

Title	STUDIES ON THE OXIDATION-REDUCTION REACTIONS BY THE COPPER(II) ION AND THE COPPER(II) COMPLEX IONS
Author(s)	Hayakawa, Katsumitsu
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/775
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

STUDIES ON THE OXIDATION-REDUCTION REACTIONS

BY THE COPPER(II) ION AND THE COPPER(II)

COMPLEX IONS.

銅(II)イオンおよび銅(II)錯イオンによる

酸化還元反応についての研究

鹿児島大学理学部

早川 勝光

目 次

第1章	序 論	1.
第2章	アンミン-Cu(II) 錯イオンによる H_2O_2 の分解反応	7.
2.1.	緒 言	7.
2.2.	実 験 方 法	12.
2.3.	結 果	16.
2.4.	考 察	51.
2.5.	結 び	67.
第3章	Cu(II)イオンによる L-アスコルビン酸の酸化反応	71.
3.1.	緒 言	71.
3.2.	実 験	74.
3.3.	Cu(II)イオンによる L-アスコルビン酸の酸化反応	78.
3.4.	Cu(II)-L-アスコルビン酸錯体の検出	95.
3.5.	結 び	103.
	謝 辞	106.

付 論 文

Kinetics of the Oxidation of Ascorbic Acid by the
Copper(II) Ion in an Acetate Buffer Solution
(Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2788 (1973))

第 1 章

序

論

序 論

無機化合物や有機化合物の酸化および還元反応は、多くの金属イオンあるいは金属錯イオンにより、触媒作用を受ける。また、生体内酸化還元反応において、カタラーゼやオキシダーゼの中に金属イオンを含有する酵素が多数見出されている。これらの触媒効果は、金属イオンが基質との相互作用により、その酸化状態を容易に変換できること、基質の酸化または還元反応に適した酸化還元電位を持つ金属錯体を利用できることによる。

金属イオンと配位子とが錯体を形成すると、金属イオンおよび配位子双方の電子状態は多少とも変化する。遷移金属イオンに関しては、配位子場により、縮重エネルギー軌道が分離して、 $d-d$ 遷移スペクトルや磁気的性質の原因となるとともに、酸化還元電位も変化する。また、配位子も中心金属イオンによる振動を受けて、全電子密度や電荷分布等の電子状態に変化をきたし、その物理的および化学的性質は遊離な状態とは異なったものとなる。

酸化還元反応の触媒として作用する金属イオンまたは金属錯イオンの役割については、次のことが考えられる。第一は、配位した基質分子と金属イオンとの間に電子移動が生じるまでに強い相互作用があり、金属イオンの酸化状態が変わるとともに、基質分子が酸化または還元される場合である。この時、 $Fe(II) - Fe(III)$ 、 $Cu(I) - Cu(II)$ 、 $Co(II) - Co(III)$ 、 $Ti(II) - Ti(III)$ 、 $V(IV) - V(V)$ および $Ce(III) - Ce(IV)$ などのように、酸化数が1だけ変化する金属イオンまたはその錯イオンが関与する場合には、電子移動過程により、基質分子の遊離ラジカルが生成する場合が多い。その後の基質の酸化または還元反応は遊離ラジカルの連鎖反応により進行する場合には、金属イオンまたは金属錯イオンは開始剤としての機能を示す。他方、基質との間の電子移動過程により、酸化状態が変化した金属イオンが他の基質分子を攻撃し、再びもとの酸化状態に戻ることに伴って、基質の酸化または還元反応が進行する場合がある。この時、金属イオンまたは金属錯イオンは触媒としての機能を

示す。

第二は、配位または相互作用しうるまでに金属イオンに接近した基質分子が、金属イオンによる擾動を受けて（それは電子移動が生じる程に強くない）、その化学的性質が活性となり、反応が促進される場合である。この例としては、ヘモグロビン、ビスヒスチジンコバルト錯体やビスサリチルアルデヒドイミンコバルト錯体などの酸素担体 (Oxygen Carrier) として作用するキレート錯体がある。ここでは、配位した酸素分子は活性となり、被酸化性物質に対する酸化能が増すと考えられている。

酸化および還元反応の反応機作の研究においては、上述の推論にもとずいて金属イオンまたは金属錯イオンの触媒作用が考察されている。しかしながら、提案された反応機作を裏付けるための遊離ラジカルや、反応中の金属イオンの酸化状態が実験的に確認されている例は少ない。

その中で、Feイオンおよびその錯体の酸化還元反応に対する触媒作用についての研究例は多い。あるいは、生体内で酸素担体として作用するヘモグロビンについては、Fe周辺の構造、反応性、被毒作用などに関して多くの知見が得られている。また、ペルオキシダーゼ、カタラーゼ、チトクロムおよびチトクロムオキシダーゼなど、Feを含有する酵素の役割が重要であるために、これらのモデル物質として合成されたFe錯体を用いて、基質との反応性や相互作用、Feの酸化状態や反応中間体などが種々の酸化還元反応系で確認されてきた。また、Fe(II)-H₂O₂混合試薬であるFenton試薬は、有機化合物の酸化剤として、あるいは重合反応の開始剤として重要な反応試薬であるために、多数の研究が行われ、有機基質にもとずく多数の遊離ラジカルが検出されている。

Feイオンと同様に生体内元素であるCuイオンについても、いくらかのCu含有酵素が知られ、Cuイオンも生体内酸化還元反応における重要なイオンであることが明らかにされている。また、アミン、アルデヒド、アルコールなどの自動酸化反応や、アルキルヒドロペルオキシドによる有機化合物の酸化反応、あるいはH₂O₂の自己酸化還元反応などにおいて、CuイオンまたはCu錯イオンは著しい触媒作用を示す。これらの反応について多数の速度論的

研究がなされてきたが、反応中のCuの酸化状態やCu-基質間相互作用や反応中間体について実験的に確認された例はほとんどない。

近年、物理的測定手段が進歩してきたために、触媒-基質間の相互作用や、短寿命の中間体についての情報を得ることが可能となってきた。固相触媒反応については、固体表面と基質(気体)との間の相互作用の検出に流動法と赤外分光法を組み合わせる使用することにより、田丸らは多数の基礎的な知見を得た。また、光電子分光法などの固体表面の測定手段の進歩により、触媒上での反応を直接検出することが可能となりつつある。

しかしながら、液相均一触媒反応においては、触媒部分を局所的に観測することが不可能である。また、触媒量が微量であるために、反応中の触媒の状態を検出することは困難である。紫外可視分光法は、液相均一触媒反応において、触媒の状態や反応中間体を検出するのに有効な手段であるが、得られたスペクトルの同定は容易なことではない。近年、高速混合流動法と分光法を組み合わせることにより、混合直後に生成される短寿命中間体化学種や触媒-基質相互作用について実験的知見が得られるようになってきた。中間体が遊離ラジカルのような常磁性化学種である場合には、検出感度においてESRスペクトル法が特に有効である。

たとえば、 $Ti(III)-H_2O_2$ 、 $Ce(IV)-H_2O_2$ 、および $V(IV)-H_2O_2$ などの反応系において、高速混合流動法によるESRスペクトルの測定により、それぞれ、 $Ti(IV)$ 、 $Ce(III)$ 、および $V(V)$ など酸化状態が変った金属イオンに配位したラジカル (Complexed Radical) の生成が確認された。また、Fenton 試薬や $Ti(III)-H_2O_2$ 混合試薬による有機化合物の酸化反応において、アルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸、エステル、アミンなどから水素原子が引き抜かれて生成した遊離ラジカルや、OHが付加した遊離ラジカルが多数確認されている。

一方、 $Cu(II)$ イオンによる触媒作用を受ける酸化または還元反応において、速度論的研究や生成物についての研究から、遊離ラジカルを生成する多数の反応過程が推定されているが、遊離ラジカルが直接に検出された

例はほとんどない。Cu塩による有機ヒドロペルオキシドの分解反応について多数の研究が Kochi によってなされた。いろいろ有機化合物との反応生成物にもとづいて、反応中にオキシ遊離基やアルキル遊離基が生成すると考えたが、ESRスペクトルによる証拠は得られていない。ペルオキシダーゼやアスコルビン酸オキシダーゼによるL-アスコルビン酸の酸化反応を、高速混合流動法によるESRスペクトルを測定した結果、アスコルビン酸ラジカルが検出された。その後、多数の酸化剤や放射線分解を利用してアスコルビン酸ラジカルを生成し、その遊離ラジカルの構造や酸解離定数が決定された。しかしながら、アスコルビン酸の酸化反応に対して最も活性なCu(II)イオンを含む系では、遊離ラジカルは検出されていらない。

一般に、水溶液中では遊離ラジカルの検出は困難である。また、金属イオンまたは金属錯イオンが触媒として作用するときには、金属イオンまたは金属錯イオンが基質と反応して遊離ラジカルを生成するとともに、酸化状態の変わった金属イオンがもとの酸化状態に戻るときに、遊離ラジカルを破壊する作用も持ったために、遊離ラジカルの検出は一層困難となる。前述のように、Cu(II)イオンを含む系では遊離ラジカルが検出された例はほとんどないが、それには次の理由が考えられる。

(i) 反応系内に推測される遊離ラジカルが生成していない。

(ii) 生成した遊離ラジカルの寿命が非常に短いため検出できない。

Ti(IV)- H_2O_2 系に $CuSO_4$ を加えると配位したラジカルが検出されなくなるといふ事実が、Cu(II)が遊離ラジカルと反応しやすいという報告があり、(ii)が検出されない理由であると思われる。

本研究では、一部の金属イオンまたは錯イオンとの反応による遊離ラジカルが生成することやESRスペクトルによって確認されている H_2O_2 の分解反応およびL-アスコルビン酸の酸化反応について、Cu(II)イオンまたはCu(II)錯イオンの効果を検討するために、高速混合流動法や高速凍結法(Rapid Quenching法)によるESRスペクトルを測定した。その際、触媒として使用するよりも高濃度のCu(II)イオンを用いることにより、反応中のCu(II)イオンまたはCu(II)錯イオンの変化、Cu-基質間相互作用、および短寿命中間体種の生成などについての情報を得ることを図差した。

古くからよく知られているこれらの反応については、これまで多数の速度論的研究がなされてきたが、その結果相互間にはいくつかの不一致があり、一貫した反応機構は確立されていない。本研究において基質と触媒との間の反応を検討し、また錯イオン平衡を考慮した触媒調製条件下で速度論的研究を行うことにより、反応活性な錯イオン化学種や反応中間過程についての知見を得ることを目指した。

H_2O_2 分解反応においては、最も簡単なアミン錯体であるアンミン- $Cu(II)$ 錯イオンと触媒として使用した。アンミン- $Cu(II)$ 錯体は、水溶液中ではアンモニウム配位数の異なる各種のアンミン- $Cu(II)$ 錯イオンの平衡混合物であることを考慮して、反応系内の NH_3 濃度を変えろることによって錯イオン分布を変えて、 H_2O_2 分解速度への影響を調べた。その他、 $Cu(II)$ 塩、アンモニウム塩、および H_2O_2 の濃度の関数として反応を速度論的に検討した。他方、紫外可視吸収スペクトルやポーラログラフィーで反応を監視するとともに、高濃度の触媒を使用して高速混合流動法による ESR スペクトルの測定を試みた。しかしながら、混合直後の酸素ガスの発生による ESR スペクトルの測定が妨げられたので、高速混合後直ちに液体窒素中で凍結し、不安定な中間体を Quench して凍結試料の ESR スペクトルを測定した (Rapid Quenching 法)。また、アンミン- $Cu(II)$ 錯イオンと H_2O_2 との反応生成物である沈殿物質について化学分析を行なった。これらの測定によって、反応中の Cu イオンの挙動や遊離ラジカルの生成についていくつかの新しい知見を得ることができた。また、各種の触媒調製条件下で速度論的研究を行なうことにより、複雑な本反応の反応スキームを検討した。第2章において、この詳細を述べる。

L-アスコルビン酸の酸化反応の研究においては、あらかじめ酸素を除いた系に $Cu(II)$ イオンを混合することにより、 $Cu(II)$ -アスコルビン酸錯体の生成、あるいはアスコルビン酸ラジカルの生成を電子スペクトルや ESR スペクトルで検出することを目指した。測定の結果、酸素のない場合でも L-アスコルビン酸は $Cu(II)$ イオンによってデヒドロアスコルビン酸に酸化されることがわかった。そこで、その速度論的研究を行なった。また、高濃度 ($\sim 0.01 M$) の L-アスコルビン酸と $Cu(II)$ イオンを用いて、L-アスコル

ビン酸-Cu(II)錯体の生成を始めて分光学的に確認した。本研究の結果は、これまで多数の研究者によって研究されてきた自動酸化反応の理解にも重要な寄与をなすものである。第3章に、その結果の詳細を述べる。

以上の2つの反応系においては、Cu(II)の酸化または還元とともに、基質の遊離ラジカルが生成すると推定された。しかしながら、本研究においては基質の遊離ラジカルを検出することはできなかった。遊離のL-アスコルビン酸ラジカルは普通のESR測定法によって検出される程度に安定であるのに、Cu(II)化合物を含む系では検出できなかった。これらの事実から、遊離ラジカルの生成および分解過程に対するCu(II)イオンの特異な役割を検討した。

第 2 章

アンミン-銅(II)錯イオンによる過酸化水素の分解反応

- 2.1 緒言
- 2.2 実験方法
 - 2.2.1 試薬
 - 2.2.2 測定
- 2.3 結果
 - 2.3.1 速度論的結果
 - 2.3.2 褐色化合物について
- 2.4 考察
 - 2.4.1 速度への反応物濃度の影響
 - 2.4.2 H_2O_2 分解反応の活性種について
 - 2.4.3 褐色化合物について
 - 2.4.4 反応機作について
- 2.5 結び

2.1. 緒言

H_2O_2 を始め、多くの過酸化物の分解反応は、多くの金属イオンとその錯イオンによって促進される。 H_2O_2 は自己酸化還元反応によって水と酸素とに分解するが、金属イオンとの反応においては H_2O_2 は金属イオンに対して酸化剤としても還元剤としても作用して、金属イオンの酸化状態を変える。

H_2O_2 分解反応に対して触媒作用を示す金属イオンとしては、 $Fe(II, III)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II, III)$, $Ag(I)$ など、多数の遊離イオンおよび錯イオンが知られている。中でも、 $Fe(II)-H_2O_2$ 混合系はFenton試薬として知られ、多数の有機化合物との反応性にもとずいて、中間体としてのHOラジカルの生成および $Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III)$ 間の可逆変化を含むHaberとWeissによる反応機構¹⁾が広く受けいれられている。他の金属イオンは、アミン類その他の配位子と錯体を形成した場合には顕著な触媒能を示す。これらの反応について多数の速度論的研究がなされたが、金属イオンの酸化状態、遊離ラジカル中間体の生成、および H_2O_2 -金属錯イオン間の相互作用について直接的な知見の得られた例は少ない。

錯塩による H_2O_2 分解反応は、カタラーゼやペルオキシダーゼなどの酵素の触媒作用を調べるモデルとして、また有機合成反応に対する錯体触媒と密接な関係を持つものとして重要であるために、物理的測定技術の進歩した現時点で本反応を詳細に再検討することは有意義なことである。

Fe 錯体については、酸化酵素やFenton試薬との関連において多数の研究がなされてきた。たとえば、和田ら²⁾は、*o*-フェナントロリン- $Fe(II)$ および $Fe(III)$ 錯体を用いて H_2O_2 分解反応の研究を行ない、 $Fe(II)-Fe(III)$ 間の可逆変化を紫外可視吸収スペクトルによって確認した。その中で彼らは、錯イオンの紫外可視吸収バンドが長波長側へわずかにシフトすることを見出し、それは HO_2^- イオンの配位によると考えた。また、いろいろな配位子を用いて研究を行ない、結晶場安定化エネルギーや分光化学系列を比較検討して、強い配位子場の $Fe(II)$ 錯体では S_N1 過程に

従って、また、弱い配位子場の Fe(II) 錯体では S_N2 過程に従って H_2O_2 イオンの置換反応が生じて、 H_2O_2 分解反応が進行すると考えた。

また、Wang は³⁾、エチレンジアミン(en)、ジエチレントリアミン(dien)、トリエチレントトラミン(trien)、およびテトラエチレンジアミン(tetraen)を配位子とした一連の Fe(III) 錯体を用いて、 H_2O_2 分解反応の触媒活性を調べ、その順序が $en < dien < trien > tetraen$ であることを見出した。そして、trien 錯体が最も活性であることは、その錯体が反応中 シス-ジヒドロキソ錯体を形成して H_2O_2 と置換しやすいことによると考えた。そして、遊離ラジカルの生成を伴わない反応機作を提案した。その他多くの研究が Fe 錯体を用いてなされてきたが、遊離ラジカルが生成する反応過程については、直接の証拠がなくなお問題が残されている。⁴⁾

Cu(II) 錯体を用いた研究は、近年 Sigel らによって行なわれた。⁵⁻⁸⁾ 彼らは、各種アミン類を配位子とした Cu(II) 錯イオンを触媒として用いて H_2O_2 分解反応の速度論的研究を行ない、触媒活性な錯イオン種や中間体の構造を推定した。たとえば、Cu(II)-en 錯イオンを用いた場合、 $[en]_0 / [Cu(II)]_0 = 1.5$ ($[]_0$ は初濃度) のとき最大分解速度が観察されたので、最も触媒活性な化学種はエチレンジアミンが橋架けた二核錯体であって、反応中間体はエチレンジアミンとヒドロキソイオンが橋架けたポリオキソ錯イオン $[en Cu^{II} \langle HO_2^- \rangle Cu^{II} en]^{3+}$ であると考えた。⁵⁾ 一方、2,2'-ビピリジルを配位子とした場合には、 $[bipy]_0 / [Cu(II)]_0 = 1.0$ のとき H_2O_2 分解速度が最大であったので、単核錯体による反応機作を提案した。⁸⁾ 両者とも 2 座アミン配位子でありながら、彼らは一貫した反応機作を得ることはできなかった。

アミン錯体を用いた H_2O_2 分解反応の研究は古く、1923 年に柴田と金子によって始めて行なわれた。⁹⁾ 近年では、1968 年に三河口によって研究された。¹⁰⁾ 彼らはテトラアミン Cu(II) 錯塩を合成し、その固体を H_2O_2 水溶液に加え速度論的研究を行った。そして、 H_2O_2 に関して 1 次反応であることを見出した。また、三河口は錯塩に関する反応次数を求め、1.2 次という値を得た。

他方, 1952年に Kirsonは,¹¹⁾ 水溶液中における錯イオン平衡を考慮して, $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合系を触媒として H_2O_2 分解反応の速度論的研究を行なった。その結果, 反応は H_2O_2 に関して 2次反応であり, $[\text{NH}_3]_0 / [\text{Cu(II)}]_0 = 4 \sim 6$ で H_2O_2 分解速度が最大になると見出した。速度の pH 依存性から, 触媒活性な錯イオン種はヒドロキソ-アミン混合配位子錯体であると考えた。

Bersuker と Budnikov は,¹²⁾ 分子軌道計算にもとづいて触媒活性な化学種について検討した。すなわち, 触媒反応においては基質-触媒間の錯体形成による電荷再分布 (Charge Redistribution) の程度が反応性の尺度になると考え, 半経験的 LCAO MO 計算を行って, 最も触媒活性な化学種は $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+} \cdot \text{HO}_2^-$ であると結論した。

速度論的研究は反応機作について種々の知見を与えるが, 推定された反応機作を確立するには, 推定された活性化学種や中間体を何らかの手段で直接捕えることが要請される。Haber と Weiss によって提案されたように, H_2O_2 分解反応においては反応中に遊離ラジカルが生成すると推定されてきた。¹³⁾ 1963年に Dixon と Norman は, $\text{Ti(IV)} - \text{H}_2\text{O}_2$ 混合系について高速混合流動法による ESR スペクトルを測定して短寿命のラジカルの検出に成功した。¹⁴⁻²⁰⁾ その後, $\text{Ti(IV)} - \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{V(IV)} - \text{H}_2\text{O}_2$,²¹⁾ $\text{Ce(IV)} - \text{H}_2\text{O}_2$ ^{22, 23)} などの混合系について多数の研究がなされた。その結果, 検出されたラジカルは Ti(IV) , V(IV) , Ce(III) など反応によって酸化状態が変化した金属イオンに配位していることが明らかにされた。

このように ESR による研究は, H_2O_2 分解反応中に生成する中間体の検出およびその状態についての知見を得る上で有力な手段である。しかしながら, 金属イオンが酸化と還元をくり返す触媒反応においては, ESR スペクトルによる遊離ラジカルの直接的な検出に成功していない。それは, 遊離の HO および HO_2 の寿命が室温の水溶液中においては非常に短い²⁵⁾ ことによるとともに, 金属イオンが生成した遊離ラジカルと反応してそれを破壊するためと考えられる。

本研究は, テトラアミン Cu(II) 錯塩を用いた柴田ら⁹⁾ 十河らの¹⁰⁾

結果と、錯イオン平衡を考慮した Kirson の結果¹⁹⁾との相違を明らかにし、本反応の総合的な知見を得ることを目的とした。特に、反応中間体や触媒の状態についての情報を得ること目差した。

速度論的研究においては、Kirson の方法と同様に H_2O_2 、 CuSO_4 、 NH_3 および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を混合した系で H_2O_2 分解反応の速度を測定し、それぞれ初濃度の影響を調べた。その結果、河口の結果とも Kirson の結果とも異なり、速度曲線（発生した O_2 ガス量対時間プロット）に直線部分が見られたり、誘導期間が見られたりする新しい反応過程が発見された。速度曲線に直線部分が見られない場合には、反応物の初期濃度条件に依存して H_2O_2 に関する反応次数は 1~2 次の間で変化した。これらの反応過程は、反応物の初期濃度に依存していることは明らかであるが、それらの間には一定の関係を得ることはできなかった。 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ および $[\text{CuSO}_4]$ が一定の場合には、 $[\text{NH}_3]$ や $[\text{NH}_4^+]$ が小さいとき褐色中間体が生成した。

遊離ラジカルの生成や褐色中間体についての知見を得ることを目的として、反応溶液の ESR スペクトル、紫外可視スペクトル、ポーログラムなどを測定した。ESR スペクトルの測定においては、流動法や Rapid Quenching 法によって混合直後の状態も測定した。しかしながら、混合直後の激しい O_2 ガスの発生によって流動法による測定は成功しなかった。Rapid Quenching 法によって、反磁性の Cu イオンに配位していると思われる O_2 ラジカルの検出に成功した。また、反応中の溶液を 77 K で Quench して ESR スペクトルを測定することによって、褐色化合物中の Cu イオンは反磁性化学種になっていることがわかった。

これまで H_2O_2 の接触分解反応においては、ESR スペクトルによるラジカル生成の証拠は得られていなかった。また、 $\text{Ti(III)}-\text{H}_2\text{O}_2$ 混合系に Cu(II) を加えると Complexed Radical が検出されなくなると報告されている。²⁰⁾ これらの事実にもかかわらず、 $\text{Cu(II)}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 混合系で始めてラジカル化学種を検出した。また、褐色中間体はペルオキシ-Cu(II) 化合物と考えられていたが、本研究において始めて、それが反磁性のペルオキシ-Cu 化合物であることが明らかとなった。

ポラログラムや紫外可視吸収スペクトルの測定によって、褐色化合物の性質や Cu イオンの酸化状態について検討した。

褐色化合物の生成しない系においては、紫外可視吸収スペクトル、ポラログラム、および ESR スペクトルは、アンミン-Cu(II)錯イオンと H_2O_2 など反応物の存在を示したのみで、中間体についての知見を得ることはできなかった。

H_2O_2 の接触分解反応は多くの研究者によって取り扱われ、種々の反応過程が観察され、また提案されてきた。アンミン-Cu(II)錯イオンを触媒とする H_2O_2 分解反応は、以上に概略したように均一反応系でありながら、その反応過程は多様に变化する。このことは、反応過程の詳細を検討するためには望ましくないことであるが、 H_2O_2 分解反応の全容を概観するには適したことである。反応次数や速度定数など、速度論的結果の量的な説明には未解決の点が残ったけれども、本研究によってアンミン-Cu(II)錯イオンによる H_2O_2 分解反応の全容を明らかにし、また、中間体についていくつかの新しい知見を得ることができた。

2.2. 実験方法

2.2.1. 試薬

市販の安定剤入りの30%過酸化水素(三菱ガス化学KK)を減圧蒸溜により精製して使用した。使用の都度、0.1規定の過マンガン酸カリウム標準液で滴定してその濃度を決めた。

アンモニア水溶液は、市販の28%特級試薬を加熱して、発生したアンモニアガスを蒸留水に吸収させて得た。0.1 M塩酸標準液で滴定してその濃度を定めた。

硫酸銅は、市販の特級試薬を2回再結晶して精製し、エチレンジアミン四酢酸の2ナトリウム塩標準液によるキレート滴定およびチオ硫酸ナトリウム標準液によるヨウ素滴定により、その貯蔵液の濃度を定め、それを希釈して使用した。

硫酸アンモニウム、その他の試薬は市販の特級品をそのまま使用した。一部の実験では、 H_2O_2 、 NH_3 、および $CuSO_4$ も市販特級品をそのまま希釈して使用した。

2.2.2. 測定

H_2O_2 の分解速度は、生成物として発生する酸素ガスをガスビュレットで測定して決定した。そのために用いられた反応容器をFig. 11に示す。 H_2O_2 の分解反応終了時に測定された全発生酸素量は、化学量論式にもとづいて H_2O_2 初濃度から計算された O_2 発生量と2%以下の誤差で一致した。速度論的研究において、 $[H_2O_2]_0$ 、 $[Cu(II)]_0$ 、 $[NH_3]_0$ 、 $[NH_4^+]_0$ 、および温度の H_2O_2 分解速度への影響を調べた(以下、 $[]_0$ は初濃度を示す)。

反応中の溶液の紫外可視スペクトルおよびホーログラムの測定には、それぞれ、島津SV-50型自記分光光度計および柳本PS-52ホーログラフ装置を使用した。ホーログラムの測定には、支持電解質として1 M $NaClO_4$ を使用した。

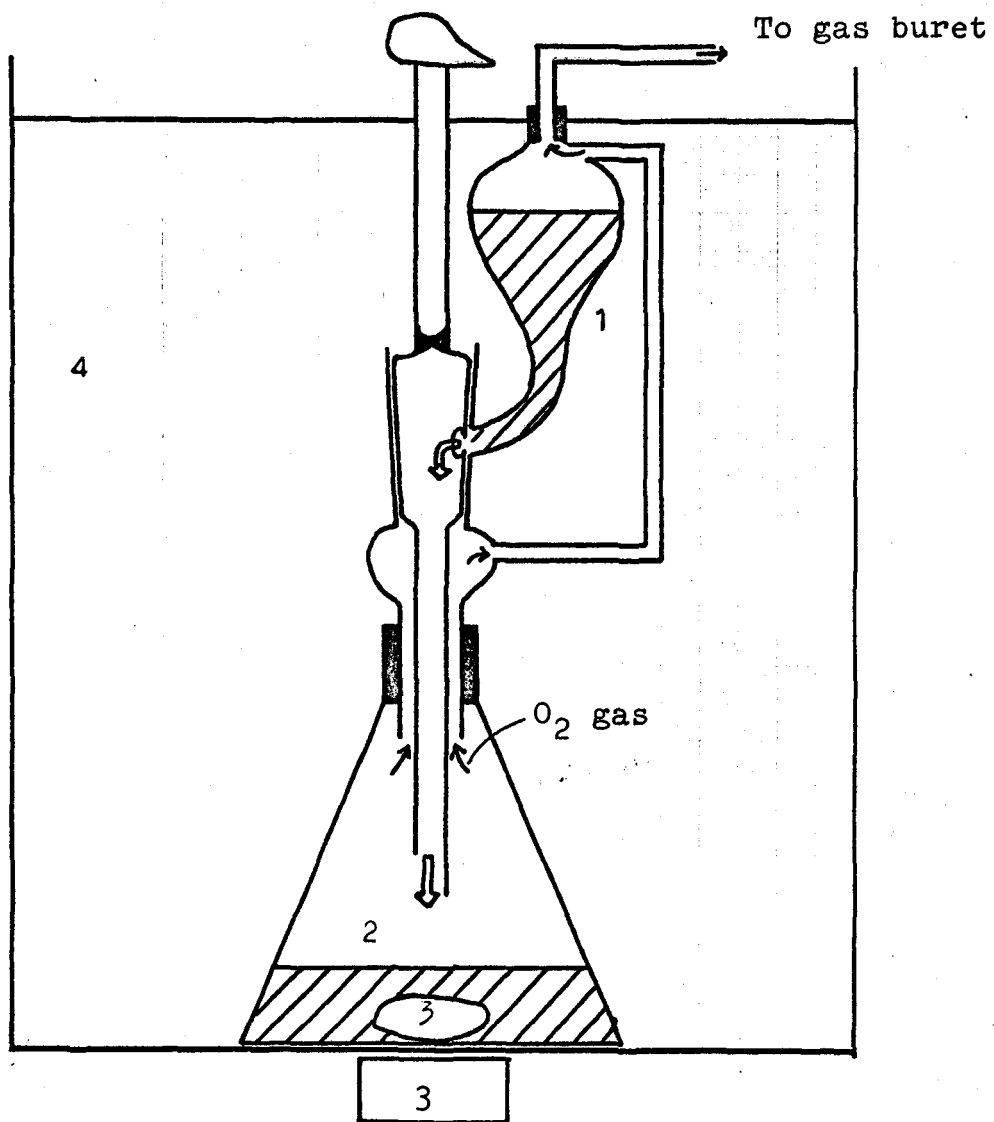
ESRスペクトルの測定には、455 kHz 磁場変調のX-バンド分

光器を使用した。反応中の溶液を一部採取して液体窒素中で凍結して反応を停止する Quenching 法を用いて、ESR スペクトルを測定する試料を調製した。また、混合直後の遊離基の生成を検討するために、高速混合後直ちに液体窒素中に噴出して反応溶液を凍結する Rapid Quenching 法も使用した。²⁰⁾ その原理を Fig. 2 に示す。すなわち、窒素圧によって反応液ダマ (1) より押し出された反応試薬を、(b) に示す混合室で迅速混合した後、噴出する反応混合液を液体窒素中 (5) に導いて直ちに凍結し、反応を停止させる。混合後液体窒素表面に達するまでの Dead Volume は 4.1 cm^3 であるので、Dead Time は流速 $10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ のとき 10 ms である。

反応中に生成する褐色化合物の性質および組成を知るために、高濃度の反応物 (特に CuSO_4 と H_2O_2) を用いて褐色沈殿を生成し、その化学分析を行なった。生成した沈殿を反応母液から分離し、数回水洗と遠心分離をくり返した後、 $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ で分解して Cu(II) および過酸化物を分析した。分析には、それぞれキレート滴定および KMnO_4 滴定を行なった。チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定を行なうと Cu(II) と過酸化物とは同時に定量され、キレート滴定と KMnO_4 滴定による測定値の和と一致した。また、沈殿を酸分解する際に発生する O_2 ガスをガスビュレットで定量した。

沈殿物は不安定で放置すると O_2 ガスを発生して分解することがわかったので、12 時間放置した場合に発生する O_2 ガスの量をガスビュレットで測定したのち、沈殿を酸分解して Cu(II) および過酸化物を定量した。発生したガスが O_2 であることは、アルカリ性ピロガロール試薬によって確認した。

沈殿中のペルオキシ化合物の定性テストとしてのルミノールテスト²⁵⁾ には、 7 M NH_3 100 cm^3 中に 100 mg のルミノールを溶解して調整したルミノール試薬を用いた。



- 1, 2. Reactant 3. Magnetic stirrer
4. Thermostated bath

Fig. 1. Reaction vessel

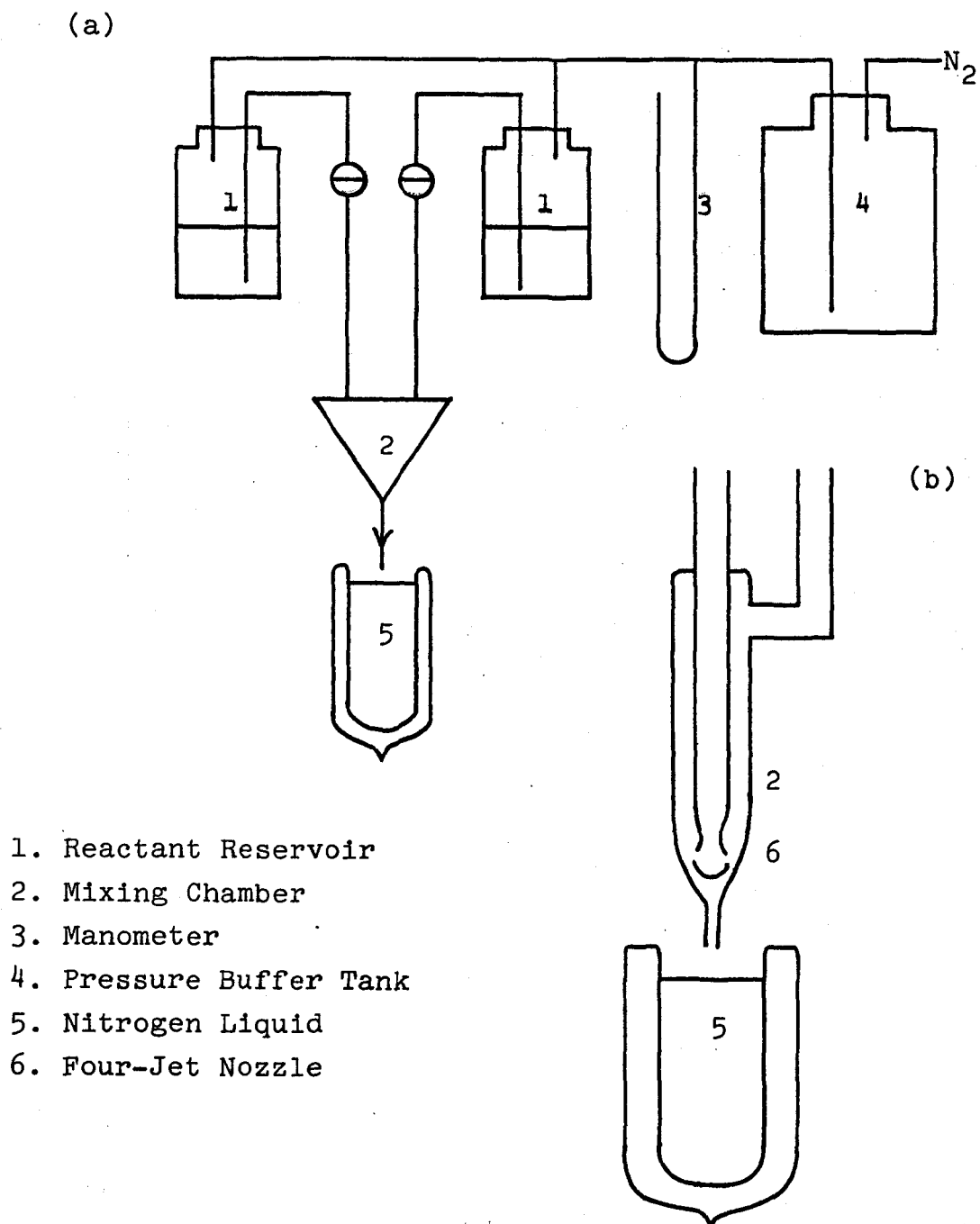


Fig. 2. (a) Diagram of the apparatus for the rapid quenching. (b) Mixing chamber.

