

## 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 5月 8日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550057

研究課題名（和文）バナジウム錯体誘起振動反応の解析

—トリガー反応とサイクル反応の解明

研究課題名（英文）Analysis of Oscillation Reaction induced by Vanadium Complex  
—Identification of Trigger and Cycle Reactions

研究代表者

金森 寛 (Kanamori Hiroshi)

富山大学大学院理工学研究部・教授

研究者番号：00019001

研究成果の概要（和文）：一般的に振動反応を起こす系は、酸化剤、還元剤、基質、金属触媒、酸などで構成される複雑な系である。しかし我々は、バナジウム錯体をジクロロメタンに溶解するだけで振動反応が起きるというユニークな系を発見した。この反応系で起きている現象を明らかにするために、種々の実験を行い、次のことを見つけた。①振動反応は[V(IV)OCl<sub>2</sub>(bpy)]または[V(III)Cl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(bpy)]のジクロロメタン溶媒中でのみ起こり、ジクロロメタンに類似した他のハロメタン溶媒では起こらない。②振動反応は、一定温度では非周期的である。しかし、温度パルスを与えると、それに追従する周期的な振動が観測される。③ジクロロメタンの光分解が引金となり、分解反応で生じるペルオキシラジカルが酸化剤として働いている。④この振動反応は、コバルトレーターをモデルとした反応機構によって数学的にシミュレーションできる。

研究成果の概要（英文）：Generally oscillation reaction occurs in a complex system containing oxidant, reductant, substrate, metal catalyst, and acid. However, we found at first time a unique oscillation system in dichloromethane which contains only vanadium complex. In order to make clear this interesting phenomenon, we investigated the system using a variety of methods and finally found the following interesting results: 1. The oscillation reaction occurs only in dichloromethane solution of [V(IV)OCl<sub>2</sub>(bpy)] or [V(III)Cl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)(bpy)]. The oscillation reaction does not occur in any related halomethane solvent such as chloroform and dichloroethane. 2. The oscillation reaction was found to be aperiodic at a constant temperature. However, when the temperature pulse was applied to the solution, the oscillation become to follow the pulse, resulting in a periodic behavior. 3. Photo-degradation of dichloromethane triggers the oscillation reaction and peroxy-radical species generated in the decomposition reaction works as an oxidant. 4. The observed oscillation reaction can be simulated mathematically in terms of the Cobaltlater model.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：振動反応・バナジウム錯体・ジクロロメタン

## 1. 研究開始当初の背景

(1) バナジウムは典型的な多原子価金属であり、生物はこの多様な酸化状態の違いに基づく化合物の性質の違いを巧みに利用しながら生命活動を行っている。我々は、海産動物のホヤが、海水中のバナジウムを最大一千万倍にも濃縮し、かつ不安定は3価に還元して血球細胞中に蓄えているという興味深い現象に注目し、ホヤのバナジウム濃縮・還元機構を探る研究を行っていた。

(2) 5価バナジウムの4価への還元は比較的容易に起こるが、3価への還元には通常強い還元剤が必要となる。Manosらは、裸の4価バナジウム錯体  $[V(IV)Cl_2(acac)_2]$  に 2,2'-bipyridine を作用させると4価バナジウムが自動的に3価に還元されるという興味深い結果を報告した。そこで、この奇妙な還元反応を追試しているなかで、 $[V(IV)OCl_2(bpy)]$  のジクロロメタン溶液が振動反応を起こすことを偶然に発見した。これまでいくつかの系で振動反応が観測されているが、我々が発見した振動反応は、バナジウム錯体によって起きる最初の例であり、しかも非常に単純な系で振動反応が起きるといふこれまでに例を見ない反応系であった。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では、この偶然発見された新規な振動反応の機構を解明することを目的とした。一般に、振動反応の機構は非常に複雑であり、例えばよく知られている Belousov-Zhabotinskii (BZ) 反応は、14種の化学物質が11種の化学反応を起こし、それらが微妙なバランスで絡み合うことにより振動反応が起きる。バナジウム誘起振動反応は、 $[V(IV)OCl_2(bpy)]$  を単にジクロロメタンに溶解するだけで起きるので、見かけ上は非常に単純であるが、その機構は BZ 反応と同様に非常に複雑であると予測される。

