

氏 名	石 原 正 仁		
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )		
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻		
学 位 論 文 題 目	金属錯体の分解反応系を化学増幅プローブとする超微量 金属イオンの速度論的分析法		
指 導 教 官	東北大学教授 四ツ柳隆夫		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 四ツ柳隆夫	東北大学教授 奥脇 昭嗣	
	東北大学教授 遠藤 忠		

## 論 文 内 容 要 旨

化学計測における超微量元素の計測は、生体微量元素、地球規模の微量元素循環、超高純度物質、超高清浄環境、複雑なマトリックスをもつ物質など、その時代と共にその対象は変遷し、要求限界が次第に厳しくなる常に最先端の課題である。また状態分析においてもその対象は根本的には原子によって構成されている。この様に考えてくると、それらの状態分析技術の基盤は元素分析であることは明白である。

これらの計測は現在、物理的計測法に基づく機器分析法が隆盛を誇っている。しかしながら、複雑なマトリックスを持つ試料を計測対象にすると、有効な信号の弁別を行なうために、分離濃縮を基本とする種々の前処理を必要とする状態にある。一方化学的原理による計測法は被検出物の持つ化学的性質を用い、反応により情報を取り出すものである。この代表的なものは指示薬による呈色検出に示される。特異的反応による識別と誘導体化反応による増感により簡便な検出系で計測を行うものである。この増感作用を被検出物を化学的に増幅して検出するという視点からとらえ、これまで種々の方法が開発されてきた。

本研究は、元素分析の一分野である超微量金属イオンの計測法に関して速度論による化学増幅の視点から研究した成果をまとめたものである。

本研究は目的とする機能を発現するようにある機能を持つ複数の分子を選びシステムを構築する方法論に重点を置き、高感度で簡便な系の構築を目標として、計測系の設計指針を得ようとするも

のである。この方法論に基づき、現実の物質系を用いて、単純接触反応系と触媒増殖系の2つのモデルから、金属錯体の酸化分解反応を化学増幅プローブとする新しい速度論的計測法を研究した結果をまとめたものである。

本論文は全編4章からなる。以下に各章ごとに要約を記す。

## 第1章 序 論

本研究の背景と意義について述べた。

## 第2章 水溶性フタロシアニンの酸化分解反応を利用するルテニウム(Ⅲ)イオンの化学増幅検出

接触分析法は、被検出物が触媒として機能させることにより、被検出物を反応試薬もしくは生成物の変化として化学増幅検出するものである。接触分析において一般によく用いられる呈色反応は高感度の反応生成物を生成することは困難である。本研究は接触分析法の反応試薬の高感度化しこれを検出することで、高感度化を実現した。このため、高い吸光特性をもち、かつまた反応性の高い大環状配位子を利用する手法を着想し、銅(Ⅱ)フタロシアニンスルホン酸錯体を見出した。これにより、穏和な条件下、医療計測においてニーズの高いルテニウム(Ⅲ)イオンの定量において非放射化学的計測法を確立し、従来の手法では不可能であった $10^{-11}\text{mol dm}^{-3}$ レベルの検出限界まで到達することができた。

## 第3章 自己触媒反応を利用する検出系の検討

速度論的計測法において初めて自己触媒反応系を用いることを着想し、これが理論上無限の感度を有する有望な系であることを見出した。

次式に示す理想的自己触媒反応を考えると



R: 試薬, C: 触媒の初濃度, P: 反応生成物, k: 反応速度定数

次式に示す連立微分方程式が導かれる。

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{d[R]}{dt} = k[R][C] \\ -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \end{array} \right. \quad (2)$$

これを解くことで[R]と時間tの関係式(自己触媒二次反応の積分速度式)

$$[R] = \frac{[R_0]([R_0] + [C_0])}{[R_0] + [C_0] \exp(k[R_0] + [C_0]t)} \quad (3)$$

[C<sub>0</sub>]: 触媒Cの初濃度, [R<sub>0</sub>]: 試薬Rの初濃度

が導かれる。これをプロットしたものが図1に示す曲線群である。

これにより、限りなく希薄な濃度レベルにおいても理論上同一のS字型の曲線を与える反応系を構築できることが示される。この特性は被検出物濃度に関らず一定の信号出力を与えることを示している。したがって自己触媒反応系を指示反応とすることで、速度論的計測法が計測器の感度によらない計測法を構築することが可能であることが示された。

