4P115

水中における ferrate(VI)を用いた ビスフェノール A の分解過程に関する理論的研究

（九大先導研） ○森英一朗，蒲池高志，吉澤一成

Theoretical study on the degradation of bisphenol A by ferrate(VI) in water solution

(IMCE, Kyushu Univ.) ○Eiichirou Mori, Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa

【序】ビスフェノール A はポリカーボネートやエポキシ樹脂などの製造に用いられている重要な化合物である。しかし、ビスフェノール A(BPA)（図１）は内分泌かく乱物質（EDCs）に分類されており、エストロゲン受容体に作用することで野生生物や人体に悪影響を与えてしまうことが懸念されている。[1] また、BPA は容易に除去することができないことが知られており、BPA は一般的に水質汚染物質として見なされている。このため、水中に含まれるビスフェノール A の分解を行い、水を浄化することは重要である。

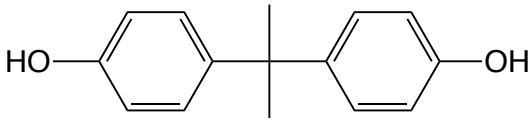

図１． ビスフェノールAの構造

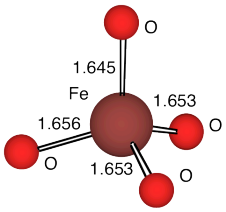

図２． ferrate(VI)の構造

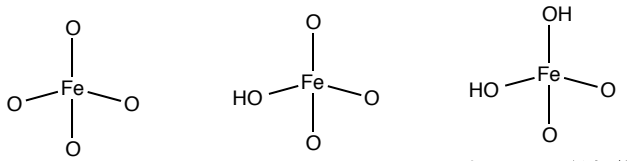

図３． フェレートのプロトン付加体

従来、BPA を酸化分解する手段として、オゾンや塩素などが使われてきた。しかしこれらの物質は有害となる可能性を秘めていることや、環境に負荷を与えてしまうなどの問題点があった。例えばオゾンは臭素イオンと反応し、発がん性物質となる可能性があるため、臭素イオンを含んだ水中では使用することができない。[2]

ferrate(VI)（FeO_4^{2-}）は四面体構造をとる鉄６価の化合物であり、強力な酸化剤として知られている（図２）。このフェレートは有毒な重金属を含まないため環境に優しい酸化剤として近年注目を集めている。また、フェレートは図３のように pH に応じて３つの形態をとることが知られている。以前の我々のグループの研究において、その酸化力の強さが H_2FeO_4＞$HFeO_4^-$＞FeO_4^{2-}であることを見いだした。[3]

本研究では、フェレートによる BPA の分解メカニズムおよび３種類のフェレートの酸化力の評価について、密度汎関数法を用いて研究を行った。

【計算方法】本研究では密度汎関数法のひとつである B3LYP 法を用いて安定構造と遷移状態の構造最適化を行った。基底関数には全ての原子に対して 6-311++G(d,p)基底を用いた。スピン多重度は一重項と三重項を考慮した。計算プログラムは Gaussian09 を用いた。また水溶媒中の反応であるので、PCM 法を用いて溶媒効果を考慮した。

【結果】量子化学計算の結果、フェレートによって BPA を二酸化炭素と水へと分解する機構の反応中間体と遷移状態の最適化構造、反応熱を得ることができた。まず BPA の二種類の C–C 結合 A、B の切断（図４）から分解が始まるということが判明した。

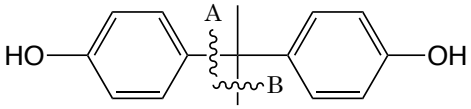

図４．ビスフェノール A の切断部位

これらの C–C 結合の切断後、フェノール誘導体（ヒドロキノン等）が生成する。これをさらにフェレートが酸化しカテコールへと転換することで、フェノール誘導体は容易に水と二酸化炭素まで分解される。活性化エネルギーはそれぞれ（H_2FeO_4 を例にとると）A: 12.5 kcal/mol、B: 21.1 kcal/mol であった。この結果から、C–C 結合 A の切断がより起こりやすいことが予想された。また、得られた中間体は、実験により報告されている中間体とよく一致していた。

活性化エネルギーの値から、フェレートの酸化力の強さは予想されていた通りプロトン二付加体が最も強く、次いでプロトン一付加体、プロトン無付加体の順となることが分かった。

図５に活性化エネルギーと平衡定数から算出した、各 pH における H_2FeO_4、$HFeO_4^-$、FeO_4^{2-} の水相における反応速度分布を示している。本実験は pH が 8 ~12 の範囲で行われているので、この条件下ではプロトン二付加体とプロトン一付加体が主に反応に寄与しているということが判明した。

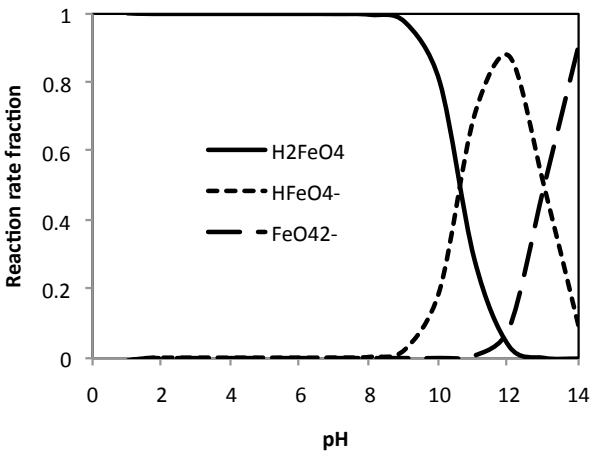

図５．水相における反応速度分布

【参考文献】

[1] Kuch H. M.; Ballschmiter K. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35,* 3201-3206.

[2] Condies L. W. *J. Am. Water Works Assoc.* **1986**, *78(6),* 73-78.

[3] Kamachi, T.; Kouno, T.; Yoshizawa, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4380-4388.