OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Kinetic Mechanisms of Complexation and Aggregate Formation of Metal (Ⅱ/Ⅲ) with Pyridylazoaminophenol at Liquid-Liquid Interfaces
Author(s)	Yoki, Yulizar
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45122
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏　　名	Yoki (ヨキ) Yulizar (ユリザル)
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　18393　号
学位授与年月日	平成16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	Kinetic Mechanisms of Complexation and Aggregate Formation of Metal (II/III) with Pyridylazoaminophenol at Liquid-Liquid Interfaces （液液界面における金属（II/III）-ピリジルアゾアミノフェノール錯体の集合体生成の速度論的機構）
論文審査委員	（主査） 教　授　渡會　仁 （副査） 教　授　鈴木晋一郎　　教　授　江口　太郎

論文内容の要旨

界面反応の速度論的研究は溶媒抽出機構を明らかにする上で重要である。本研究では、液液界面における遷移金属イオンとランタノイド金属イオン－ピリジルアゾアミノフェノール（HL）の錯生成及び集合体生成反応の速度論的機構を研究した。

【金属錯体の界面吸着】　高速攪拌法により5000 rpmで攪拌したHLを含むトルエン－水系にZn(II)又はNi(II)を加えると、トルエン中に錯体が抽出される。HLを含むヘプタン－水系に金属（II/III）イオンを加えるとHLの減少が観察される。しかし、ヘプタン中に錯体は抽出されない。この結果は錯体が完全に界面に吸着することを示す。

【金属（II/III）錯体の界面生成反応機構】　遠心液膜法により観測した金属（II/III）錯体の吸収スペクトル（λ_{max}）は、水相あるいは有機相中のスペクトルとは一致しない。このことは錯体が界面に存在することを示す。Ni(II)の場合、反応の開始に伴いHLの吸光度は徐々に減少し、同時に、錯体の吸光度が増加する。反応開始時の吸光度の増加速度から錯体の見かけの生成初速度 r^0_{obs} を求めた。r^0_{obs} は金属イオン濃度とHL濃度に直線的に比例した。そして、pHが高くなるほど r^0_{obs} の値は大きくなった。しかし、ストップトフロー法で求めたバルク水相中における錯体生成の見かけの速度定数は、pHに依存しなかった。この結果より、界面と水相中では錯体の生成機構が異なることが明らかになった。

【金属（II/III）錯体の界面集合体生成の速度論的機構】　遠心液膜法により、界面におけるFe(III)錯体の集合体は、630 nmに非常に強く狭い吸収バンドを示し、monomer錯体（554 nm）の λ_{max} からred shiftを示した。monomer錯体の界面濃度はcritical aggregation concentrationに達すると集合体生成を開始した。このような現象は反応の遅いNi(II)系において最も明確に見られた。また、800秒以上の長い時間領域においては、配位子がすべて使用されるまで界面集合体濃度の振動現象が見られた。実験結果から、ヘプタン－水界面における金属（II/III）錯体の集合体生成反応を速度論的に検討した。

【液液界面における金属（II/III)-5CF_3-PADAP錯体の生成】　水中に分散した2－フルオロトルエン（2FT）微小液滴の液液界面における集合錯体の生成について、^{19}F NMRを用いて検討した。5CF_3-PADAPの-CF_3 基は配位原子から遠くに位置し、結合した金属イオンの影響は小さい。しかし、配位子と液液界面に生成した金属錯体のフッ素の化

学シフトには分布が見られた。次に、水中に 2FT 微小液滴のみを分散したエマルションの ^{19}F 化学シフトを観測した。その結果、2FT のフッ素と錯体のフッ素のシフトの分布が、液滴のサイズ分布と相関性のあることがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属イオン及び希土類イオンのピリジルアゾアミノフェノールによる溶媒抽出における界面錯生成反応について、系統的な研究を行ったものである。液液界面における錯生成についてはこれまでも報告例があるが、本研究は、界面における錯体の集合体生成機構について初めて速度論的に検討したものである。新たな発見としては、界面において集合体の生成が開始される臨界集合体生成濃度 (critical aggregation concentration) が存在すること、錯体の配位子間の stacking による J－会合体の生成が直接的に測定されたこと、錯生成が遅く、生成定数の大きい Ni(II)において最も安定な集合体が生成することを明らかにしたことである。また、$^{19}FNMR$ による集合体生成の確認法についても新しい試みを行っている。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。