

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12611

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810002

研究課題名(和文) 錯体構造の揺らぎを考慮したレアメタル回収キレート剤の理論設計指針の探索

研究課題名(英文) Theoretical exploration of rare metal extractant taking into account molecular fluctuation effect

研究代表者

森 寛敏 (MORI, Hirotoishi)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・准教授

研究者番号：90501825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンとキレートの親和性は、しばしば HSAB 則により説明される。だが、HSAB 則によるレアメタルキレート回収材の設計には、しばしば困難が伴う。例えば Pd<sup>2+</sup> 回収用のキレートでは、ソフトな硫黄ドナーとハードな酸素ドナーを併せもつキレートが最も良い Pd<sup>2+</sup> 回収効率を与え、HSAB 則に合わないことが知られている。本研究では、我々の生活を支えるレアメタルのキレート回収効率向上を狙った、金属イオンとキレート分子の動的相互作用の理論的解明を目指し、CPMD 法およびFMO-MD 法に基づき、レアメタル回収材設計のための理論的指針を探った。

研究成果の概要(英文)：Usually, affinity between metal ions and their chelate can be explained by HSAB. However, there is a problem in desining rare metal extractant using HSAB theory. For example chelating affinity of a rare metal elements, Pd<sup>2+</sup>, is not proportional to the hardness or softness of chelating atoms. When we use a limited number of soft atoms, e.g. S, we can get the best extractant for Pd<sup>2+</sup>. In this study, we tried to understand chemical interactions between Pd<sup>2+</sup> ion and its extractant. Using fragment molecular orbital based molecular dynamics (FMO-MD) and Car-Parinello molecular dynamics (CPMD) simulations, binding affinities of Pd<sup>2+</sup> to various rare metal extractant based on crown-ether were investigated. As a result, we found that molecular fluctuation effect is important to determine Pd<sup>2+</sup> affinity.

研究分野：物理化学

キーワード：第一原理分子動力学 レアメタル キレート補足剤 分子揺らぎ

### 1. 研究開始当初の背景

我々の生活を支える電子機器、排ガス浄化触媒システムには、Co・Pt・Pd等の「レアメタル」が多用されている。レアメタルの産地は、中国・アフリカ・南北アメリカに偏在し、我が国の生活・経済はこの点において、外国に依存している。我が国が、今後も産業競争力を維持していくため、大量に廃棄されるスクラップ(都市鉱山)から、有用元素を上手くりサイクルする技術の開発が求められている。

従来、国内外を問わず、金属キレート剤の研究は数多く実施されてきた。しかし、それらはいずれも、錯体合成的・分析化学的手法に基づく「総当たりの手法」であり、対コストを考慮した手法とは言い難い。理論的にも、これまでの古典力学に基づく分子動力学計算は、遷移金属含有系においては、化学的精密さを欠くレベルに留まらざるを得なかった。本研究では、Pd<sup>2+</sup>含有系について量子力学に基づく、大規模かつ精密な相対論的 *ab initio* 分子動力学計算を実施する。Pd<sup>2+</sup>イオンの溶媒和構造を明らかにすると共に、精密な理論に裏打ちされた、明確なイオンキレート剤の設計法 = 「理論元素戦略」の提示を目指した。分子理論を専門とする基礎的立場から、資源・環境分野に研究を応用展開した。

レアメタルの効率的抽出法の確立は「元素戦略」の至上課題!



都市鉱山からの化学的レアメタル抽出

従来は、候補総当たりのな実験  
☞コスト・効率面から基礎理論が必要!

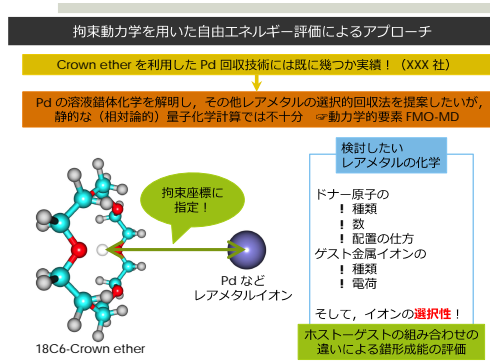
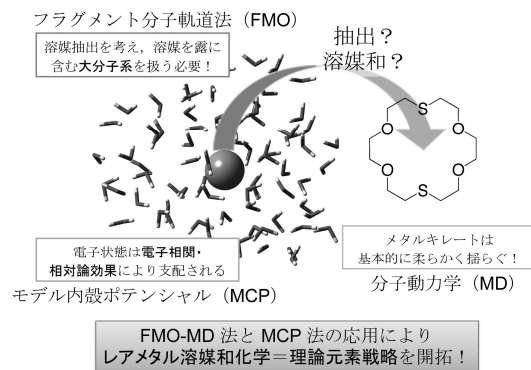


