

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550060

研究課題名（和文） バナジウム錯体が誘起する新規振動反応の研究

研究課題名（英文） Study on the new oscillating reaction induced by vanadium complexes

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：バナジウム錯体， $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ および $[V(III)Cl_3(CH_3CN)(bpy)]$ のジクロロメタン溶液が，新規な振動反応を示すことを発見し，その特徴について研究を行った。その結果，①この振動反応は溶媒に強く依存し，ジクロロメタン溶媒でのみ観測される事，②振動反応誘導期間は，出発錯体や添加物によって変化する事，③温度低下が振動反応の引き金となる事，④この温度低下効果は溶存酸素量の増加による事，を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学

1. 研究開始当初の背景

バナジウムは，典型的な多原子価金属であり，重要な触媒金属であるだけでなく，近年，生物学・生理学的にも注目を集めている金属である。我々は，ホヤによるバナジウム濃縮に関する研究の途上で， $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ および $[V(III)Cl_3(CH_3CN)(bpy)]$ のジクロロメタン溶液が，新規な振動反応を示すことを偶然発見した。均一系化学的振動反応としては，有名な Belousov-Zhabotinskii(BZ)反応があり，その後もいくつかの系で振動反応が報告されているが，まだまだ実例は多くない。今回我々が発見した振動反応は，バナジウム錯

体によって誘起されるものであり，これまでにまったく報告されていない新規な系である。

2. 研究の目的

本研究の最終目的は，バナジウム錯体によって誘起される振動反応の機構を解明する事にある。BZ 反応は，14種の化学物質が1種の化学反応によって関係づけられ，それらの総合として振動反応が起きるという複雑なものである。バナジウム錯体誘起振動反応は，錯体を単にジクロロメタンに溶解しただけで生じるものであることから，振動反応

に関与する化学種の同定は難しい問題である。そこで、本研究では、振動反応パターンに影響を及ぼす因子を解明することで、振動反応を制御している化学物質の解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) 最終的に生成される錯体の単離と同定：反応機構を解明するためには、最終生成物の同定が欠かせない。最終生成物の単離は比較的簡単であるが、問題は以下にして分析可能な量を集めるかにある。すなわち、出発物質のジクロロメタンへの溶解度が低いため、高濃度での実験は行えない。そこで、小規模実験を多数平行して行い、最終的に生成される錯体を集め、精製と同定を行う。

(2) 酸化剤として働いている酸素分子の運命：3価および4価バナジウムが5価バナジウムに酸化される時、酸素分子は還元されて、スーパーオキシド、ペルオキシド、あるいはヒドロキシラジカルを生じる。そこで、溶存酸素計を用いて、溶存酸素量の増減を調べる。この実験によって、溶存酸素が振動反応によって部分的に再生産されてくるのか、あるいは一方的に消費されるだけなのか、という振動反応機構解析に重要な知見を得る事ができる。一方、酸素分子が還元されてできる化学種の同定は、ESRやUV-vis分光法を用いて行う。

(3) 還元剤として働いているアルデヒドの運命：橙色の5価バナジウム錯体が4価に還元される時の還元剤として、ジクロロメタンに不純物として含有されているホルムアルデヒドが関与している。このことは、ベンズアルデヒドを反応系に加えると、振動反応が促進される事からも裏付けられている。そこで、これらのアルデヒドが最終的にどのような化合物に変化するのかを調べる。

(4) 振動反応パターンに影響を及ぼす因子の解明：観測された振動反応をグラフ化し、種々の系における振動反応パターン（誘導期間、振動周期、振幅）を比較するための方法を確立する。デジタルビデオ撮影機によって、何種類もの反応溶液を同時にコマ撮り撮影し、得られた写真を用いて、反応溶液の色の濃さをピクセル解析する事により数値化する。

この方法を用いて、振動反応パターンに影響を及ぼす化学物質、反応条件を探る。酸化剤として働く酸素分子と還元剤として働くアルデヒドの量は、当然、振動反応パターンに影響を及ぼす。そこで、これらの量を系統的に変化させて振動反応パターンを測定し、バナジウム錯体誘起振動反応への依存性を

探る。

出発錯体をモディファイし、それに伴う振動パターンの変化を調べる。そこで、[V(IV)-OCl₂(bpy)]および[V(III)Cl₃(CH₃CN)-(bpy)]錯体中のクロロ配位子をブromo配位子に変えたり、bpyをphenに変えたりしたときの振動反応パターンを調べ、オリジナルの系のものと比較する。

