

氏名	関 口 哲 生
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第81号
学位授与の日付	平成6年3月24日
学位授与の要件	数物科学研究科 機能分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(II)錯体を 触媒とするペローゾフ・ジャボチンスキー反応系とそ のサブシステムへの光照射効果
論文審査委員	主 査 教 授 田 中 晃 二 教 授 花 崎 一 郎 助教授 磯 山 悟 朗 助教授 見 附 孝 一 郎 教 授 安 積 徹 (東北大学)

## 論文内容の要旨

自己秩序化現象を示す化学反応系の一つに Belousov-Zhabotinsky(B-Z)反応が知られている。中でも、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を触媒とする B-Z反応は可視光に敏感で、可視光照射が不均一系では空間的パターンの誘起、均一系では振動反応の抑制といった多様な現象を示す。これまでにルテニウム(II)錯体の光吸収が振動抑制の初期過程であること、空間的パターンの形成、振動反応の抑制は光照射による系内の臭素イオン濃度の増加に起因することが報告されているが、従来暗条件においてよく調べられてきた B-Z系に対してさえも光照射の効果に対する理解は甚だ不完全である。

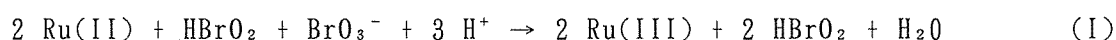
一方ミニマルオシレータ系は、B-Z反応から基質(マロン酸)を除き、代わりに $\text{Br}^-$ を供給するサブシステムである。ミニマルオシレータ系はマロン酸を系に供給しない分B-Z系よりも反応系がはるかに簡素化され、しかも双安定状態や化学振動状態の様な非線形現象はB-Z系と同様に観測される。これは系の化学的不安定性(chemical instability)を生じさせる上で重要な役割を持つ自己触媒過程をB-Z系と共通に含んでいるためである。 $\text{Ce}^{3+}$ 又は $\text{Mn}^{2+}$ 又はフェロインを金属イオンとした系では、暗条件下でB-Z反応と同様に単安定状態の他に双安定状態、ヒステリシス、振動状態等の挙動を示す事が知られている。B-Z反応及び関連する反応系では、金属イオンの酸化が自己触媒的に起こる。その自己触媒過程に光吸収体である金属触媒が関与しているので、この系の挙動を明らかにする事はB-Z反応系の光照射効果を明らかにする上でも重要である。

本研究では、B-Z系の光応答性を系統的に明らかにするため、ルテニウム(II)錯体を触媒とするミニマルオシレータ系( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-/\text{H}^+$ )の光応答の挙動をCSTR(連続流通攪拌反応槽)条件下で研究した。この系は、暗条件でも従来研究されていないので、まず暗条件での挙動、次いでこの系の光応答を調べた。更に、類似のシステムである $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2/\text{BrO}_3^-/\text{H}^+$ 系についても同様の研究を行った。この系は、 $\text{Br}^-$ を外部から注入しないかわりに触媒のカウンターアニオンとして $\text{Cl}^-$ を含み、これが反応系内で生成される $\text{Br}^-$ と同様に化学振動を阻害する働きを持つと考えられる。この系は、振動のinhibitorである $\text{Br}^-$ 又は $\text{Cl}^-$ の濃度を触媒と独立に外部から制御できないという点で研究には不利であるが、従来の多くの研究が触媒として $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ を用いて行われている事を考えると、この系の光応答を明らかにして通常ミニマルオシレータ系との関連を明確にしておくことは重要である。最後にサブシステムでの知見を踏まえ、基質としてマロン酸を含むB-Z系の光応答についても比較検討した。

