

氏 名	かわ 村 くに お 川 村 邦 男
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 63 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 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	ポルフィリン化合物の溶液反応速度論とその超微量 金属分析法への応用
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 石井 一 東北大学教授 内田 勇

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

物質情報，すなわち物質の種類，量およびその存在状態に関する情報を得るための方法の開発は，化学の諸領域に対して常に新しいアプローチの可能性をもたらしてきた。最近のエレクトロニクス技術の発達，得られる情報の種類の多様化と，その感度と精度の向上の面で，計測法全体のレベルを飛躍的に進歩させた。しかし，物質情報に関する要求は，とどまる所を知らない。

物理的原理に基づく計算法は，原理的に明確な限界を持ち，現在既にその限界に近いレベルに到達しつつある。一方，化学的計測法は化学現象を計測システムに組み上げたものであって，生体中にみられる究極の感度と選択性を持つ計測法につながる可能性をもっている。例えば，昆虫の触角はわずか数分子のフェロモンを感知・識別できるが，これは人間の知る最も高感度な検知システムである。本研究は，金属イオンの計測法に関する最も高感度な光分析用試薬であり，生体関連機能物質であるポルフィリン化合物を用い，それと化学反応の速度論的な手法とを駆使して，感度と選択性の限界に挑戦するものであって，上記の究極の目標に向かう研究の一環をなすものである。

反応速度を分析化学に利用する試みは，平衡論的な方法では得られない別種の情報を生産できる可能性を持つ。特に重要なものとして，平衡論的な特性が類似した物質を，その微妙な反応速度差に基づいて分別定量する方法，および触媒反応を利用する手法 (Catalytic Method) があげられる。とくにこの Catalytic Method は，その検出下限が ppt レベルに到達する，最も効果的な化学増

幅法の一つである。

一方、ポルフィリン化合物は、多くの化学の領域において研究されてきたが、金属イオンに対する光分析用試薬としても優れた機能を持つ。しかし高感度な反面、金属イオンとの反応速度が著しく遅いなどの制約をともなっていた。本研究では、この問題点を解決するために、この種の錯形成反応の速度論を系統的に研究した。さらに、これらの検討の過程において発見した、新しい反応に基づいて、金属イオンに対する優れた計測法を開発した。

第2章 実験方法および解析操作

本論文に共通する実験方法および解析操作について述べた。

第3章 金属イオンのポルフィン核導入反応と塩基類の反応加速効果

水溶性ポルフィリンは金属イオンに対する分析試薬として優れた特性を持つが、反応速度がきわめて小さい障害を持っていた。これは、同時に、環状平面配位子が関与する金属イオンの配位子置換反応および金属酵素の化学においても、興味深い研究対象である。本章では、金属ポルフィリン錯体の生成反応と、この反応に対する加速剤の効果について検討した。

反応加速剤として無機塩基類およびアミノ酸等の有機塩基類を選び、それらの加速作用が金属イオンのポルフィン核導入反応のどの過程に対するものであるかについて検討し、その支配的な過程と分子構造因子とを明確にした。さらにこれらの知見を利用して、反応加速剤の分子設計が可能であることを示した。無機塩基類の加速効果は、主として金属イオンの配位水の脱離過程に対するものである。すなわち、カドミウムと塩基との1:1錯体(CdL₁)とポルフィリンの反応速度定数値(k_1)は、Edwardsによって定義された供与性定数値(E_n)に比例した。これは、塩基の配位能力の増加にともない、金属イオンの配位水の活性が増大し、反応加速効果が大きくなることを示している。一方、アミノ酸をはじめとする有機塩基類の反応加速効果については、金属イオンとポルフィリンとの外圏会合体の形成反応の促進に関するものが、支配的である。会合体形成反応における相互作用は、疎水性相互作用および静電相互作用である。アミノ酸を反応加速剤とする系の反応速度定数(k_1)値は、アミノ酸の疎水性と相関するオクタノールへの分配係数値に比例した。これは金属イオンの錯形成反応の速度機構において、疎水性相互作用が支配的となる現象の存在を初めて明らかにしたものである。静電相互作用はこの会合過程を促進する、もう一つの重要な因子である。例えば、陽イオン性のポルフィリンと金属イオンの反応においては、5-スルホ-8-キノリノールのように、疎水的な相互作用が可能な構造と、ポルフィン核メソ位置換基上の正電荷と相互作用できる位置にスルホ基などの負電荷基を導入した構造とを組み合わせることによって、きわめて優秀な反応加速剤として機能する分子を設計できることを予測し、この種の配位子を利用してそれを実証した。

さらに本章では、白金族金属イオンのポルフィン核導入反応が、第1遷移系列の金属イオンのそれとは異なる機構で進行することを見出した。この事実は、ポルフィリンの錯形成反応を理解する上で、かつ、白金族金属イオンに対する分析化学的な応用を展開する上できわめて重要な知見とな

るものと期待される。

第4章 ポルフィリン化合物と芳香族複素環式塩基類との会合反応挙動

ポルフィリン化合物はその π 電子構造に基づく固有の会合現象を示すことが定性的に知られている。また3章では、ポルフィン核への金属イオン導入反応に対して、疎水的な相互作用による有機塩基類の会合能が重要であることを示した。本章ではこれらの知見をもとに、ポルフィリン化合物とピリジン類との会合平衡定数値を吸光光度法によって決定し、その反応挙動を論じた。この結果から $\pi-\pi$ 電子相互作用によるポルフィリン化合物とピリジン類との会合反応の存在を初めて定量的に示し、この会合反応の自由エネルギー変化がピリジン類の環数、すなわち π 電子の広がる面積に比例することを明らかにした。さらに、この成果の応用としてピリジン類の反応加速効果の大部分が、この会合能に帰属されるものであることを示した。これは、金属錯体の置換反応における会合過程で $\pi-\pi$ 電子相互作用が重要な役割を果たす事例の存在を明確にしたものである。

