

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550079

研究課題名(和文) 有機ハロゲン化物の電気化学的高感度検出法の開発

研究課題名(英文) Development of Electrochemical Determination for Halogenated Organic compounds

研究代表者

上田 忠治 (UEDA TADAHARU)

高知大学・教育研究部総合科学系・准教授

研究者番号：50294822

研究成果の概要(和文)：環境において有害である有機ハロゲン化物を、電気的に検出する方法の開発を目指して、鍵となる金属サレン錯体の電気化学的な挙動を調べるとともに、有機ハロゲン化物と金属サレン錯体との反応を電気化学的に調べた。その結果、金属サレン錯体の酸化還元は、リチウムイオンに影響を受けること、サレン配位子の置換基の種類に影響を受けることが分かった。脱ハロゲン化反応に関しては、電極上に光を照射することによって、その反応が促進することなどが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The final purpose of this project is the development of electrochemical determination for halogenated organic compounds, most of which are very toxic. In order to achieve the purpose, we have mainly carried out two types of experiments as follows: 1) Voltammetric behavior of metal complexes with various salen ligands was investigated to elucidate the effect of lithium ion and relationship between ligand type and redox potential. 2) The reaction of electrogenerated metal(I)-salen complexes with halogenated organic compounds was examined with various electrochemical measurements to find out that the light irradiation on the surface of electrode accelerate de-halogenation reaction

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：金属サレン錯体, 有機ハロゲン化物, 脱ハロゲン化反応, 電気化学, シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

有機ハロゲン化物の多くは、人体に有害で、環境で分解されにくいものが多い。農業のほとんどは、有機ハロゲン化物を含んでいる。一方、工業的には、反応中間体として重要な物質でもある。そのため、有機ハロゲン化物

の環境中への排出制限が決められている。

現在、有機ハロゲン化物の分析には、ガスクロマトグラフィー(GC)が用いられており、その分析の高感度化に関する研究は、GC-MSや2次元GCなど、GCをベースとした改良が主流であり、他の手法をベースとした分析

法は、ほとんど例がない (J. de Boer, *J. Chromatogr. A*, **843**, 179-198 (1999); P. Korytar et al., *Trend Anal. Chem.*, **25**, 373-396 (2006)等。

一方、金属サレン錯体は、シッフ塩基配位子を含むことから、金属酵素や金属プロテインのモデル化合物として昔から研究されており、近年では、様々な有機反応の触媒として用いられている重要な錯体の一つである。さらに、サレン配位子の様々な誘導体は、比較的合成しやすく、錯体の性質を、容易に制御することも可能である。

コバルトサレン錯体やニッケルサレン錯体は、電気化学的に可逆な酸化還元を受けることが知られており、電気化学的に還元して+Iの電荷にすると、有機ハロゲン化合物と反応し、脱ハロゲン化することが知られている (C.P. Gach et al., *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F1-F6 (2007); U. Paramo-Garcio et al., *Electroanal.*, **18**, 904-910 (2006); J.L. Klein et al., *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 24-33 (2000). など)。ただ、コバルトサレン錯体やニッケルサレン錯体は、芳香環に直接結合したハロゲンを脱ハロゲンすることは不可能であることが知られている。

しかし、本研究代表者のこれまでの研究で、鉄サレン錯体も、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化反応を示すことが分かった。しかも、鉄サレン錯体は、コバルトサレン錯体やニッケルサレン錯体では不可能であった芳香族有機ハロゲン化合物を、脱ハロゲン化できることが分かってきた (日本分析化学会第 55 年会要旨集, P3075)。この性質を高度に制御することによって、有機ハロゲン化合物を電気化学的に高感度に検出する方法が開発できると考え、本研究を提案するに至った。

さらに、この高感度検出法と同じ原理を使うことによって、有害な有機ハロゲン化合物を効率よく無害化 (脱ハロゲン化) できるシステムを構築できると考えられる。

## 2. 研究の目的

金属サレン錯体の酸化還元反応をベースとした有機ハロゲン化合物との触媒反応を利用した、有機ハロゲン化合物の電気化学的高感度検出法の開発をするための基礎的研究として、