### 2. 研究の目的

金属イオンとキレートの親和性は、しばしば HSAB 則により説明される。だが、HSAB 則によるレアメタルキレート回収材の設計には、しばしば困難が伴う。例えば Pd<sup>2+</sup> 回収用のキレートでは、ソフトな硫黄ドナーとハードな酸素ドナーを併せもつキレートが最も良い Pd<sup>2+</sup> 回収効率を与え、HSAB 則に合わないことが知られている。本研究の目的は、我々の生活を支えるレアメタルのキレート回収効率向上を狙った、金属イオンとキレート分子の動的相互作用の理論的解明である。HSAB 則では考慮されていない溶液中での分子揺らぎを第一原理分子動力学法により考慮し、レアメタル回収材設計のための理論的指針の開拓を図った。

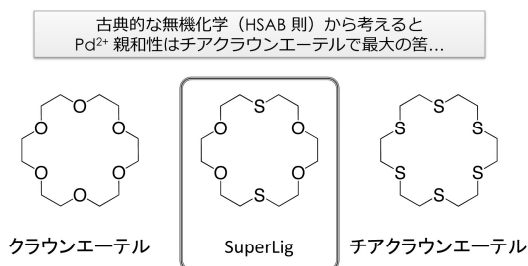
### 3. 研究の方法

フラグメント分子軌道-分子動力学法 (FMO-MD) に基づき、サイズの異なるクラウンエーテル骨格に対して、酸素を硫黄に置換したヘテロクラウンエーテル骨格を想定し、それらの大環状キレート分子と Pd<sup>2+</sup> の結合自由エネルギーを計算した。基底関数には、MCPdzp を使い、方法論として FMO(3)-MP2 法を適用することで、電子相関、相対論効果および分子の揺らぎの効果を総合的に取り扱ったシミュレーションを実施した。結合自由エネルギーの計算には Blue-Moon 拘束動力学法を適用し、環状エーテル骨格の重心と Pd<sup>2+</sup>イオンの間の距離を拘束座標とした。



#### 4. 研究成果

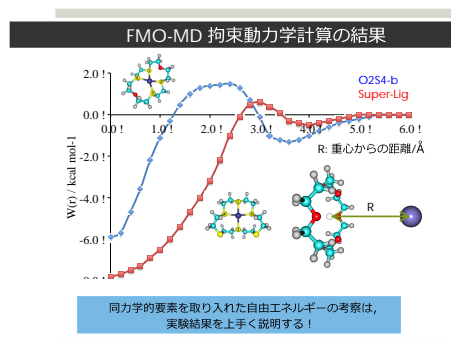
Pd<sup>2+</sup>を最も効率よく捕捉する環状ヘテロエーテルは酸素と硫黄をそれぞれ4, 2個ずつ有するもので、硫黄が対角線上に配置した SuperLig である。だが、古典的な HSAB 則に従って考えると、ソフトな金属である Pd<sup>2+</sup>はソフトなドナー原子である硫黄原子を酸素原子よりも好むことが想定され、上記実験事実と異なる。つまり、これは、古典的な HSAB を超える理論に基づき、レアメタル抽出剤の設計を進める必要性を強く示唆するものである。



実際には SuperLig が最も Pd 捕捉能力に優れる  
本研究：この理由を理論的に Pd 捕捉に優れたキレート設計指針を導出  
→ 資源・エネルギー科学に貢献！

ところで、クラウンエーテルとアルカリ金属 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rg<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) の親和性は、エーテル環のサイズに依存するが、単純にエーテル内径とイオン半径のマッチングだけで決まっている訳でもないことが知られている。これは、クラウンエーテルが最も金属と強く相互作用できるように柔軟に構造を変化させることができるためである (induced fit)。従って、SuperLig による遷移金属の親和性考察の際も、構造変化の効果は無視することができない。実際、研究初年度に、FMO-MD 計算の準備段階として、静的な量子化学計算による SuperLig-Pd<sup>2+</sup> 間結合エネルギー評価を終え、エーテル骨格の揺らぎを考慮していない量子化学計算では、SuperLig よりも、チアクラウンエーテルのほうが結合エネルギーを 10 kcal mol<sup>-1</sup> 程度大きく見積もり、これまでの理論的報告と同様に、実験事実と矛盾した結果を与えた。

下図に FMO-MD 計算の結果得られた SuperLig とチアクラウンエーテルの Pd<sup>2+</sup> 結合自由エネルギー曲線を示す。



FMO-MD 計算の結果は、静的な量子化学計算と異なり、SuperLig の方がチアクラウンエーテルよりも高い親和性を持つことを正しく予測した。また、いずれのキレートによる Pd<sup>2+</sup> 捕捉においても、エネルギー極小値を与える前に、一旦脱溶媒和によるエネルギー障壁が存在し、その障壁についても SuperLig の場合の方が低くなっていることが分かった。

