

氏名	大 澤 祥 宏		
学位(専攻分野)	博 士(理 学)		
学位授与番号	博 甲 第 1017 号		
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 28 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)		
学位論文題目	水素移動 (H^- , H^+ 移動) を伴う液相中での反応の速度論的, 並びに平衡論的研究		
論文審査委員	教授 西村 範生	教授 柏野 節夫	教授 長尾 眞彦
	教授 岩知道 正	教授 佐藤 公行	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ハイドライド移動反応は、プロトン移動反応と同様に、生体系内、生体系外においても重要な反応の一つである。我々は、ロイコピンドシエドラーズグリーンおよびミヒラーズハイドライドとパラベンゾキノン類との間のハイドライド移動反応について研究した。

これらの反応は速いので、Stopped-Flow装置を用いて反応速度を追跡し、活性化パラメータを見積もった。また、低温領域において生ずる可視吸収スペクトルの温度依存性や ESR スペクトルの測定から、これらの系では、電荷移動錯体を含む数種の間接体を經由した多段階移動機構で反応が進行することが判明した。

また、テトラプロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE) と各種アミンとの間で生ずる電荷移動錯体、およびイオン対形成に関する平衡反応の熱力学的パラメータを見積り、興味ある知見を得た。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

水素移動反応は、化学反応の最も基本的反応の一つであり、生体系内の代謝、エネルギー移動に深く関わっている。中でも水素が見掛け上ハイドライド (H^-) の形で移動する生体内の反応は古くから研究されてきた。最近、情報の集積と共に H^- の移動の 1 段階機構説に対して疑問が持たれ、いわゆる多段階機構説、即ち先ず電子移動が起こり、次いで水素原子 (または $H^+ + e$) が移動するという説が提出されるようになった。

このような状況を踏まえて、本論文ではパラキノン類(Q)を受容体として、Leuco Bindschedler's Green (BGH) からのH⁻引き抜き反応を取り上げ、種々の角度からその反応の機構について検討したものである。先ず[Q]o》[BGH]oのもとでBG⁺の生成速度をstopped-flow装置を用いて追跡し、(1)この反応はQ,BGHに対してそれぞれ1次であること、(2)逆反応を含むこと、(3)Qの還元電位が高いほど反応速度が速くなることを見いだした。さらに種々の温度で反応速度を追跡しArrhenius Parameterを見積り、その分子論的解釈をした。反応機構の詳細を検討するために反応溶液の低温スペクトル測定をしたところ、種々の低温領域で可逆的に変化する幾つかのスペクトルが現れ、それらの帰属に成功した。更にESR測定より観測されるシグナルを解析し、それらを総合的に判断して、この系の反応はQとBGHの間で1:1電荷移動錯体を形成し、次いで電子移動がおこってラジカルイオン対を経てプロトン移動があり、最終的にBG⁺が生成するという機構で進行することが判明した。補足的実験としてBGHと等電子化合物であるミヒラーズハイドライドとQの反応を速度論的に検討し、上記の結論を確かめた。

また、プロトン移動が関与するテトラプロモフェノールフタレンエチルエステルと各種アミン類との系での平衡反応を詳細に研究し、その熱力学的パラメーターを見積り、アミンの性質との関連を検討した。

これらの研究成果は、他の系におけるH⁻移動反応の機構に対しても重要な示唆を含むものであり、この分野の研究に対して、その波及効果は大きいものと思われる。

よって、本論文は博士(理学)の学位に値するものと認定する。