2.3. 結果

2.3.1. 速度論的結果

アンモニア濃度の影響 Fig. 3 に NH_3 初濃度を変えたときの速度曲線を示す。反応温度は 30°C 、 CuSO_4 および H_2O_2 初濃度はそれぞれ 0.087 mM および 0.125 M で、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は加えられていない (Table 1 の A-2 系列)。 $[\text{NH}_3]_0$ が小さいときには、速度曲線に直線部分が見られる (1-4)。 $[\text{NH}_3]_0$ が増すと反応完結までに占める直線部分の割合が小さくなるとともに、分解速度が大きくなっていくことがわかる。このように速度曲線に直線的な部分が見られる場合には、混合直後に褐色化合物が生成し、反応終期には褪色していった。以後、速度曲線に明瞭な直線部分が見られ、褐色中間体が生成する場合を "A 型の反応" と記す。

$[\text{NH}_3]_0$ をさらに増すと褐色化合物の生成が見られなくなるとともに、速度曲線上に直線的な部分は見られなくなる (Fig. 3 の 5, 6)。反応は一段と速くなるが、さらに $[\text{NH}_3]_0$ を増すと速度はいくらか小さくなり、誘導期間が見られる (Fig. 3 の 6)。以後、速度曲線に直線的な部分が見られない場合を "B 型の反応" と記す。B 型の反応においても、高濃度の CuSO_4 および H_2O_2 を用いたときには、褐色中間体ときには褐色沈殿が生成する。褐色中間体あるいは褐色沈殿が生成する場合でも、B 型の反応ではアンミン-Cu(II) 錯イオンが共存していることが、反応溶液の色および ESR スペクトルの測定よりわかった。

Table 1 に結果をまとめて示す。A 型の反応については、直線部分の勾配より速度 k_0 を得た。従って、反応液中の H_2O_2 濃度に関して 0 次反応と見なすことができる。

B 型の反応については、各種の速度解析法によっても一定の実験的速度式を得ることができなかったため、便宜上 n 次反応の積分型速度式による解析によって結果を整理した。すなわち、(2.1) 式にもとづき

$$\frac{1}{1-n} ([\text{H}_2\text{O}_2]^{1-n} - [\text{H}_2\text{O}_2]_0^{1-n}) = k_0 t \quad (2.1)$$

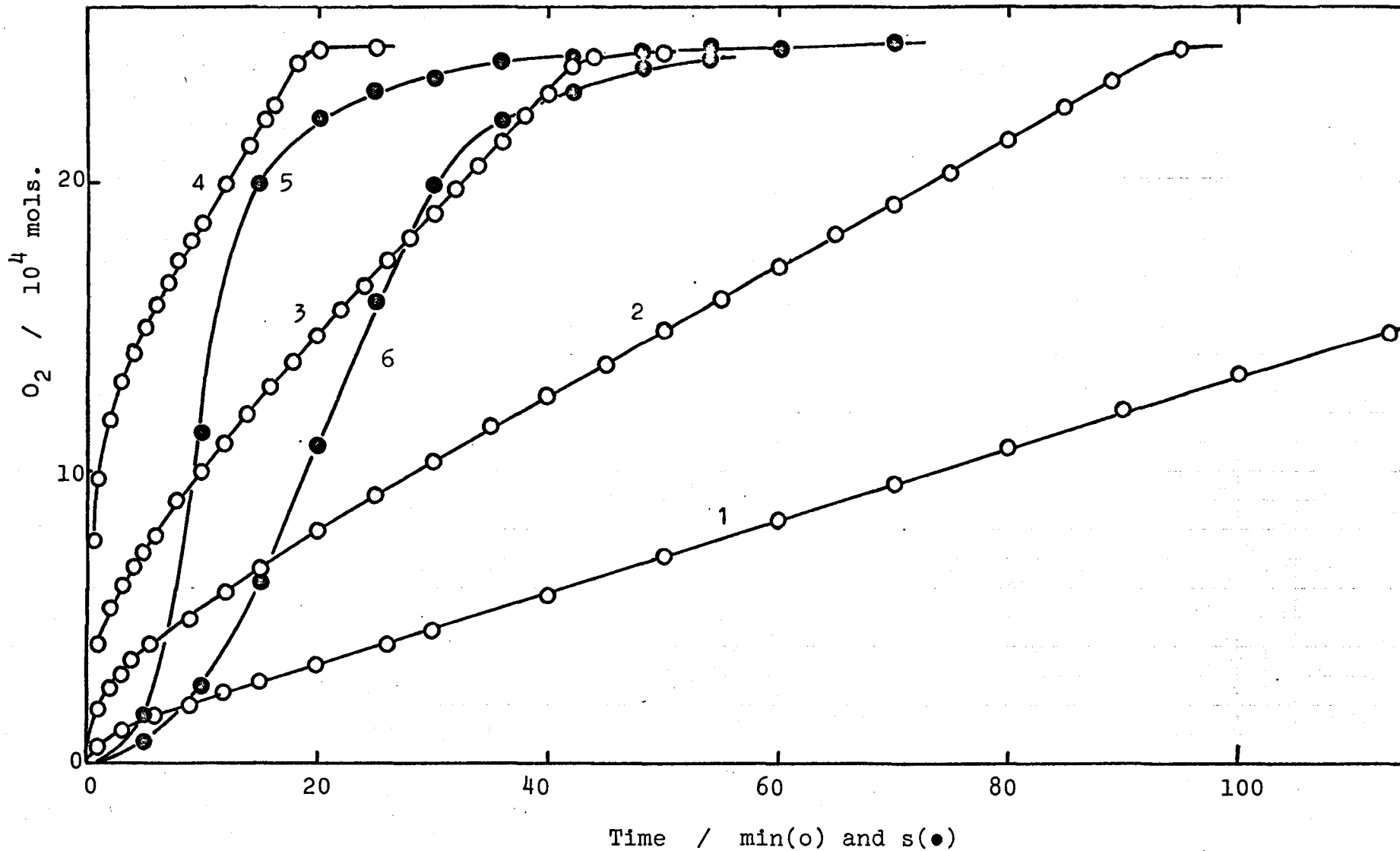


Fig. 3. Kinetic curves. Effect of ammonia : 1, 0.04 M, 2, 0.06 M, 3, 0.08 M, 4, 0.10 M, 5, 0.20 M, 6, 0.50 M NH₃ ; 0.087 mM CuSO₄ ; 0.13 M H₂O₂ at 30 °C.

Table 1. Effect of ammonia

Run Number	NH ₃ (M)	pH	Order ^{a)}	Rate Constant ^{b)}	t _{1/2} ^{d)}	Type	Brown Compound ^{c)}	Remarks
A-1-1	0.003	6.80	—	—	19'	B	X	0.91 mM CuSO ₄
A-1-2	0.005	7.35	1.8	1.05	5.1'	B	X	1.5M (NH ₄) ₂ SO ₄
A-1-3	0.010	7.90	1.8	2.33	2.3'	B	X	0.08 M H ₂ O ₂
A-1-4	0.012	7.95	1.7	1.70	2.3'	B	X	30 °C
A-1-5	0.015	8.10	1.7	1.65	2.4'	B	X	
A-1-6	0.019	8.25	1.7	1.59	2.5'	B	X	
A-1-7	0.029	8.50	1.6	0.80	3.0'	B	X	
A-1-8	0.039	8.62	1.6	0.77	3.3'	B	X	
A-2-1	0.04	10.7	0	1.2x10 ⁻⁵	92'	A	0	0.09 mM CuSO ₄
A-2-2	0.06	11.1	0	2.2x10 ⁻⁵	38'	A	0	0.13 M H ₂ O ₂
A-2-3	0.08	11.2	0	4.4x10 ⁻⁵	14.5'	A	0	30 °C
A-2-4	0.10	11.3	0	7.0x10 ⁻⁵	2'20"	A	0	
A-2-5	0.14	11.6	—	—	<10"	B	X	
A-2-6	0.20	11.6	—	—	≈10"	B	X	
A-2-7	0.50	11.5- 12.2	—	—	21"	B	X	
A-3-1	0.08		1.1	0.23	18"	B		0.20 mM CuSO ₄
A-3-2	0.10		1.2	0.60	15"	B		0.04 M H ₂ O ₂
A-3-3	0.13		1.3	1.9	13"	B		16.5 °C
A-3-4	0.21		1.5	7.0	11"	B		
A-3-5	0.25		1.3	2.2 ₅	11"	B		
A-3-6	0.30		1.2	1.1	11"	B		
A-4-1	0.04		0	0.84x10 ⁻²	68'	A	0	0.44 mM CuSO ₄
A-4-2	0.10		0	2.6x10 ⁻²	18.3'	A	0	0.13 M H ₂ O ₂
A-4-3	0.20		—	—	≈5"	B	0	30 °C
A-4-4	0.50		—	—	≈3"	B	X	
A-4-5	1.0		—	—	≈8"	B	X	
A-5-1	0.011		0	0.010 ₅	180'	A	0	0.52 mM CuSO ₄
A-5-2	0.022		0	0.030	68'	A	0	0.05 M H ₂ O ₂
A-5-3	0.055		—	—	30"	B	X	30 °C

Table 1. Effect of ammonia (continued)

Run Number	NH ₃ (M)	pH	Order ^{a)}	Rate Constant ^{b)}	t _{1/2} ^{d)}	Type	Brown Compound ^{c)}	Remarks
A-6-1	0.011		0	0.16x10 ⁻³	100'	A	O	0.25 mM CuSO ₄
A-6-2	0.022		0	0.73x10 ⁻³	24'	A	O	0.04 M H ₂ O ₂
A-6-3	0.042		0	2.0x10 ⁻³	6.4'	A	O	30 °C
A-7-1	0.032		0	0.95x10 ⁻³	13.4'	A	O	0.30 mM CuSO ₄
A-7-2	0.049		0	2.1x10 ⁻³	4.5'	A	O	0.04 M H ₂ O ₂
A-7-3	0.065		0	4.1x10 ⁻³	1.2'	A	O	30 °C
A-8-1	0.049		0	1.7x10 ⁻³	9.7'	A	O	0.30 mM CuSO ₄
A-8-2	0.050		0	1.9x10 ⁻³	7.2'	A	O	0.046 M H ₂ O ₂
A-8-3	0.059		0	2.0x10 ⁻³	6.3'	A	O	30 °C
A-8-4	0.074		0	3.6x10 ⁻³	2.0'	A	O	

a) The order of reaction in hydrogen peroxide.

b) M¹⁻ⁿ min⁻¹ for the n-th order reaction.

c) O : The brown compound was formed.

X : No brown compound.

d) The half-life time : min (') and sec ('').

いて、113113な n について $[\text{H}_2\text{O}_2]^{1-n}$ 対 時間 (t) プロットを行い、その直線性が最もよい場合の反応次数およびその時の速度定数を得た。解析法の1例を Fig. 5-c に示す。Fig. 5-c 中の 4, 4', 4'' はそれぞれ $n=1.4, 1.2, 1.6$ のときの $[\text{H}_2\text{O}_2]^{1-n}$ 対 時間プロットである。 $n=1.4$ の場合が最もよい直線性を示していることがわかる。本法による n の決定には ± 0.1 くらいの誤差があると思われる。Tables 1-4 には比較的直線性のよかつたもの (反応率にして 80% 近く直線的であつたもの) について、反応次数および速度定数を記した。

Table 1 には反応の速さの尺度として H_2O_2 に関する半減期を記した。A型の反応とB型の反応の境界付近で H_2O_2 分解反応の速さが著しく異なることがわかる。

アンモニウム塩の影響 Fig. 4 に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 初濃度の影響を示す。 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ が小さいときは、反応中褐色沈殿が生成し H_2O_2 分解速度は小さい (1)。 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ を増すと褐色化合物は生成しない。 H_2O_2 分解速度は、褐色化合物が生成する境界付近で最も大きく (Table 2), さらに $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ が増すと、速度曲線に同日察な誘導期間が見られるようになり、分解速度は小さくなる (Fig. 4 の 3-5)。得られた結果を Table 2 にまとめる。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を加えた系では、速度曲線に直線的な部分が見られる場合 (A型の反応) はなかった。 NH_4Cl を加えた場合にも $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の場合と同様な効果が見られ、これらの効果は NH_4^+ イオンによるものと考えられる。Table 2 より、 $[\text{NH}_4^+]$ は反応次数にほとんど影響しないことがわかる。沈殿として生成した褐色化合物は、 H_2O_2 分解反応完結時にも残存し、数時間放置すると消失した。

過酸化水素初濃度の影響 A型の反応について、 H_2O_2 初濃度を変えた場合の速度曲線を Fig. 5-a に示す。 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が小さいほど反応が速いことがわかる。 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ がさらに小さくなると褐色化合物は生成せず、B型の反応となる。B型の反応についての結果を Fig. 5-b に示す。Fig. 5-b の結果の 1/4 次プロットを Fig. 5-c に示す。

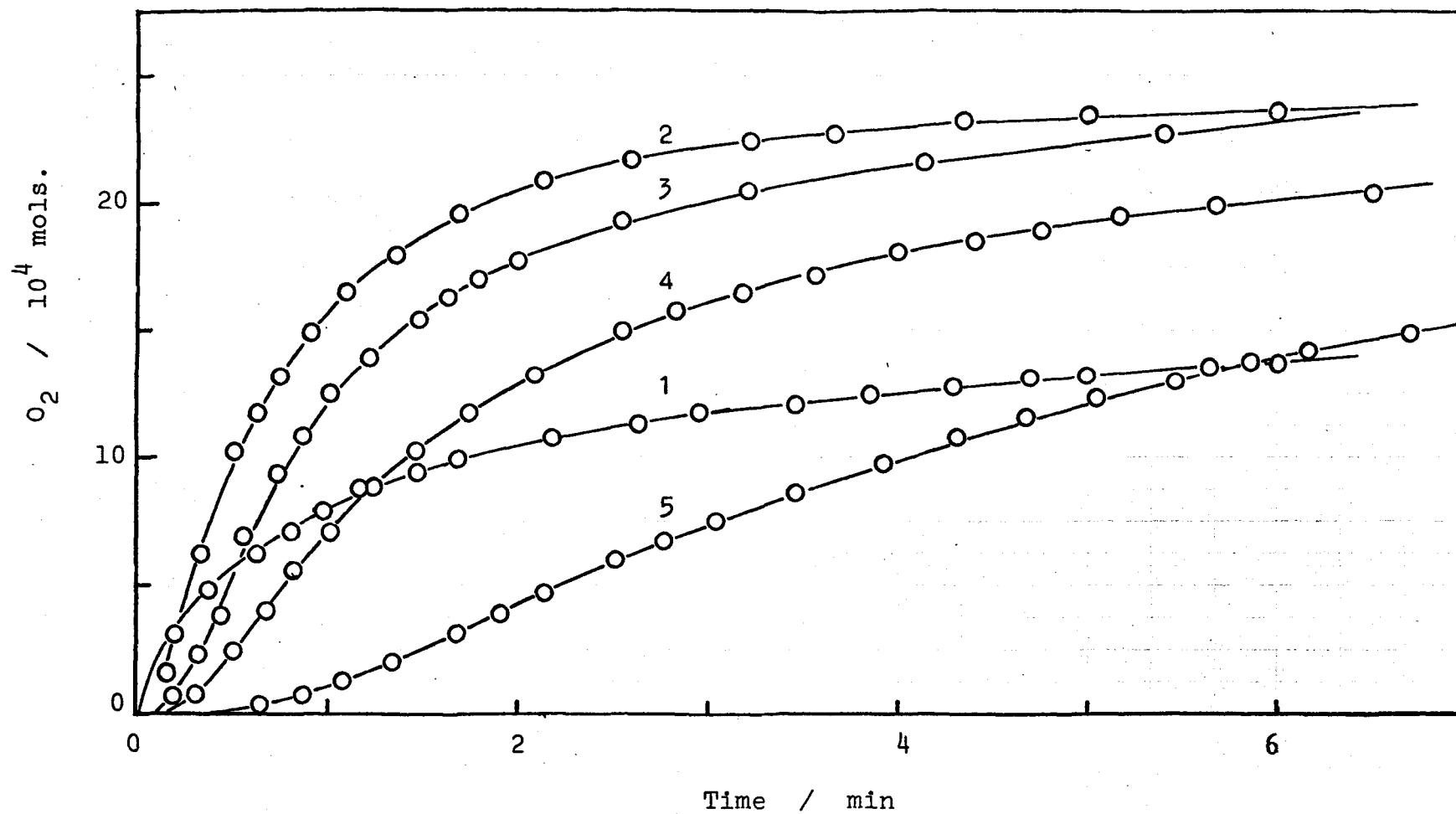


Fig. 4. Kinetic curves. Effect of ammonium sulfate : 1, 0.033 M, 2, 0.10 M, 3, 0.20 M, 4, 0.26 M, 5, 0.33 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.09 mM CuSO_4 ; 0.045 M H_2O_2 ; 0.007 M NH_3 at 30 °C.

Table 2. Effect of Ammonium Sulfate

Run Number	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	pH	Order ^{a)}	Rate Constant ^{b)}	Type	Brown Compound ^{c)}	Remarks
S-1-1	0.13	8.85	—	—	B	O	0.91 mM CuSO_4
S-1-2	0.20	8.70	1.7	3.8	B	O	0.016 M NH_3
S-1-3	0.27	8.68	1.7	7.9	B	O	0.083 M H_2O_2
S-1-4	0.30	8.60	1.7	11.2	B	O	30°C
S-1-5	0.33	8.55	1.7	7.4	B	O	
S-1-6	0.37	8.53	1.7	6.7	B	O	
S-1-7	0.40	8.50	1.7	5.9	B	X	
S-1-8	0.43	8.40	1.7	4.7	B	X	
S-1-9	0.47	8.37	1.7	4.0	B	X	
S-1-10	0.50	8.35	1.7	2.9	B	X	
S-2-1	0.03	8.54	—	— (237") ^{d)}	B	O	0.91 mM CuSO_4
S-2-2	0.10	8.19	1.6	6.3(40")	B	O	0.007 M NH_3
S-2-3	0.17	8.08	1.6	5.2(50")	B	O	0.045 M H_2O_2
S-2-4	0.20	7.90	1.7	6.8(60")	B	X	30 °C
S-2-5	0.26	7.87	1.7	3.4(113")	B	X	
S-2-6	0.33	7.80	1.6	0.9(287")	B	X	
S-2-7	0.40	7.80	1.8	2.1(310")	B	X	
S-3-1	0.07	8.28	—	—	B	O	0.91 mM CuSO_4
S-3-2	0.10	8.00	1.7	9.3	B	O	0.005 M NH_3
S-3-3	0.13	8.00	1.7	11.3	B	O	0.044 M H_2O_2
S-3-4	0.20	7.98	1.7	7.1	B	X	30 °C
S-3-5	0.26	7.72	1.7	1.6	B	X	
S-3-6	0.40	7.72	1.7	1.3	B	X	
S-3-7	0.53	7.08	1.7	0.5	B	X	

a) The order of reaction in hydrogen peroxide.

b) $\text{M}^{1-n} \text{min}^{-1}$ for the n-th order reaction.

c) O : The brown compound was formed. X : No brown compound.

d) The half-life time (sec).

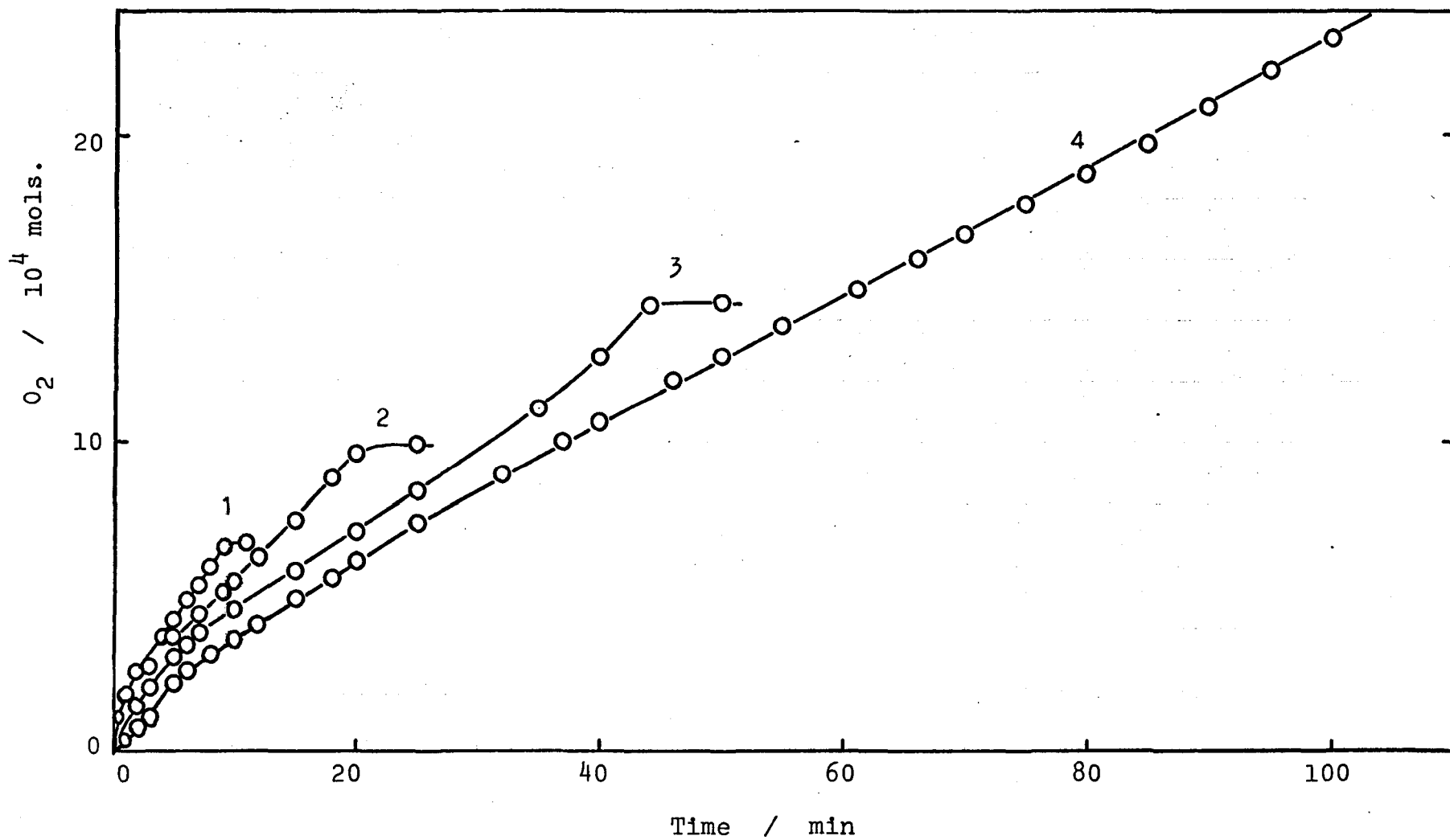


Fig. 5-a. Kinetic curves. Effect of hydrogen peroxide : 1, 0.034 M, 2, 0.049 M, 3, 0.071 M, 4, 0.14 M H₂O₂ ; 0.44 mM CuSO₄,; 0.05 M NH₃ at 30 °C.

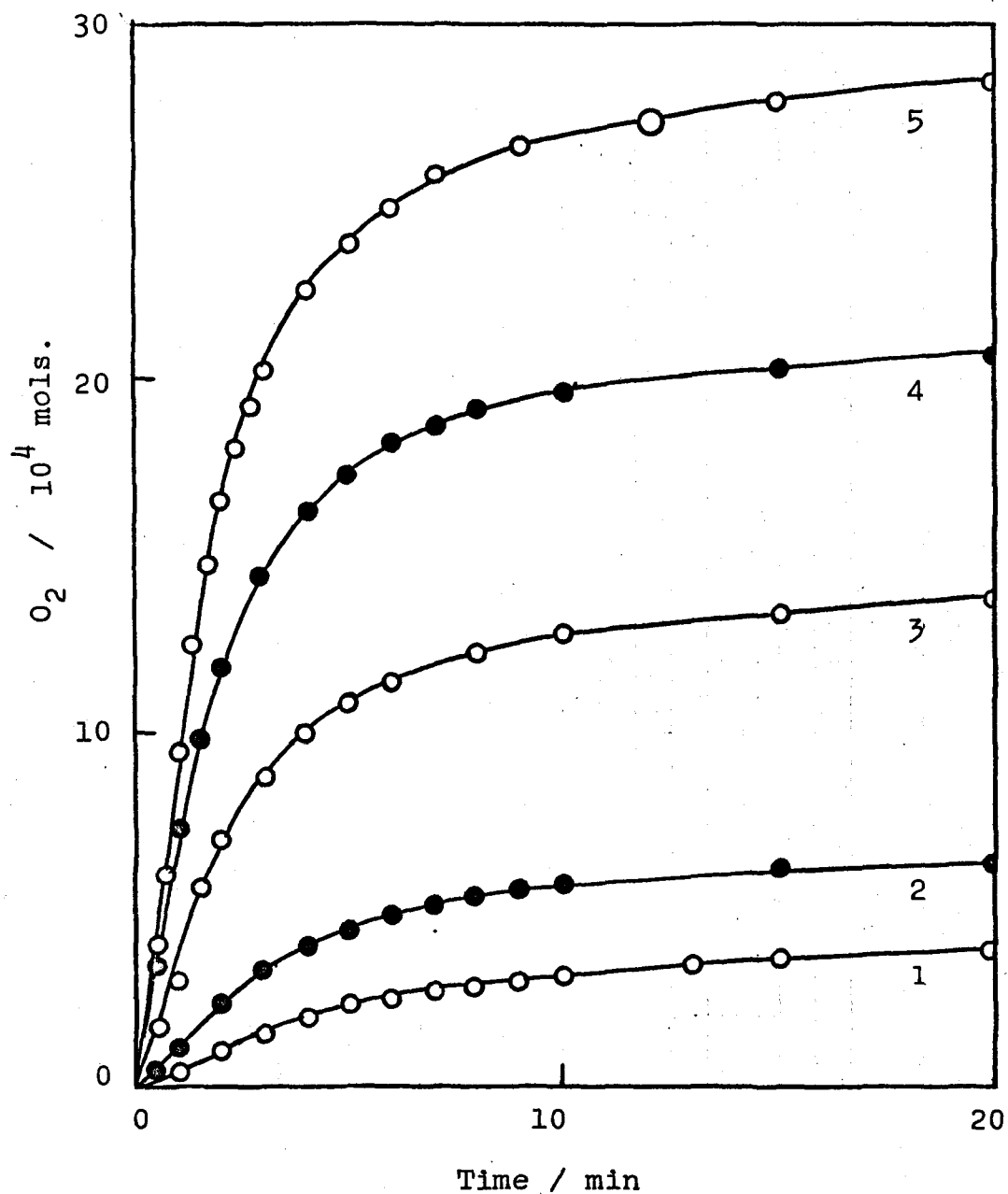


Fig. 5-b. Kinetic curves. Effect of hydrogen peroxide :
 1, 0.02 M, 2, 0.03 M, 3, 0.07 M, 4, 0.10 M, 5, 0.14 M H_2O_2 ;
 0.22 mM $CuSO_4$; 0.02 M NH_3 ; 0.2 M $(NH_4)_2SO_4$ at 30 °C.

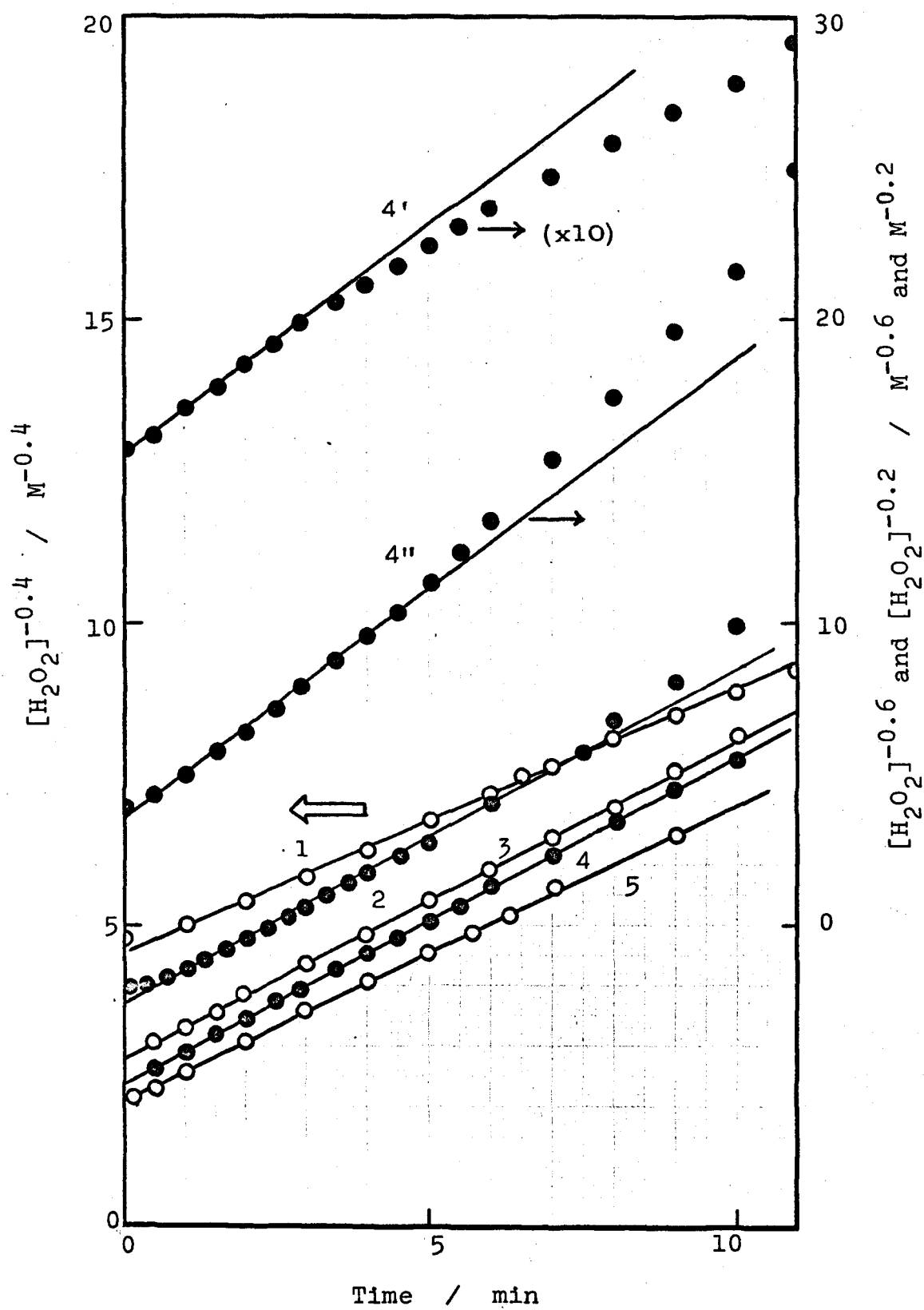


Fig. 5-c. The plot of $[\text{H}_2\text{O}_2]^{1-n}$ vs. time : 1-5, $n=1.4$; 4', $n=1.2$; 4'', $n=1.6$ (1, P-3-1 ; 2, P-3-2 ; 3, P-3-3 ; 4, P-3-4 ; 5, P-3-5).

Table 3 Effect of Hydrogen Peroxide

Run Number	H ₂ O ₂ (M)	Order ^a	Rate Constant ^b	Type	Brown Compound ^c	
P-1-1	0.071	1.6	6.2	B	X	
P-1-2	0.086	1.6	6.1	B	X	1.6mM CuSO ₄
P-1-3	0.10	1.6	7.0	B	X	0.032M NH ₃
P-1-4	0.12	1.6	6.4	B	X	0.5M (NH ₄) ₂ SO ₄
P-1-5	0.13	1.6	6.7	B	O	30°C
P-1-6	0.145	1.6	6.2	B	O	
P-1-7	0.16	1.6	7.2	B	O	
P-2-1	0.033	1.7	3.1	B	X	
P-2-2	0.050	1.7	2.8	B	X	0.8mM CuSO ₄
P-2-3	0.069	1.7	2.5	B	X	0.011M NH ₃
P-2-4	0.085	1.7	2.6	B	X	0.5M (NH ₄) ₂ SO ₄
P-2-5	0.10	1.7	2.7	B	O	30°C
P-2-6	0.12	1.7	2.6	B	O	
P-2-7	0.14	1.7	2.6	B	O	
P-3-1	0.020	1.4	0.45	B	X	0.22mM CuSO ₄
P-3-2	0.032	1.4	0.53	B	X	0.02M NH ₃
P-3-3	0.069	1.4	0.51	B	X	0.2M (NH ₄) ₂ SO ₄
P-3-4	0.10	1.4	0.54	B	X	30°C
P-3-5	0.14	1.4	0.51	B	X	
P-4-1	0.021	1.5	0.33	B	X	
P-4-2	0.032	1.5	0.32	B	X	0.22mM CuSO ₄
P-4-3	0.045	1.5	0.33	B	X	0.01M NH ₃
P-4-4	0.069	1.5	0.29	B	X	0.3M (NH ₄) ₂ SO ₄
P-4-5	0.10	1.5	0.31	B	X	
P-4-6	0.14	1.5	0.30	B	X	
P-5-1	0.032	0	55x10 ⁻³	A	O	0.44mM CuSO ₄
P-5-2	0.067	0	17x10 ⁻³	A	O	0.06M NH ₃
P-5-3	0.14	0	135x10 ⁻³	A	O	30°C

Table 3. Effect of Hydrogen Peroxide (continued)

Run Number	H ₂ O ₂ (M)	Order ^a	Rate Constant ^b	Type	Brown Compound ^c	Remarks
P-6-1	0.034	0	1.75x10 ⁻³	A	O	0.44 mM CuSO ₄
P-6-2	0.071	0	1.14x10 ⁻³	A	O	0.04 M NH ₃
P-6-3	0.145	0	0.85x10 ⁻³	A	O	30 °C
P-7-1	0.034	0	2.8x10 ⁻³	A	O	0.44 mM CuSO ₄
P-7-2	0.049	0	1.8x10 ⁻³	A	O	0.05 M NH ₃
P-7-3	0.071	0	1.3x10 ⁻³	A	O	30 °C
P-7-4	0.14	0	1.1x10 ⁻³	A	O	
P-8-1	0.037	0	0.93x10 ⁻³	A	O	0.44 mM CuSO ₄
P-8-2	0.075	0	0.73x10 ⁻³	A	O	0.03 M NH ₃
P-8-3	0.15	0	0.68x10 ⁻³	A	O	30 °C
P-9-1	0.024	0	2.1x10 ⁻³	A	O	0.25 mM CuSO ₄
P-9-2	0.032	0	1.7x10 ⁻³	A	O	0.04 M NH ₃
P-9-3	0.045	0	1.4x10 ⁻³	A	O	30 °C
P-9-4	0.048	0	1.3x10 ⁻³	A	O	
P-9-5	0.068	0	1.0x10 ⁻³	A	O	
P-10-1	0.023	0	3.6x10 ⁻³	A	O	0.46 mM CuSO ₄
P-10-2	0.035	0	2.4x10 ⁻³	A	O	0.05 M NH ₃
P-10-3	0.046	0	2.2x10 ⁻³	A	O	
P-11-1	0.025	0		B	O	0.30 mM CuSO ₄
P-11-2	0.029	0	6.8x10 ⁻³	A	O	0.06 M NH ₃
P-11-3	0.043	0	3.9x10 ⁻³	A	O	30 °C
P-11-4	0.051	0	2.7x10 ⁻³	A	O	
P-11-5	0.10	0	1.5x10 ⁻³	A	O	
P-11-6	0.20	0	1.2x10 ⁻³	A	O	

a. The order of reaction in hydrogen peroxide.

b. M¹⁻ⁿ min⁻¹ for the n-th order reaction.

c. O: The brown compound was formed.

