

Title	Studies on Specific Absorption and Reaction Mechanism of Porphyrin Compounds at the Liquid-Liquid Interface
Author(s)	永谷, 広久
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3155147">https://doi.org/10.11501/3155147</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	なが たに ひろ ひさ 永 谷 広 久
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14394 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Studies on Specific Adsorption and Reaction Mechanism of Porphyrin Compounds at the Liquid-Liquid Interface (液液界面におけるポルフィリン化合物の特異吸着と反応機構)
論文審査委員	(主査) 教授 渡會 仁  (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 海崎 純男

### 論文内容の要旨

これまで溶媒抽出反応の研究は、主にバルク相反応を対象に行われてきたが、二相の液液界面における物質輸送や吸着濃縮が重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、液液界面反応は、測定法が限られているためにバルク相と比べて十分研究されていない。また、ポルフィリン化合物は生化学において酵素反応や触媒反応のモデル化合物として研究されてきたほか、分析化学では高感度分光光度試薬やイオン担体として注目されているが、液液界面における吸着反応はほとんど解明されていない。

本研究では、液液界面における化学反応過程の直接分光測定法の開発とポルフィリン化合物の界面吸着反応機構の検討を行った。はじめに、近年考案された高速攪拌法を用いて疎水性のテトラフェニルポルフィリン (TPP) 金属錯体の界面吸着性とその機構について検討した。各錯体の吸着性は、2価金属錯体では界面における中心金属と水分子の相互作用、3価金属錯体では軸配位子の反応性によって支配されることを見出した。特に3価鉄錯体は、水相条件によってバルク相および界面の化学種が変化し、均一反応系では塩基性条件でのみ生じる  $\mu$ -oxo 二量体の酸性条件での生成を確認したほか、吸着性の著しい変化などの特異な反応性を示した。これらの結果は、化学種の界面吸着性や反応性をバルク相条件によって制御でき、特異反応場としてだけでなく、試薬の界面への吸着分離という新しい分離の場としての可能性を示唆した。

また、界面反応の新しい測定法として、界面化学種を直接分光測定できる二相系ストップフロー法と遠心液膜法を考案した。前者は、高速界面反応の測定法としてストップフロー法を応用したもので、瞬時に二相液滴分散系を形成して反応速度をミリ秒の分解能で追跡することが可能である。この方法を用いて液液界面における  $H_2$ TPP のプロトン付加反応と界面化学種の吸着挙動について速度論的・平衡論的検討を行い、反応機構を明らかにした。

遠心液膜法は液液界面を長時間安定に形成し、蛍光光度法などの高感度検出系に容易に応用できる方法として考案したもので、円筒形セル内の有機相と水相を高速回転で生じる遠心力によって、厚さ数十  $\mu m$  の二相液膜系として形成することができる。遠心液膜法を用いて液液界面における  $Zn^{II}$ TPP の金属解離反応に対する検討をし、バルク相と液液界面では反応機構が大きく異なることを明らかにした。また、水相に消光剤と界面活性剤を添加することによって、界面吸着した  $Zn^{II}$ TPP に対する選択的な蛍光消光反応が生じることを見出し、反応機構を検討した。

本研究は、重要性を認識されながらほとんど解明されていない液液界面におけるポルフィリン化合物の吸着反応に着目し、新しい測定法と従来法を併用して反応機構を明らかにした。その結果、ポルフィリン化合物の特異な界面反

応性と吸着性を見出し、バルク相とは異なる特異反応場としての液液界面の役割を明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

永谷広久君は、高速攪拌法及び、独自に開発した二相ストップフロー法と遠心液膜法を用いて、液液界面のナノ反応場におけるポルフィリン及びその金属錯体の吸着反応、プロトン付加反応及び脱金属イオン反応について、その吸着定数と速度定数の測定に成功した。そして、二価金属イオンのポルフィリン錯体においては、亜鉛錯体が特異的な界面吸着性を示すこと、三価金属イオンの錯体は、界面吸着性が極めて高いこと、そして、鉄(III)錯体は、界面で $\mu$ -オキソ錯体に変換され、さらに酸性においてはプロトン付加体となって界面に吸着することを明らかにした。また、ポルフィリンの界面プロトン付加反応は、有機相中のポルフィリンの分子拡散が律速であること、亜鉛錯体の界面における脱金属イオン反応は、バルク相反応と異なり、一段階目のプロトン付加反応が律速過程であることを明らかにした。このように、新しい界面反応計測法により、界面反応機構の新しい反応様式を発見した。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分に価値のあるものと認める。