

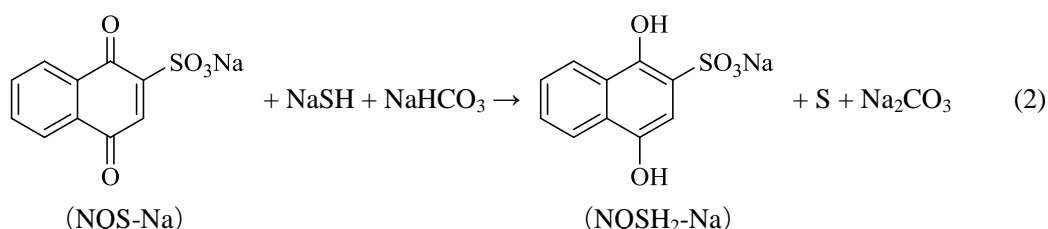
工業プロセスにおけるキノン化合物の酸化還元反応機構に関する理論的研究

(新日鐵住金・先端研) ○樽見望都、松崎洋市、鈴木公仁

Theoretical study on the redox reaction mechanism
of quinone compounds in industrial processes

(NSSMC) ○Moto Tarumi, Yoichi Matsuzaki, and Kimihito Suzuki

【緒言】製鉄所コークス炉からの排出ガス中には有用なエネルギー成分の他、硫化水素等の不純物が含まれる。硫化水素を除去し固体の硫黄として回収する工業プロセスにおいて、下記の主反応からなるタカハックス法が広く利用されている^[1]。



硫化水素は式(1)のようにアルカリ溶液に溶解させ、硫化水素イオンとしてガスから回収される。式(2)の通り、硫化水素イオンはアルカリ溶液に溶解している 1,4-ナフトキノン-2-スルホン酸 (NQS) 塩により酸化され単体の硫黄となり、同時に NQS は 1,4-ジヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸 (NQSH₂) 塩に還元される。還元された NQSH₂ は式(3)の通り、プロセス中に吹込まれる酸素によって酸化され、NQS に戻り再利用されるため、触媒と呼ばれている。本研究では、式(2)、(3)の素過程を Gaussian09 を用いた量子化学計算により解析することで、式(2)と(3)の律速過程とそれぞれの反応メカニズムを明らかにした。

【律速過程の特定】式(2)および(3)の反応を素過程に分解し、それぞれの活性化エネルギーを求めた (計算条件: SMD-B3LYP/aug-cc-pVTZ//SMD-B3LYP/6-31+G(d))。その結果、式(2)と(3)のいずれも、図 1 に示す一つ目の水素原子が移動する過程が最も大きい活性化エネルギーを持つことが明らかとなった。

【電子とプロトンの移動順序】水素原子の授受では、電子とプロトンが同時に分子間を移動する場合と、電子とプロトンが段階的に分子間を移動する場合が考えられる。電子とプロトンが同時に移動する場合では、電子とプロトンが同一のルートを通じて移動する水素原子移動 (Hydrogen Atom

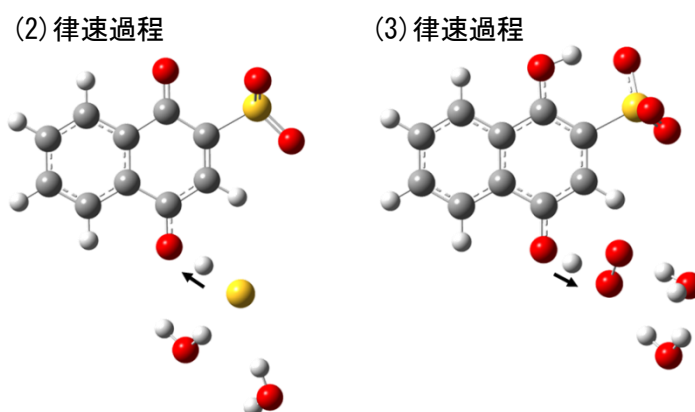


図 1 水分子付加モデルの遷移状態構造
(矢印は水素原子の移動方向を示す)