①金属サレン錯体と有機ハロゲン化合物との反応のスクリーニング

②金属サレン錯体の電気化学的酸化還元挙動の解析

③金属サレン錯体と有機ハロゲン化合物と反応解析

④金属サレン錯体の改良 (合成), 同定を行う。

この基礎的研究をもとにして、有機ハロゲン化合物の電気化学的高感度検出法の定量条件

を最適化する。また、オンラインモニター法として、FIA や HPLC における自動分析の電気化学検出器として応用するために、錯体を電極に固定化する方法検討を行う。さらに、同じ原理を使った応用研究として、**有機ハロゲン化合物の無害化 (脱ハロゲン化) 処理方法**も検討する。

## 3. 研究の方法

1) 有機ハロゲン化合物と反応する金属サレン錯体について、サイクリックボルタメトリー等によって電気化学的酸化還元挙動をさらに詳しく調べた (酸化還元に及ぼすアニオンあるいはカチオンの影響、溶媒の影響など)。さらに、酸化還元時に起こる化学変化や構造変化を、分光学的手法 (UV-Vis, NMR, ESR) によっても調べた。

2) 金属サレン錯体と有機ハロゲン化合物とを定電位電解し、その溶液中に溶存する化学種を GC-MS, NMR, Raman 等によって同定した。

3) 1), 2) の結果から、得られたボルタモグラムをデジタルシミュレーションによって波形解析を行い、酸化還元メカニズムを確立するとともに、様々な平衡定数や電気化学パラメータを計算した。

4) 1) ~ 3) の結果をもとにして、より有機ハロゲン化合物と反応しやすい金属サレン錯体の合成を試みた。合成した錯体を、元素分析や X 線構造解析等によってキャラクタリゼーションを行った。そして 2) ~ 4) の実験を行い、酸化還元挙動を詳細に解析した。

5) オンライン分析として FIA や HPLC における電気化学検出器として応用するために、金属サレン錯体の電極への固定化法を検討した。

## 4. 研究成果

### 1) 金属サレン錯体の電気化学的酸化還元挙動

#### ①酸化還元に及ぼす Li<sup>+</sup>の効果

100 mM n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> を含むアセトニトリル中における、0.5 mM 金属サレン錯体 (M'(salen) (M' = Co, Ni, FeCl) (Fig. 1)) のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。その溶液に CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, LiClO<sub>4</sub>, Et<sub>4</sub>NCl を添加して、酸化還元に及ぼすカチオンやアニオンの影響を調べた。さらに、デジタルシミュレーションによって、得られたボルタモグラムの解析を行い、Li<sup>+</sup> との平衡定数などのパラメーターを求めた (Fig. 2, Scheme 1)。

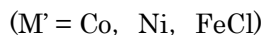
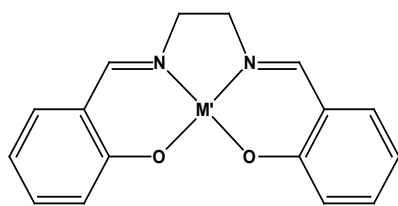


Fig. 1 Structure of metal-salen complex.

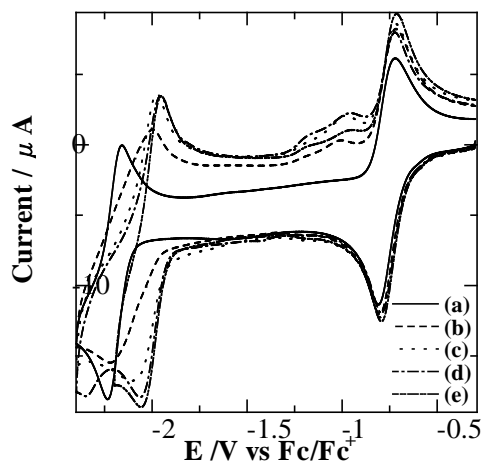
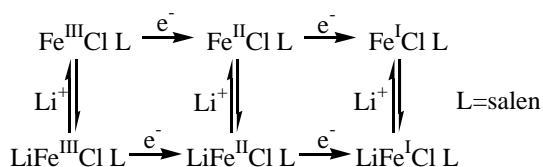


