

Title	Formation and Aggregation of Palladium(II)-Pyridylazo Complex at Liquid-Liquid Interfaces
Author(s)	大橋, 朗
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/195">https://hdl.handle.net/11094/195</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	おお  はし  あきら 大 橋  朗
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 6 7 5 9 号
学位授与年月日	平成14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	Formation and Aggregation of Palladium(II)-Pyridylazo Complex at Liquid-Liquid Interfaces (液液界面におけるパラジウム(II)-ピリジルアゾ錯体の分子認識集合反応)
論文審査委員	(主査) 教授 渡會 仁  (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 大野 健

### 論 文 内 容 の 要 旨

二種の混ざり合わない溶液の間に形成される液液界面は、吸着した分子の配向制御、吸着化学種の二次元濃縮などバルク相には見られない性質を持った特異的な領域であることから、新しい検出や分離の反応場としての機能が期待される。液液界面における吸着分子の集合体生成は、液液界面の特異的反応の一つであり、溶媒抽出系においてはしばしば観測されていた。しかし、液液界面は、気液界面や固液界面に比べ、その動的構造の複雑さ、計測の困難さなどの理由で、基礎化学的理解が著しく遅れており、詳しい反応機構の検討はほとんど行われていない。したがって、新規界面計測法の開発と液液界面における反応機構の詳細な研究が求められている。

本研究では、液液界面の化学種を直接分光測定できる遠心液膜法を用い、パラジウム(II)-5-Br-PADAP 錯体(PdL)とジアジン異性体の液液界面における分子認識集合反応について検討を行った。PdLと各ジアジンとの錯体の集合体の吸収スペクトルは大きく異なり、さらに、集合体生成に伴い吸光係数が大きく減少した。また、PdLと1,2-ジアジンの集合体は、組成比が1:1の微結晶であるのに対し、PdLと1,4-ジアジンの集合体は、組成比2:1の膜状物質であり、ジアジン異性体間で集合体の形状が大きく異なることを明らかにした。集合体の生成能は、ジアジン異性体間で異なり、集合体を利用した分子認識が可能であることを見出した。また、これらの界面集合反応は、核酸塩基の分子認識にも応用可能であることを示した。これらの結果は、液液界面における特異的な集合反応を見出し、それを利用した新しい分子認識反応を開発し、分析化学における液液界面反応の新しい分離、検出場としての可能性を示した。

また、新しい液液界面測定法として、遠心液膜法と顕微ラマン分光法を組み合わせた遠心液膜顕微ラマン分光法を開発した。遠心液膜法は、界面化学種の直接測定法として有用であるが、界面のみの情報を取り出すことはできなかった。しかし、遠心液膜顕微ラマン分光法は、顕微鏡の焦点位置を液液界面に対して垂直方向に変化させることにより、界面とバルク相のラマンスペクトルを選択的に得ることを可能にした。本方法を用い、液液界面に生成したPdLの共鳴ラマンスペクトルを測定したところ、PdLは界面において水和の影響を強く受けて吸着していることが分かった。また、ヘプタン/水界面におけるPd(II)と5-Br-PADAPの錯生成反応を測定し、時間分解測定にも応用可能であることを示した。本方法は、遠心液膜法の汎用性の拡大のみならず、これまでほとんど行われていなかった顕微共鳴ラマン分光法による液液界面化学種の測定に成功し、界面化学反応の研究に有用な貢献を果たした。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、液液界面における錯形成反応と錯体の集合反応について幾つかの新しい発見を成し遂げている。まず、遠心液膜／吸光光度法を用いてピリジルアゾーパラジウム（II）錯体の液液界面における生成反応を速度論的に検討し、錯形成反応における酸触媒効果をはじめて見い出した。また、新たに遠心液膜／顕微ラマン分光法を開発して、界面吸着錯体のナノ溶媒環境の極性を評価する新しいアプローチを開拓した。さらに、液液界面におけるピリジルアゾーパラジウム（II）錯体の集合反応を詳細に研究し、塩化物イオンの配位した中性の錯体では、界面において charged quinone 構造を保持した微結晶を生成することを見い出した。これに対し、ジアジン異性体共存下では界面で陽イオン性の三元錯体を生成し、その錯体が集合体を生成すると、それぞれの幾何異性体に特有の吸収スペクトルに変化し、かつ charged quinone 構造が消失することを見い出した。すなわち、集合錯体の生成が吸光係数の著しい減少を伴うことから、この界面反応によってジアジン異性体の分子認識が可能であることを示した。このような特異的な反応は、液液界面においてはじめて見いだされたものであり、今後の界面反応研究にとって極めて有用な知見である。よって以上の成果は、博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。