4. 研究成果

(1) 最終的に生成される錯体の単離と同定：小規模実験を多数回繰り返して、最終的に生成される錯体を集めた。赤外線吸収スペクトルにより分析した結果、最終生成物は出発錯体からほとんど変化していないことが分かった。なお、得られた錯体の精製は困難であり、最終的な同定は行えていない。

(2) 溶存酸素の測定には、Ocean Optics社のFOXY4000を用いた。しかし、センサーのプローブ保護膜が溶媒のジクロロメタンにより劣化することが判明し、正確な酸素濃度の測定は行えなかった。現在、有機溶媒中の使用にも耐えられるプローブを探し、実験を継続する予定である。

一方、ESRによるスーパーオキシド、ペルオキシド、あるいはヒドロキシラジカル種の検出は、精製される濃度が著しく低いため、困難である事が分かった。そこで、間接的ではあるが酸素種が錯体あるいはアルデヒドの酸化種に取り込まれることを予想して、¹⁷O NMRによる検出を現在試みている。

(3) 還元剤として働いているアルデヒドの運命：この実験計画については、大きな成果が得られた。反応系にベンズアルデヒド(BA)を添加すると振動反応の誘導期間が著しく短縮されることは既に見つけていた。ここではベンズアルデヒドに加えて、テレフタルアルデヒド(TA)、p-ニトロベンズアルデヒド(pNBA)、p-アニスアルデヒド(pAA)の添加効果を調べた。その結果、誘導期間は、BA, TA, pNBA, pAAの順に短くなり、いずれもアルデヒドを添加していない系に比べて誘導期間が短縮された。

BA及びTAでは顕著に誘導期間が短縮された。特にBAでは、添加するとすぐに溶液が着色した。BAはアルデヒド基を一つしか持たないのに対し、TAはアルデヒド基を二つ持つため、反応が促進される可能性が考えられたが、BAの方が短かった。また、アルデヒド基はやや電子吸引性の置換基であり、酸化剤として関与しているとすれば、反応を促進する効果があると考えられるが、逆の結果が得られた。

TAを用いて、誘導期間のアルデヒド濃度依存性を調べた。その結果、振動反応の誘導

期間は、TA 濃度の増加に伴い単調に減少する事が分かった。本振動反応の誘導期間は、 $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ の酸化過程であると考えられる。しかし、還元剤であるアルデヒドを反応系に添加する事で誘導期間が短縮され、しかも濃度を増やすほど短縮の程度が大きいというのは、それに矛盾した結果である。従って、アルデヒドは直接 $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ と反応しているのではなく、誘導期において何か別の物質と協働し、間接的に $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ の酸化過程に関与していることが考えられる。

TA を添加した溶液では、時間経過と共に溶液がやや白濁したことから、振動反応に伴って TA に変化が起こった可能性が示唆された。TA は、酸化剤によってテレフタルアルデヒド酸 (TAA)、テレフタル酸 (TPA) に逐次酸化されることから、確認された白濁は $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ によって生成した TA の酸化物であることが予想された。そこで、 $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ が存在する系と存在しない系では、TA の酸化過程にどのような差が現れるのかを高速液体クロマトグラフィーにより確認した。

一連の実験により、TA を添加した振動反応系にアルコールを添加した場合、アセタールあるいはエステルが生成することが示された。アセタールについては TA のアルデヒド基がアルコールの求核攻撃を受け生成したもの、また、エステルについては TA の酸化により生成した TPA のカルボキシル基がアルコールの求核攻撃を受け生成したものと推測される。しかし、アルコールが弱い求核剤であることから、通常この反応が進行するためには TA あるいは TPA のカルボニル酸素へプロトンを供与できるブレンステッド酸 (HCl, H_2SO_4 等) が必要であり、かつ加熱が必要である。よって、アセタールあるいはエステルは、TA あるいは TPA が $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ によって直接、あるいは間接的に何らかの影響を受け、その際生成した中間体を經由し、得られた可能性が示唆される。

