

有機水銀の無機化

Inorganization of Organomercurials

斉藤泰和*

Yasukazu SAITO

1. はじめに 都市環境と有機水銀

よく知られているように、水銀は有毒である。特に有機水銀化合物の毒性は強い。都市環境と有機水銀とは、相容れるはずのないものである。

われわれの都市環境がいま、有機水銀に取り囲まれているわけではない。水銀の毒性に関する認識が深まるまでは、フェニル水銀やメチル水銀化合物が農薬として使われたり、ある種の有機水銀化合物（メチル水銀チオアセタミド）が水虫の特効薬として市販されたりしたが、すでに過去のこととなった。消毒薬として愛用されたマキユクロロムも、現在は非水銀性のものに置き換えられている。しかし、後述するように、現在の都市環境が有機水銀と無縁になったとも言えないのである。毒性が強いだけに、たとえ少量でもその行方を見極めておかなければならない。

まず、われわれは水銀自体の利用を止めたわけではない。たとえば蛍光灯のなかに水銀蒸気があるからといって、蛍光灯の使用を止めることはしない。使用済の蛍光灯は東京大学として回収を始めたところであり、横浜市が既に回収に踏み切っているが、実際上水銀は日本国中で蒸発しているといってよい。また、寿命の長い乾電池として急速に売上げを伸ばしている水銀電池は、廃品を販売店が引受けるシステムになっているけれども、回収率がどうなるかはむしろ今後の問題である。電気接触を良くするためアマルガム処理をしてある在来乾電池の回収もまた、ぜひ実現しなくてはならない。水銀の入った体温計が折れたときはどうすればよいか。「捨ててはいけない、こうすべきだ」といって実行に移すことのできる市民が果して何人いるだろうか。

ここに挙げた例はいずれも金属水銀であり、金属水銀は比較的毒性が弱い。だからといって心配しないでもないことにならないのは、金属水銀が容易に水銀イオンに酸化され、無機水銀イオンが自然環境下で有機化されるからである。自然環境下で無機水銀からメチル水銀のできることがわかったのは、わずか10年前1968年のことである¹⁾。

メチルコバラミンという、コバルト原子とメチル基炭

素とが直接結合した有機金属化合物がある。海、川、湖などの泥に住むバクテリアの中に存在する。そのメチルコバラミンと酢酸水銀との反応で、容易にメチル水銀酢酸の生成することが見出されたのである。メチルコバラミンは、人体はじめ動物体内にあるビタミンB₁₂の類縁化合物であり、かなり類似した性質を示す²⁾。しかも生体内では、ビタミンB₁₂類縁化合物の間で互いに変換できるので、ビタミンB₁₂の存在するいろいろなところで無機水銀から有機水銀が生成しているという疑いが出てきたのである。

無機水銀はまた、酢酸あるいはアラニンの存在下で光照射するとメチル水銀に変わる³⁾。土壌表面で、光化学過程により有機化する可能性を考える人もいる。

既述のように、現在わが国には市販の水銀系消毒剤はない。しかし病院では業務上、ローチオ（エチルメリクリ）安息香酸ナトリウムが使用されている。チオメサル（thiomersal）と呼ばれ、安息香酸のオルト位を-SHgC₂H₅基が置換した有機水銀化合物であって、マウスに対する皮下注射致死量LD₅₀ 66mg/kgという猛毒物質である。したがって使用後は確実に回収されなければならない。

ところで、無機水銀イオンを選択性よく吸着するキレート樹脂はすでに多数開発されていて、回収処理に問題はない。しかし、チオメサルを含めて有機水銀化合物の中には、キレート樹脂を素通りしてしまうものが少なくないのである。たとえばチオメサルの場合には、炭素およびイオウが水銀原子とそれぞれ強く共有結合しているので、さらにキレート樹脂と配位結合を形成する余裕がない。水銀を確実に捕捉回収するためには、有機水銀ならばそれを無機化しなければならないのである。

有機水銀の無機化というテーマが、都市環境保全の観点からとりあげられなければならない所以はここにある。

2. 有機水銀化合物の無機化反応

有機水銀化合物の反応性に対しては、無機化反応も含めてすでに多くの研究があり、それらは、Reutovにより成書⁴⁾にまとめられている。ここでは著者らが、水銀-炭素σ結合の強さと無機化反応との関係について行なった研究の結果を紹介し、水銀-炭素結合を安全確実に切断するための指針について考察することとしたい。

