



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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/775">https://hdl.handle.net/11094/775</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	はや 早	かわ 川	かつ 勝	みつ 光
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	第	3 1 6 2	号	
学位授与の日付	昭和 49 年 6 月 15 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学 位 論 文 題 目	銅 (Ⅱ) イオン及び銅 (Ⅱ) 錯イオンによる 酸化還元反応の研究			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 桑 田 敬 治			
	(副査) 教 授 加 藤 俊 二    教 授 新 村 陽 一    教 授 音 在 清 輝			

## 論 文 内 容 の 要 旨

銅(Ⅱ)イオンや銅(Ⅱ)錯イオンは、各種の酸化還元反応に対して著しい触媒活性を示すことが知られ、多数の速度論的研究が行なわれた。しかしながら、銅(Ⅱ)―基質間相互作用や、遊離ラジカルなどの反応中間体の生成、反応中の銅の酸化状態などの基礎的な知見が得られている例はいたって少い。そこで、銅(Ⅱ)化合物による顕著な触媒作用が見い出されている過酸化水素分解反応および L-アスコルビン酸の酸化反応について、銅(Ⅱ)―基質間相互作用や遊離ラジカル中間体の生成などについて直接的な知見を得ることを目的として本研究を行った。

その方法として、紫外可視スペクトル、ESR スペクトル、ポーラログラフィーなどの実験的手段を利用して反応溶液を観測した。また、反応試薬を混合した直後の反応溶液の状態を観測するために、流動法、ストップドフロー法、および Rapid Quenching 法などの高速反応測定技法を用いて、混合直後の反応液の分光学的研究を行った。

過酸化水素の分解反応の研究においては、著しい触媒活性を示すアンミン銅(Ⅱ)錯イオンを使用した。

これまでに報告されている速度論的研究結果相互の間に、いくつかの不一致点が見出されるので、硫酸銅―アンモニア―硫酸アンモニウム混合系を触媒として用いて最初に速度論的研究を行った。その結果、反応は初期条件に依存して基本的に異なる 2 つの反応過程からなることが明らかになった。分解速度の試薬濃度への依存性や吸収スペクトルを検討した結果、最も触媒活性な錯イオン種は、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^+$  イオンであると推定した。

速度曲線(発生する酸素量対時間プロット)に直線部分が見られる反応過程においては、褐色中間

体が生成した。その褐色中間体の化学分析や分光学的研究によって、それは反磁性のペルオキソー銅化合物であることを明らかにした。また、ポーラログラフィーより銅(III)化合物と推定した。

次に、Rapid Quenching法によって混合直後の反応液中に酸素アニオンラジカルを検出した。そのラジカルは高温でも安定であるために、反磁性の銅イオンに配位した状態にあると考えた。

以上の結果に基づいて可能な反応スキームを提案し、得られた反応中間体の位置づけを行った。

L-アスコルビン酸の酸化反応においては、酸化剤である空気中の酸素を除いて、L-アスコルビン酸と銅(II)との相互作用や反応を検討した。その結果、L-アスコルビン酸( $H_2A$ と記す)は銅(II)のみによってもデヒドロアスコルビン酸(DA)に酸化されることがわかったので、その反応の速度論的研究を行った。そして、次の反応速度式を得た。

$$v_o = k' [HA^-] [Cu(II)]^2 + k'' [A^{2-}] [Cu(II)]^2$$

これに従って、 $HA^- - Cu(II)$  錯イオンと  $A^{2-} - Cu(II)$  錯イオンに第2の  $Cu(II)$  イオンが反応する段階が律速であるとする反応機構を提案した。

試薬濃度を高くすると、420 nm に吸収極大を示す中間体のスペクトルを得た。この中間体の ESR スペクトルから、この中間体は L-アスコルビン酸-銅(II)錯体であることを明らかにした。しかし、遊離ラジカル種は検出されなかった。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、銅イオン及び銅アンミン錯体による液相均一系触媒反応に関する研究である。銅イオン及びその錯イオンによる触媒作用は、広く有機化学反応、生化学反応に見出され、その作用の特性及び機構に関する研究は興味深い問題である。

本研究の第一部は、銅アンミン錯体による過酸化水素分解反応に関するものであって、最初に反応速度の測定により、2種類の特異な反応形式に従って過酸化水素の分解が進行することを見出した。この結果は、従来よりの多くの過酸化水素分解反応の研究にみられた反応形式の不統一を整理する上に非常に役立っている。

続いて反応中間体に関する紫外可視吸収測定及び ESR の測定を高速反応技術を利用して行い、その結果の解析と反応速度論的研究の結果を併せて、銅アンミン錯体による過酸化水素の分解形式の統一的解釈を行うと共にその反応機構に関する新しい見解を提出した。

次に第二部において、アスコルビン酸の銅イオン  $Cu(II)$  による酸化反応の速度論的研究と中間状態に関する分光学的研究を高速反応技術を利用して行い、新たな反応速度式及び反応機構を提案した。

すなわち酸素の存在しない状態では、 $Cu(II)$  イオンは2分子的にアスコルビン酸をデオキシアスコルビン酸に酸化する。又、反応の中間状態において  $Cu(II)$  イオンがアスコルビン酸と錯体を形成する事を確認した。

これらの結果は、アスコルビン酸の自動酸化の機構を解明する上に重要な基礎的知見となる。

以上のように本研究は、銅イオン及び銅錯イオンの酸化還元反応系に対する触媒作用に関し多くの有用な基礎的知見を与えるものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。