

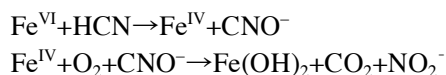
## 水溶液中におけるフェレート(VI)を用いた シアン化水素の分解反応に関する理論的解析

(九州大先導研) ○中山 智則・蒲池 高志・吉澤 一成

### 1. 緒言

廃液中からの有害物質の除去は、実験室から化学工場に至るまで、近年強く求められている課題である。シアン化合物も例外ではなく、廃液中からの安全な除去法の確立は急務である。廃液中に含まれるシアン化合物の状態としては、1)金属錯体として存在する配位シアン、2) 解離してイオンとして存在する遊離シアン、3)プロトンが付加して電氣的に中性なシアン化水素の3種類が考えられる。従来、化学廃液中からのシアンの除去には、アルカリ条件下にて塩素化する方法がとられてきた。しかし、この方法では、高いコストがかかり、猛毒の塩化シアンの生成を伴い、それらの除去が困難であるという問題がある。また、塩素の混入、及び金属配位シアンの不完全分解などが起こるといふ欠点がある<sup>(1,2)</sup>。現在の厳しい排出基準を達成するため、環境負荷の少ない浄化方法の開発は急務である。

フェレート(VI)( $\text{FeO}_4^{2-}$ )は+6 価の高原子価鉄を含む、強力な酸化剤である。この酸化剤は有害な重金属類を含まず、分解後は安全な鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )となることから、環境に優しい反応試薬として注目を集めている。環境問題に対する関心の高まりから、様々な廃液中に含まれる有害なシアン化合物の除去への利用が考えられている。これまでに行われた研究では、Virender らにより行われた実験から<sup>(3)</sup>、全反応過程を通してシアニド( $\text{CN}^-$ 及び $\text{HCN}$ )はフェレート(VI)と1:1の量論比で反応し、完全に分解されることが明らかになっている。最終的な分解生成物は亜硝酸( $\text{NO}_2^-$ )と二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )である。しかし、この反応機構については未だ明らかになっていない。pHの異なる反応条件下において、副生成物として、シアネート( $\text{CNO}^-$ )の生成が確認されており、シアネートを經由して分解が進行すると考えられる。反応物と最終生成物を比較すると、シアニドとフェレート(VI)との反応比から考えて、フェレート(VI)単独では反応は完結せず、フェレート(VI)に加えて系中に存在する他の酸化剤によりさらなる酸化が起こることが示唆される。実験ではフェレート(VI)以外の酸化剤は添加されていないことから、空気中の酸素により酸化され、反応が進行することが予想される。



酸化反応の活性種としては、フェレートそのもの( $\text{FeO}_4^{2-}$ )、プロトン1付加体( $\text{HFeO}_4^-$ )、プロトン2付加体( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ )の3つが考えられ、プロトン付加が進むにつれてより強い酸化剤として作用することが知られている。実験条件であるpH7.5~12では、図1に示すように、フェレートは主にプロトン1付加体及びプロトン2付加体として存在している。これらの活性種はアニオン種であり、同じアニオン種である $\text{CN}^-$ との反応は、静電的反発から起こりにくいと考えられる。このため、フェレートは中性種である $\text{HCN}$ と主に反応することが考えられる。

本研究では、水溶液中のシアン化水素をフェレート(VI)が酸化する反応に関して、PCM(分極連続体モデル;Polarizable Continuum Model)法に基づく溶媒効果を適用し、高い精度の基底関数を用いたDFT計算により、反応経路の解明を行った。

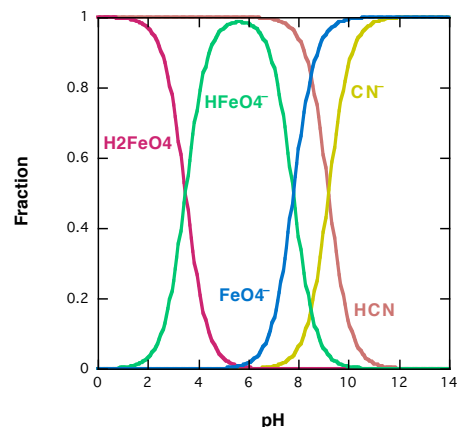


図1. 各 pH における各反応種の分率

## 2. 計算方法

構造最適化および振動解析には、密度汎関数のひとつである BB1K 法、基底関数として鉄原子には Wachters-Hay の全電子基底に f 型分極を加えた(611111111151111131111)[9s5p3d1f]短縮を Raghavachari と Trucks のスケール因子で用い、他の原子には 6-311++G\*\*基底を用いた。水溶液中の溶媒効果を評価するために構造最適化の段階から PCM 法を適用した SCRF 計算を行った。全電荷は系全体で 0( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ )、-1( $\text{HFeO}_4^-$ )、-2( $\text{FeO}_4^{2-}$ )とし、スピン多重度は 3 重項と 5 重項を用いて計算を行った。反応中間体及び遷移状態全てについて、振動零点エネルギーを考慮したエネルギー変化を見積もり、律速段階及び全反応機構の解明を行った。全ての計算には、Gaussian03 プログラムを用いた。