* 東京大学生産技術研究所 第4部

(1) メチル水銀化合物における水銀-炭素結合

Pearson によれば、硬い酸は硬い塩基を好み、軟かい酸は軟かい塩基を好む⁵⁾。メチル水銀イオン CH_3Hg^+ とプロトン H^+ は、それぞれ、軟かい酸および硬い酸の代表である。表1に示された式(1)および(2)の配位平衡反応の平衡定数の序列は、両者の違いをよく表している⁶⁾。



表1 種々の水銀配位子とメチル水銀イオンあるいはプロトンとの配位平衡定数 (H_2O , $\mu=1$, 20°C)

配位子	$\log \frac{[\text{CH}_3\text{HgL}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}^+][\text{L}^-]}$	$\log \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}^+][\text{L}^-]}$
F^-	1.50	2.85
Cl^-	5.25	-7
Br^-	6.62	-9
I^-	8.60	-9.5
OH^-	9.37	15.7
CN^-	14.1	9.4
S^{2-}	21.2	14.2
NH_3	7.60	9.42
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	14.1	9.4

ところで、メチル水銀化合物 CH_3HgL の $\text{Hg}-\text{C}$ 結合の強さは、気相ラジカル開裂から知られる $\text{H}_3\text{C}-\text{HgL}$ 解離エネルギー、あるいは、 $\text{H}_3\text{C}-\text{HgL}$ 伸縮振動の力定数に反映すると考えられる。また、 $\text{Hg}-\text{C}$ 結合が強いほど、 $\text{H}_3\text{C}-\text{HgL}$ 結合距離は短いであろうし、水素核と炭素核の核磁気共鳴から求められる水銀との核スピン結合定数の大きさも参考になる。 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順に軟かさを増す3種のハロゲン配位子について、それらの分子物性値を表2にまとめた。明らかに、1)配位子塩基が軟かいほど $\text{Hg}-\text{C}$ 結合は弱くなる傾向にある、2)核スピン結合定数($^1\text{J}(\text{HgC})$, $^2\text{J}(\text{HgH})$)は、 $\text{Hg}-\text{C}$ 結合の強さの良い指標となる、という2点を指摘することができる⁷⁾。

電荷収束型拡張Huckel法の計算によって、上記の2点を検討した。 $\text{Hg}-\text{C}$ 結合重なりpopulationで示される $\text{Hg}-\text{C}$ 結合の強さは、表3にみるように、メチル水銀化合物も β -メトキシソブチル水銀化合物も、配位子が軟かい塩基であるほど小さくなる。また β -メトキシソブチル水銀化合物について得た2種類の核スピン結合定数には、配位子塩基の軟かきの傾向がよくあらわれている。

表2 メチル水銀ハライドの水銀-炭素結合に関わる分子物性

配位子	$E(\text{Hg}-\text{C})$ (kcal/mol)	$k(\text{Hg}-\text{C})$ (mdyn/Å)	$r(\text{Hg}-\text{C})$ (Å)	$^1\text{J}(\text{HgC})$ (Hz)	$^2\text{J}(\text{HgH})$ (Hz)	$\log K$
Cl^-	63.8	2.69	2.061	1674	215.2	5.25
Br^-	61.3	2.60	2.074	1631	212.0	6.62
I^-	58.5	2.50	2.087	1540	200.0	8.60

PopleとSantryによれば、 AB 原子間の核スピン結合定数は、フェルミ接触項支配のとき、一電子分子軌道(LCAO)近似でつぎのように書かれる⁸⁾。

$$J_{\text{AB}} = (\hbar/2\pi) \gamma_{\text{A}} \gamma_{\text{B}} K_{\text{AB}} \quad (3)$$

$$K_{\text{AB}} = (64/9) \pi^2 \beta^2 (s_{\text{A}} |\delta(r_{\text{A}})| s_{\text{A}}) (s_{\text{B}} |\delta(r_{\text{B}})| s_{\text{B}}) \pi_{\text{SASB}} \quad (4)$$

ここで γ_{A} は核Aの核磁気回転比、 K_{AB} は還元結合定数、 β はボーア磁子であり、核の物理的性質による要因を除くと、核スピン結合定数は、核AおよびBにおける原子価s軌道の大きさ、 AB 原子間の原子価s軌道どうしの相互分極率 π_{SASB} によってあらわされることがわかる。s電子軌道の大きさは常に正であるが、s軌道間の相互分極率は正にも負にもなる。核スピン結合定数には符号があり、二重共鳴法によりそれを実験的に決定できるので、両者の符号と大きさを比較することによって、われわれが採用した量子化学計算の近似法の水準や原子パラメータの適否を検証することができる。その結果は、表3の K と π の対応関係にみるように、充分満足できるものであった。さらに結合重なりpopulationとの関係を吟味した結果、 $^1\text{J}(\text{HgC})$ あるいは $^2\text{J}(\text{HgH})$ は、 $\text{Hg}-\text{C}$

