

TSUBAME 共同利用 平成 24 年度 学術利用 成果報告書

溶液内金属触媒反応の第一原理分子動力学計算
Ab Initio Molecular Dynamics Simulations for Metal-mediated Catalytic Reactions in Solution山本典史
Norifumi Yamamoto千葉工業大学工学部生命環境科学科
Department of Life and Environmental Sciences, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology
<http://www.le.it-chiba.ac.jp>

溶液内化学反応は様々な素過程が複雑に絡むマルチスケール現象である。近年、化学反応を解析する方法として第一原理分子動力学計算が注目されている。しかし、第一原理計算に伴う時間的・資源的な高いコストのために、現状では少数個のトラジェクトリーに基づく議論に成らざるを得ず、計算結果の統計的解釈の是非には慎重な判断が必要となる。本プロジェクトは、複雑な溶液内化学反応の統計的性質を効率的に解析するための方法として、AIMD 計算と反応経路探索法を組み合わせた解析法の開発と検証を目的として取り組んでいる。さらに、開発した解析法の具体的な応用として、溶液内金属触媒反応の典型例である Fenton 反応の機構解明にも取り組んでいる。

Chemical reactions in solution are typical multi-scale processes that can be modeled at varying degrees of complexity and different scales. The analysis of multi-scale phenomena is one of the most challenging problems in experimental and computational chemistry. Despite *ab initio* molecular dynamics (AIMD) innovated in the field of realistic computer simulation, direct observation of such complex processes in conventional molecular dynamics is impossible in most cases, because it would require a large number of trajectories that are orders of magnitude beyond the reach of most available computer systems. To confront this difficulty, we have applied a minimum free-energy paths (MFEP) search method by combining AIMD to a typical metal-mediated catalytic reaction in solution.

Keywords: *ab initio* molecular dynamics; chemical reaction in solution; minimum free energy path; string method; Fenton reaction

背景と目的

溶液内化学反応は、様々な素過程が絡むマルチスケール現象である。近年、化学反応を理論的に解析する方法として、溶媒個々の自由度を露わに考慮した第一原理分子動力学 (*ab initio* molecular dynamics; AIMD) 計算が注目されている。AIMD 計算は、溶質と溶媒の両者が協力し展開する化学反応のリアルな描像を捉える強力な手段として期待される。しかし現状では、化学反応に関する統計的性質を手軽に計算できる段階ではない。たとえば、化学反応の統計的振る舞いは状態集団の遷移過程として捉えられる。分子動力学法を駆使する場合、始原系から生成系に辿り着くトラジェクトリーを多数個解析することによって化学反応に関わる状態集団の描像が得られる。しかし、第一原理計算に伴う時間的・資源的な高いコストのために、現状では少数個のトラジェクトリーに基づく議論に成らざるを

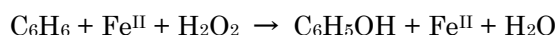
得ず、計算結果の統計的解釈の是非には慎重な判断が必要となる。

本プロジェクトは、複雑な溶液内化学反応の統計的性質を効率的に解析するための方法として、AIMD 計算と反応経路探索法を組み合わせた解析法の開発と検証を目的として取り組んでいる。更に、開発した解析法の具体的な応用として、溶液内金属触媒反応の典型例であり、水質・土壌浄化の手段として実用的にも広く用いられている Fenton 反応の機構解明にも取り組んでいる。

概要

溶液中に遊離した金属イオンが触媒する化学反応は均一触媒系のもっとも単純な典型例である。二価鉄塩 (Fe^{II}) と過酸化水素 (H_2O_2) の混合溶液である Fenton 試薬は、有機化合物の酸化的分解や芳香族

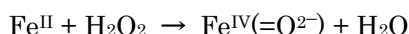
炭化水素類のヒドロキシル化反応(例:ベンゼンの水酸化反応)



などを触媒する作用をもつ。また、Fenton 試薬の原料となる二価鉄塩および過酸化水素は、いずれも環境負荷の少ない化学物質である。このような利点を持つ Fenton 試薬は、事故などにより漏洩した油の原位置土壌浄化(ソイルフラッシング)や有機汚濁成分を含む工場排水の特殊処理など、環境浄化・環境保全技術の1つとして工業的に幅広く利用されている。この Fenton 反応の具体的機序としては、従来、過酸化水素の解離反応



