

#### 4. 廃棄過程における金属イオンによる反応への化学構造の影響\*

熊崎美枝子\*\*

#### 4. The effect of chemical structure on the interaction with metal ion in disposal process of waste chemicals

by Mieko KUMASAKI\*

**Abstract;** Some hazardous materials show characteristic features in the reaction with transition metals; they are unstabilized, and sometimes decompose in contact with metal ions. This character may cause severe damages especially in waste disposal process of chemicals. Waste disposal process is less attractive rather than research and development. They sometimes pour chemicals into a waste tank and mix with ones others disposed of beforehand. That may lead unexpected reaction and explosion. The knowledge of the reaction between metal ions - unstable chemicals enable to prevent such disasters as well as thoroughly implementing confirmation of safety.

This research relates some investigation to deepen understanding of the nature of structural effect on reactivity between unstable chemicals and metal ions by using of  $\text{NH}_2\text{OH}$  and  $\text{Fe(III)}$  ion. The investigation can be divided into two parts: steric hindrance on  $\text{Fe}^{3+}$  by using of ligands, and steric hindrance on  $\text{NH}_2\text{OH}$  by using of substituent methyl group. In the reaction with hydroxylamine, three types of  $\text{Fe(III)}$  species exhibited different behavior and suggested that steric effect can prevent precipitate. Besides, ligands completely capping  $\text{Fe(III)}$  enable to catalytic decomposition triggered by direct interaction between metal ions and unstable chemical molecules.

In the research on hydroxylamine and its derivatives, all the substituted chemicals exhibited lower reactivity than hydroxylamine. As a whole, acidic condition and steric hindrance on oxygen decelerate the interaction with metal. Based on ab initio molecular orbital calculation, interaction with iron(III) through the oxygen atom caused extend the N-O bond in  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; the length of N-O is 1.4692 Å, and 1.4899 Å in the complex. The coordination bond between  $\text{Fe}^{3+}$  and the oxygen atom is 2.0733 Å. In the optimized structure simulating interaction through the nitrogen, however, 2.2185 Å is the most stable distance between  $\text{Fe}^{3+}$  and the nitrogen atom. The interaction through oxygen has a more influence on bond length in hydroxylamine than through nitrogen.

**Keywords;** Hydroxylamine,  $\text{Fe}^{3+}$ , exothermic reaction, molecular orbital calculation

---

\*本研究の内容はJournal of Loss Prevention in the Process Industries 16(2003)507-512に発表したものを一部加筆修正してまとめたものである。

\*\*化学安全研究グループ Chemical Safety Research Group

## 1. はじめに

化学産業は、生活を豊かにする製品をつくり社会に貢献する一方で、熱や反応によって急激に分解・爆発する不安定な物質を使うことも多く、社会に負のインパクトを与える爆発事故の危険性が常に存在する。そのような不安定な物質は、反応容器にわずかに混入した金属イオンによって常温でも急激な爆発を起こすものがあるが、その危険性は特に廃棄過程において顕在化する。それは、廃棄過程においては実験終了後の混合物や未使用の化学物質が、成分や混合による危険性を確認されることのないまま廃液タンクなどに集められるためである。製造あるいは開発フェーズで危険性について十分に考慮されていても、廃棄過程となると危険性確認の手間をかけずに行う場合が多い。その結果、危険性未知のまま多種類の化学物質が混合されることとなる。

そのような危険な混合状態を防ぐためには、廃棄過程においても安全性確認をするよう作業者に周知するとともに、あらかじめ不安定物質と金属イオンの反応の起こりやすさについて予想して、適切な分解・爆発防止策を講じることができると構築する必要がある。そのためには「どのような化学構造が金属イオンによって分解・爆発に至るのか」、「不安定物質と金属イオンがどのように反応するのか」といった、反応に影響を及ぼす構造因子や反応機構を調査することが必要である。