(1) 本研究開始時までに解明されたことを、以下にまとめる。

①振動を可視化している色変化は、淡緑色のバナジウム(IV)錯体と濃橙色のバナジウム(V)錯体、 $[V(V)OCl_2(bpy)]_2(\mu-O)$ 間で繰り返されるレドックス反応である。②系から酸素を除くと振動反応は起きないが、酸素濃度が高すぎても振動反応は阻害される。③4価錯体を出発錯体とする振動反応は、非常に長い誘導期間を有するが、この誘導期間は、系にベンズアルデヒドやテレフタルアルデヒドを加えると著しく短縮される。④温度低下が酸化反応のトリガーとなる。⑤暗所では振動反応は起きない。

(2) これらの知見を基に、本研究の目的を

つぎのように定めた。

①温度変化に伴って振動反応がどのように変化するかを調べる。

②酸化反応と還元反応に関与している化学物質を特定する。

③上記の知見に基づき、振動反応を構築している化学反応を特定し、シミュレーションによって振動反応が起きる可能性を探る。

## 3. 研究の方法

(1) 反応系に対する温度パルスの影響

反応溶液を温度コントロール可能な恒温水槽中で攪拌し、温度パルスを与えた。その結果、平均温度 25°C では、温度振幅を  $\pm 4^\circ C$ 、温度変化周期を 5 時間としたとき、温度変化に連動した色変化が観測された。

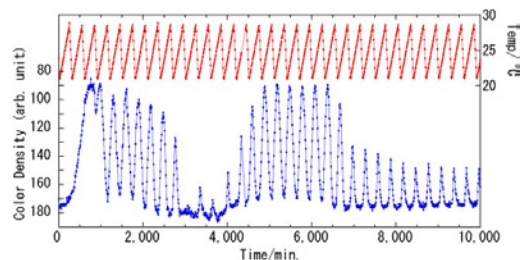
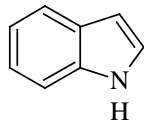


図1. 温度パルスに連動する振動反応

しかし、温度振幅を  $\pm 1^\circ C$  まで小さくすると、温度変化に対する応答が悪くなり、振動は非周期的になった。また、一定温度の下でも振動が見られたが、まったく非周期的であった。さらに、平均温度を低下させた際も、連動性が悪くなった。これらのことから、これまで非周期的であると考えられてきたバナジウム誘起振動反応は、温度パルスによってかなりの程度、制御できることが明らかになった。また、温度パルスが振動反応挙動に大きな影響を与えていることから、気体状、あるいは揮発性の物質が振動反応機構に関与していることが分かった。

(2) 次にトリガーとなる化学種を特定するための実験を行なった。

このバナジウム誘起振動反応には、ジクロロメタンの分解によって生じるラジカル種が関与していることは明らかである。しかし、一般に不安定なラジカル種を直接検出することは困難である。そこで、ラジカル種によって容易に修飾され、かつ修飾された化合物の同定が容易に行なえると期待されるインドールを振動反応系に添加し、生成した化学種を同定することにより、溶液内に存在するラジカル種を間接的に同定することにした。



インドール

振動反応溶液にインドールを添加したところ、振動反応が著しく阻害され、誘導期間は約一ヶ月にわたった。誘導期間後は、通常の振動反応が観測された。このことは振動反応に必要な化学種がインドールと反応して消費され、その結果、振動反応が阻害されたと考えられる。インドールが消費されてしまうと、振動反応に必要な化学種が蓄積され始め、振動反応が開始される。