Transfer; HAT) と電子とプロトンが別のルートを通じて移動するプロトン共役電子移動 (Proton Coupled Electron Transfer; PCET) の二種類に分類できる^[2]。また、電子とプロトンが段階的に分子間を移動する場合には、電子が先行して移動する場合と、プロトンが先行して移動する場合が想定される。式(2)および(3)の律速過程は、電子は π 軌道を通じて移動し、プロトンは σ 軌道間を移動すると考えられるため、電子とプロトンが同時に移動する場合には、PCET になると考えられる。それぞれの律速過程において、①PCET、②電子先行、③プロトン先行での、エネルギー変化を図2にまとめた。相対エネルギーは反応物のエネルギーの和を基準としている。図2において、白抜き、破線で示した結果が、水の溶媒効果を SMD モデルによってのみ取り入れた時の結果である。いずれの反応においても、プロトンが先行して移動した時の中間体は非常に不安定であるため、プロトン先行型の反応は進行しないものと考えられる。また、式(3)の律速過程では PCET における遷移状態が、電子先行における中間体よりも安定であり、PCET が優先して生じると考えられる。一方、式(2)の律速過程では、PCET における遷移状態と電子先行における中間体のエネルギーが拮抗しており、いずれのパスで反応が進行するか判断することが困難である。したがって、溶媒である水分子を露わに取り扱った水分子付加モデルで、PCET と電子先行について計算した結果を、図2に塗りつぶし、実線で示している。水分子付加モデルでは、式(2)の律速過程においても PCET が有利であることが明らかとなった。

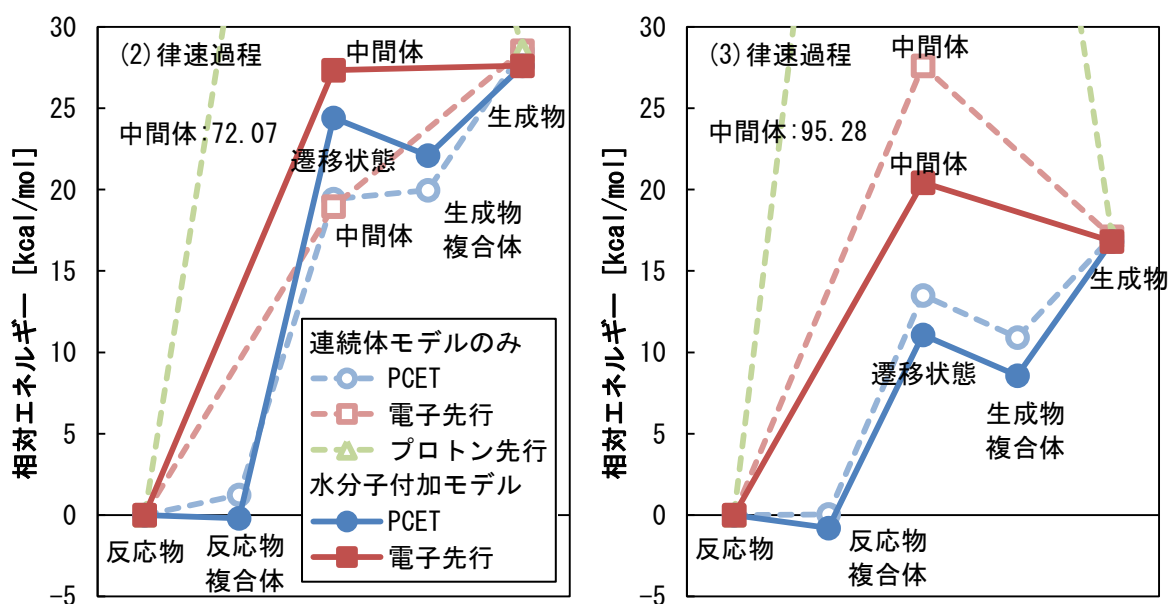


図2 律速過程におけるエネルギー変化

【遷移状態と電子先行中間体の解析】遷移状態での電荷の偏りとプロトンの位置を解析した結果、いずれの律速過程も電子は過剰に移動しているが、プロトンは十分に移動していないことが明らかとなり、式(2)と(3)の律速過程で遷移状態の特徴は類似していることが分かった。一方、電子先行の中間体のプロトンの電荷に着目すると、式(3)の律速過程のプロトンの方が、正電荷が大きく酸性度が高いことが明らかとなった。そのため、式(3)の律速過程においては電子先行中間体（プロトン移動前）より遷移状態（プロトン移動途中）がより大きく安定化していると考えられる。

【参考文献】[1] K. Izutsu, Y. Tsuru, H. Uchida, and M. Ito, *The Aromatics*, **28**, 162 (1976). [2] J. M. Mayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **55**, 363 (2004).