また、FMO 法に基づく FMO-MD 法では、各時間における Pd<sup>2+</sup> と大環状キレートの相互作用をエネルギー成分まで分割して調査することができる (PIEDA; Pair Interaction Energy Decomposition Analysis)。PIEDA 解析の結果は、Pd<sup>2+</sup> と大環状キレートの相互作用は常に、SuperLig よりも硫黄原子を多くもつチアクラウンエーテルの方が 5 kcal mol<sup>-1</sup> 以上大きく見積もられた。つまり、これらの結果を総合すると、SuperLig とチアクラウンエーテルによる Pd<sup>2+</sup> の捕捉作用は、エンタルピー的な要素ではなく、エントロピー的な要素によりその優劣が決まっていることが結論できる。新たなレアメタルキレート剤の設計に FMO-MD 法が有効であることが分かった。

#### 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 5 件)

1. Fujiwara T., Mori H., Komeiji Y., Mochizuki Y.,  
Fragment molecular orbital-based molecular dynamics study on hydrated Ln(III) ions,  
*JPS Conf. Proc.*, **5**, 011001 (2015).  
(査読有り)
2. Matsuda A., Mori H.,  
Theoretical study on hydration structure of divalent radium ion using fragment molecular orbital-molecular dynamics (FMO-MD) simulation,  
*J. Solution Chem.*, **43**, 1669-1675(2014).  
DOI:10.1007/s10953-014-0235-7  
(査読有り)
3. Kato Y., Fujiwara T., Komeiji Y., Nakano T., Mori H., Okiyama Y., Mochizuki Y.,  
Fragment molecular orbital-based molecular dynamics (FMO-MD) simulations on hydrated Cu(II) ion,  
*Chem-Bioinformatics. J.*, **14**, 1-13 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1273/cbij.14.1>

(査読有り)

- Matsuda A., Mori H.,  
A quantum chemical study on hydration  
of Ra(II): Comparison with the other  
hydrated divalent alkaline earth  
metal ions,  
*J. Comp. Chem. Jpn.*, **13**, 105-113  
(2014) .  
<http://dx.doi.org/10.2477/jccj.2013-0011>  
(査読有り)
- Mori H.\*, Kojima R., Mochizuki Y.,  
Uenohara W., Umezawa I., Matsushita  
N.,  
Importance of spin-orbit coupling  
effect and solvent effect in  
electronic transition assignments of  
Pt<sup>II</sup> complexes: in the case of  
*cis/trans*-[Pt<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],  
*J. Mol. Struct.*, **1035**, 218-223 (2013).  
[doi:10.1016/j.molstruc.2012.11.027](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.027)  
(査読有り)

[学会発表](計 5件)

- 黒木 菜保子, 森 寛敏  
イオン液体中の分子間相互作用の記述  
精度:  
古典力場, 量子化学計算, 有効フラグメントポテンシャル法の比較  
日本化学会春期年会 2015, 3PA-153,  
日本大学 理工学部船橋キャンパス  
(千葉県船橋市),  
2015年3月28日
- 森 寛敏 (招待講演)  
相対論的モデルポテンシャル法とフラグメント分子軌道一分子動力学法による  
元素戦略へのアプローチ  
早稲田大学 第29回量子化学セミナー,  
早稲田大学(東京都新宿区),  
2015年1月27日
- 森 寛敏, 黒木 菜保子  
第一原理擬ポテンシャル法によるイオン液体間に働く相互作用の記述の試み  
第37回溶液化学シンポジウム, P56,  
アバンセ(佐賀県佐賀市),  
2014年11月12日
- Fujiwara T., Mori H., Komeiji Y.,  
Mochizuki Y.,  
Fragment molecular orbital-based  
molecular dynamics study on hydrated  
Ln(III) ions,  
Computational Science Workshop (CSW  
2014), PA05,

Epocal Tsukuba (Ibaraki, Tsukuba)  
(Aug./21th/2014)

- 山田 有紗・森 寛敏  
フラグメント分子軌道法による  
Rubredoxinの酸化還元ポテンシャルの  
検討  
日本化学会春期年会 2014, 3PA-041,  
名古屋大学(愛知県名古屋市),  
2014年3月27日
  - Mori H., (invited)  
Recent development of relativistic  
model core potential:  
their application to thermochemistry  
and solution chemistry containing  
heavy elements  
247th American Chemical Society  
National Meeting,  
Session "Thermodynamics, Reactivity,  
and Spectroscopy of the Heavy  
Elements",  
Dallas (USA), (Mar./17th/2014).
  - 森 寛敏(招待講演)  
相対論的モデルポテンシャル法とフラグメント分子軌道法による理論錯体化学:  
精密な大規模分子理論による溶液錯体化学および錯体の光化学への展開  
錯体化学若手の会 関東支部勉強会,  
東京理科大学(東京新宿区)  
2013年12月21日
  - 松田 彩・森 寛敏  
FMO-MDを用いた Ra<sup>2+</sup>の水和構造調査  
日本化学会 情報化学部会 第一回若手の回,  
日本化学会館(東京都千代田区)  
2013年11月9日
6. 研究組織
- 研究代表者  
森 寛敏 (MORI Hirotooshi)  
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・准教授  
研究者番号: 90501825
  - 研究分担者  
なし
  - 連携研究者  
なし