X: No brown compound.

$[H_2O_2]$ の影響を Table 3 にまとめて示す。B 型の反応については、反応次数および速度定数とも $[H_2O_2]$ の影響を受けな¹¹ことがわかる。

温度の影響 A 型の反応の k_0 の温度依存性を Table 4 に示す。活性化エネルギーとして、 $102 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (T-1), $100 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (T-2) および $91 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (T-3) を得た。^{註)} T-3 は他の 2 系列に比べて値が小さい。それは、T-3 は NH_3 濃度が大きいために (0.13 M, 他は $\sim 0.05 \text{ M}$)、B 型の反応過程が混ざっているためと思われる (反応機作の項で考察する)。

B 型の反応の一例として、0.04 M H_2O_2 , 0.3 mM $CuSO_4$ および 0.27 M NH_3 のときの 1.4 次速度定数の温度依存性を調べた。測定された 4-15 °C では 1.4 次反応 (H_2O_2 に関して) として取り扱うことができた。温度依存性より得られた活性化エネルギーは $64 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、A 型の反応の活性化エネルギーとは大きく異なっていた。

2.3.2. 褐色化合物について

紫外可視スペクトル A 型の反応の紫外可視吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。1 → 2 の変化は、分解反応の進行に伴う H_2O_2 の減少にもとがっている。2 → 3 は反応終期の褪色過程に対応し、褐色中間体の減少にもとがっている。したがって褐色中間体は、450-300 nm に幅の広い吸収バンドを持つことがわかる。Cu の全濃度から見積ると、褐色化合物は 360 nm で $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の分子吸収係数を持つ (Fig. 8)。この値は、遷移金属錯イオンの d-d 禁制遷移の場合よりも大きい。褐色化合物の消失とともに、267 nm にピークを持つ吸収バンドが出現する (3 → 4)。その吸収ピークは、 $CuSO_4$ 水溶液に dil. NH_3 を加えて生成する沈殿の上清溶液の吸収スペクトル (破線 A) の吸収ピークとほぼ一致する。

A 型の反応の速度曲線と 360 nm における吸光度 D_{360} の時間依存性との対応を概略的に Fig. 7 に示す。反応初期を除いて、 D_{360}

註) SI 単位を用いる。 $1 \text{ kJ} = 0.239 \text{ kcal}$

Table 4 Effect of Temperature

Run Number	Temperature (°C)	Order	Rate Constant	Type	Remarks
T-1-1	15.5	0	2.5×10^{-3}	A	0.3 mM CuSO ₄
T-1-2	20.3	0	5.1×10^{-3}	A	0.052 M NH ₃
T-1-3	25.0	0	9.7×10^{-3}	A	0.09 M H ₂ O ₂
T-1-4	30.3	0	18.6×10^{-3}	A	E=102 \pm 4 kJ mol ⁻¹
T-2-1	22.6	0	0.13×10^{-4}	A	0.25 mM CuSO ₄
T-2-2	28.1	0	0.27×10^{-4}	A	0.045 M NH ₃
T-2-3	32.5	0	0.47×10^{-4}	A	0.04 M H ₂ O ₂
T-2-4	38.5	0	1.04×10^{-4}	A	E=100 \pm 4 kJ mol ⁻¹
T-3-1	25	0	0.23×10^{-2}	A	0.44 mM CuSO ₄
T-3-2	30	0	0.43×10^{-2}	A	0.13 M NH ₃
T-3-3	35	0	0.77×10^{-2}	A	0.06 M H ₂ O ₂
T-3-4	40	0	1.32×10^{-2}	A	E=91 \pm 4 kJ mol ⁻¹
T-3-5	45	0	2.28×10^{-2}	A	
T-4-1	14.5	1.4	4.8	B	0.3 mM CuSO ₄
T-4-2	12	1.4	3.8	B	0.27 M NH ₃
T-4-3	10	1.4	3.1	B	0.04 M H ₂ O ₂
T-4-4	8	1.4	2.7	B	E=64 \pm 2 kJ mol ⁻¹
T-4-5	6.5	1.4	2.25	B	
T-4-6	4.5	1.4	1.8	B	

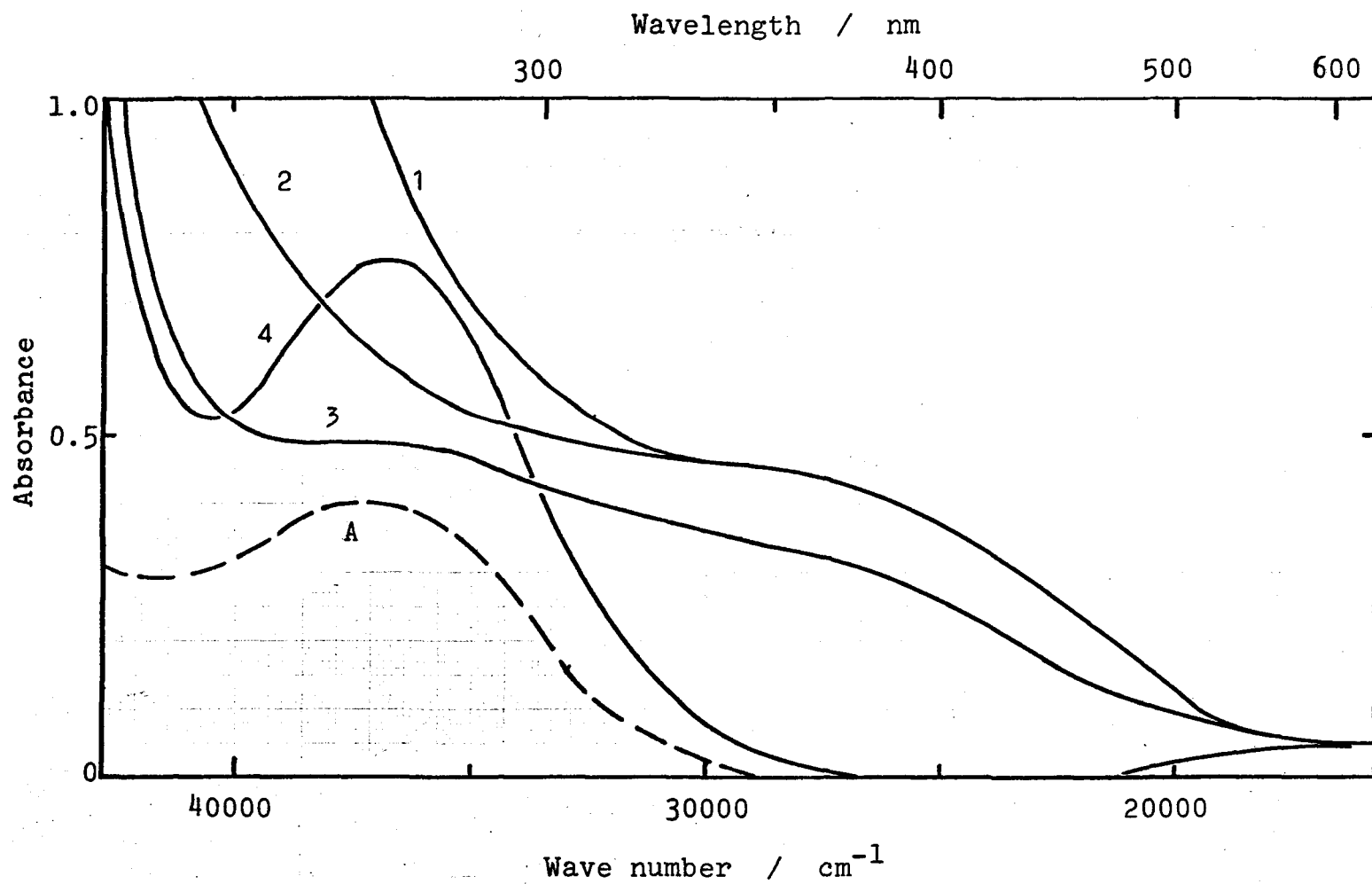


Fig. 6. Spectra of the reaction mixture through the path A at 30 °C : 1. 1 min, 2. 35 min, 3. 48 min, 4. 217 min after the mixing. The broken line A indicates the spectrum of the supernatant solution of the mixture of copper(II) sulfate and the dilute ammonia.

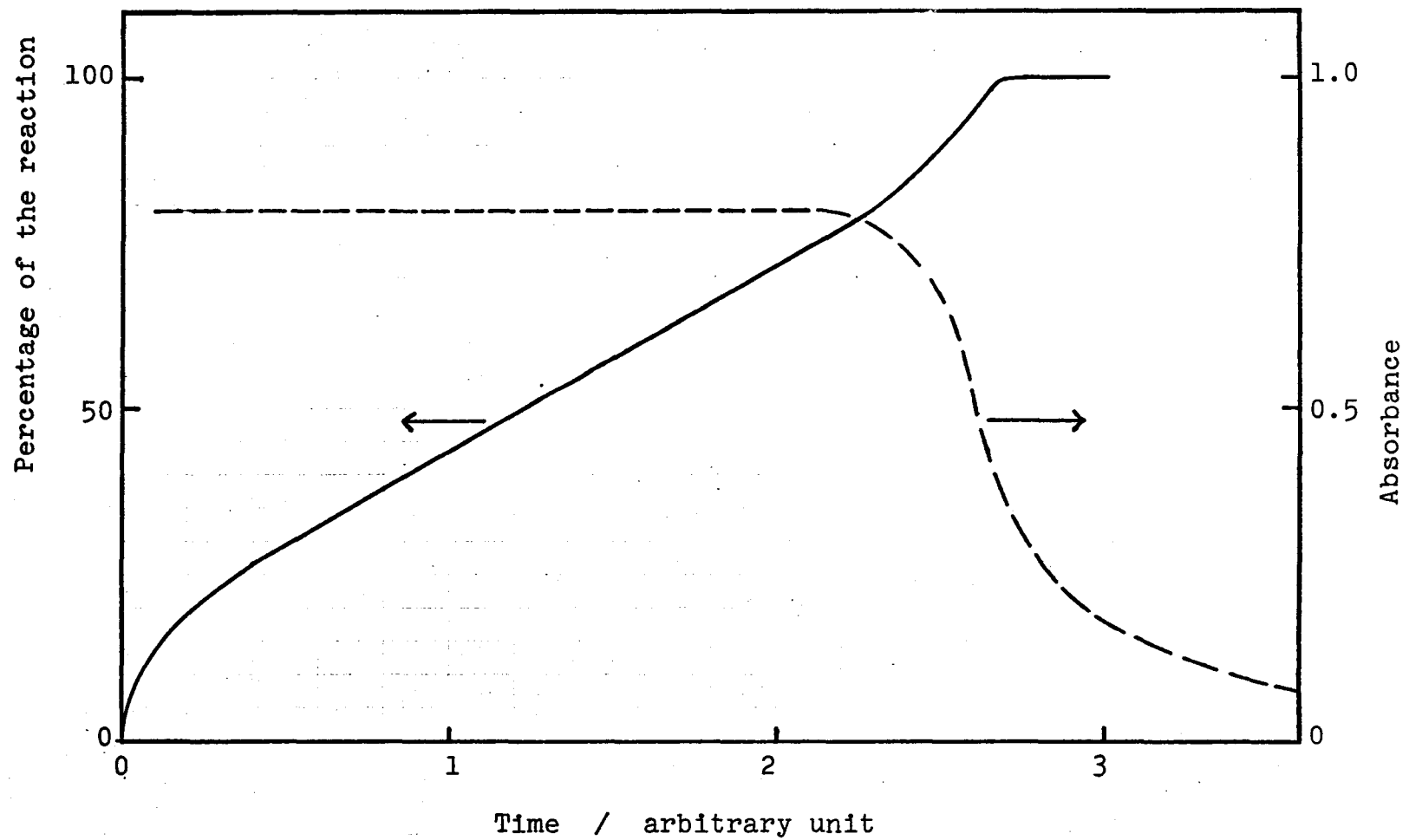


Fig. 7. Schematic diagram of the dependence on time of D_{360} (broken line) and kinetic curve through the path A (solid line).

が一定である間速度曲線は直線的であり、反応終期の褪色時には反応はいくらも速くなる。 D_{360} と直線部分の速度 k_0 との間には量的な関係はなかった (Table 5)。 D_{360} は $[Cu(II)]_0$ にほぼ比例している (Fig. 8)。 k_0 は D_{360} に依存しないが、 $[Cu(II)]_0$ または $[NH_3]_0$ の増加とともに大きくなり、 $[H_2O_2]_0$ の増加とともに減少する (Figs. 9-11)。 以上の結果から、A型の反応の速度は褐色中間体の濃度のみには依存するものではないことがわかる。

ポ-ラログラム 1 M Na_2CO_3 を支持電解質として、A型の反応溶液のポ-ラログラムを得た (Fig. 12-a)。 1と2は H_2O_2 の還元にもとづく電流である。 H_2O_2 にもとづく電流が消失した後(3)、アンミン-Cu(II)錯イオンの平衡混合物による2段階が出現し、褪色が進むとともにその波高値は大きくなった(4-6)。測定は N_2 気中で行なったが、反応によって生成する溶存酸素の影響を除くことはできなかった。

Fig. 12-bには、 $Cu(II)-NH_3$ 混合水溶液のポ-ラログラムを示す。1 M NH_4Cl を支持電解質として使用した。空気による酸化によって $Cu(II)$ 濃度が増すとともにポ-ラログラムは還元電流の方向へシフトするが、波高値は変化しない。

ESRスペクトル 任意の時間間隔で反応中の溶液を採取し、液体窒素で凍結して(Quenching法) ESRスペクトルを測定した。B型の反応においては、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 錯イオンによるシグナルが反応中観測された。A型の反応では、反応終期の褪色時までいかなるシグナルも観測されなかった。褪色時および褪色後は $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 錯イオンのものと同じシグナルが観測された。

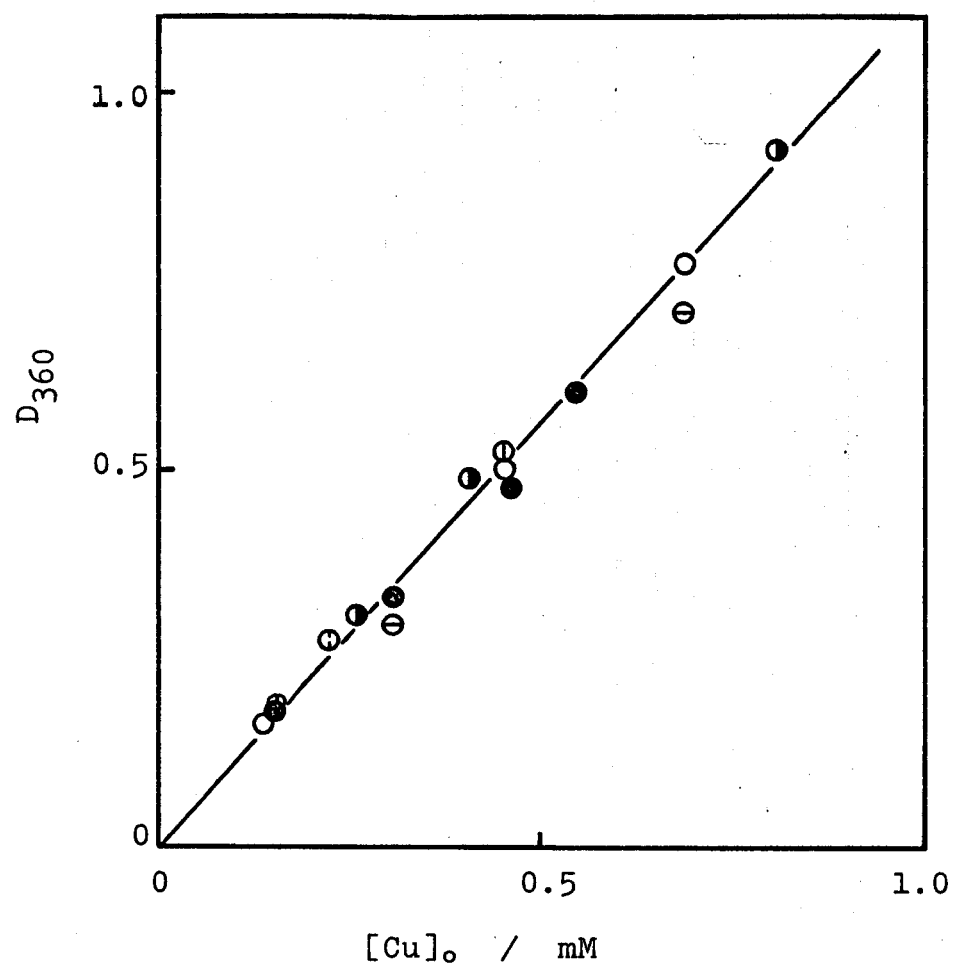
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 錯イオンの ESRシグナルは、77 Kでの凍結速度によってシグナルの形状を変える。試料水溶液を毛细管に入れてすばやく液体窒素中で凍結する場合、または液体窒素中に噴霧して小粒子としてすばやく凍結する場合には、Fig. 13-eに示すような対称的な ESRシグナルが得られる。他方、徐冷してゆっくりと凍結した場合、または eのシグナルを与える試料を 194 Kで処理すると、(f)のシグナルが

Table 5. The Rates of Linear Part, k_o , Versus the
Optical Density at 360 nm

Temperature 30°C

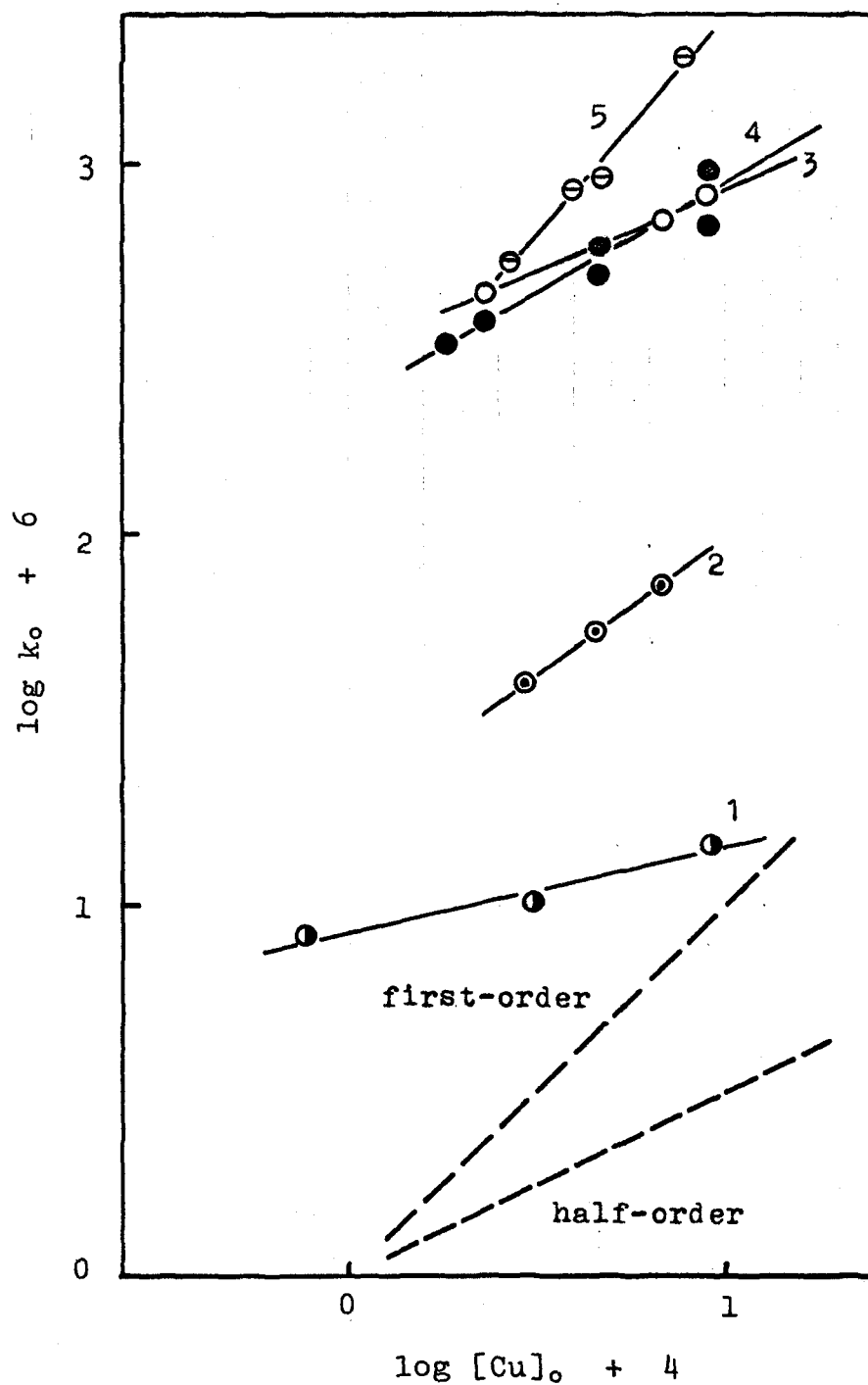
The initial concentrations of

H_2O_2 (10^3M)	NH_3 (10^2M)	CuSO_4 (10^4M)	$D_{360\text{ nm}}$	k_o (10^3M min^{-1})
45	5.8	3.0	0.52	2.6
45	5.8	4.4	0.74	3.4
45	5.8	5.9	1.00	4.0
20	4.8	4.6	0.47	3.6
31	4.8	4.6	0.49	2.4
42	4.8	4.6	0.51	1.8
46	4.9	3.0	0.52	1.6
46	5.9	3.0	0.52	2.0
46	7.4	3.0	0.53	3.4



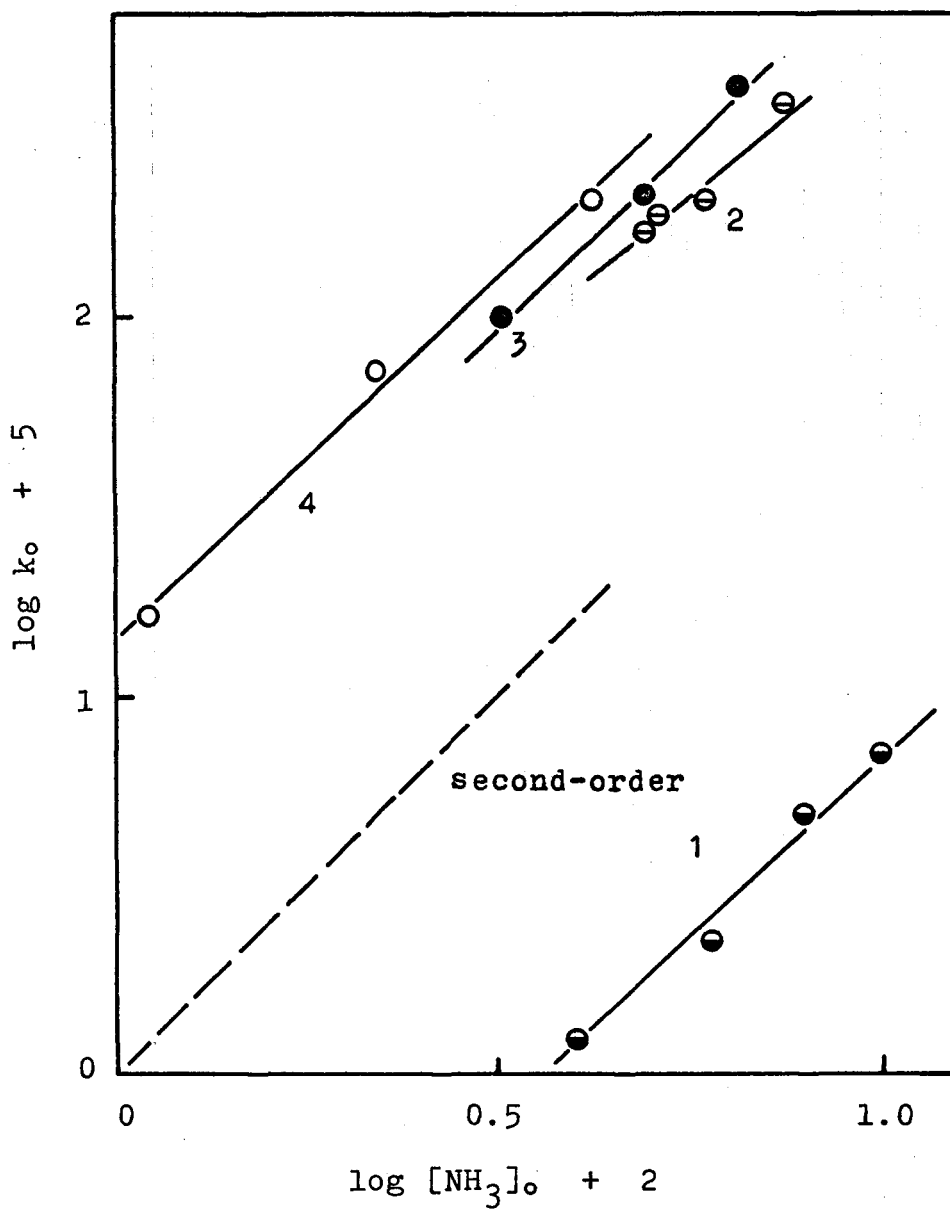
- 0.058 M H₂O₂ and 0.049 M NH₃
- 0.085 M H₂O₂ and 0.054 M NH₃
- ◡ 0.061 M H₂O₂ and 0.047 M NH₃
- ◑ 0.097 M H₂O₂ and 0.049 M NH₃
- ◕ 0.042 M H₂O₂ and 0.041 M NH₃

Fig. 8. The D_{360} vs. $[Cu]_0$ plot.



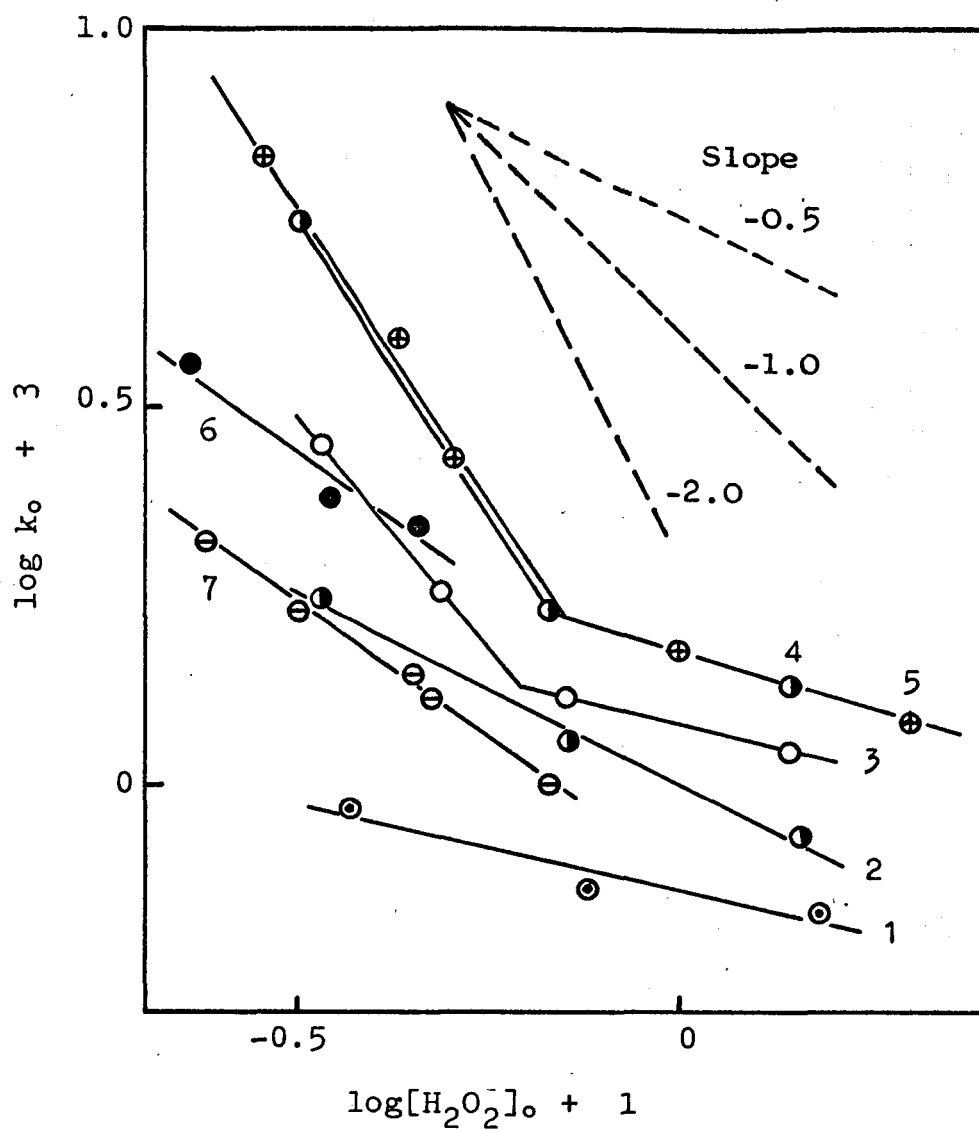
1. 0.03 M H_2O_2 and 0.024 M NH_3 (\odot)
2. 0.064 M H_2O_2 and 0.046 M NH_3 (\ominus)
3. 0.03 M H_2O_2 and 0.047 M NH_3 (\circ)
4. 0.046 M H_2O_2 and 0.13 M NH_3 (\bullet)
5. 0.029 M H_2O_2 and 0.10 M NH_3 ($\omin�$)

Fig. 9. The $\log k_0$ vs. $\log [Cu]_0$ plot.



1. 0.09 mM CuSO_4 and 0.13 M H_2O_2 (●)
2. 0.30 mM CuSO_4 and 0.046 M H_2O_2 (⊖)
3. 0.30 mM CuSO_4 and 0.04 M H_2O_2 (●)
4. 0.25 mM CuSO_4 and 0.04 M H_2O_2 (○)

Fig. 10. The $\log k_0$ vs. $\log [\text{NH}_3]_0$ plot.



1. 0.44 mM CuSO_4 and 0.03 M NH_3 (\odot)
2. 0.44 mM CuSO_4 and 0.04 M NH_3 (\bullet)
3. 0.44 mM CuSO_4 and 0.05 M NH_3 (\circ)
4. 0.44 mM CuSO_4 and 0.06 M NH_3 (\ominus)
5. 0.30 mM CuSO_4 and 0.06 M NH_3 (\oplus)
6. 0.46 mM CuSO_4 and 0.05 M NH_3 (\bullet)
7. 0.25 mM CuSO_4 and 0.04 M NH_3 (\ominus)

Fig. 11. The $\log k_o$ vs. $\log[H_2O_2]_o$ plot.

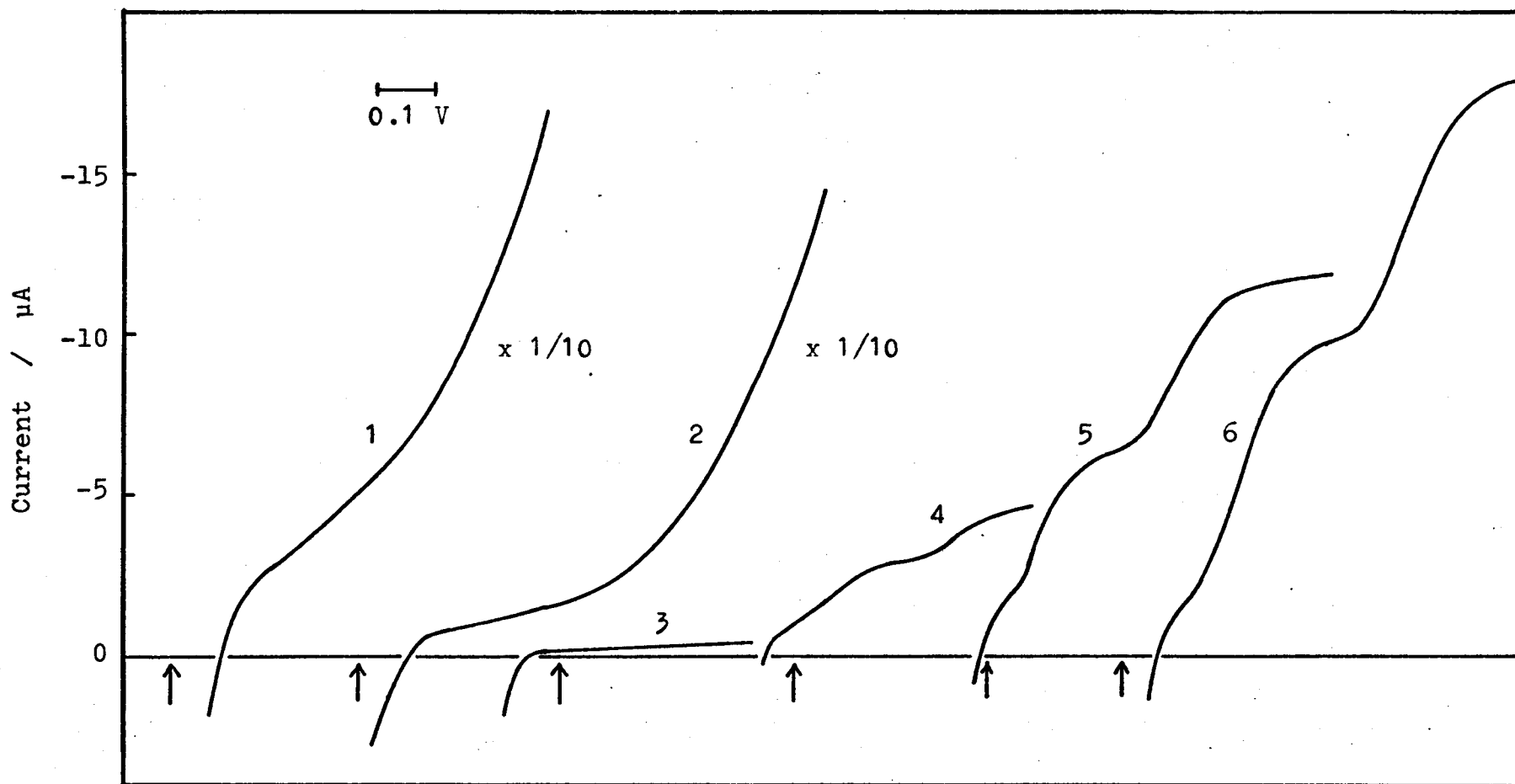


Fig. 12-a. Polarograms of the reaction mixture at 0.8 mM CuSO_4 , 0.12 M NH_3 , 0.14 M H_2O_2 and 1 M NaClO_4 : 1. 10 min, 2. 75 min, 3. 150 min, 4. 300 min, and 5. 310 min after the mixing.
 ↑ : 0 V vs. SCE.