(4) 振動反応パターンに影響を及ぼす因子の解明：振動反応パターンのグラフ化は図形作成ソフト CANVAS を用いる事により、相応の精度で行う事ができた。

図 1 にその一例として、室温における $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ のジクロロメタン溶液で観測された振動反応パターンを示す。溶液の色変化がはっきりとわかるように反応溶液の写真をいくつか挿入してある。約 7000 分まで続く誘導期間の後、溶液の色は濃橙色になる。この誘導期間の後、溶液の色は幾分複雑は様相を示しながら淡緑色と濃橙色の間を繰り返す。

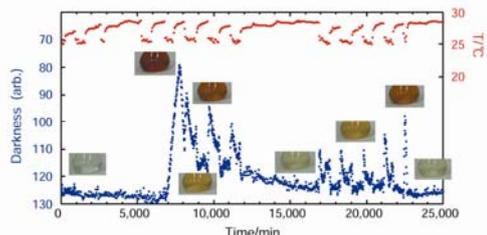


図 1. $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ の振動反応パターン (室温)

この振動反応パターンを図 1 の上部に示した室温変化と比べると、室温が低下したときに橙色が現れる傾向に気がつく。この色変化は、温度変化が無視できる場合でも観測される事から、いわゆるサーモクロミズムではない。そこで、恒温槽を用いて、振動反応パターンの温度依存性を詳しく調べた。

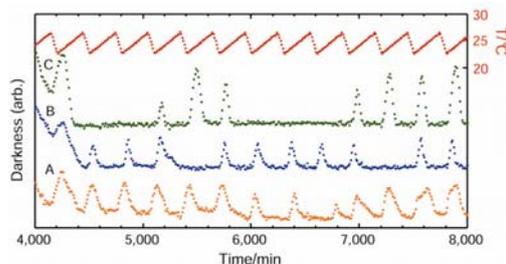


図 2. いくつかの振動反応パターン (恒温槽)

恒温槽を、平均温度 $24 \pm 2^\circ C$ 、温度変化周期を下降時 1 時間、上昇時 4 時間に設定し、 $[V(II)Cl_3(CH_3CN)(bpy)]$ (A), $[V(II)Cl_3(CH_3CN)(bpy)] + benzaldehyde$ (B), $[V(IV)OCl_2(bpy)] + benzaldehyde$ (C)の溶液で観測された振動反応パターンを図 2 に示す。

この図から、温度低下が始まる直後に橙色が現れ、約 1 時間後に橙色が薄くなっていく傾向がはっきりと読み取れる。我々は、溶液の温度が低下する事で、溶存酸素量がわずかに増加し、これが溶液組成に摂動を及ぼすことで振動反応の引き金が引かれると考えている。

また、振動反応パターンは、初期溶液の組成によっても大きく変化する事がわかる。図 2 には示していないが、ベンズアルデヒドを含まない $[V(IV)OCl_2(bpy)]$ の系では、振動はほとんど観測されなかった。一方、ベンズアルデヒドを含まない $[V(II)Cl_3(CH_3CN)(bpy)]$ の系では、頻繁な振動が観測された。3 価バ

バナジウムは空気酸化に対して著しく不安定であるため、ここで用いている好氣的な環境下では、 $[\text{V(III)Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{bpy})]$ は容易に $[\text{V(IV)OCl}_2(\text{bpy})]$ に酸化される。従って、出発物質として3価錯体を用いた場合でも、実際の振動反応は4価と5価の間で起こっており、3価バナジウム錯体は系中には存在しない。従って、3価錯体の酸化過程で生成されるスーパーオキシドなどが振動挙動に大きな影響を及ぼしている事が分かる。

本成果は、バナジウム錯体が誘起する振動反応機構解明に大きな進歩をもたらしたものであり、現在論文を執筆中である。

なお、出発錯体依存性に関しては、プロモ錯体、 $[\text{V(III)Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{bpy})]$ 、 $[\text{V(IV)O} \cdot \text{Br}_2(\text{bpy})]$ 及び phen 錯体 $[\text{V(III)Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot (\text{phen})]$ 、 $[\text{V(IV)Cl}_2(\text{phen})]$ でも同様の振動反応が観測される事を見つけている。

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)

[学会発表] (計 1 件)

- ① Kan Kanamori, Keisuke Fujinami, Yukie Sakai, Kenji Kubo, Naoki Wada, Seiichi Matsugo, and Kenneth Kustin: The 6th International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium, Lisbon, Portugal (2008), 016.

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

会澤 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

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：30148216