

選択的レアメタル回収剤の理論設計：  
第一原理分子動力学法に基づく微視的溶媒和理論とその工学への応用

Theoretical design of selective rare metal extractant:  
Microscopic solvation theory by *ab initio* molecular dynamics simulation and its  
application to molecular engineering

(個人推薦)

代表研究者 お茶の水女子大学 森寛敏 Ochanomizu University Hirotooshi MORI

Usually, affinity between metal ions and their chelate can be explained by HSAB. However, there is a problem in designing rare metal extractants using HSAB theory. Forexample, chelating affinity of a rare metal elements, Pd<sup>2+</sup>, in 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 Car-Parinello molecular dynamics (CPMD) and fragment molecular orbital based molecular dynamics (FMO-MD), 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.

研究目的

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

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，候補総当たりの実験  
☞コスト・効率面から基礎理論が必要！



Fig1. Position of this study

算を実施した。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。

## 研究経過および考察

本研究では、Pd の回収に焦点を当てた。Pd は、溶媒中、二価閉殻イオン：Pd<sup>2+</sup> として存在する。従来、Pd<sup>2+</sup> をスクラップ中より回収する方法として、クラウンエーテル骨格をもつ大環状分子による化学抽出の試みがなされてきた。大環状分子の骨格を候補総当たりに変化した実験から、図に示す SuperLig が、現時点で最も高い Pd<sup>2+</sup> 抽出効率をもつことが知られている [1]。だが、他金属のキレート回収効率に比べると、SuperLig の Pd<sup>2+</sup> 回収効率は 1/10 に留まる。資源循環型社会の実現には、Pd<sup>2+</sup> 回収効率最適化が必要である。

解決すべきは、従来提案された Pd<sup>2+</sup> 抽出キレート剤の内、何故、SuperLig が最も高い Pd<sup>2+</sup> 回収効率を示したか？ということである。Pd<sup>2+</sup> イオンは、平面四配位構造を好む比較的ソフトな金属イオンである。従って、ソフトな配位元素である硫黄を二つしかもたない SuperLig が、硫黄のみをもつチアクラウンエーテルに比べ高い Pd<sup>2+</sup> 親和性を示すことは、金属-キレート間相互作用を静的に捉える古典的 HSAB 則では説明できない。

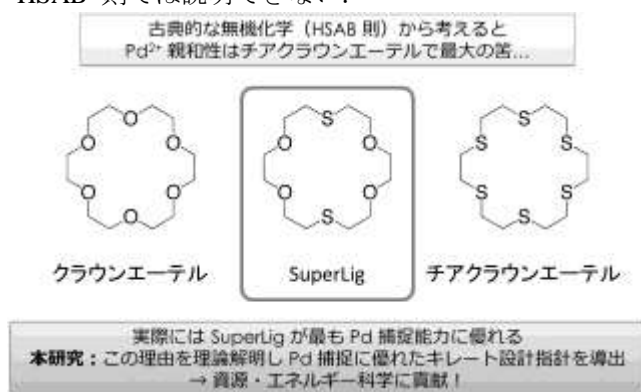


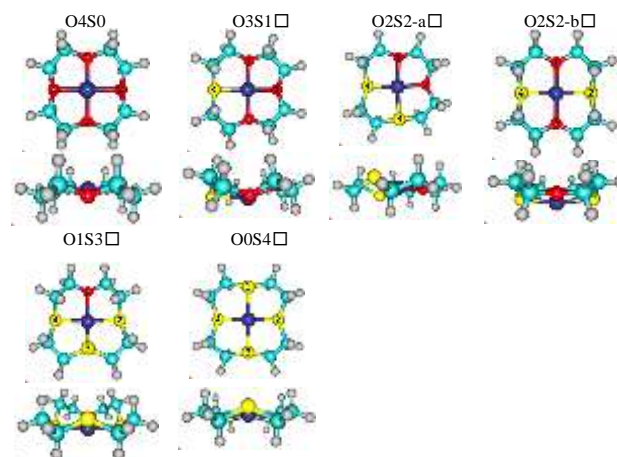
Fig 2. Crownether and its derivatives as Pd<sup>2+</sup> extractant

本研究の目標は、Pd<sup>2+</sup> 回収効率最適化のためのキレート分子設計指針を理論的に導くことである。申請者が開発・拡張を行ってきた精密分子シミュレーション技術 (モデル内殻ポテンシャル法；MCP, フラグメント分子軌道—分子動力学法；CPMD 法およ