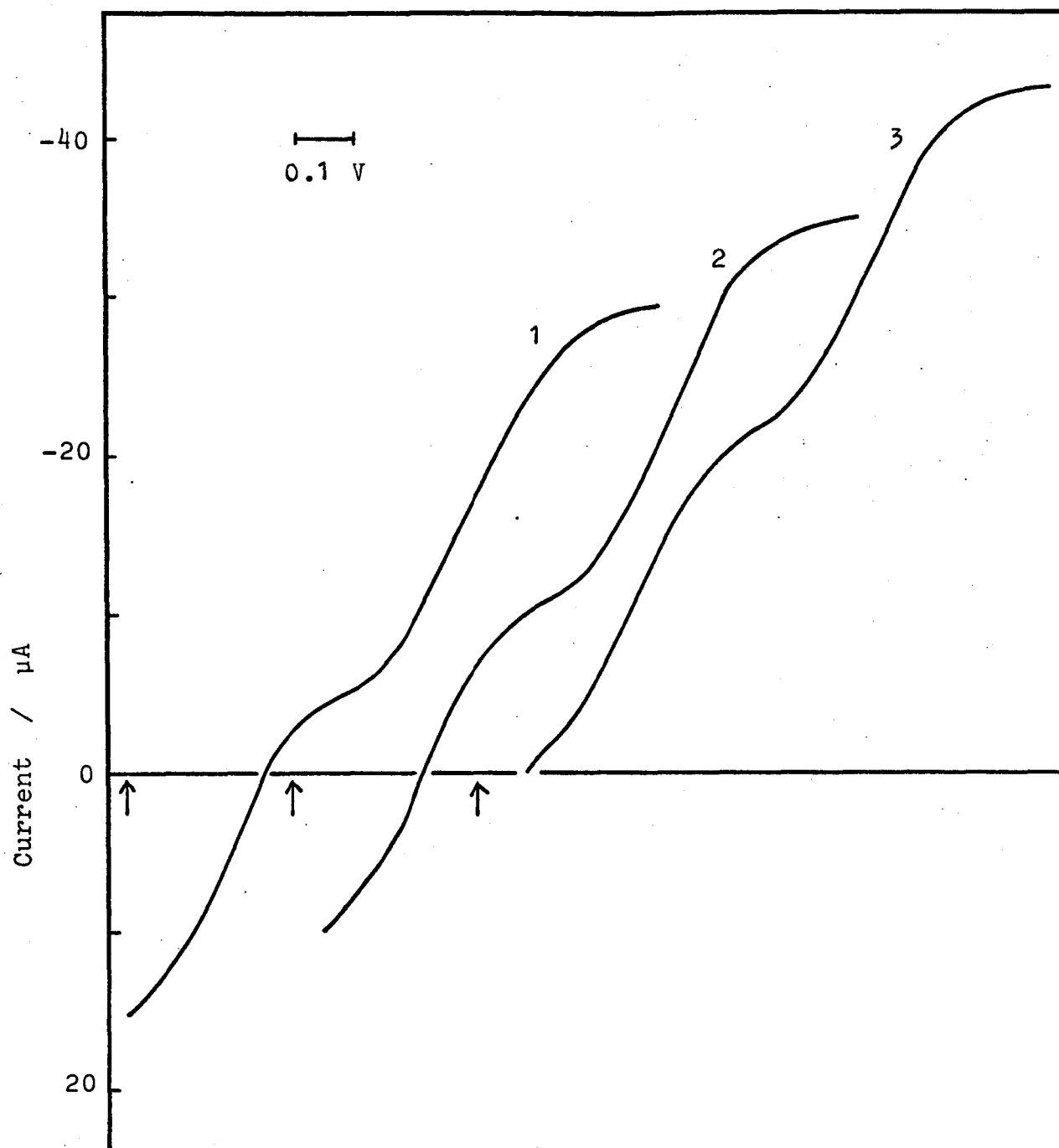


Fig. 12-b. Polarograms of the mixture of copper(I) chloride, ammonia and ammonium chloride : 1. 10 min, 2. 22 min, 3. 45 min after the mixing. \uparrow : 0 V vs. SCE.

得られる。すなわち、軸対称な g -テンソル (g_{\parallel} と g_{\perp}) による特徴を示す ESR シグナル (以後、軸対称なシグナルと略す) が得られる。

Rapid Quenching 法により、反応試薬の混合直後に生成する化学種の ESR スペクトルを測定した。0.05 M CuSO_4 と 1.0 M NH_3 を含む水溶液と 0.9 M H_2O_2 水溶液を使用し、それぞれの流速を調節して種々の混合比の凍結試料を調製した。 CuSO_4 - NH_3 水溶液が過剰のときには、(e)、(f) または (e) と (f) の混ぜた ESR シグナルが観測された。 H_2O_2 が過剰のときには、ESR シグナルは観測されなかった。

その中間の混合比のときに、Fig. 13 の (a) および (b) に示す ESR シグナルが観測された。混合直後に H_2O_2 分解による多量の O_2 が発生するため、これらの試料の $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Cu-NH}_3]$ を見積ることはできなかった。(a) のシグナルを示す試料 (サンプル a と記す) は、194 K で 2.5 hr 処理すると、Fig. 14-a に示す ESR シグナルとなった。シグナル強度は処理時間とともに増し、1.5 hr 処理すると Fig. 14-a とほぼ同じシグナルとなった (Fig. 14-a の感度は、Fig. 13-a の感度の $1/3$ である)。

Fig. 13-b の ESR シグナルを示す試料 (サンプル b) は、194 K で数時間処理してもその ESR シグナルに変化は見られなかった (Fig. 14-b)。サンプル b に UV 光を 1 hr 照射すると、Fig. 14-c の ESR シグナルとなった。 S_2 と S_4 が小さくなって S_1 がいくらか鋭くなっているが、シグナルに基本的な変化は見られなかった。しかしながら、UV 照射した試料を 194 K で 40 min 処理すると、Fig. 14-d の ESR シグナルとなった。このシグナルは、サンプル a を 194 K で処理した場合の ESR シグナル (Fig. 14-a) と基本的に一致している。

pH=7 程度の H_2O_2 水溶液を 277 K で 5 分間 UV 照射して得た遊離の O_2^- ラジカルの ESR シグナルを Fig. 13-c に示す (感度: Fig. 13-b の $1/3$)。 O_2^- に特有の軸対称なシグナルが得られた。サンプル b の ESR シグナル (Fig. 13-b) と形状が類似し、 S_1 の g -値と O_2^- の g_{\parallel} と一致している。しかしながら、Fig. 13-c のシグナルは

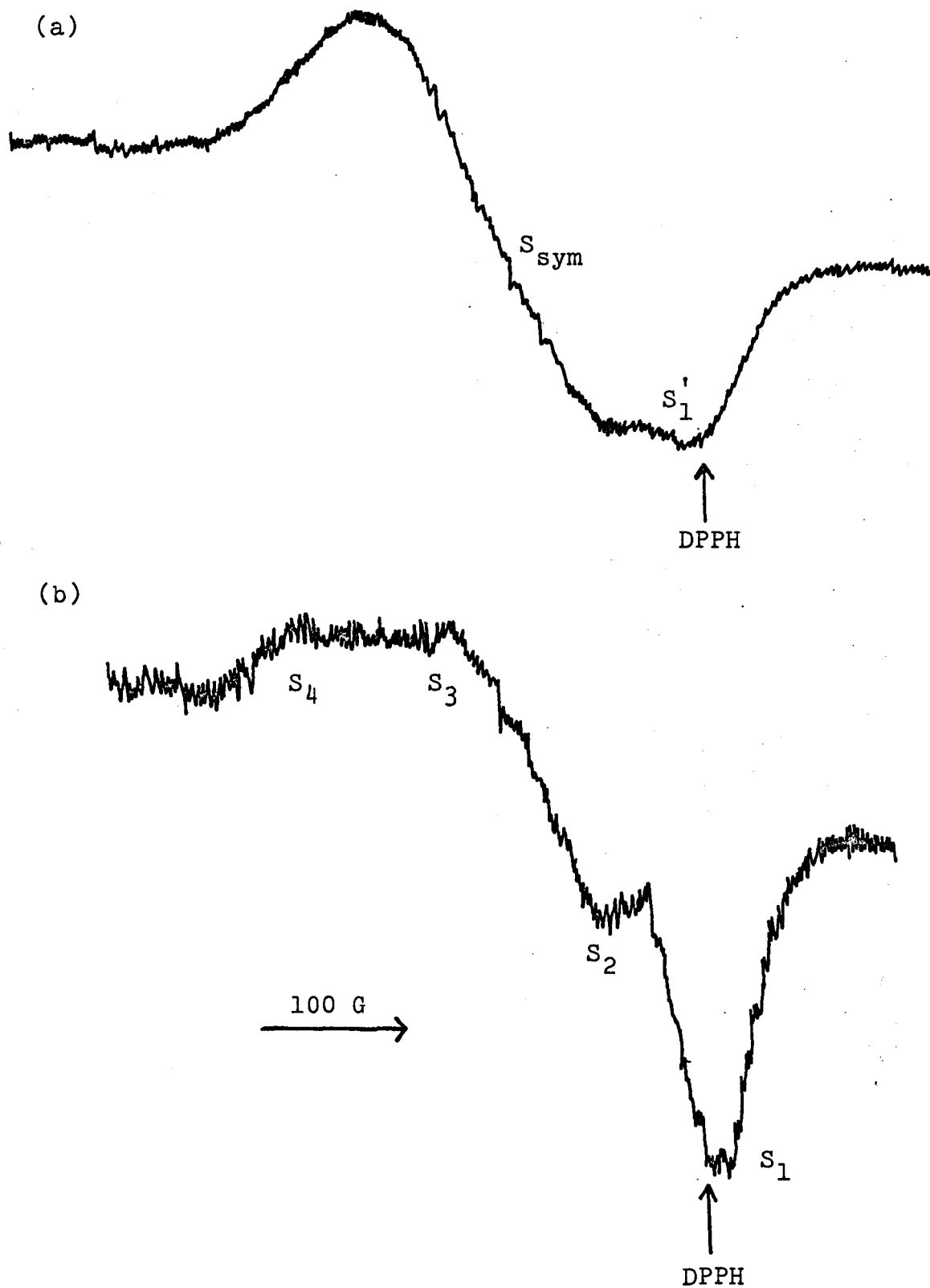


Fig. 13. ESR spectra of the quenched sample of the reaction mixture (a and b) measured at 77 K.

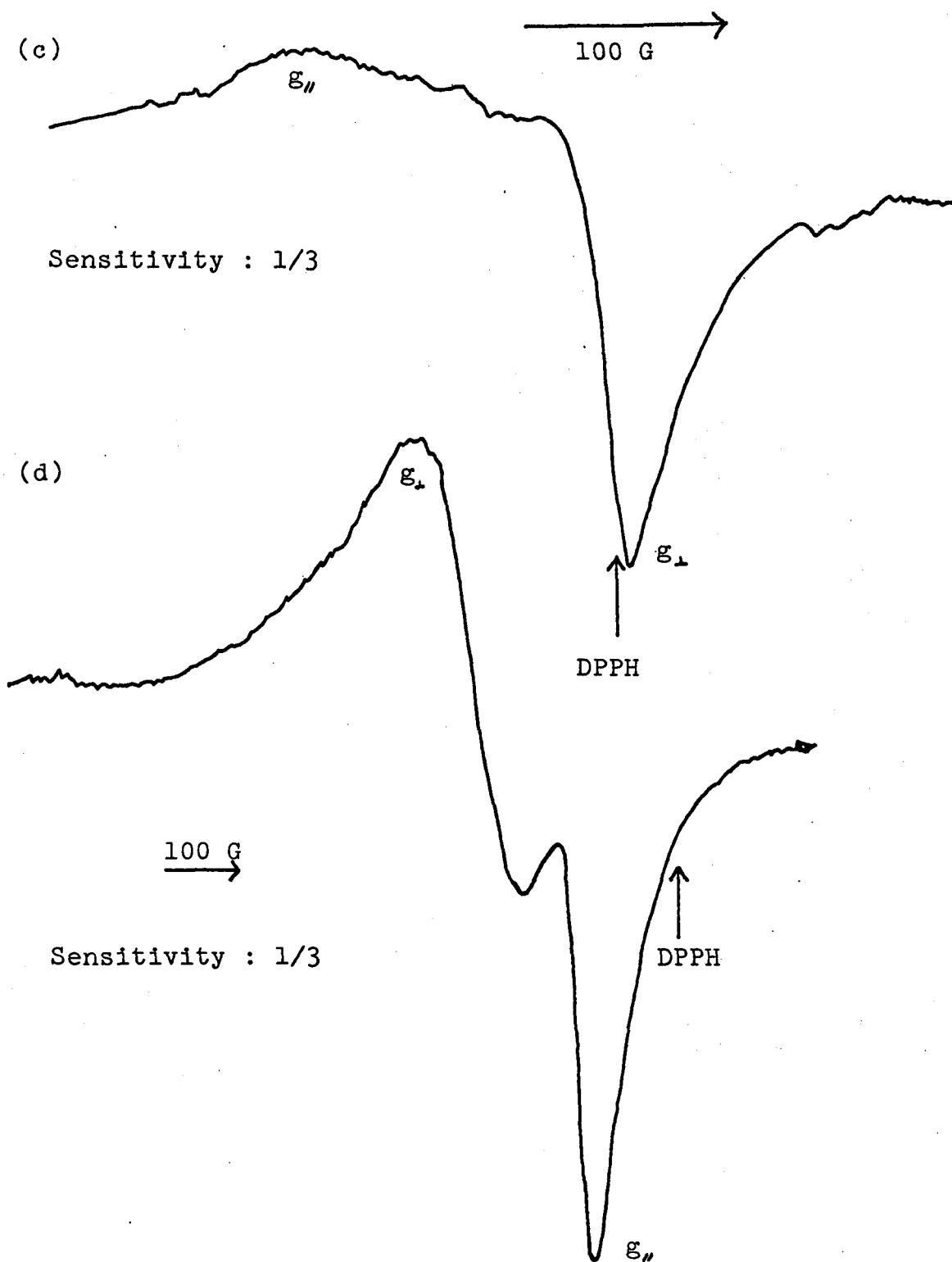


Fig. 13. ESR spectra of O_2^- radical formed by the UV irradiation for five minutes (c) and the frozen $CuSO_4$ aqueous solution (d) measured at 77 K.

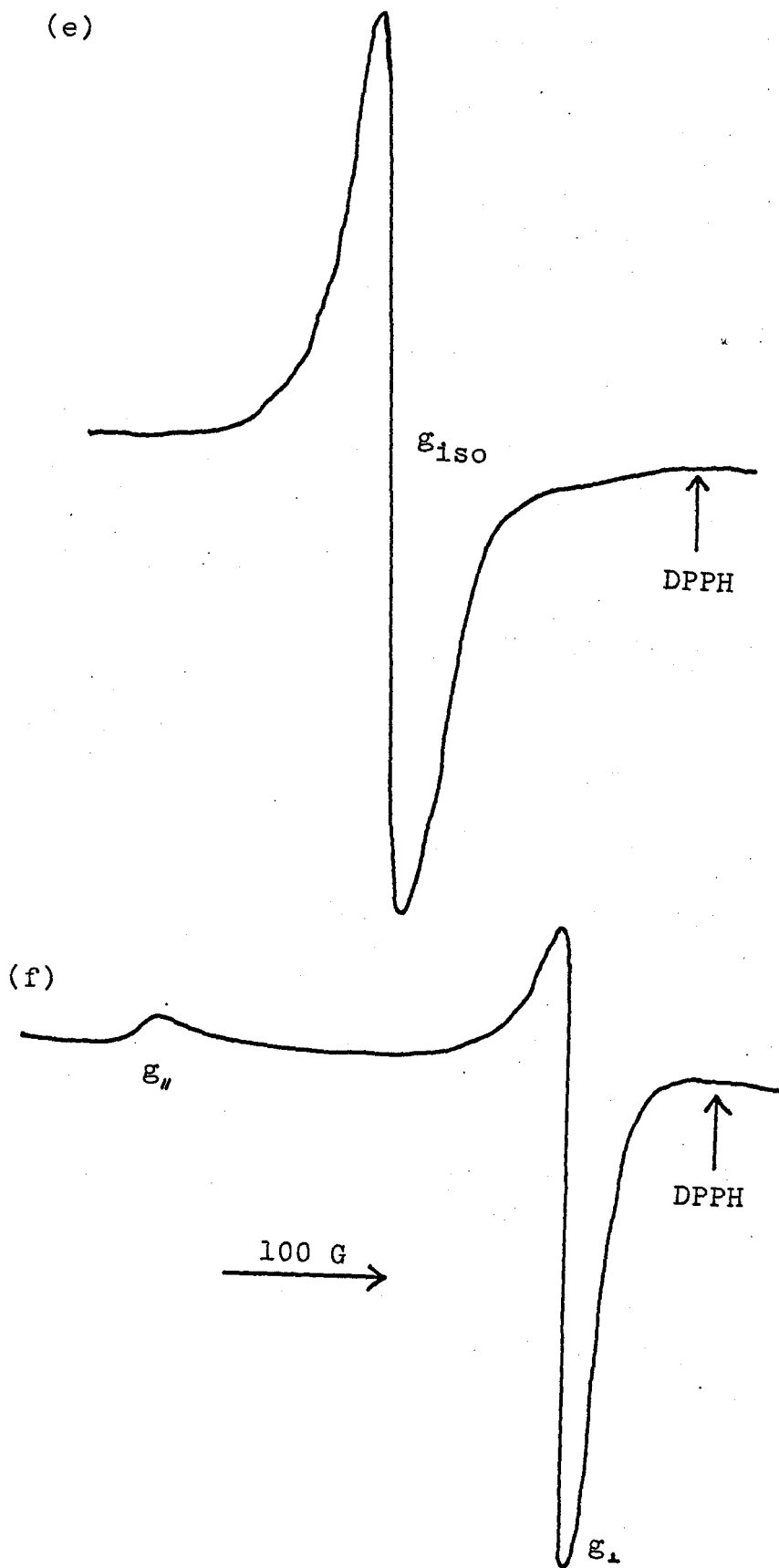


Fig. 13. ESR spectra of the ammine-copper(II) complex ion with the isotropic g -tensor (e) and the anisotropic g -tensor (f) measured at 77 K.

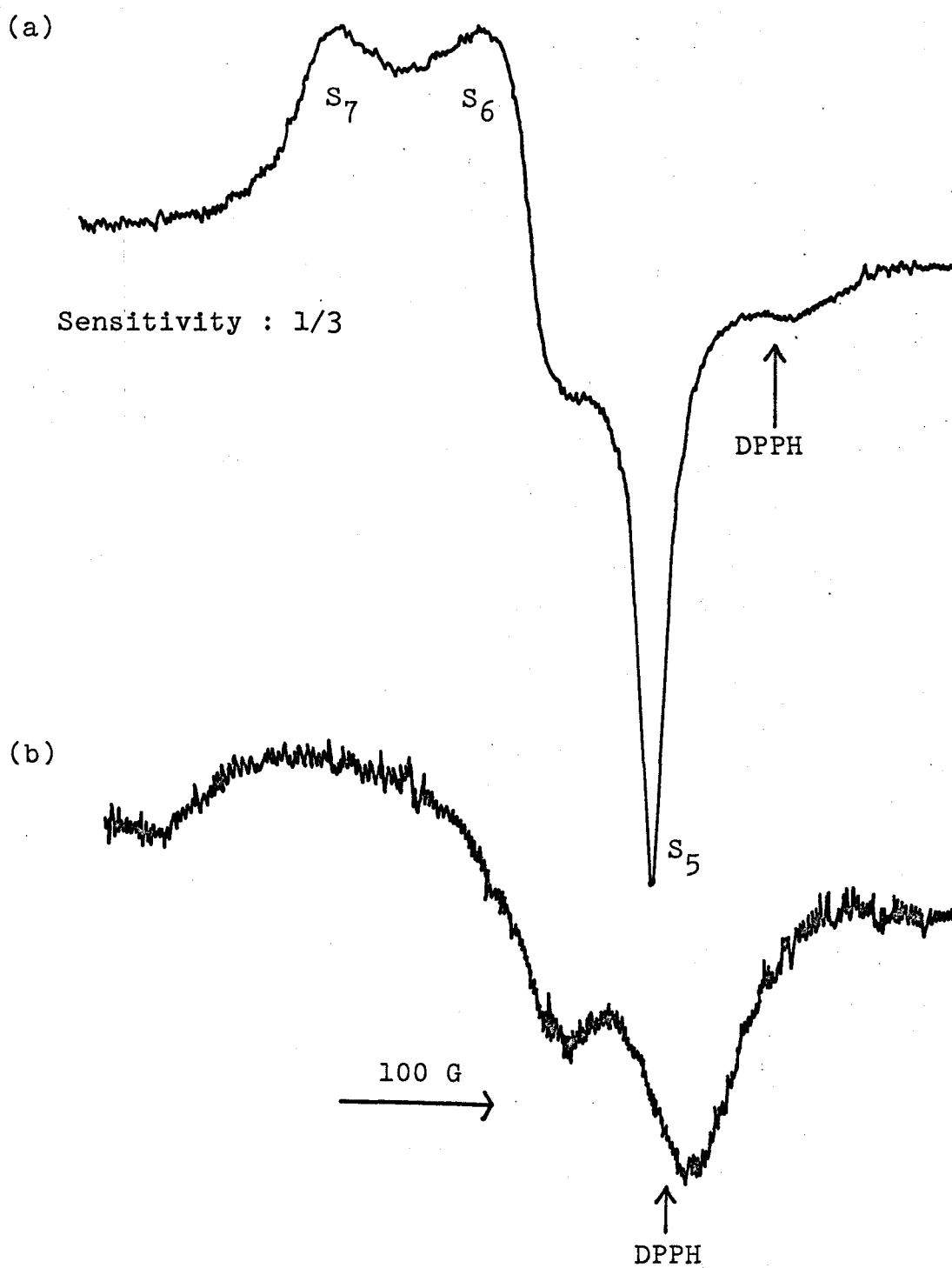


Fig. 14. ESR spectra of the sample a (a) and b (b) annealed at 194 K.

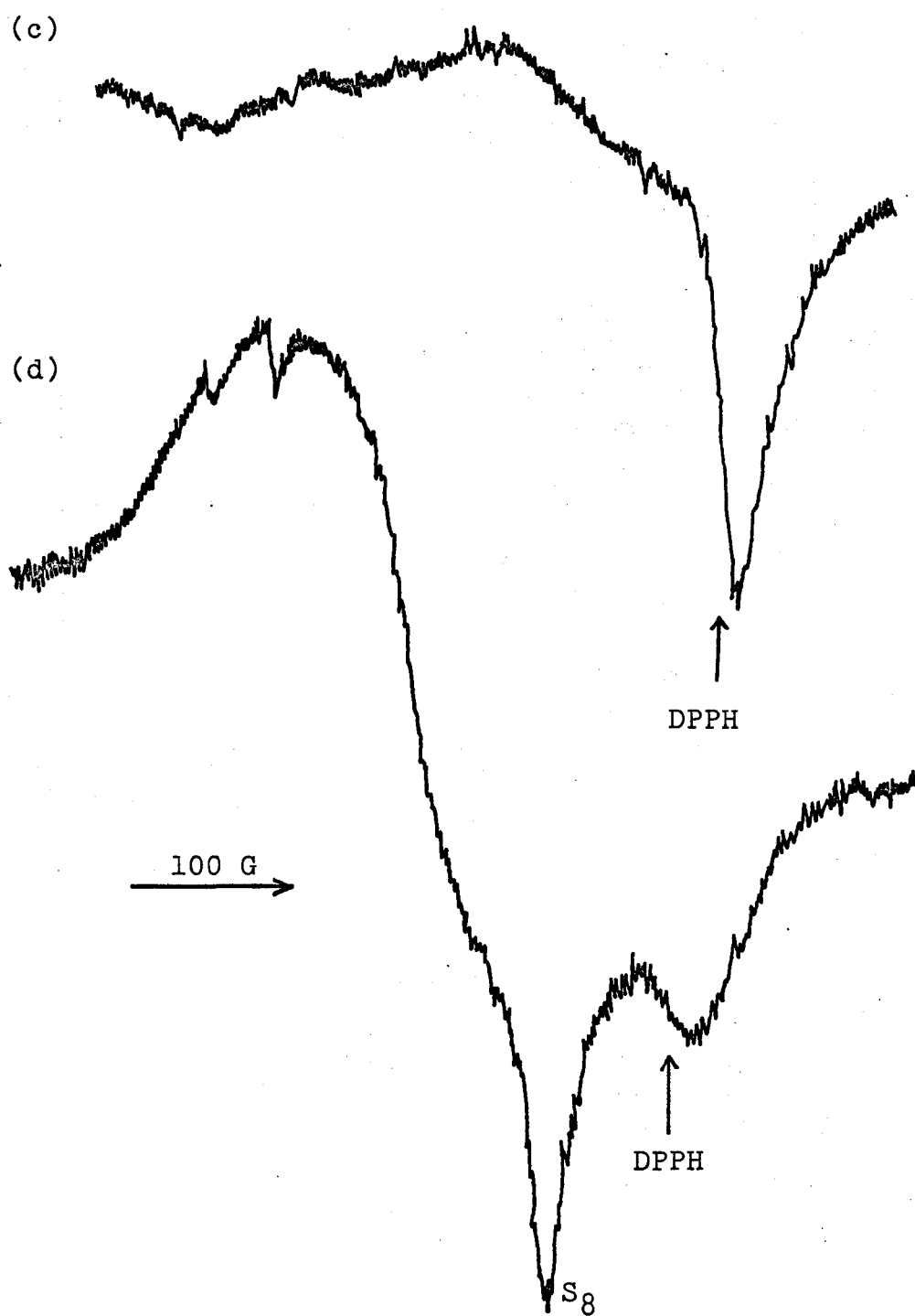


Fig. 14. ESR spectra of the sample B irradiated by the UV light for one hour (c) and annealed at 194 K after the UV irradiation (d).

194Kで10分間処理すると完全に消失した。

H_2O_2 過剰の試料では ESRシグナルは観測されなかったが、それを UV照射すると Fig. 13-c と同じ ESRシグナルを示し、194Kで処理すると消失したので、過剰の H_2O_2 が光分解して生成した O_2^- によるものと結論される。

凍結した $CuSO_4$ 水溶液は軸対称なシグナルを示し (Fig. 13-d)、凍結の速さには依存しなかった。

以上の ESRシグナルの g -値を Table 6 に示す。

サンプル b の温度依存性を Fig. 15 に示す。かなりの高温までサンプル b は安定であることがわかる。

褐色化合物の組成 高濃度の反応試薬を用いて褐色沈殿を生成し、その化学分析を行なった。反応母液より分離したのち、数回水洗して付着している H_2O_2 を除くことに留意した。酸分解による結果と、自己分解による結果を Table 7 に示す。両者と $(H_2O_2 + 2O_2) / Cu$ のモル比はよく一致している (第4欄)。過酸化物は酸分解によって H_2O_2 として滴定されるので、 H_2O_2 と記した。また、自己分解によって O_2 を発生することからも、滴定されたものは Cu に配位していた HO_2^- と考えられる。また、反応進行中に母液より分離した試料の $(H_2O_2 + 2O_2) / Cu$ のモル比は約 0.8 であるので、褐色化合物は過酸物: $Cu = 1:1$ のペルオキシ錯体であることがわかる。ペルオキシ錯体の分解生成成分が現在しているために、1.0 よりも小さなモル比になったものと推定される。ケルダール法によって沈殿中の NH_3 を分析したところ、コン跡程度しか検出されなかった。

褐色沈殿物を水に溶解した場合の紫外可視スペクトルは、A型の反応の褐色化合物のスペクトル (Fig. 6の3) とほぼ一致した。褐色沈殿物を放置すると O_2 を発生して数時間で緑色化合物となり、数日でスカイブルーの化合物となった。褐色化合物および緑色化合物は ESRシグナルを与えなかった。

ルミノールテスト 褐色化合物, H_2O_2 水溶液, $CuSO_4$ 水溶液および $CuSO_4 - H_2O_2$ 混合水溶液を、pH=7 性ルミノール試薬と混

Table 6 g-Value

Compound		g	Remarks
Sample a	S_1'	1.999	Fig. 13-a
	S_{sym}	2.090	
Sample a (194 K)	S_5	2.048	Fig. 14-a
	S_6	2.113	
	S_7	2.174	
Sample b	S_1	1.999	Fig. 13-b
	S_2	2.042	
	S_3	2.103	
	S_4	2.164	
Sample b (UV irradiation)	S_3'	2.087	Fig. 14-c
	S_4'	2.150	
Ammine-Copper(II) Complex	g_{\perp}	2.048	Fig. 13-f
	g_{\parallel}	2.216	
	g_{iso}	2.112	Fig. 13-e
$CuSO_4$	g_{\parallel}	2.066	Fig. 13-d
	g_{\perp}	2.226	
O_2^-	g_{\perp}	1.999	Fig. 13-c
	g_{\parallel}	2.093	

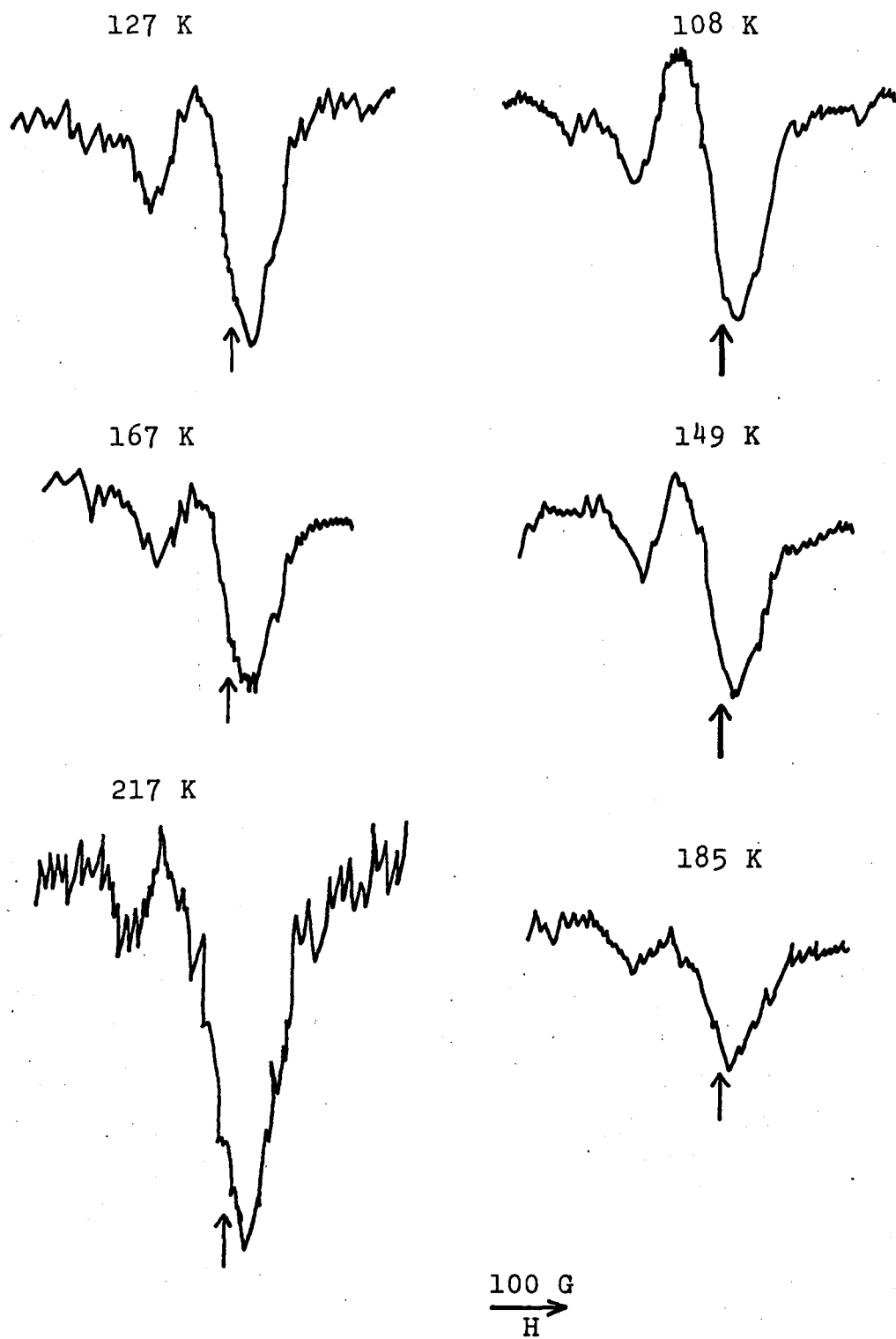


Fig. 15. Dependence of the signal b in Fig. 13 on the temperature. \uparrow : DPPH

Table 7. Analysis of the Brown Precipitate

Time of reaction	H ₂ O ₂ /Cu	Ratio of mols.	
		O ₂ /Cu	(H ₂ O ₂ 2O ₂)/Cu
0 day	0.59 (0)	0.05 (0.33)	0.69 (0.66) ^b
1 day	0.16 (0)	0.02 (0.09)	0.20 (0.18)
2 day	0.01 (0)	0.04 (0.04)	0.09 (0.08)
10 day	0.00 (0)	0.02 (0.02)	0.04 (0.04)
2 min ^a	0.83	0.00	0.83
30 min ^a	0.70	0.04	0.78
120 min ^a	0.81	0.00	0.81

a. The sample was separated from the solution in which the reaction was undergoing.

b. () self-decomposition.