で発生するヒドロキシルラジカル($\text{HO}\cdot$)が酸化剤として作用する機構が提唱されていた。しかし近年、過酸化水素の解離反応



の結果、4価の高い酸化状態を持つ酸化鉄イオン(フェリルオキシ)錯体を発生する機構が新たに提案されている。水溶液中に遊離した鉄イオンは、2価あるいは3価の酸化状態でのみ安定に存在し得るため、4価の高い酸化状態を生成するに至る反応過程は金属触媒反応の基礎的見地から興味深い。また、P450 などのヘム酵素系による触媒サイクルでは、フェリルオキシ型ヘムが反応中間体としての基軸的役割を担うことから、Fenton 反応の分子機序は生物学的見地からも興味深い。しかしながら、溶液中におけるフェリルオキシ錯体の寿命は極めて短いため、これまで、Fenton 反応の詳細な機構は未解明であった。そこで本プロジェクトでは、AIMD 計算と反応経路探索法の一つであるストリング法を組み合わせ用いることで、溶媒内における Fenton 反応の解析に取り組んだ。

ストリング法は、Vanden-Eijnden らによって開発された最小自由エネルギー経路(Minimum Free Energy Path; MFEP)を決定する方法の1つである。ストリング法では、化学反応の始原系と生成系を繋ぐ経路を複数個のレプリカによって離散化し、各レプリカでサンプルした自由エネルギー勾配(平均力)の反応経路に垂直な方向の成分 $(\nabla_{\xi} F)_{\perp}$ がゼロとなるように各レプリカを最適化する方法である。本プロジェクト

では、ストリング法と AIMD 計算を組み合わせた MFEP 探索法の開発に取り組み、溶液内 Fenton 反応の解析に応用した。

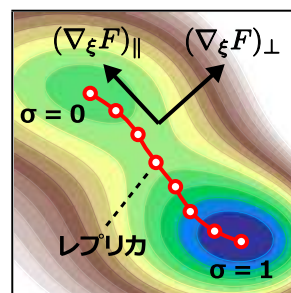


図1:ストリング法の基本概念

溶液内 Fenton 反応のモデルとして、過酸化水素と二価鉄の複合体 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ を水溶液 $(\text{H}_2\text{O})_{32}$ に溶解させた状態を始原系に準備した。ストリング法では、この始原系と生成系 $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{=O}^{2-}) + (\text{H}_2\text{O})_{32}$ を繋ぐ経路について、21 個のレプリカによる離散化を行い、各レプリカを内部座標の組(計 20 自由度)により定義した。レプリカ毎に Car-Parrinello AIMD 法によるサンプリングを行い、反応経路に沿った全自由エネルギーを最小化するようにレプリカを最適化することで MFEP を決定した。

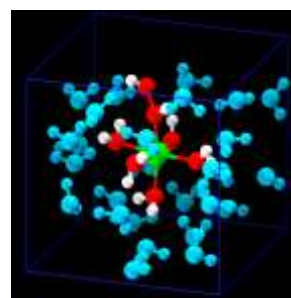
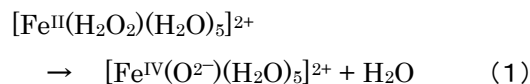


図2: 溶液内フェントン反応のモデル

結果および考察

ストリング法を用いて、次の2種類の反応経路の MFEP を決定した。1つめの反応経路は、鉄(II)・過酸化水素錯体からフェリルオキシ錯体を直接生成する過程に対応する:



この経路(1)のMFEPに沿った自由エネルギー変化を
図3、構造変化を図4に示す。

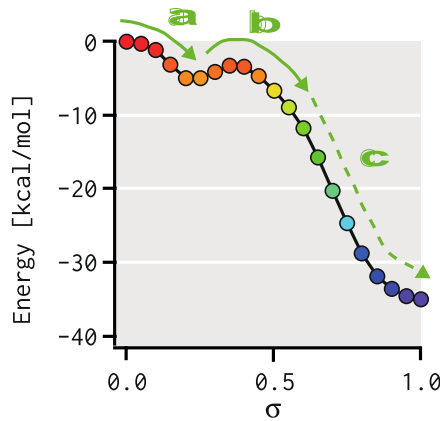


図3: 経路(1)に沿った自由エネルギー変化

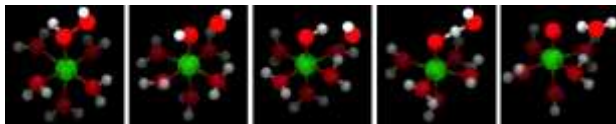
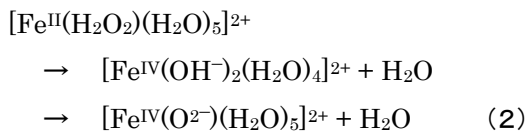