表3 メチル水銀化合物(1)および β -メトキシソブチル水銀化合物(2)にみられる、水銀-炭素結合重なりpopulation、還元核スピン結合定数ならびに原子価s電子相互分極率の配位子依存性

配位子	$\text{Hg}-\text{C}$ 結合重なりpopulation		還元核スピン結合定数 (mm^{-3})		原子価s電子相互分極率 (10^{-3}eV^{-1})	
	(1)	(2)	$\text{Hg}-\text{C}$	$\text{Hg}-\text{H}$	$\text{Hg}-\text{C}$	$\text{Hg}-\text{H}$
OCOCH_3^-	0.52	0.49	+316	-9.84	+6.15	-1.92
Cl^-	0.40	0.38	+304	-9.57	+4.53	-1.78
Br^-	0.39	0.37	+288	-9.21	+4.49	-1.78
SCN^-	0.37	0.34	+282	-9.08	+4.36	-1.66
I^-	0.21	0.19	+278	-8.87	+3.11	-1.61

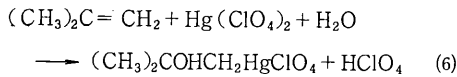
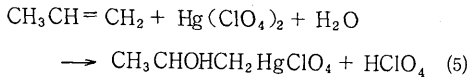
結合の σ 結合性格の良い指標となることが明らかとなった⁹⁾。

したがってわれわれは、核スピン結合定数を仲立ちとして、有機水銀化合物の反応性と $\text{Hg}-\text{C}$ 結合の強さとの関係を検討することができる。

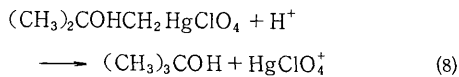
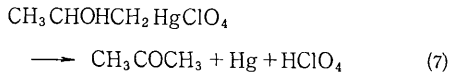
(2) 有機水銀化合物の水銀-炭素結合切断反応

プロペンとイソブテンは、 0°C に保った水溶液中で過塩素酸第二水銀と速やかに反応し、次のような β -ヒド

ロキシアルキル水銀化合物を与える。

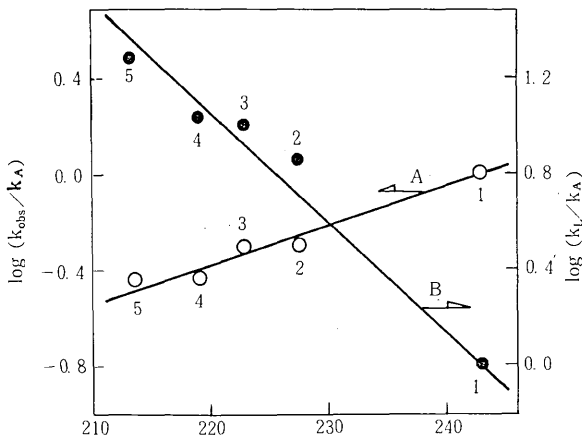


0°C以下ではどちらも安定であるが、たとえば35°Cに昇温すると、オレフィン気体の発生なしに、アセトンあるいはtert-ブタノールを生成する。



式(7)と(8)は、いずれも有機水銀化合物の無機化反応であるが、前者ではHg-C結合がC⁺...Hg⁰型に、後者ではC⁻...Hg²⁺型に切断するので、σ結合電子の移行の仕方には顕著な違いがある¹⁰⁾。

さて、反応溶液に所定量のカルボン酸ナトリウムを加え、水素核磁気共鳴装置の試料管のなかで組成変化を時間的に追跡した。その結果、カルボン酸ナトリウムの種類と濃度により、β-ヒドロキシアルキル水銀化合物の水銀-水素核スピンの結合定数 (²J(HgH)) は変化し、それに応じて、β-ヒドロキシアルキル水銀化合物に関して一次の反応速度定数もまた変化することがわかった。しかも共通のカルボン酸ナトリウムを用いたとき、両反応の速度定数は、図1に示すように、逆の傾向を示すことが見出された¹¹⁾。