合すると、褐色化合物と $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液では化学発光が観測された。発光強度は、 $\text{1Mn-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液の場合よりも強かった。ルミノール試薬は、 H_2O_2 分解過程に生成する遊離ラジカルとの反応により発光することが知られ、 1Mn オキシ錯体との反応においても発光することが知られている。²⁵⁾

2.4. 考察

2.4.1. 反応速度への反応物濃度の影響

A型の反応の場合、直線部分の速度 k_0 は Cu(II) および NH_3 の濃度が増すと大きくなり、 H_2O_2 の濃度が増すと小さくなる (Tables. 1, 3, 5)。しかしながら、それらの濃度と k_0 との間には、Figs. 9-11に示すように量的な関係式を得ることはできなかった。また、 k_0 は D_{360} には依存せず (Table 5)、褐色化合物は H_2O_2 分解反応に直接寄与するものではないことがわかる。クエン酸- Cu(II) 錯イオンを触媒とした場合には、褐色中間体にもとずく吸光度と H_2O_2 分解速度との対応が見出されており²⁶⁾、本実験結果とは異なっている。

反応終期の褐色時には O_2 の発生が11くらゐ速くなるのが観察される。この事実は、褐色化合物の触媒活性が小さく、その減少とともに触媒活性な Cu(II) 錯体が生成して H_2O_2 の分解反応が促進されるということを示唆している。このことは、 $[\text{CuSO}_4]$ が一定のときは D_{360} が小さいとき、すなわち褐色化合物の定常濃度が小さいとき k_0 が大きいという事実によって支持される (Table 5)。

反応中 D_{360} が一定で速度曲線が直線的となることから、 O_2 の生成に寄与する化学種は定常濃度にあると考えられる。混合直後に D_{360} は一定値に達するのに、速度曲線が直線的となるまでにかかなりの O_2 が発生する (Fig. 7; Fig. 3に見られるように $[\text{NH}_3]_0$ が大きいほどそのズレは大きい)。これには次の理由が考えられる。

- (i) O_2 の気体として発生するまでの時間的ズレによる。すなわち、吸収スプロクトルの応答速度はガスビュレットの応答速度よりも速いことによる。
- (ii) 褐色化合物生成の段階に遊離ラジカルが生成すると考えられるが (Fig. 13-b), 生成した遊離ラジカルによる連鎖反応過程が、しばらく進行したのちにA型の反応が定常状態となることによる。

(i)によれば遅延時間が一定となり実験事実と一致しない。(ii)によれば、反応物の初期濃度と反応速度との間に簡単な量的関係が得られないことが考えられ、実験結果を説明できる。

B型の反応においては, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0$ が小さいと反応は速い。しかし, 褐色化合物が生成するほどに $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0$ が小さくなると反応は遅くなる。最も触媒活性の大きい化学種は $[\text{NH}_4^+]$ が小さい程多量に存在するが, 他方触媒活性の小さい褐色化合物も生成しやすくなる。したがって, 褐色化合物が生成する境界付近で反応速度は最大となる。 NH_4^+ はアミン錯イオンの加水分解反応を抑制してヒドロキソ錯体の生成を妨げる。 NH_4^+ のこの性質が H_2O_2 分解反応を抑制することと関係する(次節)。

$[\text{NH}_3]_0$ が増すと H_2O_2 分解反応は速くなるが, ある濃度以上では反応速度はいくら小さくなる (Table 1)。これは, $[\text{NH}_3]_0$ に依存してアミン-Cu(II) 錯イオンの濃度分布が変わることと関係している(次節)。

H_2O_2 に関する反応次数は, H_2O_2 初濃度や NH_4^+ 初濃度にはあまり影響されないが, NH_3 初濃度の影響を強く受ける (Tables. 1-3)。A型の反応は, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ が大きいとき, $[\text{NH}_3]_0$ が小さいとき, pHが高いときに生じやすい。

2.4.2. 触媒活性な化学種

Cu(II)- NH_3 混合系は, NH_3 の配位数が異なる各種のアミン-Cu(II) 錯イオンの平衡混合物となっている。アミン-Cu(II) 錯イオンの安定度定数を用いて,²⁸⁾ 全アミン=アミ濃度の関数として各種のアミン-Cu(II) 錯イオンの濃度分布を計算すると Fig. 16 のようになる。使用した安定度定数は, 2M NH_4NO_3 媒体中で決定されたものであり, H_2O_2 が共存している本反応系におけるアミン-Cu(II) 錯イオン分布をそのまま示すものではないが, おおよそ対応していると思われる。Fig. 16と Table 1の A-1 反応系列を比較すると, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が他のアミン-Cu(II) 錯イオンより非常に高濃度となっているところで ($[\text{NH}_3]_0 \approx 10^{-2} \text{ M}$), H_2O_2 分解速度が最大となっていることがわかる。 $[\text{NH}_3]_0$ がさらに大きくなると $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンは増すが, 反応はいくら遅くなる。したがって, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンは最も触媒活性な化学種ではないと考えられる。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンの触媒活性が小さくなるという事実は, 置換不活性な四座キレート錯体が H_2O_2 分解反応に対して全く不活性であるという事実⁷⁾と対応している。このことは, Cu(II) 錯イオンと H_2O_2 との反応

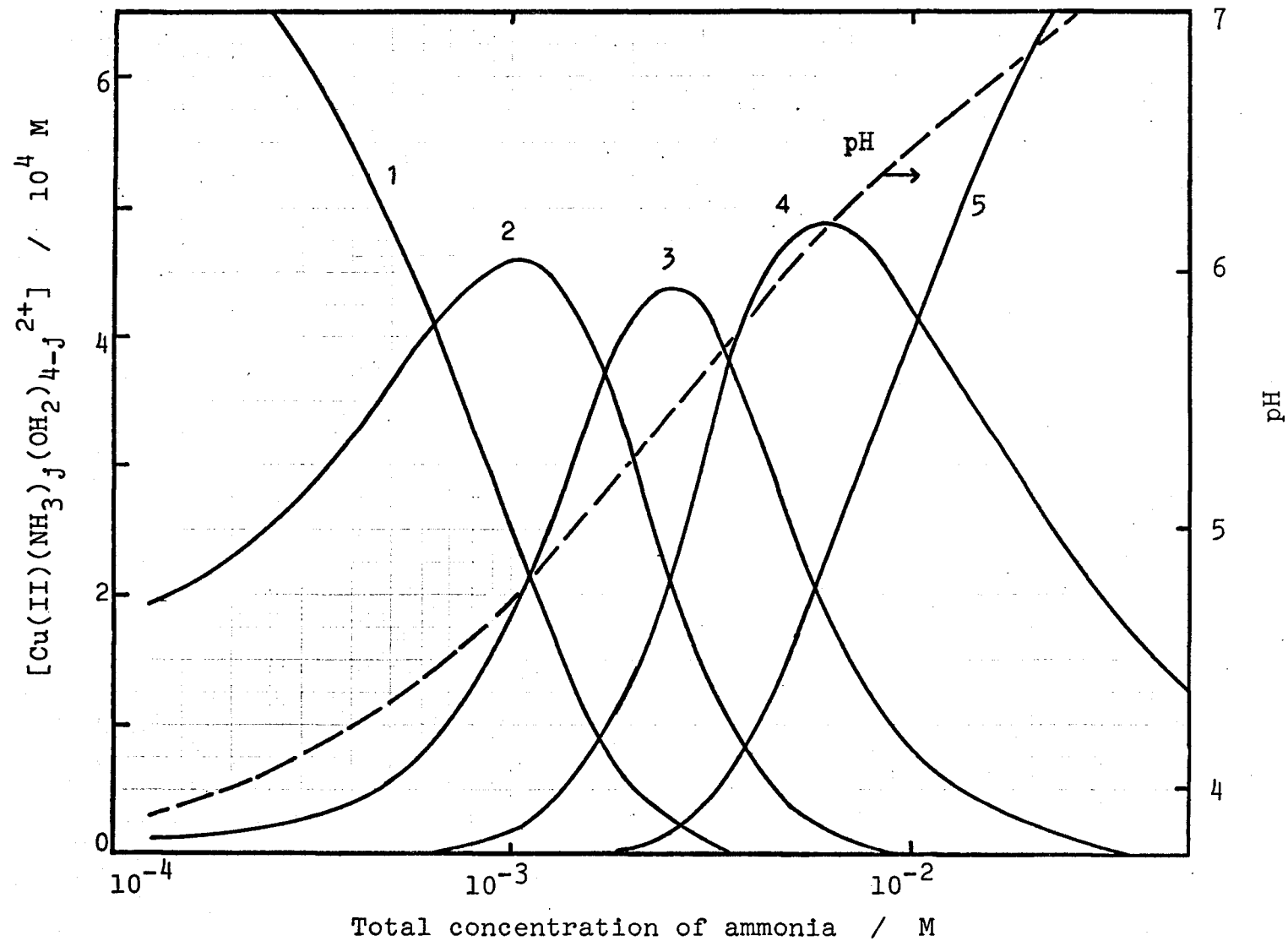
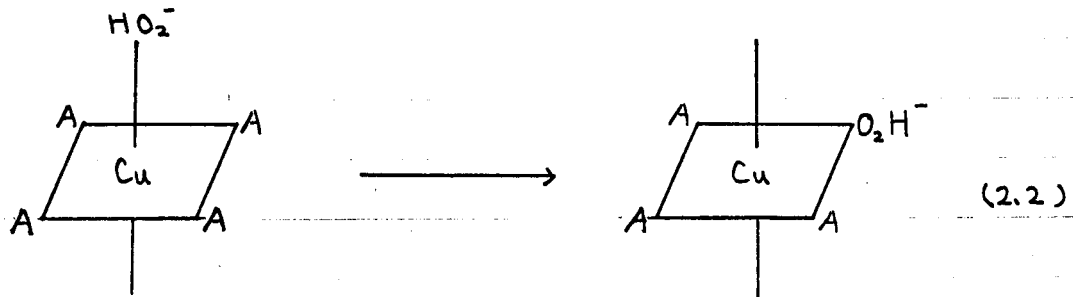


Fig. 16. The distribution of the ammine-copper(II) complex ions at 0.49 mM CuSO_4 and 1.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1. aquo-complex ion, 2. monoammine-, 3. diammine-, 4. triammine-, and 5. tetraammine-complex ion of the copper(II).

が内圏型酸化還元反応であることを示唆している。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ イオンが触媒活性も完全に失ってしまわないでかなりの活性を示す理由として、1つは単座配位子である NH_3 は完全に置換不活性な配位子ではない点が考えられる。他に、アンミン- $\text{Cu}(\text{II})$ 錯イオンは、Jahn-Teller 歪みによって比較的置換活性となると考えられる。すなわち、 $\text{Cu}(\text{II})$ 錯イオンは z 軸方向が伸びた八面体構造であるため、伸びた z 軸上にある2つの配位子(本触媒系では H_2O)の結合はゆるく容易に置換される。²⁹⁾ 最初に z 軸上に配位した HO_2^- イオンは分子内変形によって、最終的には正方平面内の配位座にすべり込む(2.2式)。



キレート錯体よりは単座配位子であるアンミン錯体の方が、 HO_2^- はすべり込み易く置換しやすい。大過剰の $[\text{NH}_3]_0$ では、 HO_2^- による置換の確率が小さく、その速度が小さくなって H_2O_2 分解反応は遅くなる。

B型の反応において、 NH_4^+ の遅延効果が著しいことの原因として、第1にアンモニウム塩が系の pH をいくらか小さくすることによると考えられる。すなわち、 H_2O_2 の酸解離平衡 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$ をいくらか左へずらすために置換化学種である HO_2^- が減少することによると考えることができた。その場合には、 $[\text{H}^+]$ に関して-1次反応になることが期待されるが、遅延効果はもっと著しいものであった。

第2に、 NH_4^+ がアンミン- $\text{Cu}(\text{II})$ 錯イオンの加水分解を抑制し、ヒドロキソ-アンミン- $\text{Cu}(\text{II})$ 混合配位子錯体の生成を妨げることによると考えられる。 OH^- 配位子が非常に置換活性であることは、 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$ 錯イオンは $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ のアquoイオンよりも OH^- による置換反応速度が1000倍も大きい³⁰⁾ことから類推される。また、ヒドロキソトリエチレントトラミン $\text{Fe}(\text{III})$ 錯イオン³⁾、ヒドロキソ-アンミン $\text{Cu}(\text{II})$ 錯イオン³⁾

およびヒドロキソ-クエン酸 Cu(II) 錯イオン²⁶⁾ が、 H_2O_2 分解反応の活性種であると報告されている。すなわち、 OH^- 配位子は非常に置換活性であって、 $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^-$ ($K=150$) の可逆反応により、金属イオンの配位圏内に HO_2^- を生成することを促進する。しかしながら NH_4^+ の添加および NH_3 の過剰な添加はヒドロキソ錯体の生成を妨げて、 H_2O_2 分解速度は小さくなる。

NH_4^+ の遅延効果は、ピロリジン- Cu(II) 錯体を触媒とした場合にもみられる。³¹⁾ この系においては、 OH^- を添加すると H_2O_2 分解速度が増すとともに、ペルオキシ錯体の生成量も増すことが観察されている。これらの事実より、最も触媒活性な錯イオン種として $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})]^+$ を考えることができる。このヒドロキソイオンの濃度は $[\text{NH}_3]$ 、および pH が滴度るとき最大となり、従って分解速度にも至適濃度が観察されることとなる。

H_2O_2 分解反応においてヒドロキソ錯体が生成することは、速度論的研究から推定されてきたことであるが、^{3, 11, 31)} 反応系内にヒドロキソ錯体が生成していることの証拠は得られていなかった。反応終了後に観測された 267 nm の吸収バンドは (Fig. 6 の 4)、反応系内にヒドロキソ錯体が生成することを示すものと思われる。すなわち、 Cu^{2+} 水溶液に少量の NH_3 を加えるとコロイド状の加水分解生成物 (多核ヒドロキソ錯体または水酸化物ポリマー) が得られるが、その上清溶液にはヒドロキソアンミン- Cu(II) 錯イオンが共存しているものと思われる。その上清溶液の吸収スペクトルのピーク (Fig. 6-A, 破線) と一致している。 Cu^{2+} 水溶液や NH_4^+ を多量に加えたアンミン- Cu(II) 錯イオン系においては、そのような吸収バンドは観察されず、 267 nm の吸収バンドはヒドロキソ- Cu(II) 錯イオンにもとづくものと思われる。反応中の溶液には観測されないので、その定常濃度は小さいものと思われる (A 型の反応の場合)。

2.4.3. 褐色化合物について

褐色化合物は、(i) $[\text{NH}_3]$ が小さいとき、(ii) $[\text{NH}_4^+]$ が小さいとき、(iii) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が大きいとき、(iv) pH が高いときに生成しやすい。反応中に分離した褐色沈殿を分析した結果、過酸化銅と Cu のモル比は約

0.8であった。褐色化合物の自己分解の効果を考慮すると、褐色化合物は $\text{Cu:過酸化銅} = 1:1$ のペルオキソ-Cu錯体であると考えられる (Table 7)。また, 77Kでも ESRシグナルが観測されず, Cu(II) の酸化状態が変り反磁性化学種となっている。褐色化合物が反磁性の Cu(I) 化合物であるかどうかを検討するため, A型の反応溶液と Cu(I) 水溶液のポ-ラログラムを測定した (Figs. 12-a, b)。

酸化体と還元体の両者が系内に共存するときのポ-ラログラム可逆波について考える。その場合の電極反応および電極電位は次式で与えられる。



$$E = E_0 + (RT/nF) \ln (C_{0,\text{Ox}} \cdot f_{\text{Ox}} / C_{0,\text{Red}} \cdot f_{\text{Red}}) \quad (2.4)$$

Ox および Red はそれぞれ酸化体および還元体を, C_0 および f は電極表面の濃度および活量係数を示す。溶液相内部に還元体がない場合には, Red および Ox の電極表面の濃度は

$$C_{0,\text{Red}} = i / k_{\text{Red}} \quad (2.5)$$

$$C_{0,\text{Ox}} = (i_{\text{dc}} - i) / k_{\text{Ox}} \quad (2.6)$$

と与えられる。ここで, k_{Red} および k_{Ox} は酸化および還元方向への速度定数, i は電流, i_{dc} は陰極限界電流である。したがって,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}} k_{\text{Red}}}{f_{\text{Red}} k_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{\text{dc}} - i}{i} \quad (2.7)$$

となる。すなわち, Fig. 17-a に示す電流-電位曲線が得られる。

還元体のみが存在する場合も同様にして, 電極電位は

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}} k_{\text{Red}}}{f_{\text{Red}} k_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{\text{da}} - i} \quad (2.8)$$

である。ここで, i_{da} は陽極限界電流である。したがって, Fig. 17-c に示す電流-電位曲線が得られる。

酸化体と還元体が共存する場合には, 電流は酸化反応と還元反応との速度差で決まる。すなわち,

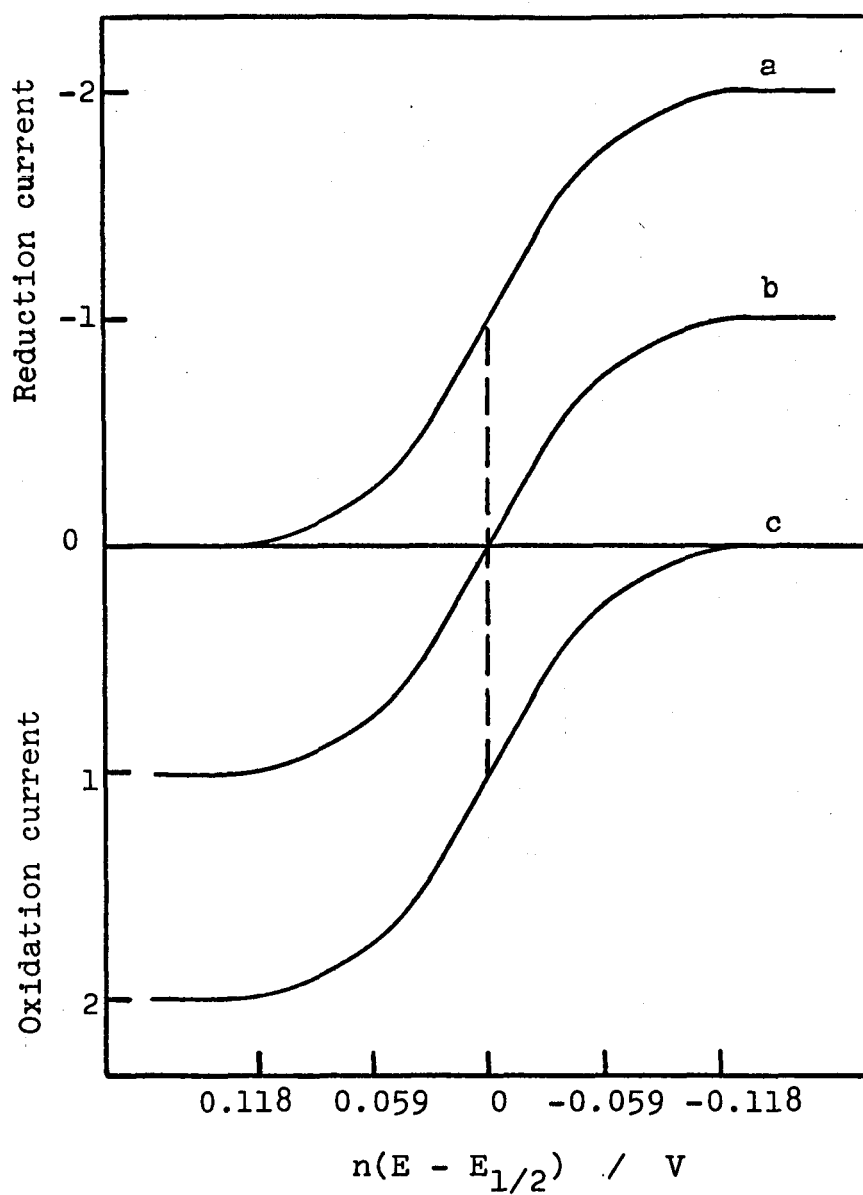


Fig. 17. Reversible polarogram of the mixture of the oxidant and the reductant.

- a. Reduction wave ($C_{\text{Red}} = 0, C_{\text{Ox}} = C$)
- b. Oxidation-reduction wave ($C_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}} = C$)
- c. Oxidation wave ($C_{\text{Ox}} = 0, C_{\text{Red}} = C$)

$$C_{O,Red} = (i - i_{da}) / k_{Red} \quad (2.9)$$

$$C_{O,ox} = (i_{dc} - i) / k_{ox} \quad (2.10)$$

したがって、電極電位として

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox} k_{Red}}{f_{Red} k_{ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{dc} - i}{i - i_{da}} \quad (2.11)$$

が得られ、電流-電位曲線は Fig. 17-b に示すようになる。ここで、 i_{dc} および i_{da} はそれぞれ溶液相内部の酸化体および還元体の濃度に比例する。

測定溶液内で $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$ の化学反応が進行すると、酸化体濃度が増し還元体濃度が減少するために、 i_{da} は小さく i_{dc} は大きくなる。したがって、そのポ-ラログラムは $Cu_2Cl_2 - NH_3 - NH_4Cl$ 混合系のように還元電流の方向へシフトする (Fig. 12-b)。可逆液である限り、酸化体-還元体混合系の半波電位は一定である。Fig. 12-b で半波電位のずれは、 $Cu(II) - NH_3$ 錯イオン系において、 $Cu(II)$ の増加とともにその平衡分布が異なるためである。褐色化合物がアンミン- $Cu(II)$ 錯イオンに変化していくとき、すなわち反応溶液の褪色時にもポ-ラログラムのシフトは観察されない。このことは、褐色化合物が $Cu(I)$ 化合物でないことによるか、または、アンミン- $Cu(I)$ 錯イオンを経ないで直接アンミン- $Cu(II)$ 化合物に変化することによると考えられる。

先にも、褐色化合物はペルオキシ錯体であることを示した。ペルオキシ- $Cu(I)$ 化合物が安定であるとは考え難い。 $Cu(I)$ でないとすると偶数個の電子を持つ $Cu(III)$ 化合物を考えるとすることができる。 $Cu(III)$ は $Ni(II)$ と等電子的である。正八面体構造の $Ni(II)$ 錯体 (O_h 対称) は常磁性化合物であるが、平面正方形構造 (D_{4h} 対称) の $Ni(II)$ 錯体は反磁性化合物であることが知られている ($[Ni(CN)_4]^{2-}$, アセチルアセトナート $Ni(II)$ 錯体など)。 $Cu(III)$ 化合物が反磁性であるためには、 D_{4h} 対称の強い配位子場の中に $Cu(III)$ イオンがなければならぬ。安定な反磁性の $Cu(III)$ 化合物として知られているものは $KCuO_2$ がある。また、 H_2O_2 分解過程で $Cu(III)$ イオンが生成するという報告もある。^{32,33)}

ESR スペクトル測定のための凍結サンプル a は、DPPH の共鳴磁場

近くには中の広い小さな ESR シグナルを示す (Fig. 13-a の S_1')。 S_1' の g -値は S_1 (Fig. 13-b) の g -値と一致し、両者とも 194 K で処理しても消失しないので同一の化学種によると思われる。 S_1' を除くと対称的なシグナル (S_{sym}) となり、その g -値は 2.090 であった。 S_{sym} は 194 K で処理すると、その形状および強度とも著しく異なったものとなる (Fig. 14-a)。 その ESR シグナルは、アンミン-Cu(II) 錯イオンのものとも (Fig. 13-e または f)、 $CuSO_4$ のものとも (Fig. 13-d) 著しく異なっている。 しかしながら、 S_5 の鋭いピークはアンミン-Cu(II) イオンの軸対称な g -テンソルの性質を示すシグナルの g_{\perp} と一致していて、この ESR シグナルはアンミン-Cu(II) イオンと他の Cu(II) 化合物 (多分、 H_2O_2 との錯イオンまたは多核錯イオン) との混合物によることと考えることができる。

凍結サンプル b の ESR シグナル (Fig. 13-b) は、その形状および S_1 の g -値が O_2^- による ESR シグナルとよく一致している。 したがって、 O_2^- によるものと帰属できる。 試料を 194 K で処理しても、さらに高温で測定しても類似のシグナルが得られる (Fig. 14-b, Fig. 15)。 したがって、高温では UV 照射により生成する遊離の O_2^- より安定であることがわかる。

サンプル b を UV 照射すると S_2 は消失する。 S_1 はいくらか鋭くなり、 O_2^- の g_{\parallel} 成分がいくらか強度が大きくなっている (Fig. 14-c)。 このことから、 S_2 は共存していた常磁性化学種によることがわかる。 その g -値は、DPPH のものよりもかなり大きいので遊離ラジカルによるものではなく、Cu(II) 化合物によると思われる。 O_2^- の g_{\parallel} 成分の強度が増すことから、UV 照射により遊離の O_2^- が生成することがわかるが、その照射効率はアンモニア性 H_2O_2 に UV 照射したとき (5 分間で Fig. 13-c) と比較して著しく悪い。 これは、試料中に遊離の H_2O_2 が少なく、反磁性のペルオキシ化合物は光分解に対して安定であるためと推定される (照射は 177 K)。

UV 照射したサンプル b を 194 K で処理するとサンプル a の場合と同じシグナルがあらわれ、処理時間とともに強度を増す (Fig. 14-d)。 これは、UV 照射により生成した遊離の O_2^- が 194 K 処理により消失するときに反磁性 Cu 錯体 \rightarrow Cu(II) 化合物の反応の開始剤として作用するためと推定される。

サンプル b の g_{\parallel} (S_3 または S_4) は、遊離の O_2^- の g_{\parallel} よりも大きい。 O_2^- の g_{\parallel} はそれを囲む環境によって影響されることが知られている。すなわち、 O_2^- の g -テンソルは次式で与えられる。³⁴⁾

$$g_x = g_e \frac{\delta}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} + \frac{\lambda}{\Delta} \left[\frac{\delta + \lambda}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} - 1 \right] \quad (2.12)$$

$$g_y = g_e \frac{\delta}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} + \frac{\lambda}{\Delta} \left[\frac{\delta + \lambda}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} + 1 \right] \quad (2.13)$$

$$g_z = g_e + \frac{2\lambda}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} \quad (2.14)$$

ここで、 g_e はフリースピンの g -値 (2.0023)、 λ は O_2^- のスピン-軌道結合定数、 δ は O_2^- の分子軌道の 2つの $2P\pi_g$ 準位のエネルギー分離で、 Δ は不対電子軌道 ($2P\pi_g$) と $2P\sigma_g$ 軌道とのエネルギー分離である。

(2.12) 式と (2.13) 式の第 2 項が無視できると、

$$g_{\perp} = g_x = g_y = g_e \frac{\delta}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} \quad (2.15)$$

$$g_{\parallel} = g_z = g_e + \frac{2\lambda}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} \quad (2.16)$$

となつて、軸対称な g -テンソルによる特徴を示す ESR シグナルが得られる。 $\lambda/\delta \ll 1$ のときには、 g_{\perp} は g_e に近いが g_{\parallel} は δ に依存して異なる。

δ は O_2^- ラジカルをとりまく環境に依存する。したがって、 g_{\parallel} も環境によって変わる (Table 8)。水やメタノールなどの凍結溶媒中にある O_2^- の g_{\parallel} は小さいが、 Na_2O_2 や KCl などのイオン結晶中にある O_2^- の g_{\parallel} は大きな値を示す。本実験で得られた O_2^- の g_{\parallel} 成分が S_4 ($g = 2.164$; Table 6 のサンプル b) であるとする、 Na_2O_2 マトリックス中の O_2^- の g_{\parallel} ($= 2.175$) に近い。 S_3 ($g = 2.103$) であるとする、UV 照射によって得られる氷の中の O_2^- の g_{\parallel} ($= 2.093$) に近い。Fig. 13-b のシグナルは、 $Cu(II)$ によるシグナル (S_2 および S_3 または S_4) が混ざっている上に、そのシグナル強度が小さく S/N が悪いので、 g_{\parallel} 成分を正確に決定することはできなかった。 S_1 と S_3 および S_2 と S_4 の対をそれぞれ g_{\perp} と g_{\parallel} の対として ESR スペクトルのシミュレーションを行なった結果、類似のシグナルを得ることができた。

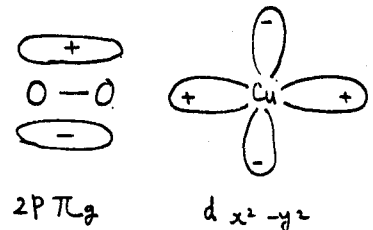
Table 8 Principal g-Values of O_2^- Trapped
in Different Matrices

Matrix	g_{\perp}	g_{\parallel}	ref.	
Water	1.9987	2.118	1	
Methanol	2.0018	2.077	1	
Na_2O_2	1.991	2.188	1	
	2.000	2.175	2	
KCl	1.9512	1.9551	2.4359	3

- 1) J. E. Bennett, B. Mile and A. Thomas, Trans. Faraday Soc., 64, 3200 (1968).
 - 2) A. D. McLachlan, M. C. R. Symons and M. G. Townsend, J. Chem. Soc., 952 (1959).
 - 3) W. Känzig and M. H. Cohen, Phys. Rev. Lett., 3, 509 (1959).
- W. Känzig, J. Physics Chem. Solids, 23, 479 (1962).

サンプルbで得られた O_2^- ラジカルが、遊離の O_2^- ラジカルに比して高温においても安定であるということは、それが反磁性の Cu イオンに配位しているためと考えられる。たとえば、 $Ti(IV)-H_2O_2$ や $V(IV)-H_2O_2$, $Ce(IV)-H_2O_2$ 混合系で検出されたラジカルは、それぞれ反磁性の $Ti(IV)$, $V(IV)$, $Ce(IV)$ に配位したものであり、室温の水溶液中では HO とか HO_2 , O_2^- のような遊離ラジカルはここまで検出されていない。したがって、反磁性の Cu 化合物としては、還元形である $Cu(I)$ 化合物と酸化形である $Cu(III)$ 化合物が考えられる。ホーロログラムの測定においては、 $Cu(I)$ 化合物の証拠を得ることはできなかった。したがって、反磁性の $Cu(III)$ 錯体を仮定する。

既に述べたように反磁性の $Cu(III)$ 錯体は D_{4h} 対称性の錯体でなければならぬ。 D_{4h} 対称の場合には、 $Cu(III)$ イオンは $d_{x^2-y^2}$ 空軌道を持つ。軌道の対称性から、 $d_{x^2-y^2}$ と O_2^- ラジカルの不対電子軌道 $2p\pi_g$ とは重ならない(右図)。従って、 $2p\pi_g$ 軌道から $d_{x^2-y^2}$ 軌道への電子移動は困難となり、 $Cu(III)$ に配位していても O_2^- は安定であると考えられる。遊離の O_2^- は、194Kでは凍結固体中で拡散し消滅すると考えられるが、 $Cu(III)$ に配位した O_2^- は拡散できないため高温でも安定であると推測される。



$Cu(I)$ イオンは閉殻構造のイオンであるために、 O_2^- からの電子移動は困難と考えられるが、 $Cu(I)$ イオンは H_2O_2 と容易に反応して $Cu(II)$ イオンになることはよく知られていて、褐色のペルオキシ-Cu 錯体が室温でも比較的安定であることを説明できない。

ESR スペクトルでは、スピン-格子緩和時間が小さくなって線幅が広がると、シグナルは観測されなくなる。しかしながら、 $Cu(II)$ 化合物においては、そのような例は得られていない。また、高濃度の常磁性化合物を含有する粉末試料では双極子-双極子相互作用によって線幅が広がり、シグナルの検出が困難となる。 CuO 粉末は、そのままでも 0-4000 ガウスの磁場範囲にシグナルとして観測された。また、 $S=1$ の三重項状態になって

いるときにも、ESRシグナルを検出することが困難となる。Cu(II)の二重項体やCu(II)の二核錯体は、77KでのESRシグナルの観測則によって三重項状態にあることが確認されてきた。磁化率の測定は行なわなかったが、以上の事実を考慮して褐色化合物は反磁性化学種であると結論した。

2.4.4. 反応機構について

前述のように、反磁性のCuに配位した O_2^- ラジカルにもとづくESRシグナルが検出された。この事実は、 H_2O_2 分解過程に遊離ラジカルが生成することを示唆している。Ti(III)- H_2O_2 混合系では、あらかじめTi(IV)を添加しておく、配位ラジカルによるシグナル強度が増加することが知られている。^{20,24)} したがって、Ti(III)- H_2O_2 間の反応によって生成した遊離ラジカルがTi(IV)に配位するか、あるいはTi(IV)に配位している H_2O_2 と反応して配位ラジカルが生成すると考えられた。このことは、Ti(III)- H_2O_2 系における主反応は遊離ラジカルとTi(IV)の生成であり、配位ラジカルの生成は副反応であることを示している。

アンミン-Cu(II)錯体による H_2O_2 分解反応においては、反応試薬の濃度と H_2O_2 分解速度との間に一定の関数式が得られず、また、 H_2O_2 に関する反応次数が整数または半整数とならないで試薬濃度に依存して複雑に変化するという事実から、本反応は複雑な遊離ラジカル連鎖機構に従っていると推定される。ルミノールテストによって化学発光が観察されたという事実は、この推論を支持するものである。

したがって、次のように推論することができる。A型の反応においては、 H_2O_2 とアンミン-Cu(II)錯イオンとの間の開始反応によって遊離ラジカルが生成するため、アンミン-Cu(II)錯イオンは触媒活性の小さい褐色化合物となるためにもはや遊離ラジカルは生成しない。最初に生成した遊離ラジカルによる連鎖反応が消滅すると、反応は定常的となり H_2O_2 分解速度は一定となる(直線部分)。他方、B型の反応においては、反応系内に触媒活性なアンミン-Cu(II)錯イオンが常に存在するため遊離ラジカルの生成がくり返され、見かけ上反応が定常的となり H_2O_2 に関する反応次数が一定となる。

以上の結果および考察から, Fig. 18 に示す反応スキームを提案する。最も触媒活性な化学種として化合物 II を, 褐色化合物として化合物 III を考える。相当量の NH_4^+ が存在するときは, ヒドロキソ錯体は生成しないでほとんど化合物 I (アンミン-Cu(II) 錯イオンの平衡混合物) となっている。化合物 I の触媒能は小さい ($x=3$ または 4 はかなり大きい) が, H_2O_2 の分解過程で系の pH がいくらか増加して (中性の非緩衝溶液で観察された), 化合物 II が増す。したがって, 自己触媒反応の場合と同様に速度曲線は S 型曲線となる。 $[\text{NH}_4^+]$ が小さく系の pH が高いと ヒドロキソ-アンミン-Cu(II) 錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{OH})(\text{OH}_2)_{3-x}]^+$ が増すが, 適度な $[\text{NH}_3]$ となるとき触媒活性な化合物 II が最大となり反応は速くなる。さらに pH が高くなると H_2O_2 が増すと化合物 III が増して触媒活性な化合物 II は減少する。化合物 III は, pH が高く, $[\text{NH}_3]$ が小さく, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ が大きいとき生成しやすいので反応 2 と 3 が考えられる。

A 型の反応においては, Cu(II) による ESR シグナルが観測されないので褐色のポリオキソ錯体として化合物 III の Cu(III) 化合物を推定した。ここで反応 2 が反応 3 より速いときは, アンミン-Cu(II) 錯イオンは直ちに化合物 III となり, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が大きい間は化合物 III の定常濃度が維持される。反応 3 の速さは, 化合物 III の自己分解の速さより推定することができるが, $[\text{NH}_3]$ が小さいときは反応 2 に比較して相当に遅い。また, 反応 2 はストップウォッチによる測定によって数十ミリ秒で定常濃度に達するものであった。したがって, 直線的な速度曲線は反応 3 と反応 5 の酸素発生にもとずいている。それ故, 直線部分の速度 k_0 は褐色化合物 III の濃度ばかりでなく $[\text{NH}_3]$ や $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ にも依存する。

化合物 III が生成するときには, 混合直後に配位状態にある O_2^- ラジカルが検出された。これは, 化合物 III の生成過程に H_2O_2 からの遊離ラジカルが生成し, その遊離ラジカルが生成した化合物 III に配位するが, または, 化合物 III に配位した過酸化化物と反応して配位ラジカルが生成したものと考えられる。したがって, Fig. 18 に示したように反応 2 による遊離ラジカルが生成し, それと化合物 III とが反応して (反応 6) 化合物 IV を生成する反応経路を考へることができる。A 型の反応の初期には, 生成した遊

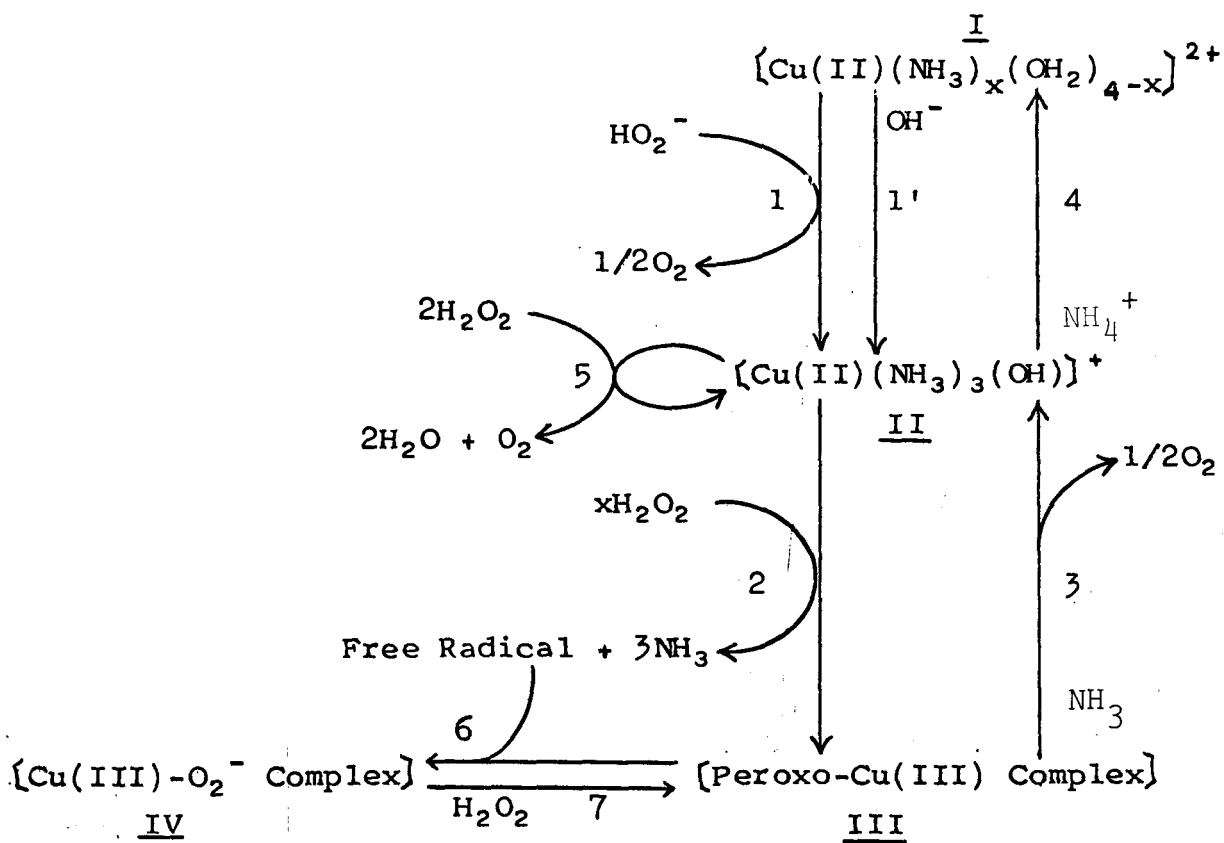


Fig. 18. Schematic diagram of the reaction paths of the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by the ammine-copper(II) complex ions.