この反応系を実現するために、触媒として機能する金属イオンを錯体として封止し、この金属錯体が金属イオンによって接触的に酸化分解され、金属イオン（触媒）が放出される触媒増殖系によって実現することを着想し以下に各種錯体により検討をおこなった。

### 3・2節「4-(2-ピリジルアゾ) レソ

ルシノラトコバルト(Ⅲ)錯体を用いるコバルト(Ⅱ)イオンの計測」では緒言で述べた触媒増殖反応系を実現するために、錯体の分解反応の探索に基づき反応系の設計を行った。錯体の安定性に関する錯体化学の知見に基づき、4-(2-ピリジルアゾ) レソルシノールがコバルトイオンと速度論的に高い安定性を有する錯体を形成すること、探索の結果コバルトイオンがペルオキシ硫酸イオン共存下4-(2-ピリジルアゾ) レソルシノラトコバルト(Ⅲ)錯体(Co-par)を接触的に分解することを見いだしたことによりCo-parを用いる触媒増殖反応系を構築し、 $10^{-9}$  mol dm<sup>-3</sup>レベルのコバルトイオンの直接定量が可能であることを確認した。またこの反応系に対して過剰の配位子を添加することによって、この系に影響を与える化学種がこの反応システムに与える効果を調べた。

3・3節「コバルトフタロシアニンスルホン酸を用いるコバルト(Ⅱ)イオンの計測」ではさらに、3・2節と第2章の知見を基に、コバルト(Ⅲ)フタロシアニンスルホン酸がペルオキシ硫酸イオン共存下、コバルトイオンにより接触的に分解される反応を見だし、この反応による触媒増殖反応系の構築を行なった。なおこの反応系では、封止配位子とは異なる8-キノリノールを過剰の配位子として添加することで、 $2 \times 10^{-9}$  mol dm<sup>-3</sup>レベルのコバルトイオンの検出限界を得た。

3・4節「自己触媒反応を利用するオスミウム(Ⅲ)イオン検出系の検討」では金属錯体の酸化分解反応による触媒増殖反応系の設計指針の汎用性を確かめるため、あらかじめ報告されているポルフィリン錯体の接触分解反応の知見に基づき、反応系の検討を行なった。水溶性ポルフィリンである5,10,15,20-テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィン(TPPS)は過酸化水素共存下、銅(Ⅱ)イオンとオスミウム(Ⅲ)イオンによって接触的に分解される。そこでTPPS銅錯体による反応系を構築した。なお本系ではオスミウム(Ⅲ)イオンを触媒増殖反応のトリガーとして

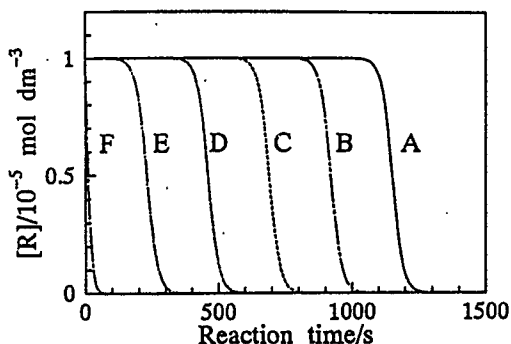


図1. 式2に基づく自己触媒反応のモデル計算  
反応速度定数  $k/\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$  は5000,  
[Ro]/mol dm<sup>-3</sup> は  $1 \times 10^{-5}$ , また [Co]  
はそれぞれ A:  $10^{-30}$ , B:  $10^{-25}$ , C:  $10^{-20}$ ,  
D:  $10^{-15}$ , E:  $10^{-10}$ , F:  $10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>  
である。

用いることで反応を開始させオスミウム(Ⅲ)イオンの $10^{-9}$  mol dm $^{-3}$ レベルの定量を行った。

3・5節「自己触媒反応を利用するRu(Ⅲ)検出系の検討」では、油溶性ポルフィリンであるオクタエチオポルフィニルルテニウム(Ⅲ)カルボネート錯体を界面活性剤により水溶液に可溶化されたものが臭素酸イオン共存下、ルテニウム(Ⅲ)イオンにより接触的に分解される反応に基づく触媒増殖系の構築の可能性を探った。