図4: 経路(1)に沿った構造変化

2つめの反応経路として、ジヒドロキシ鉄(IV)を経由してフェリルオキシ錯体を生成する過程を解析した:



この経路(2)のMFEPに沿った自由エネルギー変化を
図5、構造変化を図6に示す。

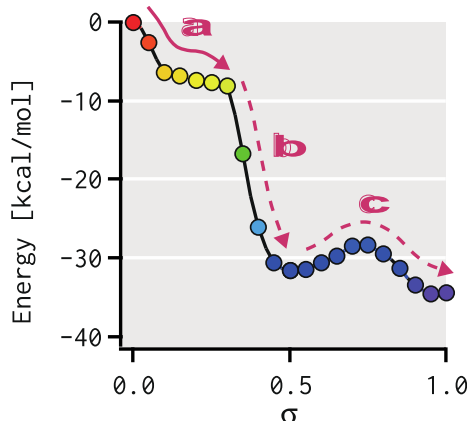


図5: 経路(2)に沿った自由エネルギー変化

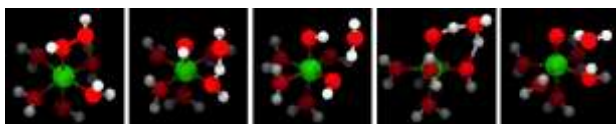


図6: 経路(2)に沿った構造変化

図3に示すように、経路(1)の初期過程 a は発エルゴニックに反応が進行し、 H_2O_2 の O-O 結合解離に伴い $\text{HO}\cdot$ が生成する。次の b は、解離した $\text{HO}\cdot$ が Fe-OH リガンドに近接して $\text{Fe-OH}\cdots\text{OH}\cdot$ の水素結合を生成する過程であり、1.7 kcal/mol のエネルギー障壁が現れる。最後の過程 c は、 $\text{HO}\cdot$ が Fe-OH リガンドから H 原子を引き抜くことで $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O}^{2-})$ 錯体を形成する反応に対応しており、著しいエネルギーが放出される。

一方、経路(2)の初期過程 a では、図5に示すように、 H_2O_2 の O-O 結合解離後、 $\text{HO}\cdot$ が $\text{Fe-H}_2\text{O}$ リガンド部位に近接し、エネルギー障壁なしに水素結合を形成する。その後の過程 b では、 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ リガンドから $\text{HO}\cdot$ に H 原子が移動することで $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH}^-)_2$ 錯体を過渡的に生成する。最終的な過程 c で、 $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH}^-)_2$ 錯体と H_2O 分子の間に 3.2 kcal/mol のエネルギー障壁を持つプロトン移動反応が起こることで $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O}^{2-})$ 錯体を形成するに至る。

以上の MFEP に沿った自由エネルギー変化の解析結果から、Fenton 反応では、O-O 結合解離直後の $\text{HO}\cdot$ は Fe-OH リガンドよりも $\text{Fe-H}_2\text{O}$ リガンドに近接する経路(2)が優位であることが明らかとなった。

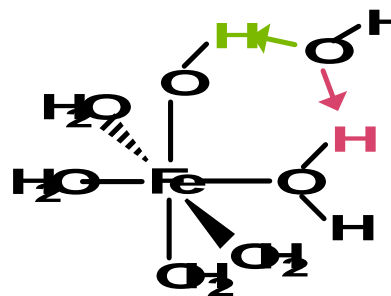


図7: Fenton 反応の模式図

まとめ、今後の課題

本研究で開発する第一原理計算を基盤とした反応経路探索法を用いることで、活性化エネルギーや反応支配因子など、化学反応過程を議論する上で不可欠な定量的指標を提供できる。このことから、本研究で開発する解析手法は、次世代材料物質の高信頼性設計開発を支援する新しい手段として、今後更に発展し得ると考えられる。