CH₃HgL(CDCl₃溶液)の²J(HgH)(Hz)

図1 β-ヒドロキシアルキル水銀化合物の反応性
A. β-ヒドロキシプロピル水銀化合物の酸化的分解反応 (600°C)
B. β-ヒドロキシイソブチル水銀化合物のプロトン置換反応 (41.6°C)

配位子 : 1. OH₂⁺(アコ)、2. OCOF₃⁻、
3. OCOCHCl₂⁻、4. OCOCH₂Cl⁻、5. OCOCH₃⁻

ここに用いたカルボン酸ナトリウムNaLは、L=OCOCF₃⁻、OCOCHCl₂⁻、OCOCH₂Cl⁻、OCOCH₃⁻の4種類である。図1から、C⁻...Hg²⁺型切断反応は配位子塩基が軟かい順に速やかに進むのに対して、C⁺...Hg⁰型切断は硬い方が速いという対照的關係を読み取ることができる。前節に述べた、

配位子塩基Lが軟かい ⇨ ²J(HgH)値が小さい

⇨ Hg-C結合は弱い

の關係から考えると、C⁻...Hg²⁺型切断がHg-C結合の弱いほど容易という傾向は妥当である。

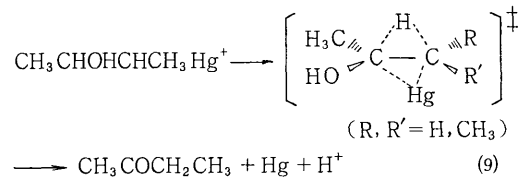
C⁺...Hg⁰型切断は、逆にHg-C結合が強いほど容易であるように見える。その傾向は、式(5)と(7)の反応の、アルキル置換基依存性にも認められる。過塩素酸第二水銀水溶液によるオレフィンの酸化反応は、プロペンの代わりに、1-ブテン、trans-2-ブテン、cis-2-ブテンを用いると、いずれも2-ブタノールを生成するのであるが、それぞれの反応速度と対応するβ-メトキシアルキル水銀塩化物の¹J(HgC)との間には表4のような関係があって、Hg-C結合が強いほど活性化エネルギーは小さい¹²⁾。

表4 β-オキシアルキル水銀化合物の酸化的分解反応性と水銀炭素核スピンの結合定数

オレフィン	酸化的分解反応の活性化エネルギー (kcal/mol)	水銀炭素核スピンの結合定数 (Hz)
エチレン	— a)	1607
プロペン	29.7	1630
1-ブテン	28	1635
trans-2-ブテン	23.0	1705
cis-2-ブテン	22.3	1705

a) 反応せず

われわれは、β-ヒドロキシアルキル水銀(II)イオンの酸化的分解反応の遷移状態として、2-ブテンの例で示すと式(9)のような原子配置を考えている¹³⁾。



水銀に配位する有機基は、遷移状態においてはカルボニウムイオン性をもった2個のsp²炭素であり、逆供与のないπ配位錯体と考えられる。したがって、アルキル置換基による電子供与性が強いほど、また水銀配位子の電子供与性が小さいほど、遷移状態は安定的となり、反応を有利にする。これが原系化合物にのみ着目したとき、一見Hg-C結合が強いほど有利に見えた理由であろうと思われる。

したがって、有機水銀化合物の水銀-炭素結合切断をはかる一般的処法としては、できるだけ軟かい塩基を加

えて水銀に配位させ、Hg-C結合を弱め、置換型反応を行わせるのが良い。その意味で、有機水銀化合物のホウ水素化ナトリウム NaBH_4 による還元処理法は合理的である。ホウ水素イオン BH_4^- は非常に軟かい塩基であるから、2価あるいは1価の水銀に強く配位する。同時にヒドリドとしての強い還元作用があるから、Hg-C結合を完全確実に切断した上、水銀をゼロ価にする。すなわち、有機水銀化合物から水銀を、金属水銀として分離回収する目的に使うことができる。実際、ホウ水素化ナトリウムは、金属回収処理剤として宣伝・市販されている¹⁴⁾。

