

氏 名 神 長 暁 子

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大乙第48号

学位授与の日付 平成10年3月24日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

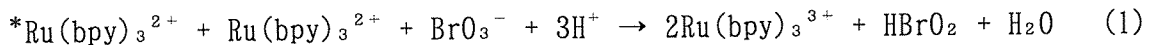
学 位 論 文 題 目 光感受性を有する金属錯体触媒を用いた化学振動反応系の
光応答

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 田中 晃二
教 授 平田 文男
教 授 西 信之
助 教 授 鈴木 俊法
教 授 花崎 一郎（広島大学）
教 授 藤枝 修子（お茶の水女子大学）

論文内容の要旨

本論文では、光感受性を有する金属錯体を触媒として用いた化学振動反応系として、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を触媒として用いたBelousov-Zhabotinsky(BZ)系およびそのサブシステムであるミニマル・ブロメート・オシレーター(MBO)と、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を触媒として用いた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\text{-BrO}_3^- \text{-SO}_3^{2-}$ (FBS)系および $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}$ (FHS)系の光照射に対する応答の検討と、光照射によって起こる反応の初期過程の解明を目的として研究を行った。特に、パルス光による摂動に対する系の動的挙動に注目し、反応機構について新たな情報を得ることを試みた。

フロー制御系であるMBO系に、連続流通攪拌反応槽中で可視光領域のパルス光照射を行ったところ、還元定常状態(SSI)のように自己触媒過程が働いていない状態においては、系は興奮性の応答を示した。これは HBrO_2 の光生成(1)により $[\text{Br}^-]$ が消費されて閾値 $[\text{Br}^-]_{\text{th}}$ 以下に下がったため、自己触媒過程が誘起されたと考えられる。



ただし、 $*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は光励起された還元型の触媒を表す。一方、酸化定常状態(SSII)のように自己触媒過程が働いている状態では、系は興奮性の応答は示さなかったが、これは自己触媒過程が働き始める時のような閾値が存在しないためであると考えられる。振動状態(OSC)にある系にパルス光を照射した場合には、パルス光を印加した位相に依存して振動の位相シフトが観測され、特に振動の位相の後半において位相前進が観測された。また、Noyes-Field-Thompson(NFT)モデルに基づく数値計算の結果は、パルス光による HBrO_2 の光生成という機構で興奮性の応答や振動の位相シフト等の実験結果が再現できるということを示した。従来、BZ系の光による振動抑止に対して Br^- の光生成がしばしば議論されているが、少なくともMBO系については、実験的にも数値計算にも、 Br^- の光生成の証拠は見出せなかった。

BZ系も、MBO系と同様に、SSIにおける可視領域のパルス光照射に対して興奮性の応答を示し、パルス光照射の効果は HBrO_2 の光生成で説明できる。また、MBO系とは異なり、“負”の光パルスの印加に対しても興奮性の応答が観測されたが、これはマロン酸を含むBZ系では、(1)で生成した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ と臭化マロン酸による Br^- 生成過程が存在し、照射光強度の低下により(1)とともに $[\text{Br}^-]$ を低下させ、自己触媒過程を誘起するためであると考えられる。BZ系におけるパルス光照射実験でも、少なくとも通常の実験条件下では Br^- の直接の光生成は観測されず、数値計算の結果もそれを支持するが、マロン酸の濃度が高い領域等、さらに広い実験条件にわたる検討が必要であると思われる。

MBO系と同様にフロー制御系で、pH振動子の1つであるFBS系が定常光照射に対して光振動誘起および光振動抑制を示すことを見出したので、これらを実験的に検討し、流速と光強度で張った状態図にまとめた。この系を、 H^+ を生成する $\text{SO}_3^{2-}\text{-BrO}_3^- \text{-H}^+$ および $\text{SO}_3^{2-}\text{-Fe}(\text{CN})_6^{3-}\text{-H}^+$ 系と H^+ を消費する $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\text{-BrO}_3^- \text{-H}^+$ 系の3つのサブシステムに分割し、各々についてバッチ条件で光照射の効果調べたところ、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\text{-BrO}_3^- \text{-H}^+$ 系のみが光照射効果を示した。さらに原料溶液の混合前に光照射を行う実験から、 $\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ の光励起

によって、 BrO_3^- と速く反応する $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3^{3-}$ が生成して負のフィードバック過程が加速されることで光照射効果が現れることがわかった。また、このFBS系の光振動誘起の作用スペクトルからも、初期光吸収種が $\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ であることが確認された。

FBS系と同じくフロー制御系のpH振動子であるFHS系も、定常光照射に対して光振動誘起および光振動抑制を示したが、光振動誘起についての作用スペクトルから、初期光吸収種は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}^+$ 系と同様に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ であることが示唆された。

低pH定常状態(SSL)にあるFHS系にパルス光照射を行うと、光強度に依存して鈍く小さい応答を示す線形過程および鋭いピークとして現れる非線形過程の2種類の光応答が観測された。これは、負のフィードバック過程における HO_2^\cdot の消費が、線形の過程と、閾値のある自己触媒過程の2つの経路で同時に進行するためと考えられる。一方、高pH定常状態(SH)にあるFHS系はパルス光照射に対してほとんど応答を示さず、また負のパルス摂動に対しては、小振幅の減衰振動のみが観測された。

