

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月25日現在

機関番号：34414

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009年度～2011年度

課題番号：21550026

研究課題名（和文） 不均一系化学反応に対する強磁場効果の研究

研究課題名（英文） Influence of strong magnetic field on inhomogeneous chemical reaction

研究代表者

谷本 能文 (Yoshifumi Tanimoto)

大阪大谷大学・薬学部・教授

研究者番号：10110743

研究成果の概要（和文）：不均一系化学反応に対する最大 15T、1500T²/m の強磁場の影響について研究した。「ベルーゾフージャボチンスキー反応」・「亜鉛の電極反応」・「ミセル溶液中のフルタミドの光反応」・「塩水振動子」では、顕著な磁場効果が観られ、それぞれ、磁気力・ローレンツ力・ラジカル対機構・磁気力により説明された。「コロイドシリカ生成反応」・「キラル半透膜によるキラル分子の分離」では、有意な磁場の影響は見られなかった。以上のように、不均一系化学反応の新しい磁場効果を探索し、それらが主に磁気力やローレンツ力によることを確立した。

研究成果の概要（英文）：In this research, magnetic field effects (MFEs) on inhomogeneous reaction were studied. MFE on Belousov-Zhabotinsky reaction, cathodic potential oscillation of zinc electrode, photoreaction of flutamide in micellar solution, salt-water oscillator are, respectively, explainable in terms of magnetic force, Lorentz force, radical pair mechanism, and magnetic force. No MFE was observed on colloidal silica formation reaction and separation of chiral molecules using a copper(II) ferrocyanide semi-permeable membrane prepared in a magnetic field. As briefly described above, new inhomogeneous chemical reactions exhibiting MFE were discovered and their mechanisms were clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：磁場効果、磁気科学、不均一反応

1. 研究開始当初の背景

最近、磁気科学—化学反応・物理変化・生物現象の磁場効果の研究—が、注目を集めている。しかし、化学反応に関しては、光化学

反応・電気化学反応以外はほとんど研究されておらず、今後重点的に研究をすすめる必要がある。これまでの研究代表者の研究によれば、異相界面の関与する不均一系化学反応で、

大変ユニークな磁場効果が観測されることが分かっていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、シリカコロイド生成反応などの不均一系化学反応について最大 15 T、1500 T²/m の強磁場の影響について研究し、研究を深化することにより、不均一系化学反応の磁場効果とそれらのメカニズムの一般論を確立することにある。

3. 研究の方法

代表的な不均一化学反応であるシリカコロイド生成反応、フェロシアン化銅半透膜生成反応、バルーゾフ・ジャボジンスキー反応などを取り上げ、その磁場効果(最大磁場 15 T、1500 T²/m)を、物質の磁性・磁気異方性の関係、電荷との関係、濃度との関係、反応時間との関係、重力との関係などについて反応速度論的かつ形態学的立場から研究し詳細に検討することにより、磁場効果のメカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1)「コロイドシリカ生成反応」について研究した。Tetraethyl orthosilicate のエタノール溶液とアンモニア水のエタノール溶液を混合すると、やがてコロイドシリカの生成が始まり、溶液が白濁してくる。そこで磁場中でこの 2 液を混合し、反応溶液の吸光度の時間変化を測定し、コロイドの初期生成速度について検討した。その結果、(4 T, 0 T²/m)と(0 T, 0 T²/m)のときの生成速度の比は 1.03、(2.5 T, +93 T²/m)と(0 T, 0 T²/m)のときの生成速度の比は 1.01 となり、有意な差は見られなかった。次に、15 T, ±1400 T²/m の垂直磁場中で反応を行い、生成したコロイド粒子の粒径分布に対する影響を検討したが、有意な差は見られなかった。

(2)「バルーゾフ・ジャボジンスキー反応」については、4 T, 50 T²/m の強磁場の影響について研究した。内径 2.6 mm×長さ 120 mm のガラス管に、マロン酸、臭化ナトリウム、臭素酸ナトリウム、フェロイン、硫酸の混合水溶液を加え、溶液の一端に金属銀を接触すると、マロン酸の酸化が起こり、水溶液の色は赤色から青色に変化する。そして、この青色の化学波の先端が時間とともにガラス管内を進行していく。この一次元の化学波先端の進行速度に対する影響を検討した。その結果、垂直下方への進行速度は、0.11 (0 T, 0 T²/m)、0.27 (2.5 T, -93 T²/m)、0.07 (2.5 T, +93 T²/m)、0.11 mm/s (4 T, 0 T²/m)となり、進行速度が最大約 2.5 倍速くなるという大きな磁場効果がみられた。さらに、垂直上方・水平方向への進行速度についても同様の影

