物質，分解

1. 研究開始当初の背景

化学産業では、熱や反応によって急激に分解・爆発する不安定な物質による爆発事故の危険性が常に存在するため、危険性を制御しながら取り扱う必要がある。制御するためには、危険性について十分な知見が必要である。

(1) 不安定な物質は、反応容器にわずかに混入した金属イオンによって常温でも急激な爆発を起こすため、特に危険である。近年、化学産業で不安定物質の水溶液を取り扱っている時に金属イオンが混入して爆発が起き、作業従事者やその周辺にいた人が死傷するという痛ましい事故がおきている。そのような事故を防ぐためには、あらかじめ不安定物質の使用前に金属イオンとの反応の起こりやすさについて予想して、適切な分解・爆発防止策を講じなくてはならない。

(2) 不安定物質は古くから爆発事故を起こしてきたこともあり、分解・爆発の生成物分析や分光学的手法による不安定物質の分子構造中「どの結合が切れやすいか」「どの結合解離が律速か」という観点からの反応機構が検討されてきた。

一方、金属イオンとの反応では、

①どのような化学構造が金属イオンによって分解・爆発に至るのか

②不安定物質と金属イオンがどのように反応するのか

といった、反応に影響を及ぼす構造因子や反応機構を調査することが必要である。

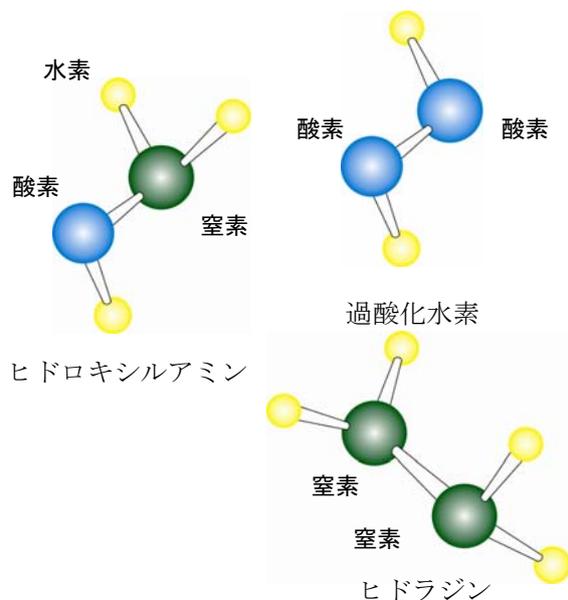


図1 金属イオンと反応する不安定物質

(3) これまでのヒドロキシルアミン (HONH₂)、ヒドラジン (H₂NNH₂)と過酸化水素 (HOOH)水溶液に関する実験研究より、金属イオンとの反応に共通した構造効果として、酸素原子が反応点になっていることが示唆された。さらに、酸素原子上あるいは窒素原子上に置換基をつけた置換ヒドロキシルアミンの反応性を調査したところ、酸素原子が自由に反応できる構造の場合に高い反応性を示し、酸素原子が反応点である、という予測を支持している。

2. 研究の目的

本研究では、量子化学計算を用いて不安定物質と金属との相互作用の様子をシミュレーションし、相互作用による不安定物質の構造変化やエネルギー変化を調べることを目的とした。意義として、次のようなものが挙げられる。

(1) 不安定物質単独の爆発危険性については、構造因子を利用したスクリーニング手法がある。経験的方法であるが、短時間・低コストで行えるため広く用いられている。一方、金属イオンとの反応に対しては、そのような構造因子を利用した危険性評価手法は存在しない。

(2) 量子化学計算を、金属イオンとの反応機構の検討に適用した研究は国内外でこれまであまり例がない。

(3) 「ある不安定物質とある金属イオンが反応した場合この程度危険である」という反応の結果から行った事例解析の研究は頻繁に行われているが、それらは各論的である。多種多様な物質が扱われている化学産業で危険反応の抑止対策を講じるには、「どのような化学構造が金属イオンに対して鋭感なのか」という反応の原因について、これまでの実験結果と照らし合わせつつ、シミュレーションを用いて金属イオンとの反応に共通した構造因子を探ることが必要である。それには、系統的に調査が可能な量子化学計算が有用である。

3. 研究の方法

本研究では、量子化学計算プログラム GAUSSIAN を用いて、不安定物質のモデル物質としてヒドロキシルアミン (NH₂OH)、金属イオンとして鉄 (III) イオン (Fe³⁺) の相互作用の様子をシミュレーションした。研究は以下の手順で行った。

(1) 相互作用のシミュレーションの準備として以下のことを行った。

① ヒドロキシルアミン NH_2OH の構造最適化を数種の基底関数、計算方法で行い比較する。またヒドロキシルアミン分子内における水素移動について計算を行う。

② 水溶液中の様子を模擬するため、イオン化した状態を計算する。

③ 鉄(III)イオンの水和した状態を計算する。

(2) 相互作用のシミュレーションとして、鉄(III)イオンに配位する水分子のうち1つをヒドロキシルアミン分子に変えて、以下の観点から構造最適化・エネルギー計算を行った。

① ヒドロキシルアミンが酸素で相互作用する場合

② ヒドロキシルアミンが窒素で相互作用する場合

4. 研究成果

(1) 相互作用のシミュレーションの準備として、量子化学計算ソフト Gaussian を用いて計算を行った。

① NH_2OH の基本構造について3種類の理論的方法 (HF, MP2, B3LYP), 3種の基底関数 (6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p)) を用いて構造最適化を行った。N-O 結合回転を考えたとき、どの方法についても trans 型