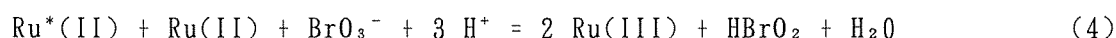
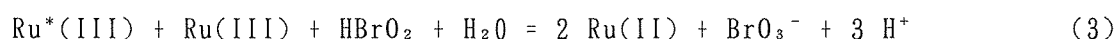
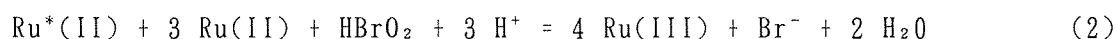
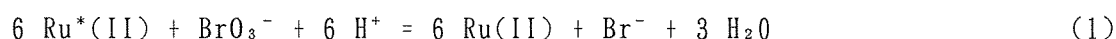
非線形現象の特徴の1つに分岐現象がある。これは、外部パラメータの或閾値を境に系が異なる定常状態、或いは振動状態へと急激に様相を変える現象である。そのため、この様な系では外部パラメータを掃引して系の挙動を系統的に見る必要が生じ、本研究では照射光強度、臭素酸、臭素イオンの初期濃度等をパラメータとして選び、系統的に掃引する事で分岐図並びにこれらのパラメータを軸とする2次元状態図を作製することにした。状態図は系に存在する幾つかの状態間の関係を示す。異なる状態間に存在する分岐線は、系のとる状態が状態を規定するパラメータといかなる関係かを示すものであり、メカニズムに関する知見を得る上で重要と考えられるので、特にその分岐線の挙動に注目した。

第2章では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ 系の双安定状態について調べた。始めに、

臭素酸又はルテニウム(II)錯体の初期濃度をパラメータとした時、暗条件下で双安定状態が存在しヒステリシスを伴っていることを示し、次に、この双安定状態の光照射効果の把握のため種々の光強度での系の応答を調べ、光強度( $P_0$ )と $[\text{BrO}_3^-]_0$ 又は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ とではられる2次元状態図を作成した。結果、 $[\text{BrO}_3^-]_0$ と $P_0$ を軸とした状態図上で、双安定状態と酸化状態の間の分岐線が、低光強度領域では $P_0$ を増加させるにつれ $[\text{BrO}_3^-]_0$ の低い方へシフトし、更に高い光強度にしていくと逆の挙動を示す事が判明した。これは自己触媒反応が低い照射強度により促進されるが、高い光強度では抑制される事を意味し、この現象を説明するため以下の過程を提唱した。よく知られているように、この系には自己触媒過程(I)とこれを阻害する反応(II)が存在する。



光照射下では暗条件下では進行しない(1)(2)(3)(4)が可能となる。 $([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}, [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+})$ はRu(II), Ru(III)と略す。また、 $\text{Ru}^*$ はRuの励起状態を示す。) )



光照射により(4)が進行し $\text{HBrO}_2$ の濃度が増加する事により、低い $[\text{BrO}_3^-]_0$ で(1)が進行可能となる一方、 $P_0$ が高い時は $\text{HBrO}_2$ ,  $\text{Ru}^*(\text{II})$ ,  $\text{Ru}^*(\text{III})$ が増す事により(2)(3)の反応が優勢になり $\text{HBrO}_2$ が消費され、又(2)の進行又は(1)に伴い生成される $\text{Br}^-$ が、(II)により $\text{HBrO}_2$ を消費するため、(4)が進行するにはより高い $[\text{BrO}_3^-]_0$ が必要と解釈できる。

第3章では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ 系の定常状態と化学振動状態との分岐領域を扱い、暗条件下で初期条件を適当な値に設定すると単安定状態、双安定状態の他に化学振動状態(ミニマルオシレータ)が存在することが判明した。この領域は臭素イオン及び臭酸素の初期濃度を外部パラメータとした状態図上で $\text{Ce}^{3+}$ 等を触媒とした系と同様な空間領域に存在している。次に、暗条件下で振動状態にある系に光照射すると、強度が増すにつれ振動の振幅、周期が減少し、ある臨界光強度( $P_c, \text{II}$ )を境に酸化側の定常状態(SSII)に分岐すること、暗条件下で定常状態(SSI)にある系に光照射すると、ある臨界光強度( $P_c, \text{I}$ )を境に化学振動状態が発現し、更に光強度を増すと上記と同様な振動抑制が起こる事、又その際、光照射によって系内の臭素イオン濃度は減少する事が判明した。又、光照射強度の増加が暗条件下における臭素イオン初期濃度の現象と等しい効果を持つことが判明した。又、振動領域を $[\text{Br}^-]_0$ と $P_0$ を軸とした状態図上に表すと振動状態と二つの定常状態との間の分岐線はどちらも正の傾きを持つ。これは化学振動の誘起の場合も抑止の場合も、光照射による臭素イオンの消費の分岐の主たる原因であることを支持している。臭素イオンが消費されるプロセスとしては反応(4), (II)を提唱した。