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 0.5 mM  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{salen})$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  containing 0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$  and various concentrations of  $\text{LiClO}_4$ ,  $[\text{LiClO}_4]/\text{mM} =$  (a) 0; (b) 0.25; (c) 0.5; (d) 0.75; (e) 1.0. Scan Rate: 0.1 V/sec



Scheme 1 Proposed redox reaction mechanism of  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{salen})$  with  $\text{Li}^+$ .

## ② 様々な置換基を有するサレンを配位子とした金属錯体の電気化学的酸化還元挙動

様々な置換基を有するサレン誘導体を配位子としたコバルト、ニッケルおよび鉄錯体を合成し(Fig. 3), 支持電解質として 100 mM  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  を含むアセトニトリル中における, サイクリックボルタモグラムを測定した。その結果, 酸化還元電位の順番は, 中心の金属というよりも, 配位子の置換基(X)や架橋部位(Y)の違いに大きく依存していることが分かった。

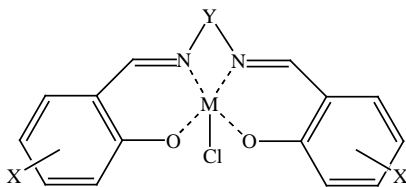


Fig. 3 Structure of metal complex with various kinds of salen ligands.

## ③ コバルトサレン錯体の電気化学的酸化還元挙動

コバルトサレン錯体( $\text{Co}(\text{salen})$ )の電気化学的研究は, 古くから行われており, 多くの論文が発表されている。負側に現れる酸化還元波は $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})+e \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})$ , 正側に現れる酸化還元波は $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen}) \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})+e$ と帰属されている。しかし, 詳細に測定を行ったところ, 正側のピーク電流値は負側のピーク電流値に比べて明らかに低いことが分かった。この原因を, サイクリックボルタンメトリー, フーリエ変換交流ボルタンメトリー, バルク電解法, 対流ボルタンメトリーによって調べ, サイクリックボルタンメトリー, フーリエ変換交流ボルタンメトリーのデジタルシミュレーションを行ったところ, 正側の酸化還元は, 単純な酸化還元ではなく, 二量体の生成反応が同時に起こっていることが示唆された。

## 2) 電気化学的に発生した金属(I)サレン錯体を用いた有機ハロゲン化物の脱ハロゲン化反応

### ① 様々な金属サレン錯体の比較研究

様々な金属サレン錯体のうち, 電気化学的に発生した  $\text{Co}^{\text{I}}$ や  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -サレン錯体種が有機ハロゲン化物を脱ハロゲンすることは知られていたが,  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -サレン錯体種についても, 塩化ベンジル等の有機ハロゲン化合物を添加して, 酸化還元挙動の変化を調べた。塩化ベンジルの加える濃度が高くなるにつれ, 対応する金属の還元電流値が増大した。また, 加える有機ハロゲンの種類によって,  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ の酸化還元に対応する波の後に, 新たな波が現れる等,  $\text{Co}^{\text{I}}$ や  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -サレン錯体種と同様な脱ハロゲン化の挙動を示すことを当研究室で見出した。さらに,  $\text{Co}^{\text{I}}$ や  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -サレン錯体では, 芳香族有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化ができなかったが,  $\text{Fe}^{\text{I}}$ を含むサレン錯体はプロモベンゼンの脱ハロゲン化反応に対して触媒作用を示すことも, 電解した溶液を GC-MS による成分分析によって初めて明らかにした。

### ② 脱ハロゲン化反応における電極上への光照射の効果

電極表面上に光を照射することによって, 上記と同様な実験を行ったところ, 対応する金属の還元電流値が増大したり, 不可逆な波が消失し, ハロゲン化物を加える前と同じ波が得られたりしたことから, 脱ハロゲン化反応における中間体に含まれる  $\text{R-Co}$  結合や  $\text{R-Fe}$  結合の開裂がスムーズに行われるなどの効果があることも見出した(Fig. 4)。