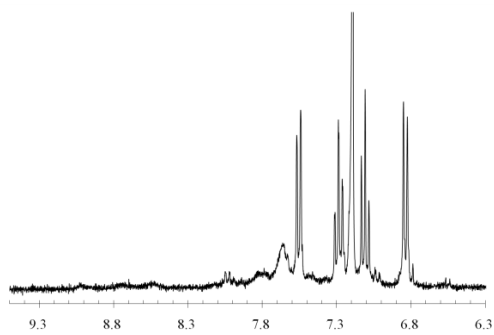
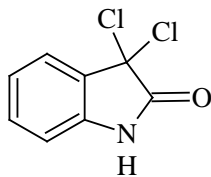
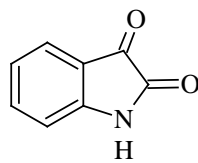


図2. インドール添加系から得られた化合物のNMR スペクトル

振動反応開始から一週間後に、生成物を単離した。この生成物をカラムクロマトグラフィーによって分離・精製し、得られた物質の<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FAB-MAS等の測定により、主生成物は3,3-ジクロロオキシインドールであり、少量のイサチンも生成していることが分かった。



3,3-ジクロロオキシインドール



イサチン

これらの化合物が生成される過程を検討し、振動反応溶液内にはペルオキシラジカル、Cl<sub>2</sub>HCOOHが存在しており、この化学種が振動反応の引金、すなわち酸化剤として働いていることが示唆された。

3,3-ジクロロオキシインドールは、図3に示す経路で生成されているものと考えられる。この反応機構で重要な働きをしている塩化水素は、別の実験で検出されている。

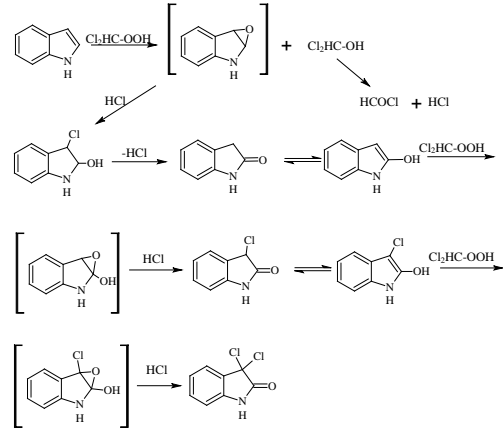
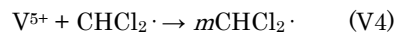
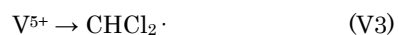
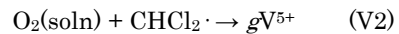
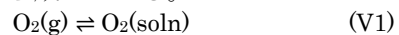


図3. 3,3-ジクロロオキシインドールの生成機構

(3) 振動反応の鍵となる化学種が特定されたので、次に数学的シミュレーションによって、振動反応が再現できるかを調べた。

振動反応においてバナジウム(IV)の酸化に関与している化学種は、溶存酸素分子によって生成されたペルオキシ種、CHCl<sub>2</sub>COO<sup>•</sup>とCHCl<sub>2</sub>COOHであることが、前述の実験で分かった。一方、還元機構については、まだ明確ではないが、光照射あるいはCHCl<sub>2</sub><sup>•</sup>が寄与していると推定された。そこでこれらの知見を基に、振動反応のシミュレーションを行なった。Co(II)によって触媒されるベンズアルデヒドの空気酸化(コバルトレーター)モデルを参考にして、骨格モデルを構築した。このモデルは、①酸素分子の気相から溶液相への移動反応、②溶存酸素によるバナジウム(IV)の酸化反応、③ジクロロメタンによるバナジウムの還元反応、④CHCl<sub>2</sub><sup>•</sup>によるバナジウム(V)の自己触媒的還元反応、の4つの基本プロセスから成っている。



