

| | | |
|------------------------------|---|---------------------------|
| 演 題 | Fenton 反応の密度汎関数法による研究 - 水和とプロトンの効果 - | |
| 発 表 者 (所 属) | 哈図, ○増田和文, 玉懸敬悦 薬品物理化学講座 | |
| 連 絡 先 | 〒700-8530 岡山市津島中1-1-1 岡山大学薬学部薬品物理化学研究室 | |
| キーワード | Fenton 反応、過酸化水素、2価鉄イオン、密度汎関数法 | |
| 開発意図 適用分野 期待効果 特徴など | Fenton 反応におけるヒドロキシルラジカルの生成機構の研究 | |
| 環 境 | 適応機種名 | NEC-SX5, PC/AT |
| | OS 名 | UNIX, WINDOWS |
| | ソース言語 | FORTRAN, VISUAL BASIC 6.0 |
| | 周辺機器 | |
| 流通形態 (右のいずれかに○をつけてください) | <ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用 ・ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 | 具 体 的 方 法 |
| | | |

Fenton 反応の密度汎関数法による研究

— 水和とプロトンの効果 —

(岡山大学・薬学部) 哈岡, ○増田和文, 玉懸敬悦

【目的】

2 価鉄と過酸化水素の酸化還元反応は古くから Fenton 反応として知られている。しかし、詳しい過程については多数の議論があり、その中間体はまだ完全には解明されていない。その理由は、鉄イオンが水溶液中では種々の水酸化体および会合体が共存しているためである。文献¹によると、Fenton 反応はフェリルを生成するのが容易だが、ヒドロキシルラジカルは容易に生成できないとされている。本研究では水和やプロトンの効果を取り入れることによってヒドロキシルラジカルを生成する反応機構を密度汎関数法による理論計算を行った。

【計算方法】

計算サーバ SX5 上での Gaussian98 計算パッケージにより、密度汎関数法 B3LYP/6-31G(d) 計算を行った。溶媒効果は連続誘電媒質の空洞の中の分子があると仮定し、誘電反作用場によりエネルギーを見積もる SCRF (self consistent reaction field) の方法により計算した。空洞の形状は原子ごとに球と仮定する Tomasi の PCM (polarized continuum model) モデルを用いた。

【結果および考察】

真空中過酸化水素の 2 個のヒドロキシルラジカルへの解離エネルギーは 50kcal/mol と計算され、実験値 51kcal/mol に非常によく一致している。よって、この計算は信頼できると考えられる。モデル $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ 、即ち水和 2 価鉄に付加した過酸化水素の解離エネルギーは約 39kcal/mol と計算され、若干の低下が見られたが期待しているほどの低下ではなかった。Buda¹らは水和 2 価鉄イオンと酸化水素の反応過程を計算した結果、ヒドロキシルラジカルが生成するというより $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ が生成するという結論になっている。我々は、鉄イオンの水和の他に、過酸化水素の水和やプロトン化の効果を調べるために、モデル $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ の過酸化水素に水分子やヒドロキソニウムイオンが結合する構造を用いた。その結果、2 価鉄が存在しない場合、過酸化水素と水の場合ヒドロキシルラジカルへの解離エネルギーは 57kcal/mol、過酸化水素とヒドロキソニウムイオンのみの場合では 63kcal/mol へと安定化される。ところが、2 価鉄が存在する場合、過酸化水素のヒドロキシルラジカルへの解離エネルギーは水溶液中では 24kcal/mol、酸性条件下では活性化エネルギーが 6.9kcal/mol と大幅に下がった。ヒドロキソニウムイオンの存在下で、鉄イオンの触媒作用は劇的に上昇した。しかもこの値は Buda らのフェリルを生成する活性化エネルギー 6.6kcal/mol に十分拮抗できる値である。また、解離によるエントロピーの増大を考慮すれば、過酸化水素からヒドロキシルラジカルへの解離することは十分可能であるということが結論される。

¹ Francesco Buda, et al. Chem. Eur. J. 2001,7,No.13, 2775 ~ 27983