第5章 金属イオンのポルフィン核導入反応を利用する超微量金属イオン定量法

3章で得た知見をもとに、カドミウム(II)および鉛(II)に対するストップフロー吸光光度法を、さらに、新しい反応加速剤の発見に基づいてニッケル(II)およびロジウム(III)の定量法を、それぞれ開発した。これまで開発されたポルフィリンを用いる金属イオン分析法は、主としてポルフィン核導入反応の平衡論的な特性に着眼したものであったが、本章では速度論的な特性に主眼をおいた。従来、ストップフロー分光光度計は高速反応追跡のための装置として利用されてきたものであって、定量システムとしての利用は始まったばかりであった。本研究は、最も高感度な分析試薬ポルフィリンをこの系に初めて適用することに成功した。カドミウム(II)と鉛(II)に対する検出限界は 2×10^{-9} Mに達した。選択性も高くストップフロー法の金属イオン計測システムとしての有用性を明らかにした。特にカドミウム(II)定量に対して反応加速剤として働くレートリプトファンが、同時に銅(II)イオンに対するマスキング剤として作用する機能を見出した。

本章の成果は、速度論的な手法の化学計測法における可能性の一端を示すものである。

第6章 ポルフィン核分解反応挙動と超微量金属イオンの接触分析法への応用

従来ポルフィリン化合物を金属イオンの分析試薬として利用してきた方法は、金属ポルフィン錯体を形成する手法に限定されていたといっても過言ではない。従って、その応用も10種類程度の金属イオンに限定されていた。本研究の多くの探索の中から、ポルフィリン化合物の新しい利用法を発見した。

ポルフィリン化合物の分解反応の速度論的研究の過程で、ポルフィリンがこの反応を利用する速度論的な“Indicator Reaction”の試薬として優れた機能を有していることを見出した。すなわち、ポルフィリン化合物は酸化剤の共存下で微量の金属イオン(ルテニウムなど)により接触的に

分解され、ソーレ吸収帯が速やかに消滅した。これは、ポルフィリン化合物の高感度スペクトル特性と触媒反応による大きな化学増幅効果とを同時に利用できることを意味している。これらの発見に基づき、この反応に対する金属イオンの触媒反応挙動を検討し、高感度かつ高選択的なルテニウム(Ⅲ)の接触分析法を開発した。金属イオンの触媒作用は、臭素酸カリウム共存下では、ルテニウム、鉄、およびオスミウムに対して、また過ヨウ素酸ナトリウム共存下ではロジウムおよびイリジウムに対してだけ、特異的に発現された。これらは周期表における同族のイオンであり、興味深い選択律の存在を示唆している。

この方法は、ルテニウムに対する検出限界が 10^{-10} M に到達し、既存の分析法中で最高の感度を持つ。選択性も極めて高い。

このポルフィリン化合物の新しい利用法は、通常の方法ではポルフィリン錯体を形成しないため、ポルフィリンを分析試薬として利用できなかった金属イオンに対して、新しい速度論的分析法を開発できる広範な可能性をもたらした。

第 7 章 総 括

本研究を総括している。

審査結果の要旨

最近の材料・生体関連の科学技術の進展は、超微量金属成分に対する計測ニーズを増大させている。生体関連の機能物質の一つであるポルフィリンは、高感度吸光・蛍光分析試薬として知られているが、従来は平衡論的な物性だけを利用しており、その錯形成反応が遅いこともあって、適用可能な金属種はごく限られていた。

本論文は、ポルフィリン化合物の速度論的特性に着目し、まず、錯形成反応加速剤とその作用機構を解明して、迅速な吸光光度法を開発すると共に、ポルフィリンの接触酸化分解反応を化学増幅系とする 10^{-10} M レベルに達する金属イオン計測法を開発した成果をまとめたもので、全編 7 章からなっている。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、本研究における実験方法と解析操作について述べている。

第 3 章では、金属イオンのポルフィリン錯体形成反応に対する無機および有機塩基類の加速効果を研究し、塩化物イオン等の無機塩基類は配位水の解離過程を加速する機能を持ち、アミノ酸イオン等の有機塩基類は主として、その疎水性相互作用により外圏会合体形成過程を促進することを明らかにしている。

第 4 章では、ポルフィンと芳香族複素環塩基類（ピリジン誘導体）との会合特性と、反応加速効果の関係について研究し、会合反応の自由エネルギー変化とピリジン誘導体の環数、すなわち、 π 電子系の広がり大きさが正比例することを明らかにし、会合力の大きさと反応加速効果がよく相関することを述べている。

第 5 章では、前章までに得た反応加速効果に関する知見に基づいて、カドミウム、鉛に対して 10^{-9} M レベルに達する超高感度ストップフロー吸光光度法などを開発した成果を述べている。

第 6 章では、ポルフィリン化合物の酸化分解反応の速度論と、それを触媒する金属イオンに対する新しい化学増幅指示反応への応用に関して研究し、 10^{-10} M レベルのルテニウムの計測法を開発した成果を述べている。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、ポルフィリン化合物の速度論的特性を研究し、その成果を利用して新しい超高感度金属イオン計測法を開発したものであって、工業分析化学および錯体化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。