が安定であった。

分子内の水素移動について、5種類の構造を上げ、それぞれ HF/6-311G(d,p) を用いて構造最適化を行い、また水素移動中の遷移状態構造を決定した。遷移状態が得られたあとは IRC 計算を行い、水素移動前後の状態を決定したところ、図2中の8種類の経路のうち5経路が合理的な経路であると考えられた。

② NH_2OH がイオン化した状態として NH_3OH^+ あるいは NH_2OH_2^+ が考えられたが NH_3OH^+ が安定であるとの結果を得た。

③ 鉄(III)イオンの水和した状態として、高スピン状態6配位状態を計算したところ、既往の研究と類似の結果を得た。

(2) 相互作用のシミュレーションとして、鉄(III)イオンに配位する6個の水分子のうち、一つをヒドロキシルアミン分子として計算を行った (図3)。計算は、「1. NH_2OH が窒素原子で配位した状態」「2. NH_2OH が酸素原子で配位した状態」「3. 水素原子が窒素へ移動した後 (NH_3O) の酸素原子で配位した状態」で行い、計算方法によって比較した。B3LYPでは構造2がうまく収束できなかったが、HF法ではエネルギーから見た安定性は $1 < 2 < 3$ であり、MP2法では $2 < 1 < 3$ であった。基底関数による違いは見られず、構造1と構造2の差はHF法で 1 kcal/mol 程度、MP2法で 3 kcal/mol 程度でほとんど違いはなかった。

いずれの計算でも最安定構造は構造3であった。化学構造から構造3を経たアンモニアの発生が示唆される。これは、 NH_2OH と鉄イオンを混合するとアンモニアが発生するという実験的事実と合致する。また、過去の実験で、酸素原子上あるいは窒素原子上に置換

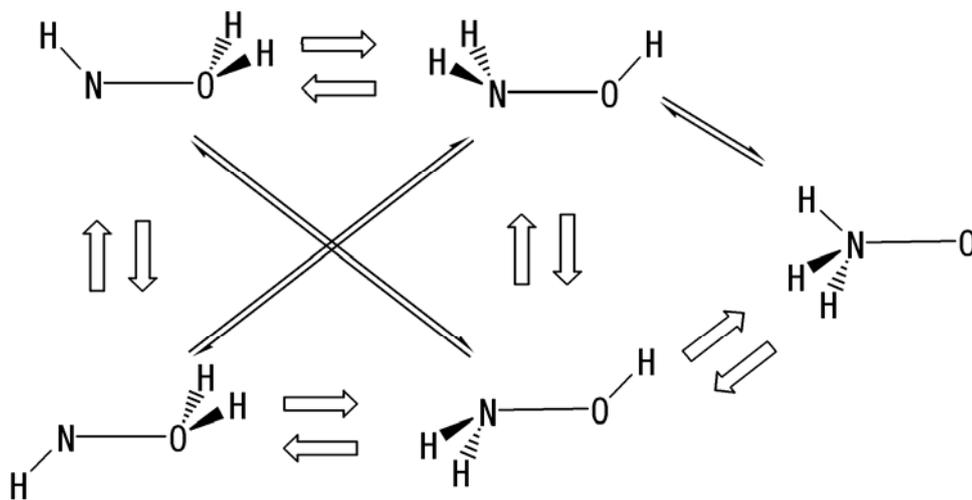


図2 ヒドロキシルアミンの水素移動 (白抜矢印が合理的な経路をあらわす)

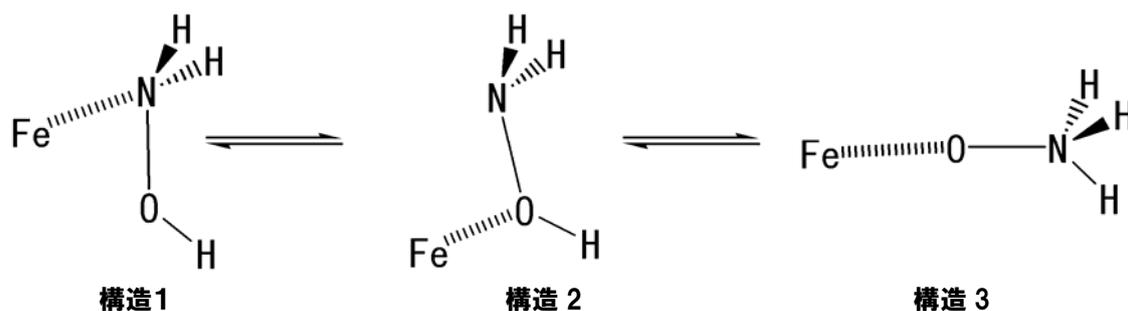


図3 ヒドロキシルアミンと鉄(III)イオンの相互作用様式

基をつけた置換ヒドロキシルアミンの反応性を調査したところ、酸素原子が自由に反応できる構造の場合に高い反応性を示し、酸素原子が反応点である、という予測がされたが、本研究の結果ではヒドロキシルアミンが分子構造を保ったままで配位するという条件では、配位原子が窒素原子、酸素原子による安定性の違いは見られなかった。しかし、最終的にアンモニアを発生しやすい構造に水素が分子内移動するという点を考慮すると、酸素原子が鉄(III)イオンとの相互作用ができる状態であることが反応性増大の要因と考えられる。

これまで遷移金属を含んだ量子化学計算は行われてきたが、本研究では化学物質の分解を含む反応を対象とした点、実験的研究の結果と合致した点で、反応予測手法の確立に貢献するといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊崎 美枝子 (KUMASAKI MIEKO)

独立行政法人 労働安全衛生総合研究所 (産業安全研究所)・研究員

研究者番号: 70358430