第4章では、サブシステムでの結果を踏まえ、マロン酸を基質として加えたBZ反応( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BrO}_3^-/\text{MA}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ )の光応答を系統的に把握するため、臭素酸の初期濃度及び照射光強度を初期条件とした2次元の状態図を作成することを試みた。結果、これまでに報告されていた光照射による振動化学反応の抑制現象以外に、光によって振動が誘起される現象が見出され、光振動抑制領域と光振動誘起領域を状態図上に明示する事に成功し

た。また、これらの現象に関しては第2章で提唱した反応モデルを考慮することで説明できることを示した。

第5章では、化学的不安定性が発現するのに重要な役割を持つ自己触媒過程の外部パラメータ(臭素酸、プロトン、ルテニウム、光強度)依存性を評価するため、自己触媒的酸化反応を示す $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ 系について、バッチ条件下における自己触媒反応の比反応速度の最大値( $V_m$ )と誘導期間( $T_i$ )の2つの物理量を測定した。

このように、本研究では光照射により臭素イオンが増加するというこれまでの報告に対し、ミニマルオシレータ系では振動の誘起、抑止のいずれの場合も $[\text{Br}^-]$ は減少していること、双安定状態の領域では弱い光強度で $[\text{Br}^-]$ は減少し、強い場合は増加する場合があることを明らかにした。これらの実験結果は、パターン形成を始めとするB-Z系の光応答の研究に新たな可能性を示唆するものであると考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

本学位論文は自己秩序現象を示す化学反応系の一つとして知られているB-Z反応(Belousov-Zhabotinsky反応)のミニマルオシレータ系([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>/H<sup>+</sup>)を連続流通攪拌反応槽を用いて、暗条件および光照射下で照射光強度, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 臭素酸, 臭素イオンの初期濃度をパラメーターとして詳細な研究を行ない, 単安定状態, 双安定状態および化学振動状態の存在を観測し, 各状態での分岐に関する詳細な検討によりB-Z反応に対して新たな知見を見いだしている.

暗条件下, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系では単安定状態, ヒステリシスを示す双安定状態ならびに化学振動状態が存在することを明らかにしている. 種々の光強度での双安定状態の光照射を行ない, 光強度(P<sub>0</sub>), [BrO<sub>3</sub>]<sub>0</sub>, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup><sub>0</sub>をパラメーターとした2次元状態図も作成している. その結果, 低い光強度領域ではP<sub>0</sub>を増加させるにつれて, 臭素酸濃度は低い方に移動するが, 高い光強度にすると逆の挙動が起こることを見だし, 自己触媒反応は低い光強度では促進されるが, 高い光強度では抑制されることを明らかにしている. また, 化学振動状態への光照射では光強度の増大により, 振動の振幅, 周期の減少が起こり, 臨界光強度以上では酸化側の定常状態に分岐すること, 暗条件下では還元側の安定状態にある系に光照射すると, 臨界光強度以上で化学振動状態が発現し, さらに光強度の増大は振動抑制を引き起こすことを見いだしている. その際, 光照射により臭素イオン濃度の減少が起こる結果であることを明らかにしている.

次に, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/MA/Br<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MA = マロン酸) 系での光照射では従来報告されていた振動化学反応の抑制現象効果以外に, 光による振動誘起現象が起こることを見だし, 光振動抑制領域と光振動誘起領域を含む状態図を作成している. また, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系においてバッチ反応条件下で自己触媒反応の比反応速度の最大値と誘導期間の2つの物理量を決定している.

上記研究は, B-Z反応では光照射により臭素イオンの増大が引き起こされるとされていた従来の報告に対して, ミニマルオシレータ系では振動の誘起, 抑制いずれの場合も臭素イオンは減少すること, 双安定状態の領域では弱い光強度では臭素イオンが減少し, 強い光強度では増加することを見い出している. これらの知見は光による化学振動の誘起および抑制を制御しうることを示している点で高く評価できる.

関口哲生君に対して, 学位論文に係わる専門および関連分野の学識に関して口頭試験を行なった. ミニマルオシレータ系([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>/H<sup>+</sup>)での光強度とBr<sup>-</sup>を変数とした際, 光照射により生じる[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>\*が[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>およびBr<sup>-</sup>濃度におよぼす影響, ならびに一般的な化学振動に関する反応機構に関する質問を行なった. 同君は同君が作成した双安定状態と化学振動状態を含む2次元状態図と現状での化学振動反応の解析状況を踏まえて問題点を明確に返答した. 以上に基づき同君が博士論文内容を中心とした, 基礎的学力を備えていると判定した. 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.