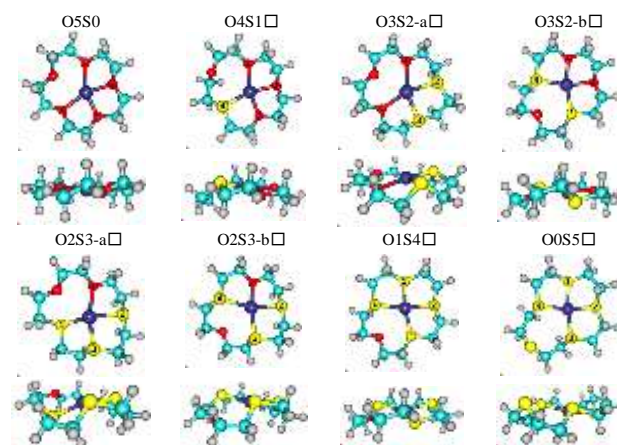
び FMO-MD 法) を、レアメタルイオンの溶液錯体化学に応用し、レアメタルの抽出リサイクル技術の開発促進への寄与を目ざした。

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も知られている。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。そこで準備段階として、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行なった。その結果エーテル骨格の揺らぎを考慮していない量子化学計算は、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 (次ページ表参照)、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。

### ○ 4つのドナー原子を持つもの



### ○ 5つのドナー原子を持つもの



○ 6つのドナー原子を持つもの

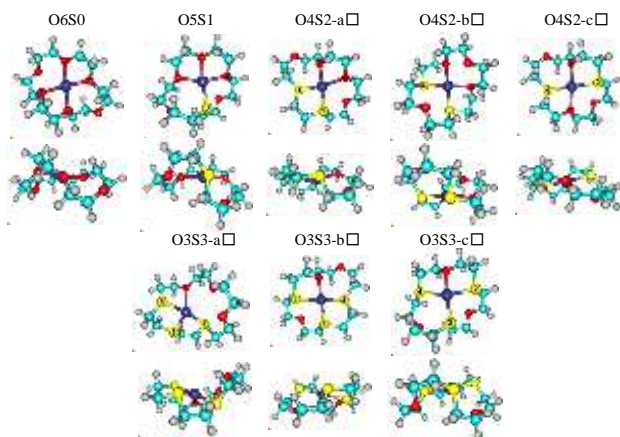


Table1 : Pd<sup>2+</sup> Biding energies

○ 4つのドナー原子を持つもの

|        | $\Delta E_{\text{Bind}}/\text{kcal mol}^{-1}$ |
|--------|---|
| O4S0   | -301.8  |
| O3S1   | -326.0  |
| O2S2-a | -333.0  |
| O2S2-b | -339.5  |
| O1S3   | -355.2  |
| O0S4   | -357.2  |

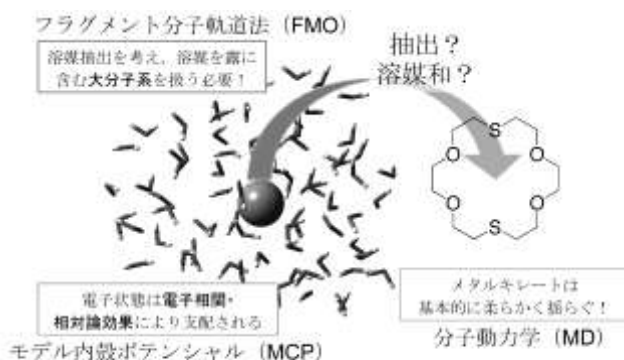
○ 5つのドナー原子を持つもの

|        | $\Delta E_{\text{Bind}}/\text{kcal mol}^{-1}$ |
|--------|---|
| O5S0   | -337.1  |
| O4S1□  | -358.4  |
| O3S2-a | -370.0  |
| O3S2-b | -373.2  |
| O2S3-a | -388.5  |
| O2S3-b | -385.7  |
| O1S4   | -400.3  |
| O0S5   | -398.5  |

○ 6つのドナー原子を持つもの

|        | $\Delta E_{\text{Bind}}/\text{kcal mol}^{-1}$ |
|--------|---|
| O6S0   | -337.6  |
| O5S1□  | -356.6  |
| O4S2-a | -381.4  |
| O4S2-b | -383.8  |
| O4S2-c | -372.1  |
| O3S3-a | -386.5  |
| O3S3-b | -395.8  |
| O3S3-c | -395.8  |
| O2S4-a | -405.4  |
| O2S4-b | -410.2  |
| O2S4-c | -407.2  |
| O1S5   | -401.7  |
| O0S6   | -400.7  |

そこで続いて、溶媒中で揺らぐ SuperLig 単体および SuperLig -Pd<sup>2+</sup> 複合体の CPMD および FMO-MD シミュレーションを行った（両手法は共に似た結果を与えたため、以下では FMO-MD の結果のみを示すこととする。）単体・複合体の構造を統計的に比較することで、Pd<sup>2+</sup> イオン捕捉に関わる induced fit の効果を定量化する。同様な解析を、配位元素としてソフトな硫黄原子のみをもつアクラウンエーテル系についてもを行い、SuperLig のソフトドナー／ハードドナー混在環境が、ソフトドナーのみの環境と比してどのように異なる溶媒和環境を与えているのか評価した。更に、FMO-MD 法に基づき、サイズの異なるクラウンエーテル骨格に対して酸素と硫黄を混在させたものについて Pd<sup>2+</sup> の結合自由エネルギー計算を見積もった。全ての計算には基底として MCPd<sub>2</sub>p を用い、方法論として FMO(3)-MP2 法を適用した。これにより、分子物性を支配する「電子相関」「相対論効果」を正確かつコンパクトに記述した。結合自由エネルギー計算では 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。