本研究では、金属イオンとの相互作用における不安定物質の構造効果を検討するために、不安定物質と代表的な金属イオンである鉄(III)イオンの混合における発熱挙動を調査した。不安定物質は金属イオンと親和性の高い構造を有するヒドロキシルアミンを出発物質とし、置換基であるメチル基を導入することにより構造を変化させて研究を展開した。ヒドロキシルアミンは単純な構造ながら金属イオンに配位する酸素原子と窒素原子を有している。置換基の位置による反応性の変化を検討することにより、反応点に関する知見を得ることが可能となる。また、水和状態、あるいは配位に囲まれた鉄(III)イオンの反応挙動についても調査し、金属イオン側の構造効果についても検討した。これにより金属イオンの反応を抑制するキレート剤に必要な特性に関する知見を得ることができると考えられる。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験にはヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ , 以下HA) およびヒドロキシルアミン塩酸塩 ( $\text{NH}_2\text{OH}$ , 以下HACl) の水溶液を濃度が2mol/lとなるよう調整した。置換ヒドロキシルアミン類として、メチル基が導入された*N*-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩 ( $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 以下NHACl), *O*-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩 ( $\text{NH}_2\text{OCH}_3\cdot\text{HCl}$ , 以下OHACl), *N,N*-ジメチルヒドロキシルアミン塩酸塩 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 以下NNHACl), *N,O*-ジメチルヒドロキシルアミン塩酸塩 ( $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3\cdot\text{HCl}$ , 以下NOHACl) の水溶液を濃度が2mol/lとなるよう調整した。これらは酸性であるため、等モル量の水酸化ナトリウムを加え2mol/l塩基性水溶液とした試料も調整した。用いた金属イオンは  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (以下 $\text{Fe}^{3+}$ ),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (以下 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ),  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{EDTA})]$  (以下 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ ) であり、それぞれ0.2mmol/gの濃度になるよう調整した。

### 2.2 小型反応熱量計

混触危険性の評価は小型反応熱量計SuperCRC (Omnical, Inc.製)を用いた。SuperCRCはRC1同様に、攪拌や混合、試料添加によって発生する熱流束を測定する反応熱量計である。さらに、試料量が最大16mlと少量であるため、RC1では行うことができなかった不安定物質の反応プロセスのスクリーニングに有用である<sup>1)</sup>。

実験試料側に1mlのヒドロキシルアミン類水溶液、参照側に等量の水の入ったバイアルを静置し、熱流束が安定後、鉄(III)イオン水溶液を試料側および参照側ともに投入する。投入の際にはテフロンチューブを用いた。試料は常に攪拌し、熱流束プロファイルを観察した。

### 2.3 量子化学計算

GAUSSIAN03<sup>6)</sup>を用い、非経験的分子軌道計算を行った。計算方法は置換ヒドロキシルアミン類の構造最適化には密度汎関数法B3LYP,基底関数として6-31G+(d,p)を用いた。ヒドロキシルアミンと $\text{Fe}^{3+}$ の相互作用の様式については、Hartree-Fockを用い、基底関数は3-21Gを用いた。各構造についての最適化構造は振動数計算により最安定構造であることを確認した。

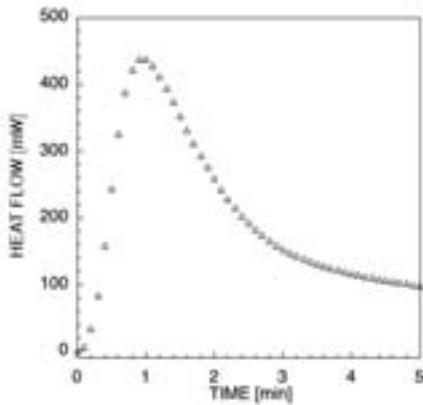


Fig. 1 Heat release behavior in the reaction of HA and  $\text{Fe}^{3+}$   
HAと $\text{Fe}^{3+}$ の反応における発熱挙動