離ラジカルによる連鎖反応過程により H_2O_2 分解反応が持続する。しかしながら、その連鎖反応過程は停止反応が連鎖伝播反応よりも優勢であり、徐々に消滅し、反応は定常的となって速度曲線が直線的となる。すなわち、Fig. 18 の反応 2, 3, 6, 7 を考えることにより A 型の速度曲線を説明できる。

B 型の反応においては、反応 1 および 5 により H_2O_2 分解反応が進行する。S 型速度曲線の反応初期には反応 1 が効果的である。褐色化合物が生成するときには、速度曲線には反応 3 も寄与するが、化合物 II Ⅰ が相当量存在するため、その寄与は無視できる。すなわち、反応 3 は反応 5 と比較して非常に遅い。褐色化合物が生成するときには化合物 II Ⅰ はそれだけ減少するが、褐色化合物の共存下でも反応速度が最大となるのが観察される (Table 2 の S-1, S-2, S-3 系列)。これは、その反応条件下で系の化合物 II が最大となるためと考えられる。

以上のように、Fig. 18 の反応スキームにより本実験で得られた複雑な結果を総合的に説明できる。反応機作の詳細に立ち入るためには、各反応過程を独立に取り扱うことができるような反応条件を見出すことが必要である。アンミン- Cu(II) 錯イオン系を触媒とした場合は、初期濃度条件のわずかな変化が反応過程の著しい変化をもたらすために不適当である。他方、そのことは H_2O_2 分解反応の全容を把握する目的には好ましいものであることが本研究結果より明らかである。

2.5 結 び

アンミン-Cu(II)錯イオンによる H_2O_2 の接触分解反応について、速度論的に検討するとともに、反応中の触媒の変化や反応中間体について分光学的に検討した。特に、反応中のCu(II)の挙動およびCu-基質間相互作用についての知見を得ることを目指した。本研究の結果、次のことが明らかになった。

本反応は反応試薬の初濃度に依存して複雑にその様相を変えるが、少なくとも2つの基本的に異なる道筋を持つ。すなわち、反応中に生成する褐色化合物に関連した反応過程(速度曲線は直線的)と、褐色中間体には依存しない反応過程(H_2O_2 に関する反応次数は1~2次)がある。

これまでペルオキシ-Cu(II)錯体と推定されていた褐色化合物は、Cu:過酸化物のモル比が1:1の反磁性のペルオキシ-Cu錯体であることが明らかになった。また、この褐色化合物は H_2O_2 分解速度に直接寄与するものではないことがわかった。

反応試薬の混合直後に、反磁性のCuイオンに配位した O_2^- ラジカルを検出した。この事実は、本反応が遊離ラジカルの生成を伴うものであることの有力な証拠である。そのことは、ルミノメテストによっても支持された。

触媒系の錯イオン平衡を考慮することによって、最も触媒活性な化学種はトリアンミンヒドロキシCu(II)錯イオンであると推定された。

反磁性の褐色中間体は、ホーログラムの測定やESRスペクトルの測定より、Cu(I)化合物であることの証拠が得られずCu(III)化合物と推定した。

これまでの本反応の速度論的研究においては、褐色中間体の生成やその役割、および H_2O_2 に関する反応次数などに多少の不一致があったが、触媒系の溶液内錯イオン平衡を考慮した本研究において、複雑な本反応の全容が明らかとなった。特に、褐色中間体の役割や構造、配位した O_2^- ラジカルの検出など、本反応の中間過程について直接の知見を得た。このことは、 H_2O_2 の接触分解反応という古典的なテーマに対する一つの前進であると考える。

Bibliography

- 1) F. Haber and J. Weiss, Proc. Roy. Soc. (London), A147, 332 (1934).
- 2) G. Wada, T. Nakamura, K. Terauchi and T. Nakai, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 447 (1964).
- 3) J. H. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4715 (1955).
- 4) S. B. Brown, P. Jones and A. Suggett, "Inorganic Reaction Mechanism," edited by J. O. Edwards, Interscience Publishers, New York (1970) p. 159; F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions," 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1967) p. 487.
- 5) T. Kaden and H. Sigel, Helv. Chim. Acta, 51, 947 (1968).
- 6) H. Sigel and G. Blauer, *ibid.*, 51, 1246, 2246 (1968).
- 7) H. Erlenmeyer, P. Waldmeier and H. Sigel, *ibid.*, 51, 1795 (1968).
- 8) R. Grieser, B. Prijs and H. Sigel, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7758 (1969).
- 9) 柴田雄次, 金子英雄, 日化, 44, 166 (1923).
- 10) 河口武夫, 東京学芸大学紀要(4部), 20, 67 (1968).
- 11) B. Kirson, Bull. Soc. Chim. France, 957 (1952).
- 12) I. B. Bersuker and S. Budnikov, Theor. Eksp. Khim., 3, 799 (1967).
- 13) W. T. Dixon and R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 3119 (1963).

- 14) H. Fisher, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71, 685 (1969).
- 15) F. Sicilio, R. E. Florin and L. A. Wall, J. Phys. Chem., 70, 47 (1966).
- 16) K. Takakura and B. Ranby, *ibid.*, 72, 164 (1968).
- 17) Y. S. Chiang, J. Craddock, D. Mickewich and J. Turkevich, *ibid.*, 70, 3509 (1966).
- 18) A. R. Metcalfe and W. A. Waters, J. Chem. Soc., 340 (1967).
- 19) M. S. Bains, J. A. Arthur and O. Hinojosa, J. Phys. Chem., 72, 2250 (1968).
- 20) Y. Shimizu, T. Shiga and K. Kuwata, *ibid.*, 74, 2929 (1970).
- 21) T. Ozawa, Y. Kirino, M. Setaka and T. Kwan, 日化, 92, 304 (1971); J. Catal., 15, 209 (1969).
- 22) E. Saito and B. H. J. Bielski, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4467 (1961).
- 23) A. Samuni and G. Czapski, J. Chem. Soc. (Dalton), 487 (1973).
- 24) A. Samuni, J. Phys. Chem., 76, 2207 (1972).
- 25) R. D. Gillard and A. Spencer, J. Chem. Soc., A, 1761 (1970).
- 26) A. Glasner, J. Chem. Soc., 904 (1951).
- 27) J. H. Baxendale and J. A. Wilson, Trans. Faraday Soc., 53, 344 (1957).
- 28) L. G. Sillén and A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, London (1964) p. 152.

- 29) T. J. Swift and R. E. Connick, *J. Chem. Phys.*,
37, 307 (1962).
- 30) J. F. Below, Jr., R. E. Connick and C. P. Coppel,
J. Amer. Chem. Soc., 80, 2961 (1958); R. E. Connick
and C. P. Coppel, *ibid.*, 81, 6389 (1959).
- 31) B. Kirson, *Bull. Soc. Chim. France*, 404 (1953).
- 32) I. S. Teletov and A. D. Veleshinets, *Ukrainskii Khim.*
Zhur., 4, 463 (1929); *ibid.*, 6, 53 (1931); *Chem. Abstr.*,
24, 5248 (1930); 25, 5633 (1931).
- 33) T. P. Vorobeva, V. M. Berdnikov and A. P. Purmal,
Kinet. Katar., 11, 100 (1970).
- 34) J. E. Bennett, B. Mile and A. Thomas, *Trans. Faraday*
Soc., 64, 3200 (1968).

第 3 章

銅(II) イオンによる L-アスコルビン酸の酸化反応

3.1. 緒 言

3.2. 実 験

3.2.1. 試 薬

3.2.2. 速度論的測定

3.2.3. 可視スペクトル および ESR スペクトルの測定

3.3. 銅(II)イオンによる L-アスコルビン酸の酸化反応

3.3.1. 反応溶液の紫外吸収スペクトル

3.3.2. 速度論的結果

3.3.3. 反応機作

3.4. L-アスコルビン酸-銅(II)錯体の検出

3.4.1. 可視吸収スペクトル

3.4.2. ESR スペクトル

3.5. 結 び

3.1. 緒言

L-アスコルビン酸はビタミンCとして知られ、その生物化学的な重要性のために酸素による酸化反応(自動酸化反応)について、多くの研究がなされてきた。¹⁻⁷⁾ 特に、酵素のアスコルビン酸オキシダーゼは、L-アスコルビン酸の自動酸化反応に対して特異性を示すが、その活性は酵素中に含まれるCu(II)イオンによると考えられている。⁸⁾ また、L-アスコルビン酸の自動酸化反応は、Cu(II)、Fe(II, III)、Cd(II)、Zn(II)、Al(III)など多数の金属のイオンおよび錯イオンによって触媒作用を受けが、Cu(II)イオンによる効果は特に著しい。⁵⁾

Cu(II)イオンを触媒としたL-アスコルビン酸の自動酸化反応の研究は、1936年にBarron, DeMeio およびKlemperer によってなされ、⁹⁾ その後1944年にWeissbergerとLuvalleは速度論的研究を詳細に行なった。²⁾ 近年では、KhanとMartell¹⁰⁾ および小方ら¹⁾ によって速度論的研究がなされた。これらの速度論的研究によって、L-アスコルビン酸-Cu(II)錯体の生成およびアスコルビン酸ラジカルの生成を含む反応機構が提案された。

1961年にYamazakiとPietteは、⁸⁾ アスコルビン酸オキシダーゼによる酸化反応 および H_2O_2 -イロキサントール混合試薬による酸化反応において、アスコルビン酸ラジカルの生成をESRスペクトルによって検出した。その後、アルカリ性水溶液中での自動酸化、¹¹⁾ Ti(III)- H_2O_2 混合試薬による酸化、¹²⁾ 放射線分解による酸化など、¹³⁾ 種々の酸化手段を利用してL-アスコルビン酸ラジカルを生成し、そのESRスペクトルより遊離ラジカルの構造、電子状態および酸解離定数についての知見が得られた。しかしながら、Cu(II)イオンを触媒としたL-アスコルビン酸の自動酸化過程においては、遊離ラジカルが生成することの証拠は得られていない。

L-アスコルビン酸-Cu(II)錯体の生成について、KhanとMartellは混合直後のpHの値を測定し、それを解析して錯体生成の証拠とし、且つ、平衡定数として $\log K_{CuMA} = 1.57 \pm 0.03$ を得た。¹⁰⁾ しかしながら、その方法には問題があるとして、小方らは紫外可視吸収スペクトルによる錯体生成の証拠を得ようとして、 $CuSO_4$ -EDTA-L-アスコルビン酸混合溶液の

吸収スペクトルを測定した。¹⁴⁾ その結果、L-アスコルビン酸 1価アニオン (HA^- と略記する) の吸収ピークが 5 nm 短波長側へシフトすることを観察し、それを $\text{Cu(II)}-\text{EDTA}-\text{HA}^-$ 混合配位子錯体が生成していることの証拠と考えた。

Stolyarov と Amantova は、多数の非還元性の金属イオンと L-アスコルビン酸との錯体形成について分光学的研究を行なった。¹⁵⁾ この研究によつて、非還元性の金属イオンが L-アスコルビン酸と錯イオンを形成すると、 $\text{pH } 7-9$ では $380-420\text{ nm}$ に吸収ピークが観察され、分子吸光係数が増大することが明らかとなった。しかしながら、彼らは被還元性の Cu(II) イオンや Fe(III) イオンについては測定しなかった。

Laurence と Ellis は、ストップフロー法を用いて Fe(III) イオンと L-アスコルビン酸との錯形成反応を研究し、錯イオンのスペクトルおよび安定度定数を得た。¹⁶⁾ L-アスコルビン酸- Fe(III) 錯体は 560 nm に吸収ピークを示し、数百ミリ秒で吸光度が最大に達した後、数秒で消失することが明らかとなった。

Mehrotra は、L-アスコルビン酸と $[\text{Fe(II)}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンとの間の反応の速度論的研究を行なつて、その反応の律速段階は HA^- と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ イオンとの相互作用であると報告している。²⁰⁾

羽田野と加藤は、空気中では CuCl_2 と L-アスコルビン酸との反応によつて Cu(II) -テヒドロアスコルビン酸錯体が生成し、その吸収スペクトルのピークは 720 nm および 790 nm に観察されると報告している。¹⁷⁾

以上に概観したように、非還元性の金属イオンおよび Fe(III) イオンについては、L-アスコルビン酸との錯体生成について有力な証拠が得られているが、 Cu(II) イオンとの錯体生成に関してはその直接的な証拠や得られた安定度定数には問題が残されている。

本研究においては、L-アスコルビン酸と Cu(II) イオンとの相互作用についての知見を得る目的で、あらかじめ酸素を除去した L-アスコルビン酸水溶液と Cu(II) イオン水溶液とを混合して、吸収スペクトルの時間変化を観測した。その結果、酸素がない場合にも L-アスコルビン酸は Cu(II) イオンによりテヒドロアスコルビン酸に酸化されることがわかった。そこで、

最初にL-アスコルビン酸とCu(II)イオンとの反応の速度論的研究を行なった。

Cu(II)イオンとL-アスコルビン酸の反応の速度論的研究では、 HA^- はむしろ265 nmの吸光度の変化よりその反応速度を追跡したため、0.1 mM程度の反応試薬を使用した。この濃度では、錯体の生成に伴う吸収スペクトルの変化を観測することはできなかった。そこで、高濃度(0.01 - 0.1 M)の反応試薬を混合して、錯体の生成に伴うCu(II)イオンのd-d遷移スペクトルの変化を期待して可視吸収スペクトルを測定した。高速掃引の分光光度計を使用して、420 nmに吸収ピークを持つ短寿命の中間体の吸収スペクトルを得た。Rapid Quenching法によるESRスペクトルの測定によつて、その中間体がL-アスコルビン酸-Cu(II)錯体によるものであることを確認した。

流動法やRapid Quenching法、Quenching法などによつて反応溶液のESRスペクトルを測定して遊離ラジカルの生成を検討したが、その証拠を得ることはできなかった。

3.2. 実験

3.2.1. 試薬

硫酸銅と酢酸銅は、市販特級試薬を再結晶により精製した。L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸1ナトリウム塩、酢酸および酢酸ナトリウムは市販特級品をそのまま使用した。L-アスコルビン酸の濃度は、緩衝溶液の量とこれに溶解した試薬の量とから計定した。Cu(II)イオンの濃度は、チオ硫酸ナトリウム標準液によるヨウ素滴定により決めた。使用した蒸留水は、反応溶液調製前に30分間 N_2 ガスを吹きこんで溶存酸素を除いた。緩衝液の調製には、0.1M酢酸および0.1M酢酸ナトリウム水溶液を使用した。

L-アスコルビン酸-Cu(II)錯体の分光学的研究の場合には、1M酢酸および1M酢酸ナトリウム水溶液を用いて緩衝液を調製した。L-アスコルビン酸水溶液は使用の都度新しく調製し、Cu(II)水溶液は貯蔵溶液を緩衝剤で希釈して使用した。

3.2.2. 速度論的測定

L-アスコルビン酸の吸収極大は、中性溶液中では265nmに、酸性溶液中では245nmにあつて、それぞれアスコルビン酸1価アニオン(HA^-)および未解離のアスコルビン酸(H_2A)による。^{1,10)} 本研究が行なわれたpH 4-6の範囲では、 HA^- が H_2A および A^{2-} (アスコルビン酸2価アニオン)よりも多く、265nmの HA^- による吸光度の減少より HA^- の減少速度を測定した。測定には、島津SV-50自記分光光度計に組み込んだ手製のストップフロー装置(5mm石英セルを使用)を使用した。装置および混合室とセル部分をFig. 1に示す。Dead Timeは流速 $15\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ で100msである。

酢酸緩衝液および1mM $CuSO_4$ 水溶液は265nmには吸収バンドを持たない(Fig. 4の破線)。反応速度の解析には初速度法を用いた。反応溶液中の溶存酸素を除くために、反応溶液の調製の前後30分間 N_2 ガスを吹き込んだ。

pHの測定には、日立-堀場F-5 pHメーターを使用した。反応試薬

溶液の pH と反応後の溶液の pH との相違は 0.02 以下であった。反応速度は pH 4-6 で測定した。pH < 4 では H_2A による吸収バンドにより、また、pH > 6 ではコロイド状酸化第一銅の生成¹⁸⁾により、265 nm の吸光度による反応速度の測定が妨害される。265 nm における HA^- の分子吸光係数が大きい ($\sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ため、pH 4-6 では 0.3 mM 以上の L-アスコルビン酸を使用することはできなかった。

硫酸銅と酢酸銅とで反応速度に相違は認められなかった。

3.2.3. 可視スペクトルおよび ESR スペクトルの測定

0.01 - 0.1 M の反応試薬を用いて、ストップフロ-高速掃引分光光度計 (ユニオン RA-1300 高速反応測定装置) により可視吸収スペクトルを測定した。本器は、受光部に撮像管を使用することにより最高 150 nm ms^{-1} の掃引速度が可能となっている。そのプロック図を Fig. 2 に示す。

高濃度の反応試薬を混合すると直ちに褐色化合物が生成し、数秒から数10秒で黄濁溶液となる。褐色化合物の生成量およびその速さと吸収スペクトルは、 N_2 の吹き込みにより溶存酸素を除いた場合にも、 N_2 を吹き込まない場合にも同じであった。したがって、褐色化合物の可視吸収スペクトルの測定においては、 N_2 を吹き込まなかった。

真空中で L-アスコルビン酸ナトリウム塩と 0.05 M $CuSO_4$ 水溶液を混合し、すばやく液体窒素中で凍結して ESR スペクトルを測定した。また、流動法とストップフロ-法を併用して測定を行なった。ESR スペクトルの測定には、455 kHz 磁場変調の X-バンド ESR 分光器を使用した。

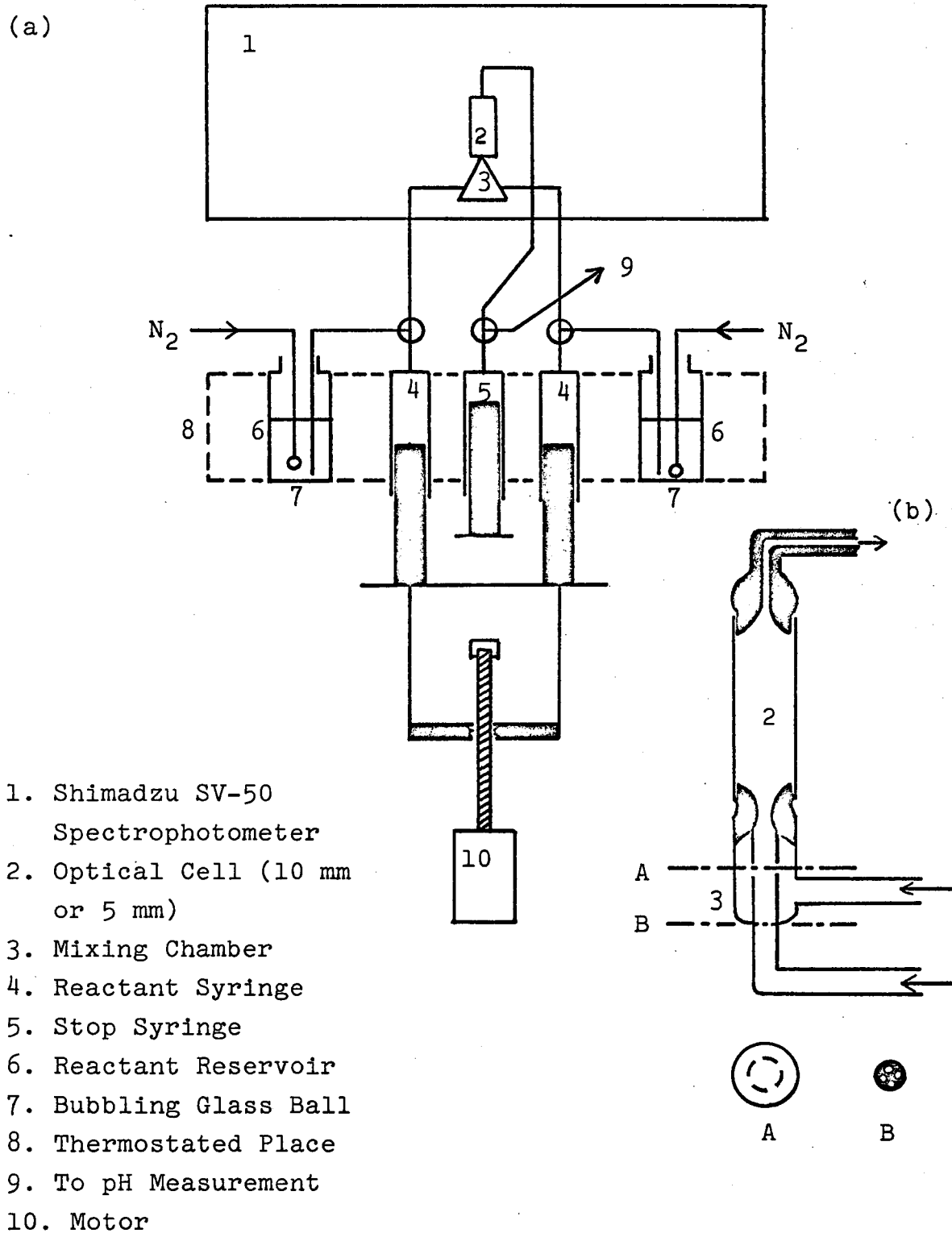


Fig. 1. Diagram of the stopped-flow apparatus (a) and the optical cell (light path length 5 mm or 10 mm) and the mixing chamber (b)

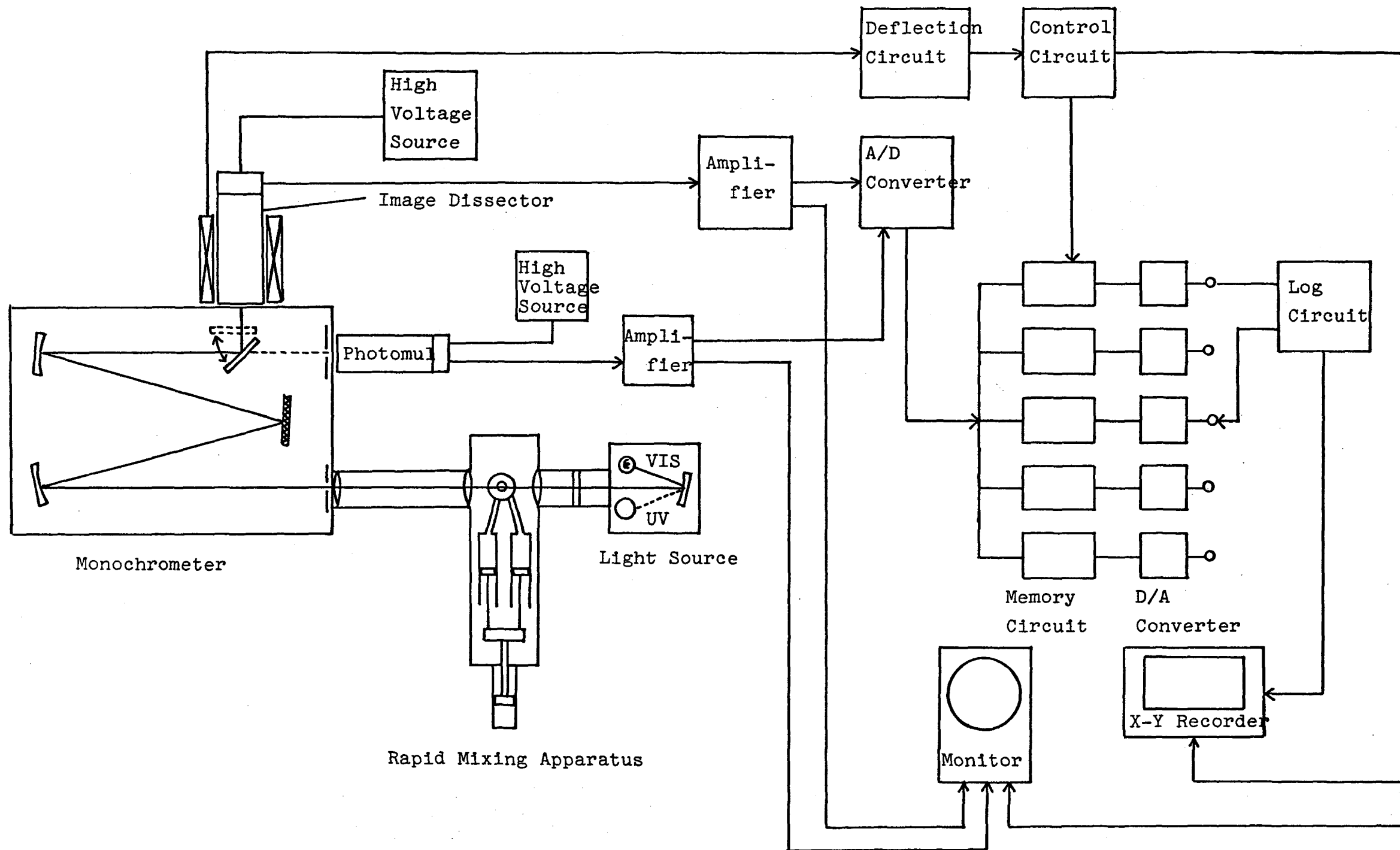


Fig. 2. Rapid scanning spectrophotometer diagram.

3.3. Cu(II)イオンによるL-アスコルビン酸の酸化反応

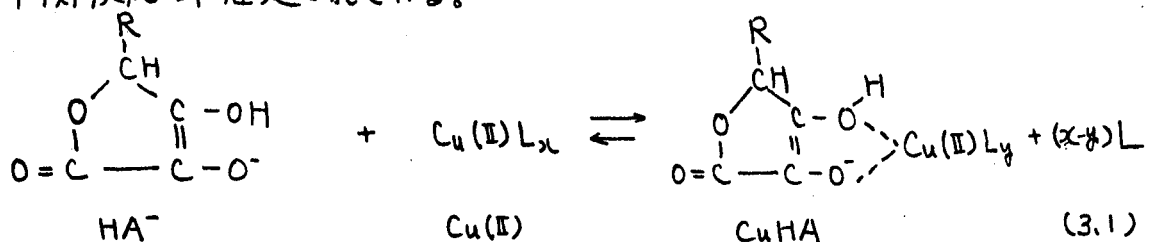
3.3.1. 反応溶液のUV吸収スペクトル

pH 4-6 で, 265 nm の吸光度 D_{265} が HA^- の濃度に正比例することを確認し, その分子吸光係数 $\epsilon_{\text{HA}^-, 265}$ を得るために, D_{265} 対 $[\text{HA}^-]$ プロットを行なった (Fig. 3). 113113 初期濃度の L-アスコルビン酸を pH 4-6 に調整して D_{265} を測定した. $[\text{HA}^-]$ は, H_2A の酸解離平衡, $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$, の平衡定数 ($pK_1 = 4.12^{10)}$ を用いて計算した. $pK_2 = 11.34^{10)}$ であるので, pH < 6 では A^{2-} を無視することができる. Fig. 3 より, D_{265} は $[\text{HA}^-]$ に比例することがわかる. 得られた分子吸光係数 $\epsilon_{\text{HA}^-, 265}$ は 20°C で $(1.62 \pm 0.02) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった.

pH 5 における反応溶液, 0.2 mM CuSO_4 水溶液 (破線 A) および 0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (破線 B) の UV 吸収スペクトルを Fig. 4 に示す. CuSO_4 水溶液および緩衝液の吸収帯は, D_{265} による反応速度の測定を妨害しないことがわかる. 反応溶液の吸収スペクトルは, 反応の進行とともに強度が減少するが, その形の変化は観察されず, 反応中間体や反応生成物は D_{265} に等しくないことがわかる. また, この吸収スペクトルの変化は自動酸化による吸収スペクトルの変化と一致し, L-アスコルビン酸のデヒドロアスコルビン酸 (DA) への酸化にもとづくものであることがわかる.

pH 6.5 では, 酸化第一銅による沈殿の生成によって, D_{265} の測定はできなかつた. 反応速度の測定に使用した緩衝液中では, Cu(II) イオンは アセタト- Cu(II) 錯イオンとして存在している.

Cu(II) イオンを触媒とする L-アスコルビン酸の自動酸化反応の研究において, また分光学的研究によつて, Cu(II) と L-アスコルビン酸との間には次の平衡反応が推定されている.^{10, 14)}



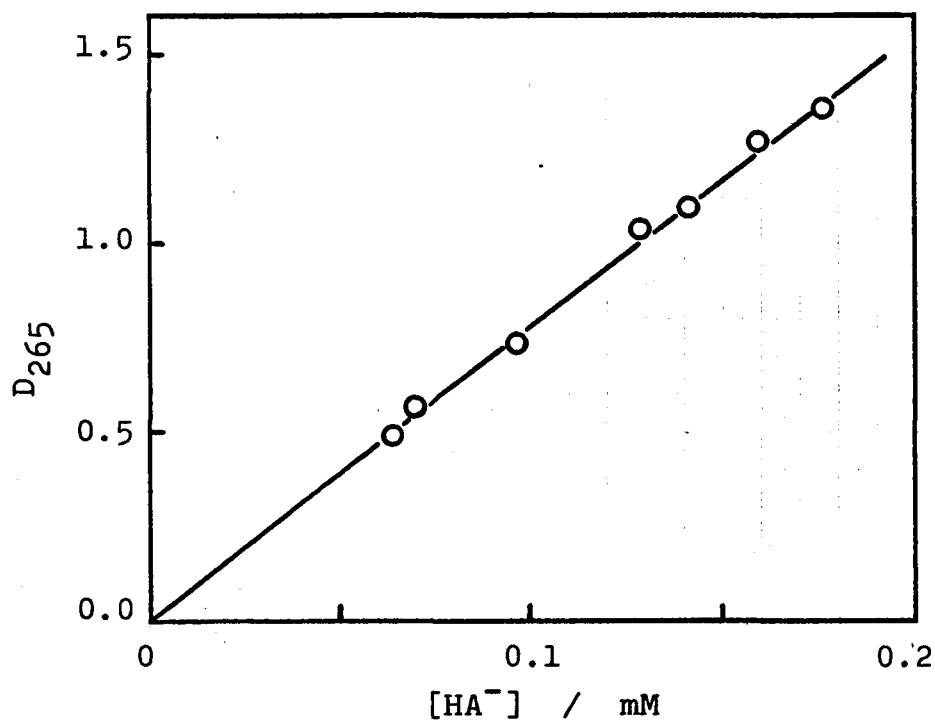


Fig. 3. The D_{265} vs. $[HA^-]$ plot. The concentration of the monoanion of ascorbic acid was calculated by the use of the acid-dissociation constant of ascorbic acid ($K_1 = 1.08 \times 10^{-4}$ M).