FMO-MD 法と MCP 法の応用により  
レアメタル溶媒和化学＝理論元素戦略を開拓！

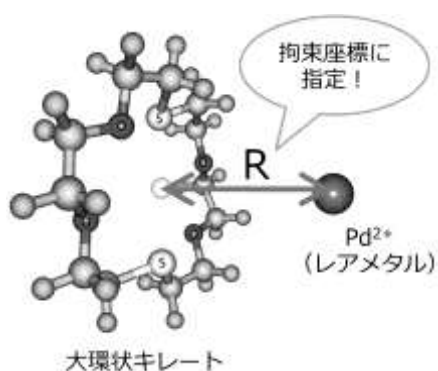


Fig.3 Collective variables used in this study

下図に FMO-MD 計算の結果得られた、Pd<sup>2+</sup> の結合自由エネルギー曲線を示す。ここでは、揺らぎを考慮しなかった静的量子化学計算の場合に最も強い結合相互作用を示した O2S4-b (前ページ分子構造の図参照) と SuperLig について、代表として比較検討する。

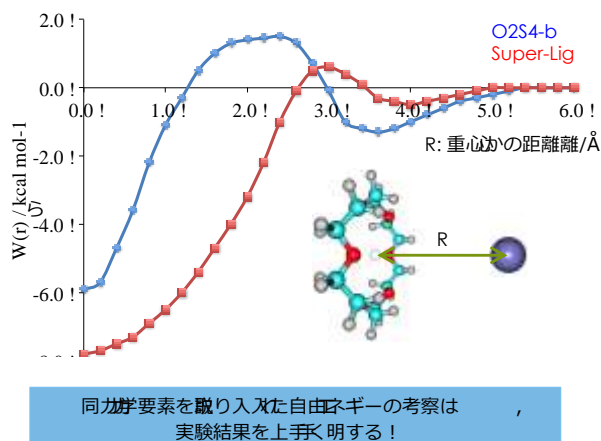


Fig.4 Binding free energy curve of Pd<sup>2+</sup> for O2S4-b and Super-Lig

図の横軸は大環状キレート分子の重心からの距離を表し、R=0 の時が Pd<sup>2+</sup> がキレートにより捕捉されている点に対応する。まず R=0 の場合について O2S4-b と SuperLig を比較すると、静的量子化学計算の場合と異なり、揺らぎを考慮した液相中での第一原理分子動力学計算では SuperLig の方が熱力学的に Pd<sup>2+</sup> を強く捕捉する能力があることが示され、実験結果と一致した。これは、動力学要素を取り入れた自由エネルギーの考察が、レアメタルキレート材の理論設計に必須であることを示すものである。また、自由エネルギー曲線を具に眺めると、曲線は Pd<sup>2+</sup> がキレート遠方からキレート中心へと捕捉される際、エネルギー障壁を持つことが示され、その障壁の高さは、1kcal/mol 程度、SuperLig の方が低いことが分かった。この障壁は、溶液中に Pd<sup>2+</sup> が存在する場合には Pd<sup>2+</sup> およびキレート分子がそれぞれ水和安定化されていることに起因する。即ち、水和による安定化を一度振り払って、Pd<sup>2+</sup> はキレート剤に捕捉されなければならないため、脱水和時にエネルギーの不安定化が起きるのである。このときの不安定化は、逆に言えば、Pd<sup>2+</sup> 捕捉前後における水和安定化が強ければ強いほど、あるいは分子揺

らぎによるエントロピー項が大きければ大きいほど強くなる。O2S4-b の場合には、全てのドナー原子が硫黄であるため、環状分子と溶媒の間には水素結合が形成されないが、その分、環状分子周辺の水は大きく揺らぐことができエントロピーを稼いでいる。SuperLig では酸素ドナーの存在により水素結合形成による系の安定化がおこるものの、逆に周辺溶媒の揺らぎを拘束するためエントロピーで損をする。これらエンタルピーおよびエントロピーの競合の結果、左図に示したように Pd<sup>2+</sup> の捕捉優位性が決まっていることが分かった。これは、古典的に考えられる HSAB とは全く異なる考え方でキレート捕捉剤を設計しなければならないことを示しており、今後更なる、第一原理分子動力学計算による情報蓄積が望まれる。

## 研究の発表

口頭発表

1. ○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" -37,  
Dallas, USA, (Mar. 2014).
2. ○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,  
東京, 2014年1月
3. ○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, 東京, 2013年12月

誌上発表

1. H. Mori, Pd<sup>2+</sup> binding free energy of crown-ether derivatives: from classical HSAB to the beyond, submitted.