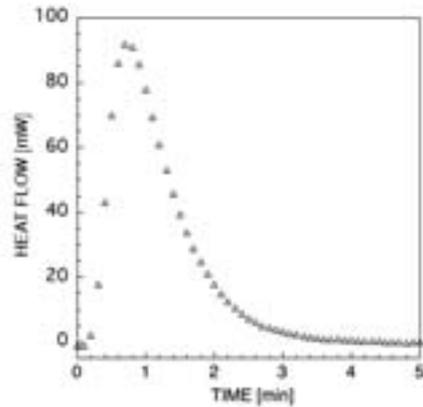


Fig. 2 Heat release behavior in the reaction of HA and  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   
HAと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の反応における発熱挙動

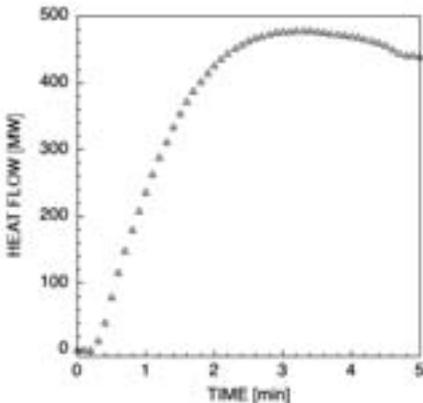


Fig. 3 Heat release behavior in the reaction of HA and  $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$   
HAと $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ の反応における発熱挙動

### 3. 結果と考察

#### 3.1 鉄 (III) イオンの構造効果

Fig.1~3はHAと3種類の鉄イオンによる発熱挙動である。 $\text{Fe}^{3+}$ は混合と同時に発熱を開始し最大発熱速度に達した。最大発熱速度に達した後発熱速度は低下したものの、測定装置の制約による測定終了時刻に達しても発熱は継続した。本研究で用いたHAは $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、鉄 (III) イオンは $2 \times 10^{-5} \text{ mol}$ であるため鉄 (III) イオンによる触媒反応が起きていると言える。継続的な発熱のために表1では $\text{Fe}^{3+}$ による発熱量は明示できていない。これは $\text{Fe}^{3+}$ がHAとの接触により酸化還元反応を行う一方で、HAの塩基性により水酸化鉄が沈殿を形成し、その結果 $\text{Fe}^{3+}$ とHAの反応が沈殿表面に限られてしまったために発熱速度の急激な低下と引き続く発熱の継続が起きたと考えられる。一方 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ は $\text{Fe}^{3+}$ 同様、混合と同時に発熱反応を開始した。しかしその立ち上がりは緩やかであった。その後遅れて最大発熱速度に達したのち、緩やかに発熱速度が低下し反応終了までの総発熱量は400Jを超えることとなった。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ については他の2種類の鉄 (III) イオン溶液と比較して低い最大発熱速度および発熱量であったが、溶液の黄色が消失したため、HAによる還元反応は起きていると考えられる。

沈殿を形成した $\text{Fe}^{3+}$ と比較して $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ は橙黄色溶液を生成した。既往の研究による $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ の構造解析の結果をFig.4に示したが、 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ 中の鉄 (III) イオンはpentagonal bipyramidal構造を有しており $\text{EDTA}^{4-}$ 由来の6原子の他、水分子由来の酸素原子が1サイトを占めている。従って、 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ は $\text{EDTA}^{4-}$ により塩基性溶液中での凝集が抑制され、さらに鉄(III)イオンとHAによる相互作用が可能なサイトがあるといえる。その結果、塩基性溶液中でも安定に存在する上に反応が維持されるため反応速度の急激な低下が期待できないといえる。

一方 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の場合、強い配位結合が形成される $\text{CN}^-$ が配位しているために塩基性溶液中での凝集が $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ 同様抑制されている (Fig.5)。しかし、 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ と異なり、HA中の窒素あるいは酸素原子との直接の相互作用が可能な空きサイトが無いために、反応は電子の授受による外圏反応に限定され $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ が $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ となるにとどまると考えられる。