メチルコバラミンのメチル基が、コバルトから水銀に移行する反応についてはすでに触れた。逆に、有機水銀化合物の有機基が別の金属イオンに移行する反応もよく知られている。新たに生じる有機金属化合物が選択性の高い反応中間体となる場合には、特に合成化学者の関心を集めている。その際用いられる金属種は、パラジウムやロジウムである。しかし、有機水銀化合物の有機基を受けとる金属種が非常に酸化力の高いものであれば、生成物は Hg^{2+} 、 CO_2 、 H_2O ……となるであろう。したがってこの方法も、有機水銀化合物の水銀-炭素結合切断をはかる一般的処法として秀れている。実際、病院で使用される前述のチオメサールも、硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムにより加熱、完全酸化分解を行なったのち、キレート樹脂により2価水銀のかたちで回収されている¹⁵⁾。

3. おわりに 資源再利用への道

わが国としての水銀廃棄物の処理は、国内で1カ所、野村興産㈱イトムカ鉱業所(北海道常呂郡ルベシベ町字富士見二股)で行なわれている。同所は大雪山国立公園の西側、無加川の源流地にある旧水銀鉱山の精錬所であって、第二次大戦中には東洋一の産出規模を誇り、昭和48年頃まで採業していた。無加川は北見市で常呂川と合流し、オホーツク海へ注ぐ一級河川であり、両河川とも流域は水銀鉱床地帯に広がっている。実際、付近には多くの水銀鉱山が廃山となって散在する。したがって、北見地方における水銀汚染問題が心配されるわけであるが、イトムカ鉱業所に関しては、北海道北見保健所から、水銀廃棄物の処理をしてさしつかえない、との見解が出されている。

同所では、水銀廃棄物をヘレスホッフ焙焼炉で約700℃に加熱、生成した水銀蒸気を電気集塵機-冷却器を経て回収、排出ガスは活性炭吸着処理をして放出、焼滓は法定溶出試験を行なったあと、水銀含有量10ppm以下を

確かめてコンクリートプールに投入、3000tを埋めるごとに覆土する方法で処分している。

東京大学環境安全センターが集める水銀廃棄物は、ここへ運ばれる予定である¹⁵⁾。

現在わが国は水銀を全く生産していない。しかし水銀を消費しないわけにはいかない。経済性からは引きあわなくても、都市環境保全の努力をバネとして、この貴重な重金属資源の回収再利用の道を拓いていきたいものである。(1977年8月17日受理)

参 考 文 献

- 1) a) 浮田忠之進, 井村伸正. 科学41, 586 (1975)
b) 菅孝男, 化学と工業, 28, 556 (1975)
- 2) G. N. Schrauzer, "Bioinorganic Chemistry", ACS Publ. No. 100, 1 (1971)
- 3) a) Y. A. Ol'dekop, N. A. Maier, and V. I. Gesel'berg, Sbornik Nauch Rabot, Akad. Nauk Belorus. S. S. R., Inst. Fiz. Org. Khim, 8, 37 (1960) (Chem. Abs., 56, 3051 (1962)).
b) H. Akagi, Y. Fujita and E. Takabatake, Chem. Lett., 1 (1973)
c) K. Hayashi, S. Kawai and Y. Maki, Chem. Comm., 158 (1977)
- 4) O. A. Reutov and I. P. Bellet'skaya, "Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds", North-Holland, Amsterdam (1968)
- 5) R. G. Pearson, J. Chem. Educ., 45, 581, 643 (1968)
- 6) G. Schwarzenbach and M. Schellenberg, Helv. Chim. Acta, 48, 28 (1965)
- 7) 岩柳隆夫, 東京大学学位論文 (1977)
- 8) J. A. Pople and D. P. Santry, Mol. Phys., 8, 1 (1964); 9, 311 (1965)
- 9) T. Iwayanagi, T. Ibusuki and Y. Saito, J. Organometal. Chem., 128, 145 (1977)
- 10) 齊藤泰和, 化学総説No.3, 81 (1973)
- 11) T. Iwayanagi, M. Matsuo and Y. Saito, J. Organometal. Chem. 135, 1 (1977)
- 12) a) Y. Saito, First Soviet Japanese Seminar on Catalysis, Novosibirsk, No.8 (1971)
b) T. Ibusuki and Y. Saito, Chem. Lett., 1255 (1973)
- 13) a) S. Shinoda and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2948, (1974)
b) M. Kosaki, S. Shinoda and Y. Saito, ibid., 48, 3745 (1975)
c) 齊藤泰和, 特定研究「環境保全のための化学反応制御」報告, No.6 (京都) (1977)
- 14) 日曹ベントロン, ホウ水素化ナトリウムによる重金属回収(パンフレット)
- 15) 白須賀公平, 鎌田仁(東京大学環境安全センター)私信