## 3. 結果と考察

今回行った計算から、反応の初期段階でフェレイト(VI)のオキソ配位子とシアン化水素の炭素原子との間に結合が生成することが明らかになった。計算により明らかになった反応経路の概略を図 2 に示す。この C-O 付加(TS1)の活性化エネルギーは、12.4 kcal/mol ( $\text{FeO}_4^{2-}$ )、10.8 kcal/mol ( $\text{HFeO}_4^-$ )、9.9 kcal/mol( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ )と求められた。この計算結果は、プロトン付加と反応活性の上昇が相関するという実験事実に一致する。これはプロトン付加に伴い、フェレイト(VI)のオキソ配位子上のスピン密度が増加することによるものと考えられる。また、反応エネルギーの解析から、この過程が律速段階となっていることも明らかになった。

引き続き、残りのオキソ配位子がシアン化水素の水素原子を引き抜き、シアネートを含む中間体(Int2)を生成する。実験から、このシアネートが副生成物として検出されていることから、最終分解生成物と比較して不完全な酸化生成物であるシアネート中間体を經由する反応経路の存在が示唆される。この際の活性化エネルギーはプロトン 1 付加体において 9.1 kcal/mol であり、この反応過程は速やかに進行すると考えられる。

シアネート中間体(Int2)は、オキソ配位子上にラジカルが生じた状態がより安定であることが 5 重項での計算から明らかになった。従って、図 2 に示すようにプロトン 1 付加体において、31.9kcal/mol 安定であることから、スピン交差によって Int2 にてオキソ配位子上にラジカルを生じることが考えられる。その後の反応として、ラジカルとなったオキソ配位子が炭素原子を攻撃し、環状の中間体(Int3)を生成する反応経路が考えられる。以降の反応経路として、酸素分子による酸化を受ける反応経路を検討し、酸素による酸化反応を経て最終生成物に至るまでの妥当な反応経路について考察した。

速度論的解析からとして、水溶液中での全反応速度に対して各反応活性種が占める反応速度分率を計算した。その結果、pH7.5~12 の範囲では、専らフェレイトそのもの及びプロトン 1 付加体のみが反応に関与し、プロトン 2 付加体は反応には寄与しないことが明らかになった。また、実験条件下では、フェレイトそのものとそのプロトン 1 付加体との競争反応で反応が進行することが明らかになった。

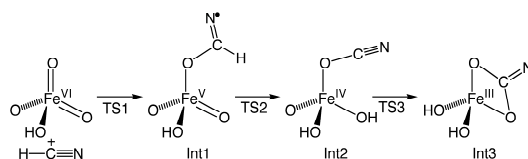


図 2. モノプロトン化モデルにおける反応機構

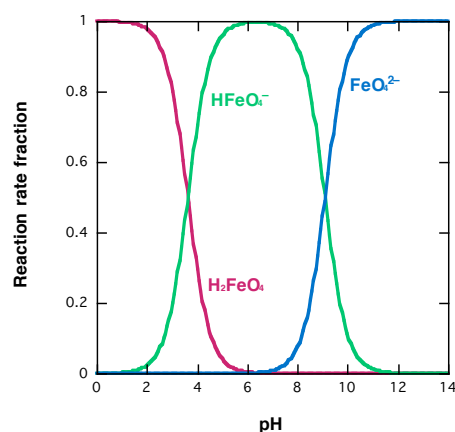


図 3. 各 pH における各活性種の反応速度分率

## 4. 参考文献

- (1) Gurol, M. D.; Bremen, W. M. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 804.
- (2) Kushner, J. B.; Kushner, A. S. *Water and waste control for the plating shop*, 3rd ed.; Gardner Publications Inc.: Cincinnati, OH, 1994.
- (3) Virender, K. S.; Wayne, R.; Jeremy, O. S.; Brandon, O'Brien, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2608