#### 3.2 ヒドロキシルアミン類の構造効果

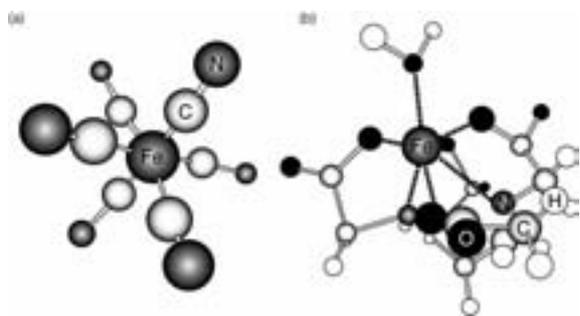


Fig. 4 The structure of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (a) and  $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$  (b)  
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (a)と $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$  (b)の構造

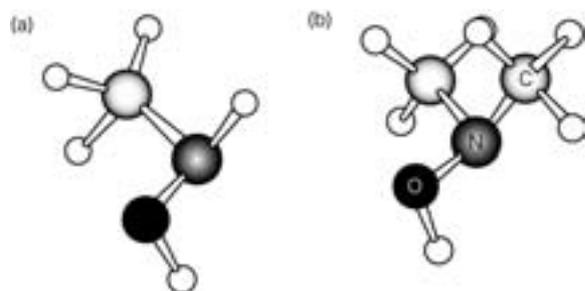


Fig. 5 Optimized structure of NHA(a) and NNHA (b) under basic condition  
 塩基性条件下におけるNHA(a)とNNHA(b)の最適化構造

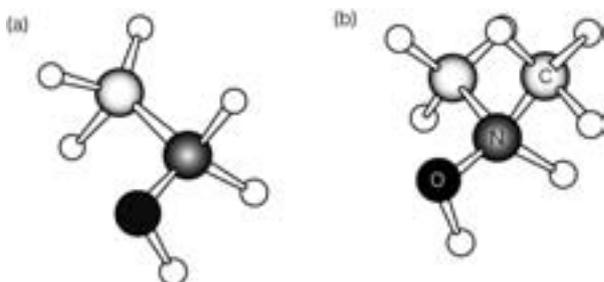


Fig. 6 Optimized structure of NHA(a) and NNHA (b) under acidic condition  
 酸性条件下におけるNHA(a)とNNHA(b)の最適化構造

鉄(III)イオンとの接触によるヒドロキシルアミン類の発熱挙動をまとめたものがTable1である。置換基が導入されたヒドロキシルアミン類は、 $\text{Fe}^{3+}$ との混合においてHAよりも低い反応性を示している。全体として酸素原子上に置換基がある場合とくに反

応性が低いことがわかる。これは酸素原子が反応点であることを示唆している。また塩基性条件の場合に反応性が高い。これらは特に $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ の場合に顕著である。

分子軌道計算によってメチル基によって置換されたHAの最適化構造を求めた結果がFig.5,6である。メチル基が嵩高く、結合している原子と $\text{Fe}^{3+}$ の相互作用を阻害することがわかる。

また、水和状態の $\text{Fe}^{3+}$ において、水分子1個がHAに置き換わった場合の構造を最適化した結果がFig.7である。ここでは $\text{Fe}^{3+}$ は高スピン状態のみを考慮した。相互作用の様子は水分子が6個配位している $\text{Fe}^{3+}$ から1分子がHAで置き換わった構造より求めた。計算結果によると、酸素原子を介した相互作用においては、HA中のN-O結合が1.4692 Åから1.4899 Åに伸張した。 $\text{Fe}^{3+}$ との配位結合は2.0733 Åである。一方窒素原子を介した相互作用については、最適化構造における $\text{Fe}^{3+}$ と窒素原子の距離が2.2185 Åとなった。またN-O結合についても1.4704 Åと殆どHAと変化がない。以上の結果より窒素原子を介した $\text{Fe}^{3+}$ との相互作用よりも、酸素との相互作用の方がN-O結合に与える影響が大きいことが予想される。