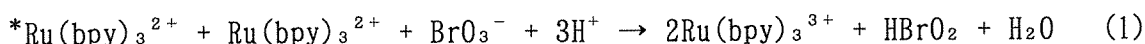
MBO系のように、初期光吸収種が自己触媒過程に直接関与している場合には、系はパルス光照射に対して興奮性の応答を示す。MBO系はフロー制御系であり、フローによる生成物の排出によって酸化状態から還元状態に戻るのに対し、BZ系は、有機基質が加わることで、化学的な還元過程を持つため、負のパルスに対しても興奮性の応答を示す等、より高い非線形性を持つ。一方、FBS系のように初期光吸収種が自己触媒過程に関与していない場合でも、定常光照射に対しては光応答を示すが、FBS系もフロー制御系であり、化学反応だけでは負のフィードバックとして不十分なことから、パルス光照射のような一過性の摂動には追従できない。それに対して、FHS系では光感受性を持つ負のフィードバック過程が一部自己触媒的に進行することから、パルス光照射に対しても応答を示す等、FBS系よりも光感受性が高い。また、FHS系のように線形過程と非線形過程が共存している場合には、パルス光摂動により、定常光照射では引き出せない情報を引き出すことが出来る。このように、パルス光照射は、非線形化学振動子の動的挙動を誘起し、系についての新たな情報を得るための有効な実験手法であり、本論文のような均一系のみならず、不均一系での空間パターンの光制御実験等における今後の展開が期待される。

さらに、BZ系およびFHS系のような自己触媒過程を含む化学振動反応系の自己触媒種の生成および消費に関する反応速度は、一般に自己触媒種の濃度に関して線形の項と非線形の項に分けて記述することができることから、各項の係数の値の正負と大小により、系の動的挙動を説明することが可能であることを示した。これは、非線形性を有する系の特性を理解するのに非常に簡潔で有効な手法と成り得るであろう。

論文の審査結果の要旨

本論文では、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を触媒とするBelousov-Zhabotinsky(BZ)系、およびそのサブシステムであるMinimal Bromate Oscillator(MBO)系、さらに、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を触媒とするフロー制御のpH振動系、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}-\text{BrO}_3^--\text{SO}_3^{2-}$ (FBS)および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{SO}_3^{2-}$ (FHS)について、系の非線形的挙動に及ぼす定常光およびパルス光照射の影響を研究している。

MBO系では、連続流通攪拌槽中で還元性定常状態にパルス光照射を行うと、系が興奮性の応答を示し、これが、(1)式による中間体 HBrO_2 の光生成によることを明らかにした。すなわち、光生成した HBrO_2 が $[\text{Br}^-]$ を閾値以上に減少させ、



自己触媒過程を誘起するのである。また、酸化性定常状態では閾値が存在しないために、興奮性の応答を示さないことも明らかにした。基質としてマロン酸を含むBZ系でも同様の興奮性応答が観測され、また、MBO系と違って酸化性定常状態を示さないのは、上記の HBrO_2 の光生成と臭化マロン酸からの Br^- の光生成との競合によるものであることをパルス照射の実験から明らかにした。

pH振動系であるMBO系については、これまで知られていなかった定常光照射下での状態図を確立した。この系は SO_3^{2-} の BrO_3^- による酸化反応が非線形性をもつことが著者の参加した共同研究の結果、解明されているが、さらに、本系では非線形性をもつこの反応が光に感応せず、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ によって系のpHが中性に戻る線形過程が光応答を示すため、定常光による分岐は見られるが、興奮性のパルス応答は見られないことを明らかにした。また、この系の光振動誘起の作用スペクトルを決定し、初期光吸収種が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ であることを明らかにした。

これに対し、FHS系はパルス光に対して鋭敏な応答を示す。この系で特に興味深い発見は、パルス光に対し、閾値をもつ興奮性のシャープな応答に加えて、照射光量に比例する、遅い応答が共存することである。本研究では、これらの反応機構の解析から、自己触媒反応種は従来言われていた OH^- ではなく、 HO_2 であることを明らかにした。

振動化学反応系のパルス光に対する応答の研究はこれまでになく、本研究が初めてのものである。本論文の内容は、パルス光照射に対する系の応答を実験的に調べるという新しい手法によって、酸化還元振動系ではすべての場合に HBrO_2 の光生成が重要であること、また、pH振動系については、FHS系に見られるような2重の応答を見出したことなど、多くの興味ある新しい現象の発見を含んでおり、博士論文として十分な内容を持っていると思われる。

神長暁子君の博士論文に対する口述試験に関しては、60分の研究発表と90分の一般常識を含めた論文内容の質疑応答を行った。振動反応に関する一般的な質問および $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を触媒とするBelousov-Zhabotinsky(BZ)系と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を触媒とする $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}-\text{BrO}_3^--\text{SO}_3^{2-}$ (FBS)系および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{SO}_3^{2-}$ (FHS)系の化学振動反応でのRu錯体とFe錯体の機能に関する詳細な質問に対しても、質疑内容を十分把握した上でよみなく答えており、論文博士としての学力および知識は十分であると判断された。

また、公開発表会においても、振動反応の素反応の解析に関する質問が数多くなされたが、いずれも問題なく答えており、学力的には十二分であると判断された。日本語の学位論文と同時に提出された英文の概要から語学力に関しても十分であると判定した。また、公開発表会による最終審査にも合格した。以上の理由で合格と判断した。