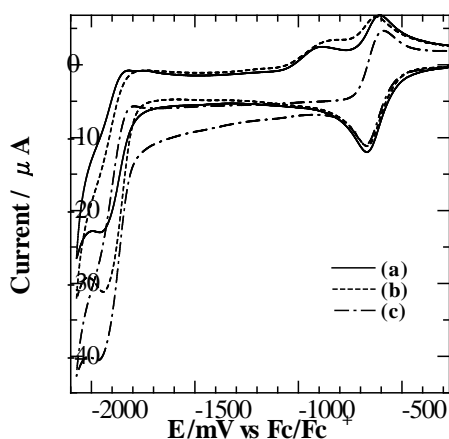


Fig. 4 Cyclic voltammograms of 0.5 mM FeCl(salen) in CH<sub>3</sub>CN containing 0.1 M LiClO<sub>4</sub> (a). Measured after addition of 0.5 mM Benzyl Chloride (b) and under UV irradiation (c).

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

下記の論文は、すべて査読有

- ① J. Nambu, T. Ueda, S.-X. Guo, J. F. Boas, and A. M. Bond, Detailed voltammetric and EPR study of protonation reactions accompanying the one-electron reduction of Keggin-type polyoxometalates, [XV(V)M<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> (X = P, As; M = Mo, W) in acetonitrile., Dalton Trans., 39 (2010) 7364-7373.
- ② T. Ueda, J. Nambu, H. Yokota, M. Hojo, The effect of water-miscible organic solvents on the substitution reaction of Keggin-type heteropolysilicates and -germanates with vanadium(V) ion., Polyhedron, 28 (2009) 43-48.
- ③ T. Ueda, H. Kotsuki, Heteropoly acids: green chemical catalysts in organic synthesis, Heterocycles, 76 (2008) 73-97.

[学会発表] (計 17 件)

- ① 小松大介, 上田忠治, 北條正司, 金属サレン錯体を触媒とした電気化学的脱ハロゲン化反応, 第 71 回分析化学討論会, 平成 22 年 5 月 15, 16 日, 島根大学
- ② D. Komatsu, T. Ueda, A. Onda, Alan M. Bond, Comparative study on the electrochemical behavior of Cobalt-, Nickel-, Iron complexes with various salen ligands, 39<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry, 2010. 7. 25-30, Adelaide Convention Centre, Adelaide, Australia
- ③ 上田忠治, 金属サレン錯体のボルタンメトリー — 電極への光照射の効果 —, 日本分析

化学会第58年会, 2009年9月24-26日, 北海道大学

④ 小松大介, 上田忠治, 安澤青起, 稲妻直子, 北條正司, サレン誘導体を配位子とした金属錯体のボルタンメトリー, 第55回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2009年11月21-22日, 徳島大学

⑤ T. Ueda, H. Yasuzawa, N. Inazuma, A. Onda, S.-X. Guo, A. M. Bond, M. Hojo, Catalytic Behavior of Electrogenerated Iron(I) Complexes with Salen-ligands, 7th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2009.3.23, Szczyrk, Poland

⑥ 上田忠治, 安澤青起, 稲妻直子, 北條正司, 鉄サレン錯体のボルタンメトリー (2) 置換基の効果, 日本分析化学会第57年会, 2008.9.10, 福岡大学

[その他]

ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上田 忠治 (UEDA TADAHARU)

高知大学・教育研究部総合科学系・准教授  
研究者番号: 50294822

### (2) 研究分担者

小槻 日吉三 (KOTSUKI HIYOSHIZO)

高知大学・副学長

研究者番号: 80093954

米村 俊昭 (YONEMURA TOSHIKI)

高知大学・教育研究部総合科学系・教授

研究者番号: 90240382

恩田 歩武 (ONDA AYUMU)

高知大学・教育研究部総合科学系・助教

研究者番号: 80335918

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

Alan M. Bond (Alan M. Bond)

モナッシュ大学・化学科・教授