#### 4. 結論

金属イオンと不安定物質が相互作用する時、嵩高い分子では原子間の相互作用が妨げられるため反応が抑制されることが予想される。その構造効果を検討するために、配位子の異なる鉄(III)イオンとヒドロキシルアミンの混合における発熱挙動、およびメチル基を置換基として導入したヒドロキシルアミンと $\text{Fe}^{3+}$ の混合における発熱挙動を調査した。その結果、配位子の異なる鉄(III)イオンでは $\text{Fe}^{3+}$ はヒドロキシルアミンとの接触と同時に大きな発熱を示したが、すぐに発熱速度は低下し、その後反応が継続した。これは塩基性条件下での沈殿生成のためと考えられた。一方 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ では錯体中の鉄(III)イオンが鉄(II)イオンに還元されたのみであり急激な発熱は見られなかった。強い配位子CN-が鉄(III)イオンを取り囲み、ヒドロキシルアミン分子との接触を妨げている者と考えられている。 $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ では沈殿の生成は起こらずに高い発熱速度を示した。EDTA<sup>4-</sup>が配位水を有しており、交換反応によってヒドロキシルアミン分子との相互作用が可能であるためと考えられる。このことから、金属イオンと不安定物質の混合による発火・爆発事故を防ぐためには金属イオンのキレート化が有効であるが、その際

には十分に金属イオンを取り囲み分子との接触を妨げることができるキレート剤を選ぶ必要がある。

また、置換基の位置を得たヒドロキシルアミン誘導体のFe<sup>3+</sup>との反応性を比較したところ、酸素原子が反応点であることが示唆された。酸素原子が相互作用しやすい構造である不安定物質と鉄(III)イオンの混合では注意が必要である。

### 参考文献

- 1) M.Kumasaki, Y.Fujimoto and T.Ando, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 16, 507-512(2003)
- 2) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.;

Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q. A.; Baboul, G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

(平成18年12月29日受理)

Table1 Summary of overall heat of reaction between Fe(III) species and hydroxylamines  
鉄(III)とヒドロキシルアミン類の反応における全反応熱

Under acidic condition [J]					
	HACl	NHACl	OHACl	NNHACl	NOHACl
Fe <sup>3+</sup>	3.39	4.53	0.26	0.28	0.20
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	2.96	0.36	2.50	1.15	0.03
Fe(EDTA) <sup>-</sup>	2.02	0.74	1.01	0.07	0.18
Under basic condition [J]					
	HA	NHAOH	OHAOH	NNHAOH	NIHAOH
Fe <sup>3+</sup>	>238	20.6	0.71	1.70	2.45
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	99.1	5.29	0.05	2.29	4.30
Fe(EDTA) <sup>-</sup>	489	165	0.22	133	3.47

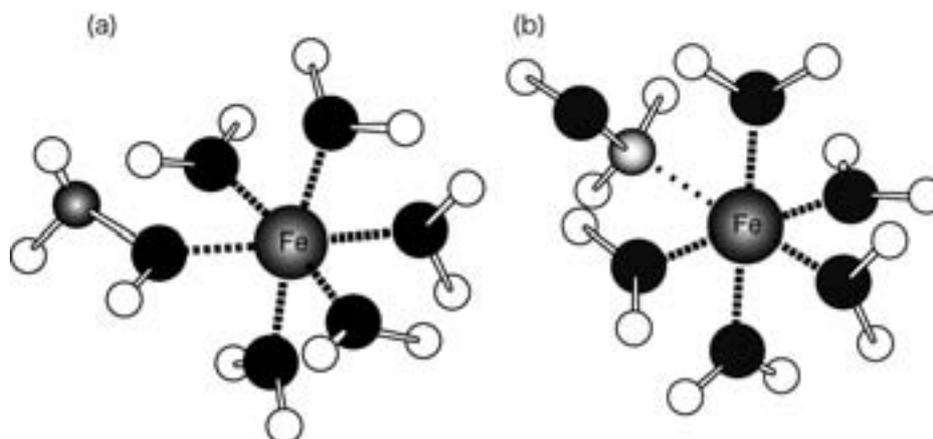


Fig. 7 Optimized structure of Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>OH):  
HA interacting through O(a) and interacting through N(b)  
水和状態でのHAが(a)酸素原子で配位した最適化構造と(b)窒素原子で配位した最適化構造