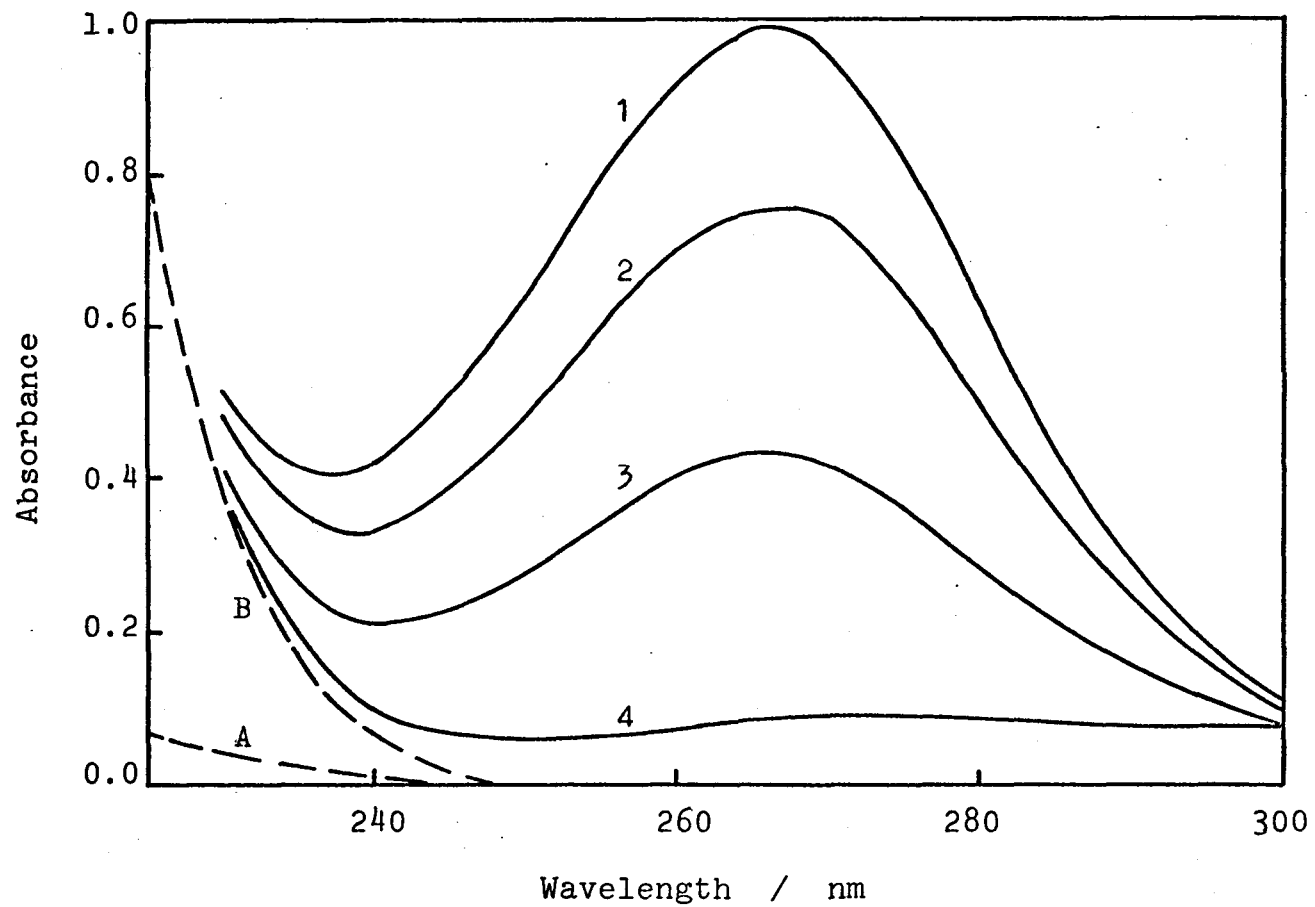


Fig. 4. The absorption spectra of a kinetic run at pH ca. 5 (solid line ; time 1 < 2 < 3 < 4), 0.2 mM CuSO₄ (A), and 0.1 M acetate buffer (B).

ここで R は $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を, L は H_2O や OAc^- (酢酸イオン) などの他の配位子を示す。 HA^- による 265 nm の吸収ピークは, $\text{Cu}(\text{II})$ イオンと錯体を形成すると 260 nm にシフトすると報告されているが,¹⁴⁾ 錯体の 265 nm における分子吸収係数は不明である。本実験では, 混合前の L-アスコルビン酸溶液の D_{265} は, 混合直後の D_{265} の 2 倍に等しかった。このことは, 錯体の濃度 $[\text{CuHA}]$ ^{註)} が $[\text{HA}^-]$ に比して無視できる程に小さいか, あるいは, 260 nm における CuHA の分子吸収係数が遊離の HA^- と大差ないものであることを示している。

平衡反応 (3.1) から, 錯イオンの濃度は (3.2) 式で与えられる。

$$[\text{CuHA}] = K_{\text{CuHA}} [\text{Cu}(\text{II})] [\text{HA}^-] \quad (3.2)$$

ここで K_{CuHA} は 反応 (3.1) の平衡定数である。仮に, $K_{\text{CuHA}} = K_{\text{han}}$ と Mantell による値 (40 M^{-1} ¹⁰⁾) を用いると, $[\text{Cu}(\text{II})] \approx 0.1 \text{ mM}$ では $[\text{CuHA}] \ll [\text{HA}^-]$ となることがわかる。以上の考察および吸収スペクトルの変化が観察されないことから, 本反応条件下では D_{265} は遊離の HA^- によるものと考えられる。

3.3.2. 速度論的結果

初速度 ($V_0 \equiv -(dD/dt)_{t=0}$) のアスコルビン酸初濃度への依存性を Figs. 5-a-d に示す。原点を通る直線であることから, この反応は L-アスコルビン酸濃度に関して 1 次反応であることがわかる。みかけの 1 次速度定数 k' を Table 1 に示す。

次に, k' 対 $[\text{Cu}(\text{II})]^2$ のプロットを Fig. 6 に示す。直線関係が得られることから, $\text{Cu}(\text{II})$ イオン濃度に関して 2 次反応であることがわかる。したがって, 速度式は次のようになる

$$V_0 = [\text{H}_2\text{A}]_0 (k'' [\text{Cu}(\text{II})]^2 + a) \quad (3.3)$$

ここで切片を示す項 a の値に規則性が見られないのは, 初速度法による速度決定の誤差に, k' を求めるときの誤差が加わることによるバラツキ

註) CuHA : 酢酸イオンや H_2O などが配位しているが省略する。

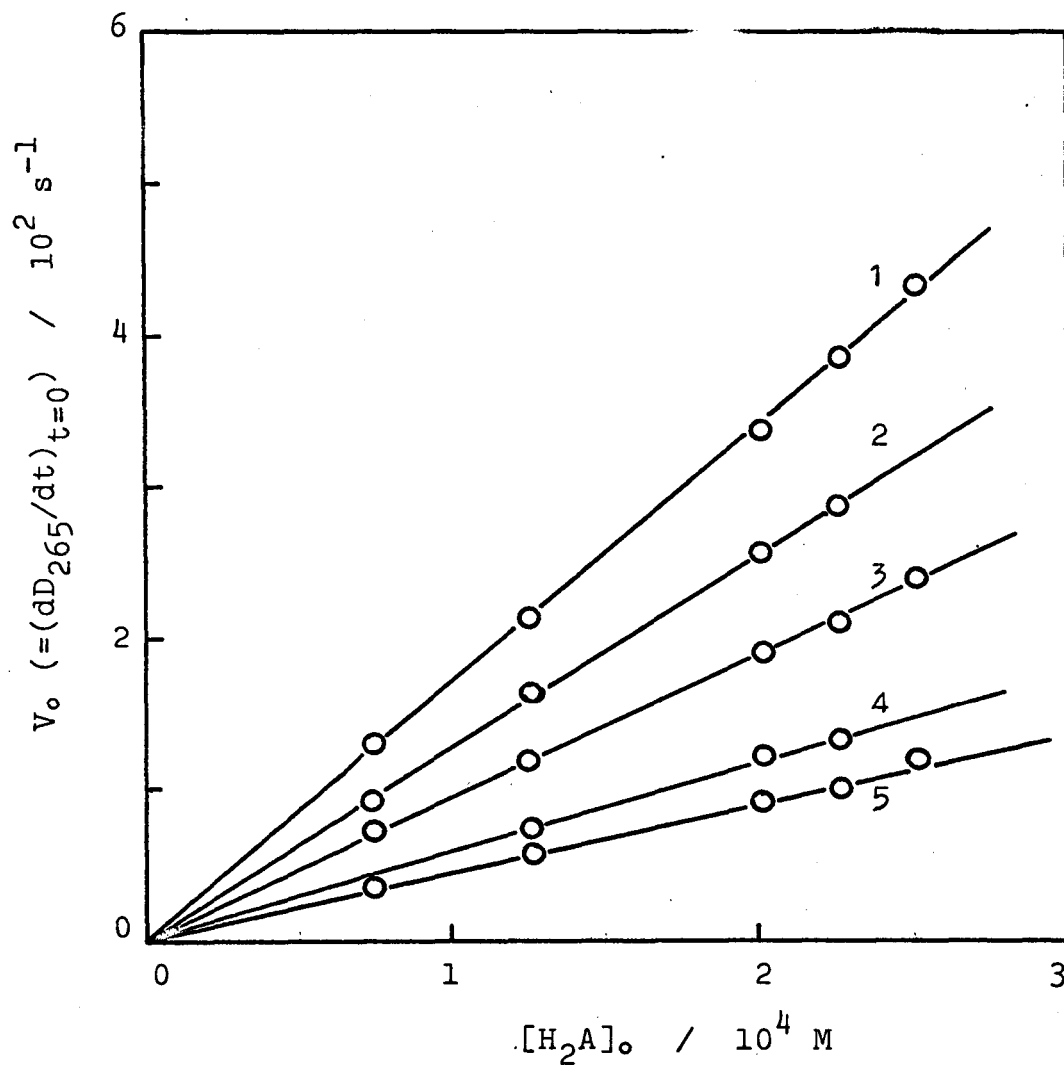


Fig. 5-a. The V_o vs. $[H_2A]_o$ plot at pH 4.80 ; $CuSO_4$:
1, 0.48 mM, 2, 0.40 mM, 3, 0.32 mM, 4, 0.24 mM, 5, 0.16 mM.

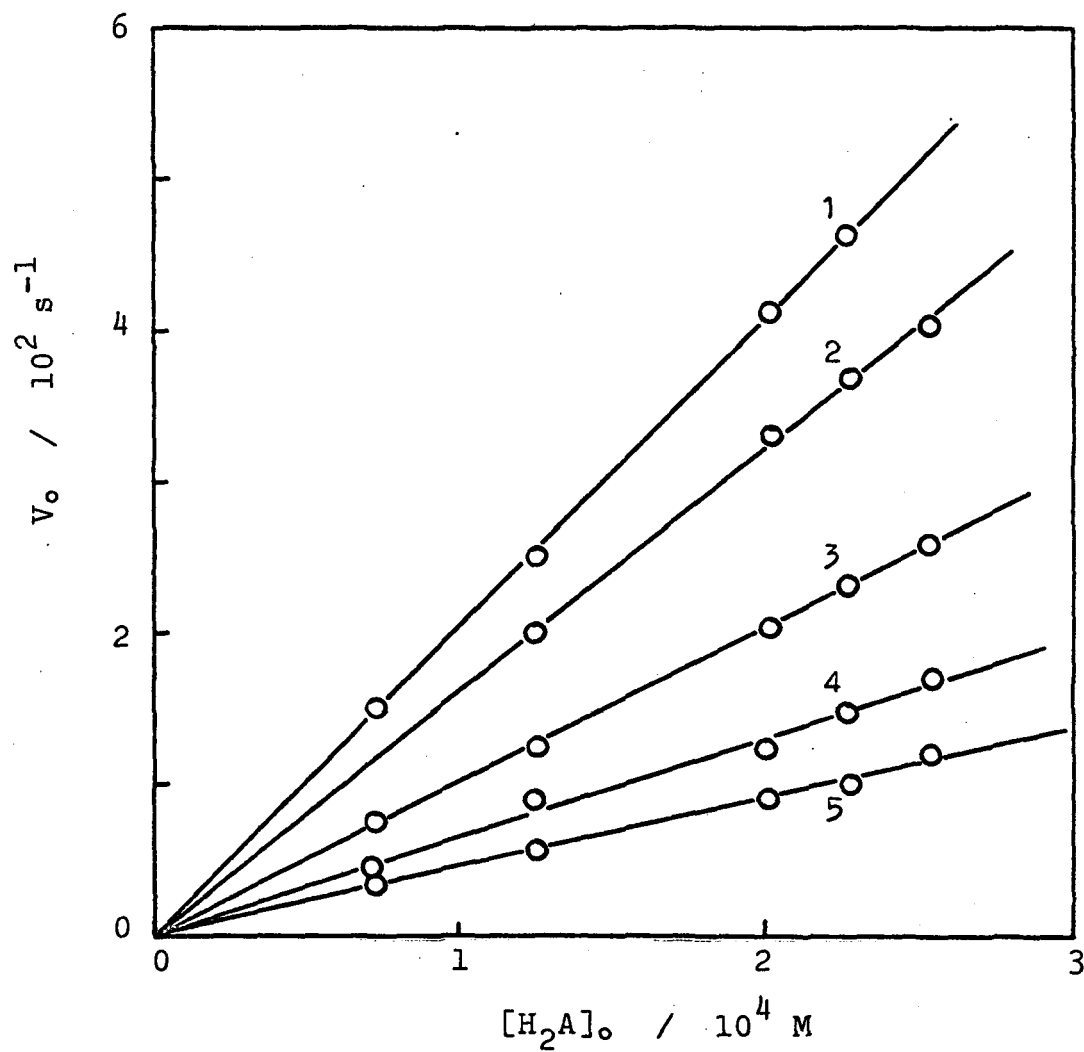


Fig. 5-b. The V_o vs. $[\text{H}_2\text{A}]_o$ plot at pH 4.96 ; CuSO_4 : 1, 0.48 mM, 2, 0.40 mM, 3, 0.32 mM, 4, 0.24 mM, 5, 0.16 mM.

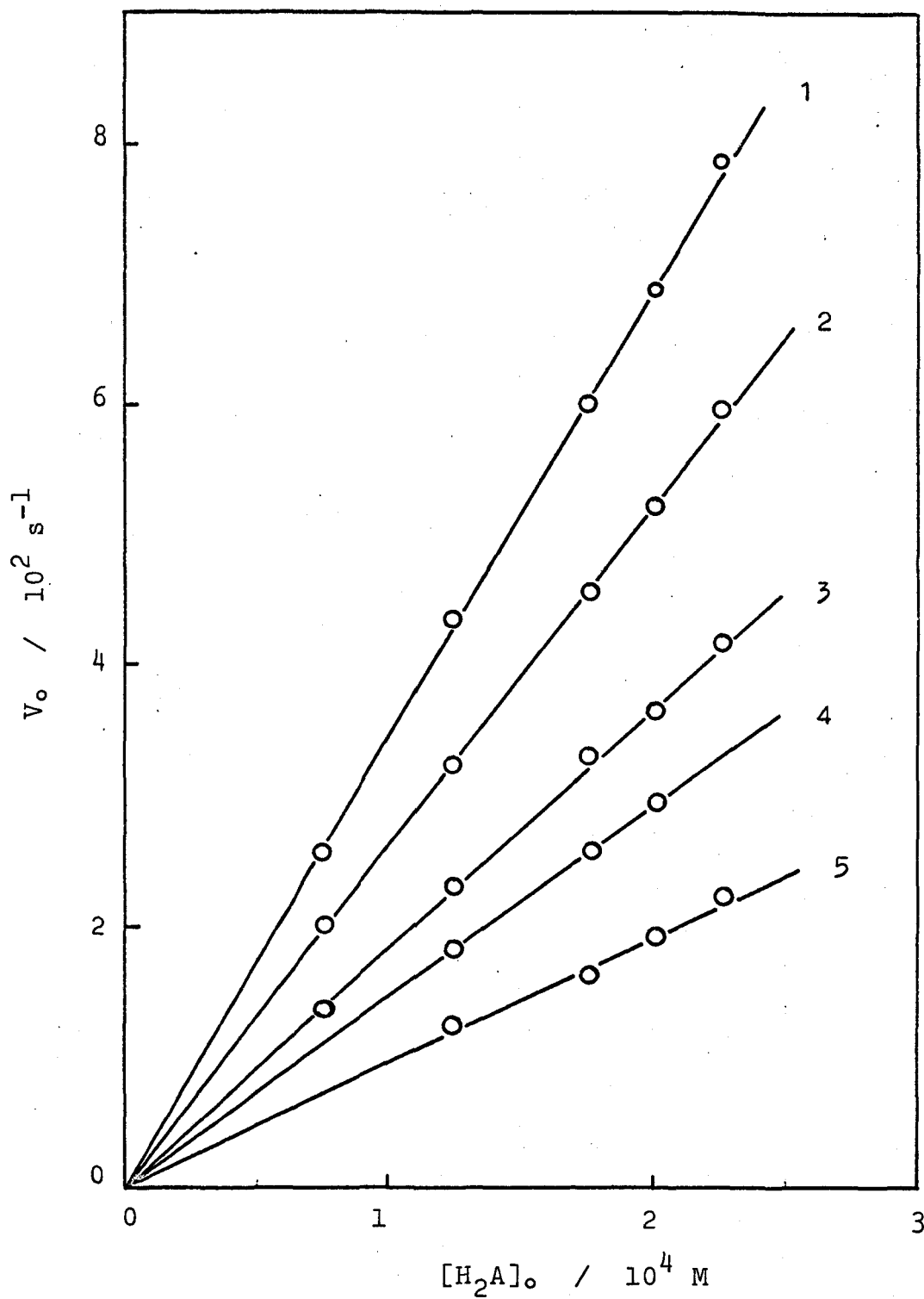


Fig. 5-c.. The V_o vs. $[\text{H}_2\text{A}]_o$ plot at pH 5.25 ; CuSO_4 :
1, 0.48 mM, 2, 0.40 mM, 3, 0.32 mM, 4, 0.24 mM, 5, 0.16 mM.

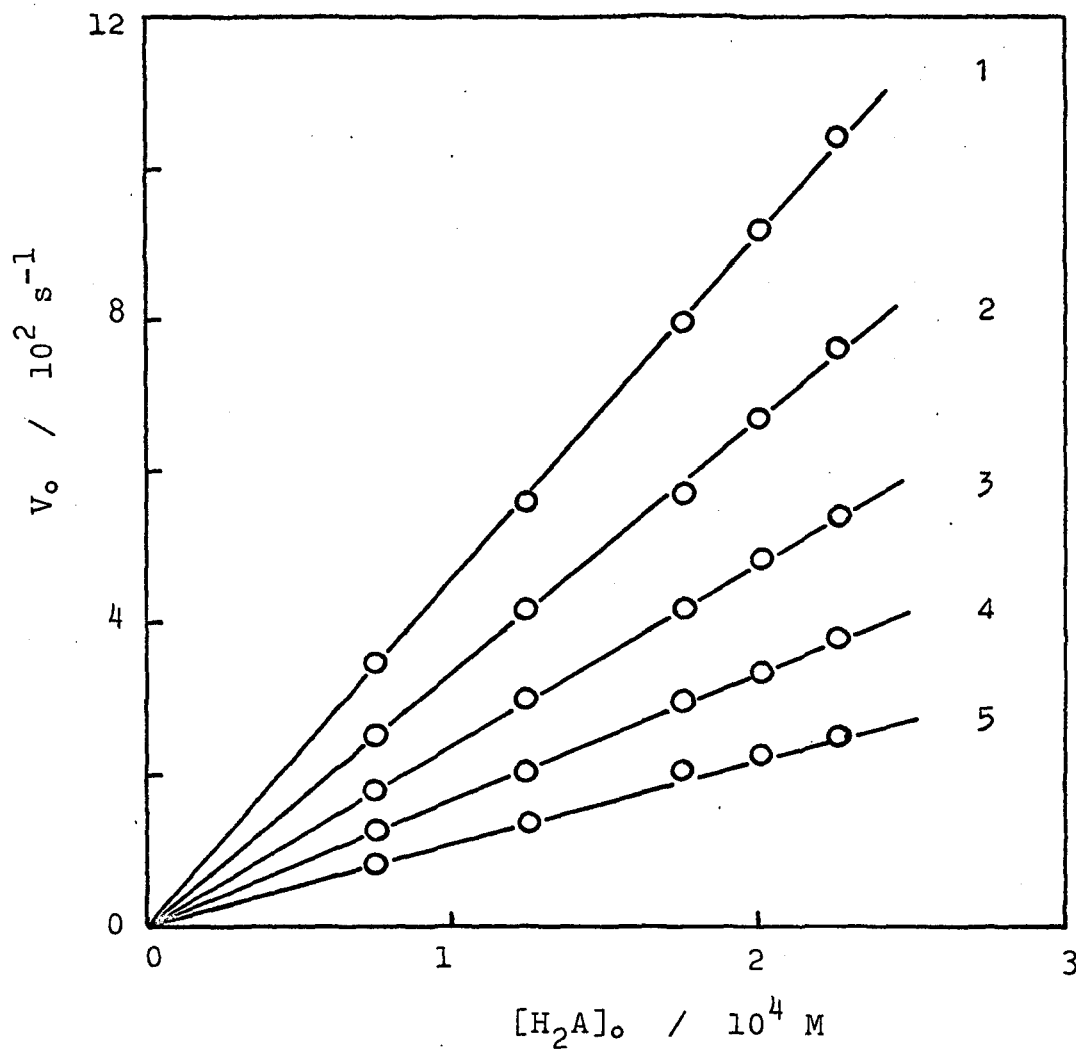


Fig. 5-d. The V_o vs. $[\text{H}_2\text{A}]_o$ plot at pH 5.50 ; CuSO_4 :
1, 0.48 mM, 2, 0.40 mM, 3, 0.32 mM, 4, 0.24 mM, 5, 0.16 mM.

Table 1. Apparent First Order Rate Constant k'
 Temperature 30°C , $[\text{H}_2\text{A}]_0(0.73-2.53) \times 10^{-4}\text{M}$

CuSO_4 ($\times 10^4\text{M}$)	k' (sec^{-1})			
	pH=4.80	pH=4.96	pH=5.25	pH=5.50
4.81	170 ± 2	204 ± 2	345 ± 4	457 ± 5
4.01	128 ± 2	161 ± 5	262 ± 3	335 ± 5
3.21	95 ± 1	102 ± 1	185 ± 3	241 ± 2
2.40	59 ± 3	65 ± 4	147 ± 1	168 ± 3
1.60	47 ± 2	46 ± 2	96 ± 7	113 ± 4

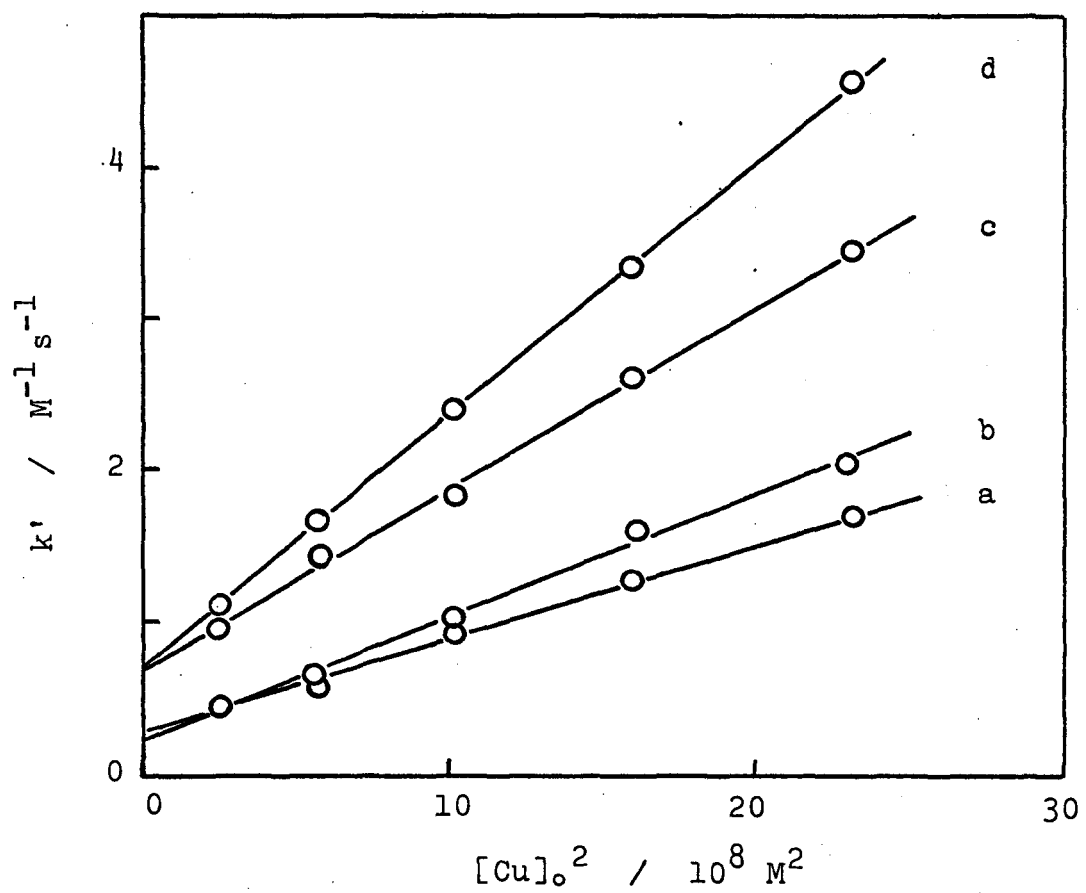


Fig. 6. The k' vs. $[\text{Cu}]_0^2$ plot ; pH : a, 4.80, b, 4.96, c, 5.25, d, 5.56 at 30 °C.

Table 2. Rate Constant k'' and \underline{a} in Equation (3) at 30°C

pH	k'' ($\times 10^{-8} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-2}$)	\underline{a} (sec^{-1})
4.80	61±1	29±4
4.96	81±3	23±4
5.25	119±3	69±4
5.50	166±1	71±1

の大きさと、微量の残存酸素との影響によるものと思われる。Table 2 に k' と a の値を示す。

0.11 mM H_2A および 0.25 mM $Cu(II)$ で pH を変えた場合の結果を Fig. 7 に示す。反応速度の pH 依存性は、第一に、L-アスコルビン酸の解離状態の異なる化学種、 H_2A , HA^- , および A^{2-} の反応性が異なることによる。第二に、アセタト- $Cu(II)$ 錯体の配位数の異なる化学種、 Cu^{2+} , $Cu(OAc)^+$, および $Cu(OAc)_2$ の反応性の違いによると考えられる。

Weissberger と Luvall によれば、²⁾ $Cu(II)$ 触媒による L-アスコルビン酸の自動酸化反応の片かけの 1 次速度定数は、リン酸緩衝液、酢酸緩衝液、および炭酸緩衝液を用いても、なめらかな pH 依存性を示す。この事実は、第 2 の効果が小さいことを示唆するものである。 $Cu(II)$ による L-アスコルビン酸の酸化反応速度の pH 依存性は、アセタト- $Cu(II)$ 錯イオン濃度の pH 依存性と一致しないことが Fig. 7 よりわかる。ここで、アセタト- $Cu(II)$ 錯イオン濃度は $Cu(OAc)^+$ および $Cu(OAc)_2$ の逐次安定度定数 ($K_1' = 251 M^{-1}$ および $K_2' = 7.94 M^{-1}$) ¹⁹⁾ を用いて計算した。

次に、 $1/V_0$ 対 $[H^+]$ プロットを行なった (Fig. 8)。Fig. 8 より次の関係式が得られる。

$$V_0 = k_1' / (1 + b[H^+]) \quad (pH \leq 5) \quad (3.4a)$$

$$V_0 = k_2' / [H^+] \quad (pH > 5) \quad (3.4b)$$

L-アスコルビン酸の自動酸化反応の場合と同様に、²⁰⁾ 本反応においても HA^- と A^{2-} が反応に関与すると考えることができる。L-アスコルビン酸の酸解離定数を K_1 および K_2 とすると、pH 4-6 では $[A^{2-}] \ll [HA^-]$ および $[A^{2-}] \ll [H_2A]$ したがって、 $[H_2A]_0 \approx [H_2A] + [HA^-]$ と近似すれば、 $[HA^-] = [H_2A]_0 / (1 + K_1[H^+])$ および $[A^{2-}] = [H_2A]_0 / K_2[H^+](1 + K_1[H^+])$ となる。ここで、 $k_1 = 1/K_1$ および $k_2 = 1/K_2$ である。したがって、反応速度式は次式であらわすことができる。

$$\begin{aligned} V_0 &= k_1' [HA^-] + k_2' [A^{2-}] \\ &= \frac{k_1' [H_2A]_0}{1 + K_1[H^+]} + \frac{k_2' [H_2A]_0}{K_2[H^+](1 + K_1[H^+])} \end{aligned} \quad (3.5)$$

(3.5) 式の $k_1' [H_2A]_0$, $k_2' [H_2A]_0 / K_2$, および K_1 はそれぞれ

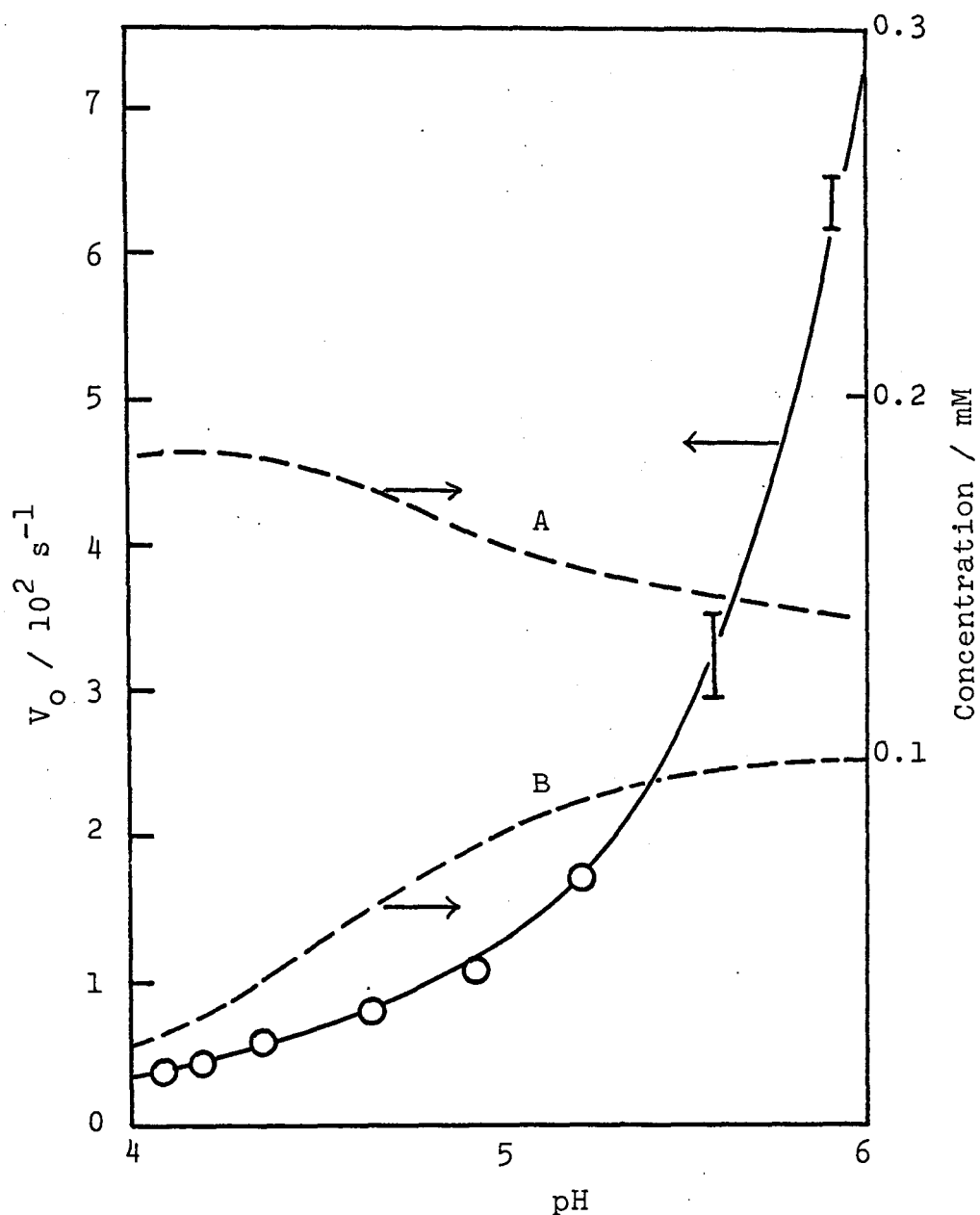


Fig.7. Dependence of the initial rate at 0.37 mM Cu(II) ion and 0.11 mM H_2A on pH (O or I) and the dependences of the concentration of mono- and bis-acetato-copper(II) complex ions on pH (broken line A and B respectively). The solid line is calculated from the equation (3.6).