響が観られた。磁場効果は、磁束密度 (B (T)) には比例せず、磁気力場 (BdB/dz (T²/m)) に比例することから、磁気力が観測された磁場効果の原因であることが分かる。さらに、化学波先端の挙動の磁場中その場観察の結果から、磁場の印加により先端付近で溶液の対流が起こることが分かった。以上の結果より、未反応溶液 (赤色) と反応溶液 (青色) との磁化率の違いにより、2 つの溶液の界面に磁気力が作用し、界面付近で対流が生じる。その結果化学波先端の進行速度に大きな変化が起こったことが、解明された。

(3)「亜鉛電極反応の磁場効果」では、電圧の印加により、亜鉛の陰極電圧の振動が起こる。電位振動周期は、0 T のとき 5.4 s であるが、磁場を印加すると 7.6 s (0.17 T), 11 s (0.27 T) と長くなり、0.47 T の磁場により振動が止まることが分かった。磁場中その場観察の結果、電位振動周期は亜鉛電極面からの水素ガスの発生周期と一致すること、磁場の印加により激しい溶液の対流が起こることが分かった。すなわち、磁場効果は、溶液中のイオンに対するローレンツ力による対流に起因することが明らかとなった。

(4) フルタミド (2-methyl-N-[4-nitro-3-(trifluoromethyl)phenyl]propanamide) は抗がん剤としてよく知られた医薬品であるが、光過敏症を引き起こす点が問題となっている。そこで、フルタミドの光反応機構の解明のために、「ミセル水溶液中のフルタミドの光反応の磁場効果」の研究を行った。フルタミドからは、光転移反応により N-[4-hydroxy-3-(trifluoromethyl)phenyl]isobutyramide (1) が、光還元反応により N[nitroso-3-(trifluoromethyl)phenyl]isobutyramide (2) が生成する。0.1 T の磁場の印加により、1 は収量に変化はなかったが、2 は約半分減少した。磁場効果はラジカル対機構により説明され、1 はフルタミドの励起三重項での転移反応により生成し、2 はフルタミドの励起三重項からの水素引き抜き反応により生成することが解明された。

(5) 塩水と水により構成された「塩水振動子」に対する垂直強磁場 (最大 15 T, ±1500 T²/m) の影響を研究した。0 T では、振動周期は 3.3 s であったが、10 T, -1300 T²/m では 6.3 s, 11 T, +1100 T²/m では 2.5 s となった。磁場効果は、磁束密度 (B (T)) には比例せず、磁気力場 (BdB/dz (T²/m)) に比例することから、磁気力が観測された磁場効果の原因であることが分かる。すなわち、磁場がないとき振動は水と塩水の 2 つの溶液に働く重力の差により引き起こされるが、磁場中では重力に加えて磁気力が作用し振動が起こることが解明された。

(6) 強磁場中のフェロシアン化銅半透膜生成反応によりキララな表面構造を有する半

透膜の作成と、そのキラル半透膜によるキラル分子の分離に、チャレンジした。15 Tの垂直磁場中では、半透膜の生成の際、ローレンツ力による対流が観察され、膜はキラルな表面構造をもつことが示唆された。そこで、この膜を用いて、D-, L-酒石酸の分離を試みたが失敗に終わった。現在さらに実験条件を探索中である。

以上のように、不均一系化学反応の新しい磁場効果を探査し、それらが主に磁気力やローレンツ力によることを確立した。すなわち、不均一な磁化率をもつ反応では磁気力による磁場効果が、イオンの移動を伴う反応ではローレンツ力による磁場効果が観られることが解明された。これらの磁場効果は一般性を持つことから、今後の応用が期待されることが分かった。

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 5 件)

(1) C. Udagawa, T. Izutani, S. Yamamoto, S. Morimoto, S. Fukuyoshi, R. Nakagaki, and Y. Tanimoto, Magnetic Field Effect on Photosensitized Oxidation of 1,3-Diphenylisobenzofuran in SDS Micellar Solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, in press. (査読 有)

(2) C. Udagawa, S. Fukuyoshi, S. Morimoto, Y. Tanimoto, and R. Nakagaki, Photochemistry of glutamide in various media: Investigation of the reaction mechanism as revealed by external magnetic field effects on product yields, *J. Photochem. Photobiol. A*, 226, 57-63 (2011). (査読 有)