実験条件および既知の速度定数を参考にして、これらの反応の速度式に現れる化学種の濃度と速度定数を見積もり、各化学種の濃度の時間変化を計算により求めた。ここで、速度定数のいくつかは、継続的に振動が発生するように、パラメーターとして取り扱った。その結果、一定の誘導期間後に、[O<sub>2</sub>(soln)], [CHCl<sub>2</sub><sup>•</sup>], [V(V)]が振動する現象が再現できた。

しかし、実際の系で観測される非周期的な振動は再現されず、また、各化学種の濃度変化の絶対値も再現されていない。今後は、このモデル系にさらに修正を加え、実際の振動挙動の再現を目指す必要がある。

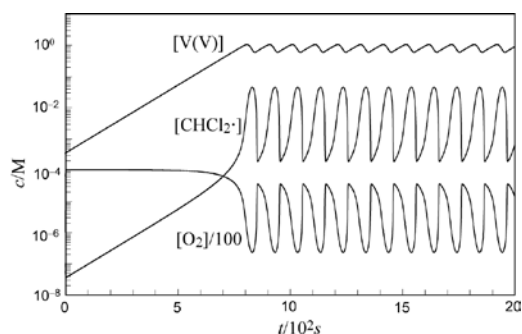


図4. 振動反応のシミュレーション

#### 4. 研究成果

本研究の成果は、以下のようにまとめられる。

(1) バナジウム錯体誘起振動反応は、これまでの振動反応系には見られない温度パルス連動性を示すことが明らかになった。

(2) 振動反応の鍵となる酸化反応は、溶存酸素とジクロロメタンの分解生成物から生じるペルオキシラジカルであることを証明した。すなわち、本振動反応は、反応に関与する物質がその場で生成される、というこれまでのものとはまったく異なる機構で進行する。

(3) コバルトレーターモデルを改良して、バナジウム錯体誘起振動反応のシミュレーションに成功した。

#### 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3件)

① Kan Kanamori, Yuya Shirosaka, Yukie Sakai, Toshiki Kanamori, Yasuyo Mukai, Kenji Kubo, Yu Nakajima, Naoki Wada, Seiichi Matsugo, Yoshitaro Miyashita, and Kenneth Kustin, A Vanadium-based Chemical Oscillator, *Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 39, No. 6, 2010, pp. 624-626.

② Seiichi Matsugo and Kan Kanamori, Chemical oscillation of vanadium complexes: Simple and aperiodic systems, *Coordination Chemistry Reviews*, 査読有, Vol. 255, 2011, pp. 2388-2397.

③ Kan Kanamori, Hiroshi Kataoka, and Seiichi Matsugo, A Vanadium-based Chemical Oscillator: Identification of Chemical Species Responsible for the Redox Reaction and Construction of a Simplified Model, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 査読有, 2012, in press.

〔学会発表〕(計3件)

1. 金盛稔生、坂井幸恵、和田直樹、松郷誠二、金森 寛、バナジウム錯体誘起振動反応の温度依存性、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学

2. Seiichi Matsugo, Yasuhiro Yamaguchi, Yu Nakajima, Kenji Kubo, Naoki Wada, Akira Ukae, Toshiki Kanamori, Kan Kanamori, Kenneth Kustin, A Vanadium-based Oscillation Reaction, The 7<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium, Oct. 6, 2012, Toyama, Japan

3. Kan Kanamori, Hiroshi Kataoka, and Seiichi Matsugo, A Vanadium-based Chemical Oscillator-Identification of Chemical Species Responsible for the Redox Reaction, Zing Coordination Chemistry Conference 2011, Dec.11, 2011, Xcaret, Mexico

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

金森 寛 (Kanamori Hiroshi)  
富山大学・大学院理工学研究部・教授  
研究者番号：00019001

##### (2) 研究分担者

松郷誠一 (Matsugo Seiichi)  
金沢大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：30148126  
會澤宣一 (Aizawa Sen-ichi)  
富山大学・大学院理工学研究部・教授  
研究者番号：60231099  
片岡 弘 (Kataoka Hiroshi)  
富山大学・人間発達科学部・准教授  
研究者番号：10361904