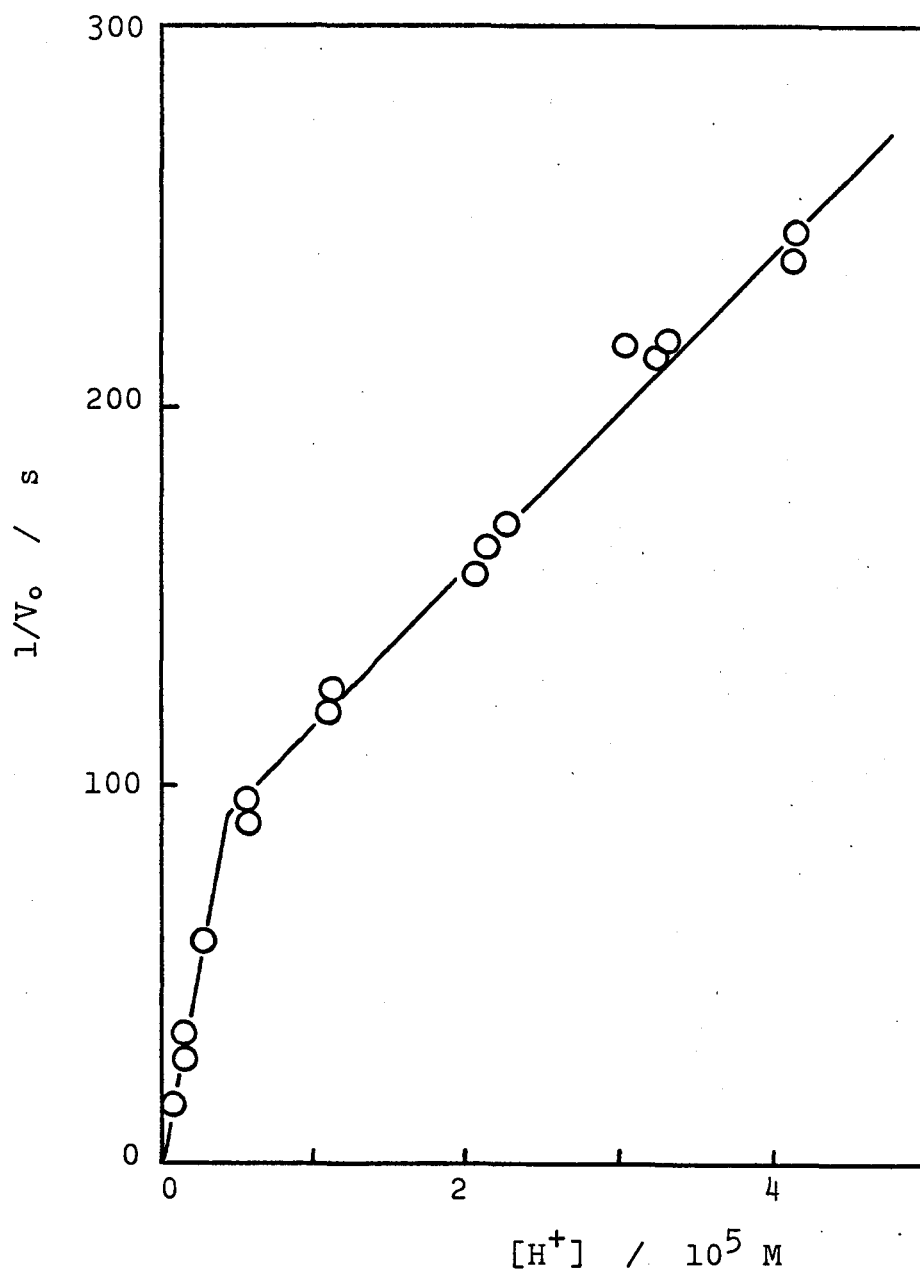


Fig. 8. The $1/V_0$ vs. $[H^+]$ plot.

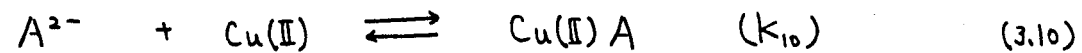
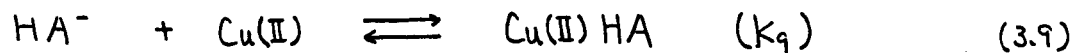
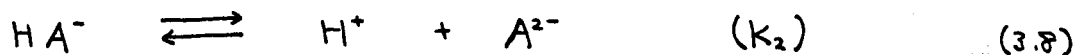
7.5×10^{-3} , 6.8×10^{-8} , および 1.3×10^4 を代入すると, Fig. 7 の実線を得る。これらの数値は規格化曲線法²¹⁾によって得た。Fig. 7 の実線は実験データ (I) とよく一致している。したがって, 実験的速度式として (3.6) 式を得る。

$$\frac{V_0}{E_{HA}} = \frac{k_1 [Cu(II)]_0^2 [H_2A]_0}{1 + b [H^+]} + \frac{k_2 [Cu(II)]_0^2 [H_2A]_0}{[H^+] (1 + b [H^+])} \quad (3.6)$$

ここで, $k_1 = 3.1 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.28 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, および $b = 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ を得る。

3.3.3. 反応機構

前述の結果と考察から, 本実験条件下では (3.7) - (3.12) に示す反応機構を提案することができる。



本反応条件下では次のように近似することができる; $[Cu(II)HA] \ll [Cu(II)]$, $[Cu(II)A] \ll [Cu(II)]$, $[A^{2-}] \ll [HA^-]$, および $[A^{2-}] \ll [H_2A]$ 。したがって, 反応 (3.11) と (3.12) が律速段階であると仮定して, 反応 (3.7) - (3.10) は偽平衡にあると仮定すると, 次の速度式が得られる。

$$\frac{V_0}{E_{HA}} = \frac{k_{11} K_9 [Cu(II)]_0^2 [H_2A]_0}{1 + K_{-1} [H^+]} + \frac{k_{12} K_{10} [Cu(II)]_0^2 [H_2A]_0}{K_2 [H^+] (1 + K_{-1} [H^+])} \quad (3.13)$$

(3.6) 式と比較して, $k_{11} K_9 = 3.1 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_{12} K_{10} = 6.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($K_{-2} = 2.2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$ を用いた¹⁰⁾), および $K_{-1} = 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ を得る。

Khan と Martell は, 25°C において $K_{-1} = 1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ を得ているが,¹⁰⁾ 本実験で得られた K_{-1} (30°C) はこれとよく一致している。

みかけの1次速度定数 k' の温度依存性を Table 3 に示す。 $\Delta H^\ddagger = 71 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 35 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, および $\Delta G^\ddagger = 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ の値を

得た。これらの値は、Cu(II)触媒によるL-アスコルビン酸の自動酸化反応における活性化パラメータの値 ($\Delta H^\ddagger = 65 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 59 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 47 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁰⁾ に近い。

Cu(II)触媒によるL-アスコルビン酸の自動酸化反応の速度は、pH、 O_2 の分圧、Cu(II)の濃度などへの複雑な依存性を示す。これは、Cu(II)イオンが触媒として作用するのみならず、L-アスコルビン酸に対する酸化剤として作用するために、反応経路が複雑になっているためと考えられる。Cu(II)触媒によるL-アスコルビン酸の自動酸化反応の研究においては、本実験結果をも考慮して反応機構を組み立てるべきである。

Table 3. Effect of Temperature
and Activation Parameters

pH 4.95, $[\text{CuSO}_4]_0 = 3.01 \times 10^{-4} \text{M}$,
 $[\text{H}_2\text{A}]_0 = (0.6-2.5) \times 10^{-4} \text{M}$

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	k' (sec^{-1})
24.5	70 ± 3
32	137 ± 3
38	281 ± 4
42	360 ± 6

$$\Delta H^{\ddagger} = 17 \text{ kcal}, \quad \Delta S^{\ddagger} = 8.3 \text{ cal/deg},$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 15 \text{ kcal}$$

3.4. L-アスコルビン酸 - 銅(II)錯体の検出

3.4.1. 可視吸収スペクトル

前節で述べたように、 10^{-4} M 程度の濃度の反応試薬を用いると、可視部には吸収帯が観察されなかった。しかしながら、 10^{-2} M 程度の反応試薬を用いると、混合後直ちに褐色になるのが観察される。そして、数秒から数十秒で黄濁溶液となり、数時間放置すると赤褐色の沈殿となる。その上清溶液は無色であった。

混合直後の反応溶液の可視吸収スペクトルを高速掃引分光光度計により測定した。混合後 10 ms 以内の吸収スペクトルは、Fig. 9 に示すように 420 nm に吸収ピークを持つ。反応試薬である硫酸銅水溶液も、L-アスコルビン酸水溶液も 420 nm 付近には吸収バンドを持たないので (Fig. 9 の破線)、この吸収帯は反応中間体である褐色化合物によるものであることがわかる。この吸収スペクトルは溶存酸素を除いた場合にも同様に観察されるので、 O_2 分子が関与した化合物によるものではない。

pH 11 で、0.05 M L-アスコルビン酸水溶液を空気中に放置すると、ゆっくりと空気酸化されて赤褐色溶液となる。その吸収スペクトルは、Fig. 10 に示すように 510 nm に吸収ピークが見られる。更に放置すると 400 nm に吸収ピークを持つ Shoulder があらわれる (Fig. 10 の 2, 3)。これらの吸収スペクトルは、Cu(II) との反応によって生成した中間体による 420 nm の吸収帯とは異なっていて、420 nm の吸収帯は Cu(II) イオンが関与したものであることがわかる。

420 nm の吸収帯の時間依存性を Fig. 11 に示す。混合後 400 ms までは強度が増加するが、1.6 s 後には吸収スペクトルに変化が見られる。そして、1.6 s 後には黄色コロイドが生成し始める。

L-アスコルビン酸と Cu(II) イオンの混合系においてのみ、420 nm の吸収帯が観測されるので、この吸収帯は次の化学種によると思われる。

- (i) L-アスコルビン酸 - Cu(II) 錯体

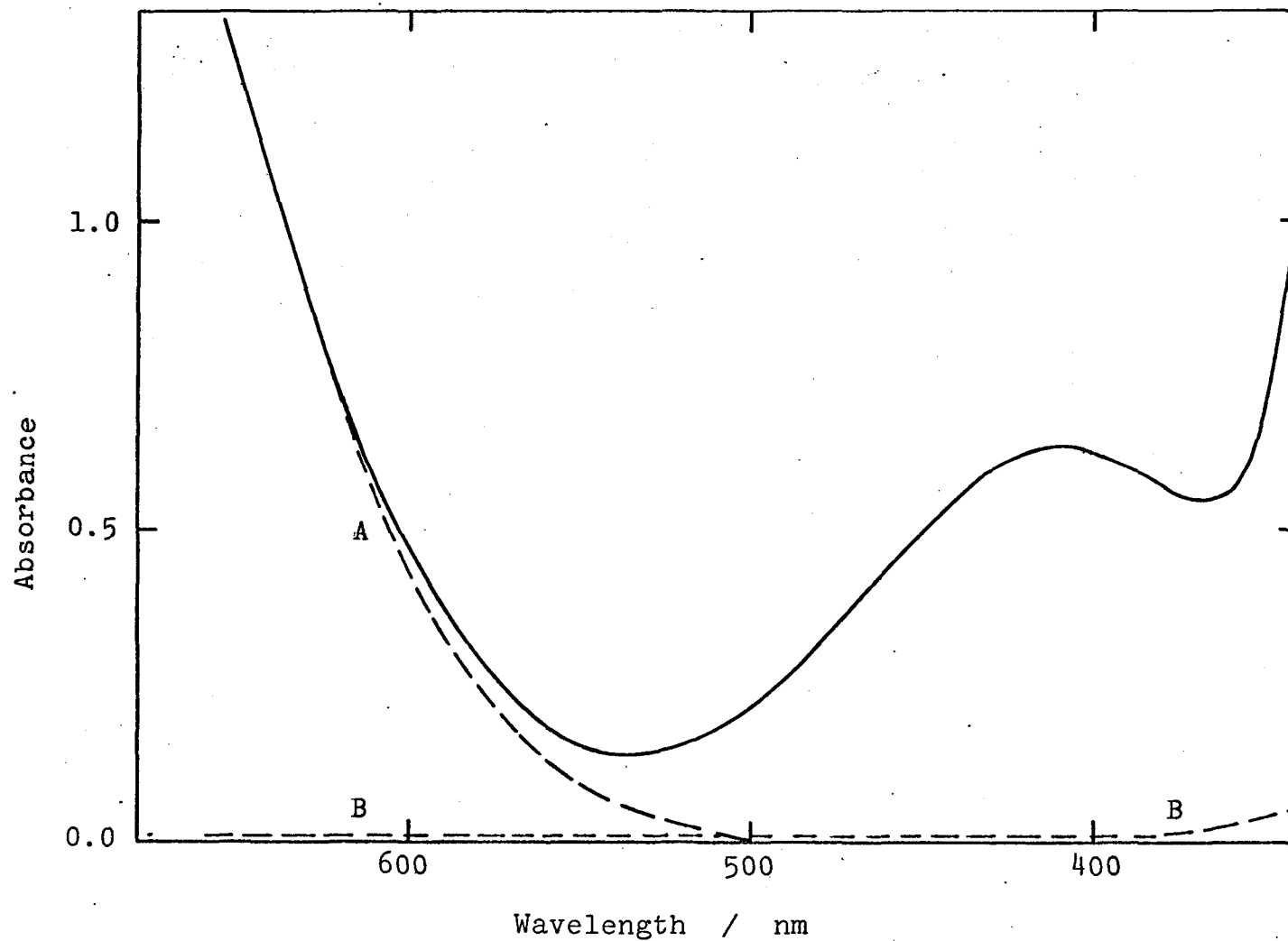


Fig. 9. Absorption spectra of the reaction mixture at 10 ms after the mixing (solid line), which was measured at pH 4 by the use of the 10 mm cell, 0.05 M CuSO_4 (A), and 0.10 M ascorbic acid (B).

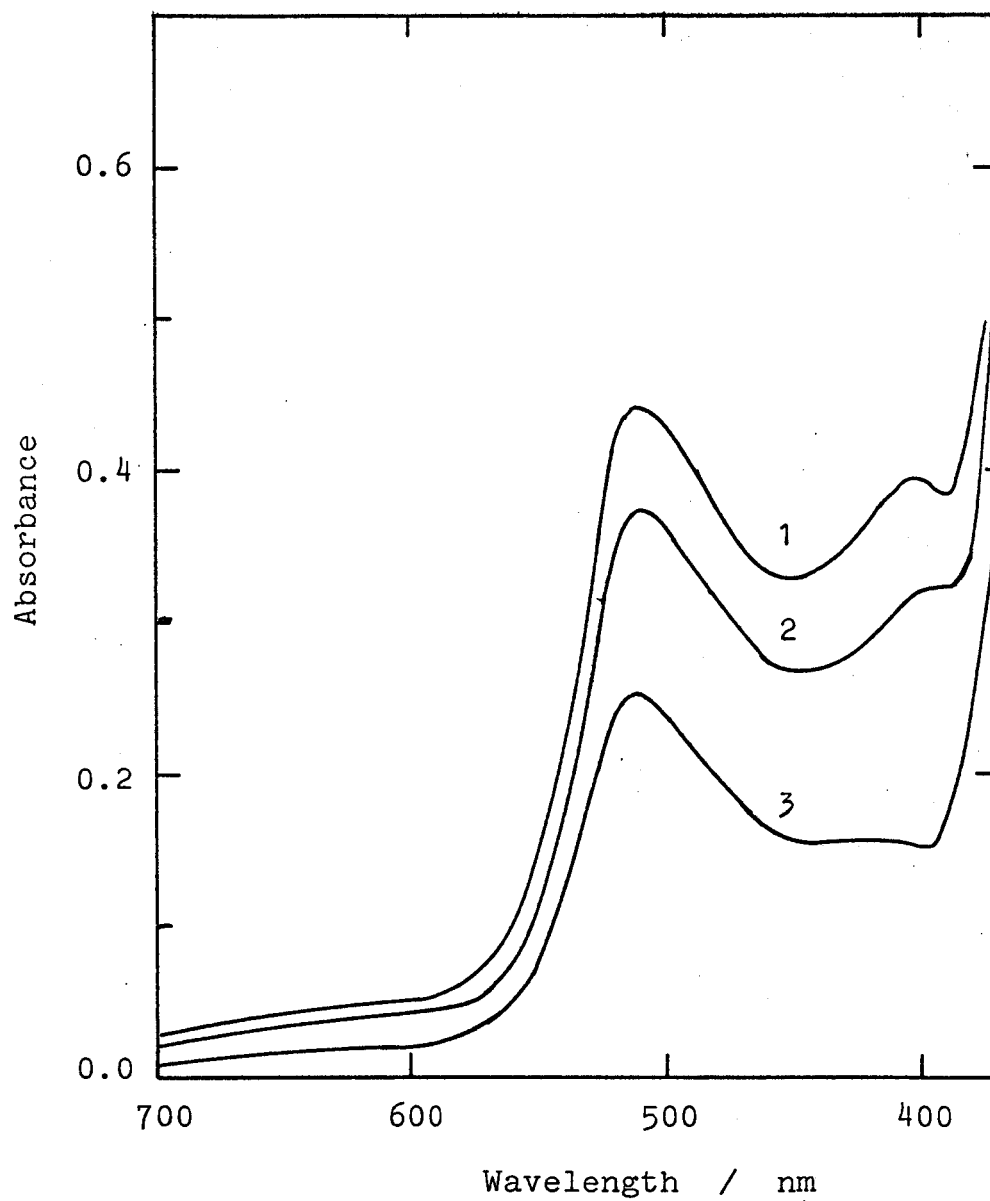


Fig. 10. The absorption spectra of the product by the oxidation of ascorbic acid in an alkaline solution (time : 1 > 2 > 3).

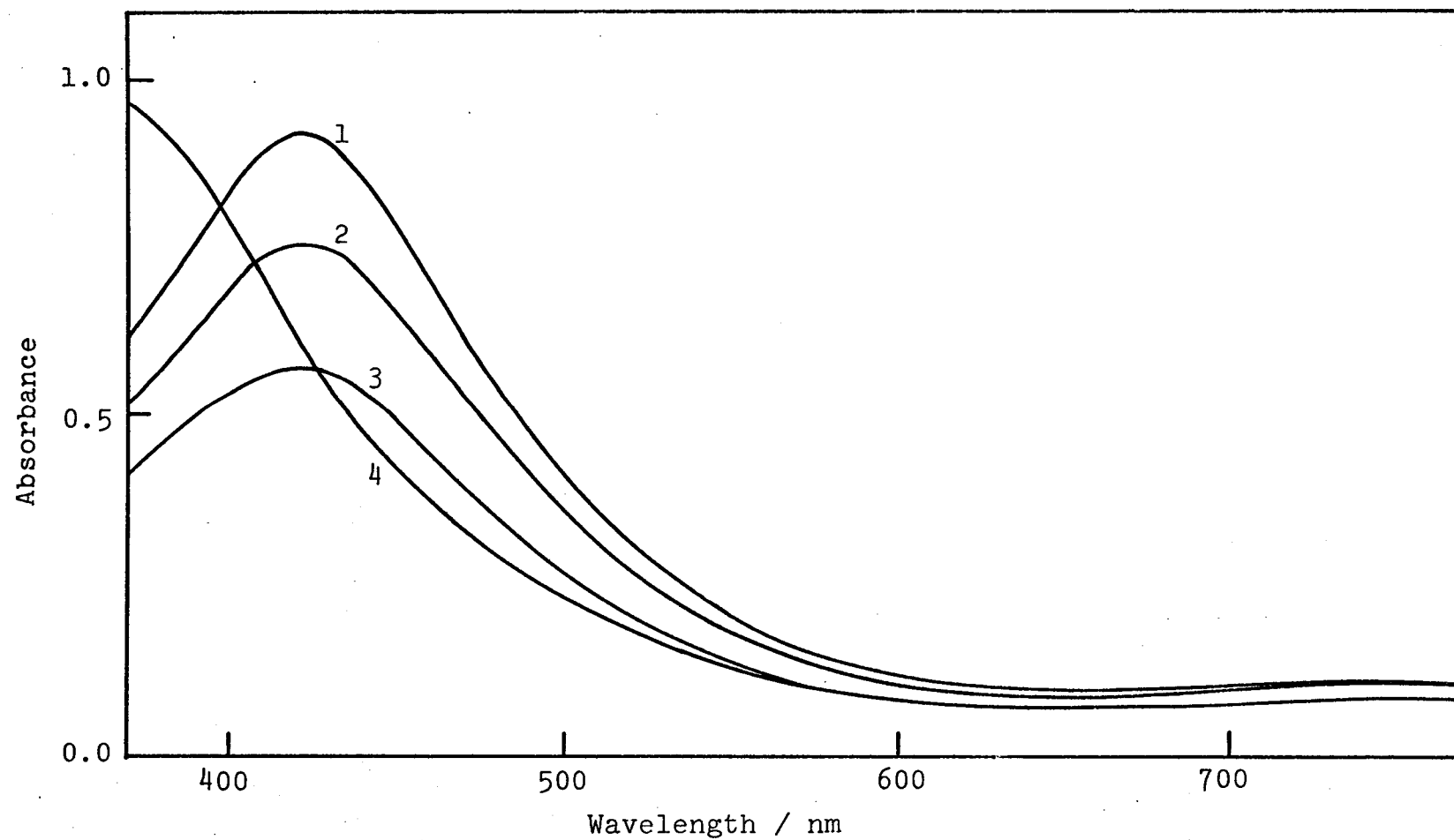


Fig. 11. Dependence on time of the absorption band of the reaction mixture at 30 °C (measured with 2 mm cell) ; 25 mM CuSO_4 and 20 mM NaHA. 1. 10 ms, 2. 100 ms, 3. 400 ms, 4. 1600 ms.

(ii) L-アスコルビン酸 - Cu(I) 錯体

(iii) テヒドロアスコルビン酸 - Cu(II) 錯体

(iv) テヒドロアスコルビン酸 - Cu(I) 錯体

(ii), (iii), (iv) は反応生成物を必要とし, 吸収バンドの時間依存性を説明できない。また, (iv) のスペクトルは 720 nm と 790 nm にピークを持つという報告があり,¹⁷⁾ 420 nm の吸収帯とは一致しない。また, Cu(II) に対して大過剰の L-アスコルビン酸を混合した場合にも, 420 nm の吸収帯が観測され, (iii) を考えることはできない。次節で述べるように Cu(II) による ESR スペクトルが観測され, (ii) と (iv) は否定される。したがって, 420 nm の吸収帯は (i) によると考えられる。

3.4.2. ESR スペクトル

酵素によるアスコルビン酸の酸化反応や, 弱アルカリ性水溶液中での自動酸化反応, 放射線分解による酸化反応において, L-アスコルビン酸の遊離ラジカルが ESR スペクトルの測定によって検出されている。^{8, 11, 13, 22)} 0.1 M NaOH 水溶液に 0.13 M L-アスコルビン酸を溶解した反応試薬と 0.05 M CuSO_4 水溶液を混合して, 流動法により ESR スペクトルを測定した。反応液の pH は約 5 であった。Cu(II) 化合物による ESR シグナルが観察され, 遊離ラジカルによるものは観測されなかった。

0.05 M CuSO_4 水溶液と L-アスコルビン酸 Na 塩を真空中で混合し, すばやく液体窒素で凍結し褐色溶液および黄濁溶液の凍結試料を調製し, その ESR スペクトルを測定した。褐色サンプルでは, Fig. 12-a に示す ESR シグナルが観測されたが, 黄色サンプルでは ESR シグナルは観測されなかった。したがって, 黄色化合物は, 羽田野らによって報告された テヒドロアスコルビン酸 - Cu(I) 錯体であると考えられる。褐色サンプルの ESR スペクトルは, 凍結した CuSO_4 の ESR スペクトル (Fig. 12-b) とは全く異なっており, L-アスコルビン酸 - Cu(II) 錯体によるものであることがわかる。

Lagercrantz¹¹⁾ によれば, pH 6.6-9.6 で自動酸化によって生成し

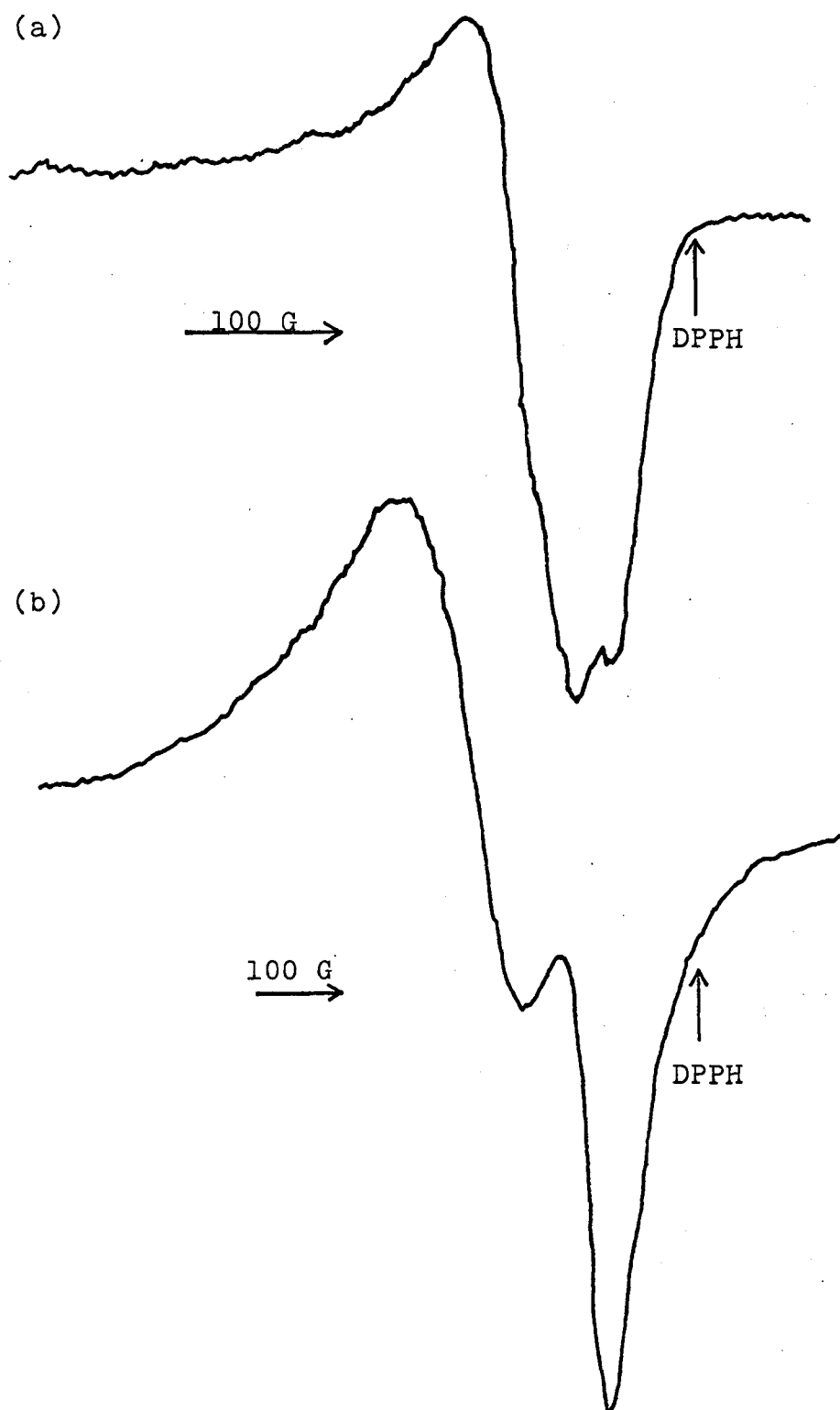
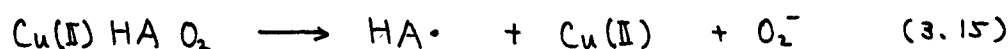


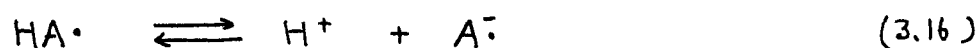
Fig. 12. ESR spectra of the reaction mixture (a) and the copper(II) sulfate aqueous solution measured at 77 K.

た L-アスコルビン酸ラジカルは安定で、活栓付試料管中ではその ESR シグナルは数時間観察される。アスコルビン酸オキシダーゼによる L-アスコルビン酸の酸化反応において、Yamazaki と Piette は、⁹⁾ ストップド フロー法による ESR スペクトルを測定して、L-アスコルビン酸ラジカルは十数秒の寿命を持つことを見出している。しかし、本研究において Cu(II) イオンの存在下では流動法によっても、真空中での Quenching 法によっても、上記の報告にあるような遊離ラジカルを検出することはできなかった。

L-アスコルビン酸の自動酸化反応において、小方らは次式で示す L-アスコルビン酸ラジカルの生成する反応が律速段階であると考えた。



生成した $\text{HA}\cdot$ はすばやく Cu(II) イオンと反応して、テヒドロアスコルビン酸と Cu(I) を生成する (3.16, 3.17)。



O_2 が含まれず、且つ、L-アスコルビン酸が大過剰のときには、反応 (3.14) による Cu(II) が消費されるため反応 (3.17) は生じにくく、遊離の L-アスコルビン酸ラジカルの寿命は長くなると期待される。しかしながら、本研究においても、Cu(II) を触媒とした自動酸化反応においても、L-アスコルビン酸ラジカルの ESR スペクトルは得られていない。

比較的安定な L-アスコルビン酸ラジカルが生成すると考えられる本反応系においても、また、前章の H_2O_2 分解反応の場合にも遊離ラジカルを検出することはできなかった。Cu(II) を触媒とする多くの酸化還元反応において、機構論的に遊離ラジカルの生成が推定されながら、その証拠は得られていない。これらの事実は、遊離ラジカルに対する Cu(II) イオンの高い反応性を示しているものと思われる。このことが、Cu(II) イオンの酸化還元反応に対する著しい触媒作用や、あるいはラジカル反応を効率よく抑止することの原因となっているものと思われる。遊離ラジカルと Cu(II) イオンとの反応についての研究は、酸化還

元反応に対する Cu(II) イオンの効果を明らかにするためになされねばならない今後の課題である。

以上のように、遊離ラジカルが生成することの証拠が得られなかったこと、 Cu(II) の濃度に関して 2 次反応であったことから、3.3.3 節に示したように律速段階までには遊離ラジカルの生成を伴わない反応過程を推定した。律速段階以降、最終生成物までの速い反応過程についての知見を、速度論的研究や ESR の測定によって得ることはできない。

小方らは、¹⁴⁾ Cu(II) -EDTA 系に L-アスコルビン酸を混合して、 HA^- にもとづく UV スペクトルのピークが 265 nm から 260 nm にシフトしたことを、 Cu(II) - HA^- 錯イオンが生成したことの証拠とした。しかしながら、 Cu(II) -EDTA 錯イオンに HA^- が配位することの困難さ、遊離の HA^- も共存している場合のシフトであること、また、pH に依存して HA^- の吸収ピークがシフトする事実など問題点は多い。

Khan と Martell は混合直後の pH を測定し、混合後の時間ゼロに外挿した場合の pH の値から、 Cu(II) - HA^- 錯体生成の証拠としている。しかし、これは Cu - HA^- 錯体の直接の証拠とはならない。

本研究においては、ESR スペクトルの結果から 420 nm にピークを持つ吸収帯が L-アスコルビン酸- Cu(II) 錯体によるものであることが明らかになった。Stolyarov と Amantova は、¹⁵⁾ いろいろな非還元性の金属イオンと L-アスコルビン酸との錯体の吸収スペクトルを測定し、pH 7-9 では $380-420 \text{ nm}$ に吸収ピークを観察した。本研究による結果とよく一致している。

3.5. 結 び

L-アスコルビン酸の自動酸化反応に対して、著しい触媒活性を示す Cu(II)イオンと L-アスコルビン酸との相互作用についての知見を得ることを目的として、酸素を除いた系で試薬を混合し、その混合溶液の分光学的研究を行なった。その結果次のことが明らかとなった。

酸素が存在しない場合にも、L-アスコルビン酸は Cu(II)イオンによって 2-ヒドロアスコルビン酸に酸化されることがわかった。そこで、その反応の速度論的研究を行ない、その反応は L-アスコルビン酸に関し 1 次、Cu(II)に関し 2 次の 3 次反応であることがわかった。反応速度の pH 依存性から、L-アスコルビン酸の 1 価アニオン (HA^-) と 2 価アニオン (A^{2-}) が反応化学種であると考えた。また、L-アスコルビン酸-Cu(II) 錯体が Cu(II)イオンと反応する過程が律速段階であると仮定して実験的速度式を説明できた。

L-アスコルビン酸の自動酸化反応の速度論的研究から、L-アスコルビン酸-Cu(II)錯体の生成が推定されながら、十分な証拠は得られていなかった。しかし、本研究において高速掃引分光光度計による可視スペクトルの測定と、Rapid Quenching 法による ESR スペクトルの測定とによって、L-アスコルビン酸-Cu(II)錯体の生成を確認した。この錯体は 420 nm にピークを持つ吸収帯を示すことが明らかとなった。これは、 Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} など非還元性金属イオンと L-アスコルビン酸との錯体のスペクトルの吸収ピークに近い。しかしながら、錯体の構造と吸収帯の帰属を明らかにすることはできなかった。

本研究結果は、L-アスコルビン酸の自動酸化反応における Cu(II)イオンの作用を検討する上で重要な知見となる。また、多くの ene-diol タイプの有機化合物に対する Cu(II)イオンの作用を考えると、有用であると思われる。

Bibliography

- 1) Y. Ogata, Y. Kosugi and T. Morimoto, *Tetrahedron*, 24, 4057 (1968).
- 2) A. Weissberger and J. E. LuVall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 700 (1944).
- 3) E. Silverblatt, A. L. Robinson and C. G. King, *ibid.*, 65, 137 (1943).
- 4) L. W. Mapson, *Biochem. J.*, 39, 228 (1945).
- 5) I. Onishi and T. Hara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1317 (1960).
- 6) V. S. Butt and M. Hallaway, *Arch. Biochem. Biophys.*, 92, 24 (1961).
- 7) A. O. Dekker and R. G. Dickinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 2165 (1940).
- 8) I. Yamazaki and L. H. Piette, *Biochem. Biophys. Acta*, 50, 62 (1961).
- 9) E. S. G. Barron, R. De Meio and F. W. Klemperer, *J. Biol. Chem.*, 112, 625 (1936).
- 10) M. M. T. Khan and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 4176 (1967).
- 11) C. Lagercrantz, *Acta Chem. Scand.*, 18, 562 (1964).
- 12) Y. Kirino and T. Kwan, *Chem. Pharm. Bull.*, 20, 2651 (1972)
- 13) C. P. Laroff, R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 9062 (1972).

- 14) Y. Ogata and Y. Kosugi, *Tetrahedron*, 26, 4711 (1970).
- 15) K. P. Stolyarov and I. A. Amantova, *Talanta*, 14, 1237 (1967).
- 16) G. S. Laurence and K. J. Ellis, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1667 (1972).
- 17) A. Hatano and Y. Kato, *J. Vitaminology*, 16, 99 (1970);
ビタミン, 40, 416 (1969).
- 18) J. Erkama, *Acta Chem. Scand.*, 3, 844 (1949).
- 19) L. G. Sillén and A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes," The Chemical Society, London (1964), p. 365.
- 20) A. Weissberger, J. E. LuVall and D. S. Thomas, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1934 (1943).
- 21) L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 10, 186 (1956);
D. Dyrssen and L. G. Sillén, *ibid.*, 7, 663 (1953).
- 22) I. Yamazaki, H. S. Mason and L. Piette, *J. Biol. Chem.*, 235, 2444 (1960).
- 23) U. S. Mehrotra, M. C. Agrawal and S. P. Mushran, *J. Phys. Chem.*, 73, 1996 (1969).

謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始親切な御指導と御支援をいただきました鹿児島大学理学部 中村純夫教授に深く感謝いたします。

また、文部省国内流動研究員として、二度にわたって大阪大学理学部で研究することを御許可下さいまして、親切な御指導と御支援を賜りました大阪大学教授 桑田敬治博士、ならびに同名譽教授 広田 鋼蔵博士に厚く御礼申し上げます。