(3) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, Magnetic Field Effect on the Cathodic Potential Oscillation of Zinc Electrode in Alkaline Solution, *Appl. Magn. Reson.*, 41, 221-227(2011). (査読 有)

(4) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Fujiwara, A. Katsuki, R. Morgunov, and Y. Tanimoto, Effect of vertical magnetic field on the chemical wave propagation speed from the Belousov-Zhabotinsky reaction, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 4592-4597 (2011). (査読 有)

(5) R. Nishikiori, S. Morimoto, Yoshihisa Fujiwara, and Yoshifumi Tanimoto, Effect of vertical magnetic field on the chemical wave propagation speed in Belousov-Zhabotinsky reaction, *Chem. Lett.*, **39**, 394-935 (2010). (査読 有)

[学会発表] (計 13 件)

(1) Y. Tanimoto (招待講演), What is

Magneto-Science?, Workshop for Young Researchers, 4th International Conference on Magneto Science, Xi'an, 2011/10.

(2) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Fujiwara, A. Katsuki, R. Morgunov, and Y. Tanimoto, Magnetic field effect on the chemical wavefront propagation from the Belousov-Zhabotinsky reaction, 4th International Conference on Magneto Science, Shanghai, 2011/10.

(3) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Fujiwara, S. Nakata, Y. Tanimoto, Influence of strong magnetic field on the oscillation of salt water oscillator, The 4th International Conference on Magneto Science, Shanghai, 2011/10.

(4) 宇田川周子、泉谷智之、山本沙代子、森本正太郎、福吉修一、中垣良一、谷本能文, 1,3-Diphenylisobenzofuran の光増感酸化反応に対する磁場効果, 第6回日本磁気科学会年会, 東京, 2011/09.

(5) 錦織理華, 森本正太郎, 谷本能文, 藤原好恒, Belousov-Zhabotinsky 反応に対する磁場の影響, 日本薬学会 131 年会, 静岡市, 2011/3.

(6) 錦織理華, 森本正太郎, 谷本能文, 藤原好恒, Belousov-Zhabotinsky 反応に対する磁場の影響, 第5回日本磁気科学会年会, 福岡市, 2010/10.

(7) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Tanimoto, Y. Fujiwara, Magnetic Field Effect on a Quasi-one-dimensional Chemical Wave Propagation from the Belousov-Zhabotinsky Reaction, The 4th Asian Workshop and Summer School on Electromagnetic Processing of Materials, Jeju, Korea, 2010/10.

(8) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Tanimoto, and Y. Fujiwara, In-situ Observation of Belousov-Zhabotinsky Reaction under Magnetic Levitation, The 4th Asian Workshop and Summer School on Electromagnetic Processing of Materials, Jeju, Korea, 2010/10.

(9) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Fujiwara, S. Nakata, R. Morgunov, and Y. Tanimoto (招待講演), Influence of Strong Magnetic Field on Belousov-Zhabotinskii Reaction, 5th Russian-Japanese Seminar on Molecular and Biophysical Magnetoscience, Orenburg, Russia, 2010/9.

(10) 錦織理華, 森本正太郎, 谷本能文, 藤原好恒, Belousov-Zhabotinsky 反応に対する垂直磁場の影響, 日本化学会第90春季年会, 東大阪市, 2010/03.

(11) 錦織理華, 森本正太郎, 谷本能文, 藤原好恒, Belousov-Zhabotinsky 反応に対する垂直磁場の影響, 第4回日本磁気科学会年会, 2009/11.

(12) R. Nishikiori, S. Morimoto, Y. Tanimoto, and Y. Fujiwara, Two-dimensional simulation of

laser-induced convection of benzene solution in high magnetic fields, 3rd International Conference on Magneto Science, Nijmegen, The Netherlands, 2009/10.

(13) Y. Tanimoto, A. Shinyama, and K. Omote, Effect of strong magnetic field on inhomogeneous chemical reactions, 3rd International Conference on Magneto Science, Nijmegen, The Netherlands, 2009/10.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷本 能文 (Yoshifumi Tanimoto)

大阪大谷大学・薬学部・教授

研究者番号：10110743

(2) 研究分担者

錦織 理華 (Rika Nishikiori)

大阪大谷大学・薬学部・助教

研究者番号：50434808

(H21・H22 年度)