以上の成果は、自己触媒反応系を利用した化学計測システムを触媒増殖系によって構築する際の基本的指針を与えるものである。

3・6節では結言として自己触媒反応系による計測系の考察を行ない、この自己触媒反応系は、設計外の影響因子と切り離して機能し得ないこと、またこれは見方を変えると、検知不能であったものが化学増幅反応系の作用で検知出来るようになったものであり、計測の妨げとも言えるが、また、新たな計測手段ともなりうるという結果を得た。それは、これらの触媒増殖系の設計はあくまでも最も単純な基本システムを着想してなされたものであり、実際の挙動はこのシステムを機能させる溶液系から種々の影響を受けるためである。理想状態としては式3に示すように、金属錯体(触媒である金属イオンを封止したもの)の濃度は、その初濃度、触媒初濃度、複合速度定数及び時間の関数である。実際の反応系においては、このほかに温度、pH緩衝剤の種類と濃度、触媒封止用配位子、共存配位子、これらの配位子と反応してその活動を制御する種々の金属イオン種、及びこれらの化学種間の反応に関する平衡定数と速度定数の影響を受け、多次元空間の変数をもつ関数であるからである。

したがって、この基本反応系は、そこから広大な世界へと応用領域が広がっている。このことは同時に、有意な情報を取り出すためにはこの系に適合する手法を開発して、分離等の前処理を行なう必要がある。本システムは、触媒化学種の初濃度に関し、理論上無限大の検出感度をもち、かつまた急速な試薬濃度の変化という現象を導き出すことが出来る。この種の信号特性は極めて計測に適していることから、かなり高度の前処理を行なうに足る価値を与えるものといえる。

## 第4章 総括

本章は本論文の総括である。

## 審査結果の要旨

元素の絶対微量計測は、超高純度物質・材料、さらには生体系や地球環境系における物質循環に至るまで、技術レベルの進展と共に、常に要求レベルが厳しくなる最先端の技術である。本論文は、触媒反応及び触媒増殖反応を利用する化学増幅システムを構築して、通常の方法では到達困難な濃度レベルの金属イオン濃度を計測する方法を開発した成果をまとめたものであって、全編4章からなる。

第1章は序論であり本論文の目的と意義を述べている。

第2章では、超高感度吸光分析試薬であるポルフィリン類の金属錯体に着目し、その接触分解反応による巨大な吸光度落差と大きな増幅率を利用する高性能化学増幅系の構築を試みている。即ち、銅(II)-フタロシアニンスルホン酸錯体をペルオキシ-硫酸イオンにより酸化分解する反応系においてルテニウム(III)イオンが室温で高性能触媒として機能することを発見し、医療診断領域からのニーズの高いルテニウムに対して非放射化学的方法によってはじめて $10^{-11}$  M に到達する高感度かつ高選択的な方法の開発に成功している。

第3章では、先ず、理論的研究によって、自己触媒反応系を検出システムとする大きな利点を発見している。即ち、この種の反応の本質として、反応が急激に進展する時間帯においては反応物濃度-時間曲線の形状が触媒の初濃度の如何にかかわらず相似形であることに気付き、理論上、無限の感度の実現が可能であることを明らかにした。これは計測学上大きな意義を持つ発見である。これを実証することを目的として、金属錯体の酸化分解反応においてその中心金属イオン自身が触媒となって進行する触媒増殖システムについて設計している。その結果、ペルオキシ-硫酸イオンにより酸化分解するコバルト-フタロシアニンスルホン酸系、及びコバルト-4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール(PAR)系を用いるコバルトの定量、過酸化水素-銅(II)ポルフィリン錯体によるオスミウムの定量、臭素酸-ルテニウム(III)ポルフィリン錯体によるルテニウムの定量について、触媒増殖系が現実に機能することを確認し、コバルト-PAR系では少なくとも $10^{-9}$  Mまでコバルトを計測できることを明らかにしている。さらに、計時装置と簡単な検出器によって高性能簡易計測システムを構築できる可能性、及び触媒反応に対する影響物質全般に亘って計測対象を拡張できることを論じて、この方法の広範な波及効果を論じている。

第4章は本研究の総括である。

以上要するに、本論文は金属化学種が触媒となる新しい化学増幅システムを構築して超微量金属イオンを計測する方法を開発し、その有用性を明らかにしたものであって、材料化学及び計測化学の進展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。