

氏 名 (本 籍)	花 児 (中国)
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	博課第324号
学位授与年月日	平成18年 9 月29日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 人間文化研究科
論 文 題 目	<i>N</i> -アルキルエチレンジアミン金属 (II) 錯体 (金属 = Pd、Zn、Cd) の水/有機溶媒混合系における自己会合体の形成に関する研究
論文審査委員	(委員長) 教授 飯 田 雅 康 教授 榮 永 義 之 教授 棚 瀬 知 明 助教授 吉 村 倫 一 助教授 原 田 雅 史

論 文 内 容 の 要 旨

溶液内で分子が集合した石けんなどのコロイド溶液は、一般に水にも油にも親和性を持った界面活性剤溶液であり、洗浄作用・触媒作用など高い機能性を有した溶液系として伝統的に重要な研究課題である。近年、分子設計に基づいて、これまで伝統的に研究されてきたのとは異なったタイプの集合能を持った界面活性剤分子を新たに合成し、分子構造に基づいてその集合体の機能性を開発・追及してゆくことが極めて重要な研究課題となってきた。

本研究は、界面活性型分子の中に金属錯体部分を取り込んだユニークな金属石けんタイプの分子を新規に合成し、その溶液内での集合挙動ならびに化学的な性質を系統的に調べたものである。このような種類の分子を総称して、金属錯体界面活性剤とよぶが、界面活性剤の持つ分子集合機能と金属錯体の持つ広範な反応性を併せ持つ高機能性分子である。ここでは、比較的単純なタイプのアルキル鎖を持つ金属錯体を新規に合成し、それらの溶液内でのナノメートルサイズの集合体の構造と物理的ならびに化学的性質を分子構造と関連づけて系統的に研究した。

まず、第1章では、研究の背景、特に通常の有機物から成る界面活性剤を用いたこれまでのコロイド系に比べて、分子集合能を持つ金属錯体を研究対象とすることの意義やユニークさについて、説明してある。

第2章では、亜鉛、カドミウム、ならびにパラジウムのオクチル (C8) エチレンジアミン配位子

錯体の新規な合成・単離をし、それらの溶液の物理的な性質を測定することによって、会合挙動を調べた。これらの錯体は金属にオクチルエチレンジアミン配位子が二つ結合したビス配位子錯体であり、金属イオンによるプラス二価の電荷、二本のアルキル鎖を持つ、界面活性剤として稀なタイプである。

このタイプは分子内での親水性・疎水性バランス（HLB）が良いものと期待されるが、実際、水と低い誘電率を持つ有機溶媒とを良く混合させ、乳化剤として大変ふさわしい性質を持つことがわかった。これらの分子において、金属イオンと対イオンとのイオン結合性の違いが分子の親水性・疎水性にいかに関与し、その結果、集合挙動にいかに関与されるかを、溶媒として水／有機溶媒の混合系において、核磁気共鳴（NMR）を用いた自己拡散、電気伝導度、粘性などの動的測定法によって調べた。これらの金属錯体は、水と誘電率の低い有機溶媒混合系で均一なマイクロエマルジョンならびに逆ミセルを形成する。そのような会合系の形成には、金属イオンと陰イオンとの間の結合のイオン結合性・共有結合性に依拠して、溶媒の誘電率に関連した選択性が見られた。また、イオン結合性の高いパラジウム錯体や亜鉛の硝酸塩錯体の系では、水の量の増加と共に電気伝導度が高まる特異な現象が観測された。その現象は、拡散係数や粘度測定の結果を併せて考えることにより、マイクロエマルジョン系での構造変化に伴う、いわゆるパーコレーション（浸透現象）という、イオンが低誘電率溶媒の中を自由に移動する特有の現象、あるいはその前駆的現象が起こったものとして解釈できた。パラジウム錯体のような2：1強電解質の系では、このパーコレーション現象が顕著に現れることを明らかにした。この解釈は、一方で、対象とするマイクロエマルジョンを凍結し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて直接組織構造を観察することからも裏付けられた。

第3章では、第2章で調べた系のうち、パラジウム（II）錯体のマイクロエマルジョン系を対象に、そこで還元反応を行わせ、パラジウム（0）ナノ粒子を創成する試みを行った。生成したパラジウムナノ粒子の形状ならびにサイズ分布はTEMを用いて直接観測した。その結果、マイクロエマルジョンのナノ構造が、生成したナノ粒子の形状に反映されることが示された。この関係は金属ナノ粒子の創成をコントロールする技術につながるものと期待できる。また、このような金属錯体界面活性剤を用いたマイクロエマルジョン系からの金属ナノ粒子創成法は、従来からの広く用いられている、有機系の乳化剤が形成するマイクロエマルジョン系の手法に比べ、効率良くしかも高収率な創成法であることがわかった。

第4章では、第2、第3章の研究で用いたパラジウムアルキルエチレンジアミン錯体と同類の錯体について、アルキル鎖長の異なる配位子を持ったものや幾何異性体を新規に合成し、それらの間の微妙な分子構造の違いが集合挙動に及ぼす効果について調べた。ここでは、幾何構造の異なるパラジウムの錯体について、水または水／有機溶媒混合系での会合挙動を、蒸気圧測定、NMR、粘度測定などによって調べて比較した。蒸気圧降下法においては、極性溶媒中で、対イオンの解離も考慮し、厳密な溶液論に基づいて会合数も算出した。その結果、一般的な規則とは違って、アルキル鎖長のよう

な分子の組成式よりはむしろパラジウムの配位圏周辺の幾何構造が、各種溶媒への溶解度や集合挙動に大きく効くことが分かった。すなわち、やや炭素数が少なくても、よりリジッドな幾何構造を持つ分子はより疎水的で、会合挙動も溶媒の種類によってかなり異なるという溶媒選択性が見られた。この結果は、溶質の拡散係数測定によっても裏付けられた。

第5章では、本研究の総括を行い、さらに、本研究での成果を基に今後の期待される展開について記述してある。

以上、本研究は新規なタイプの金属錯体界面活性剤の開発を行い、個々の分子の特徴や構造を生かして、溶液内での複雑な分子集合体の特異な性質を動的な実験手法、あるいは、直接顕微鏡観察によって明らかにするとともに、更にその集合系を用いて、金属ナノ粒子を効率よく創成する新たな手法を提示した。

論文審査の結果の要旨

分子内に疎水部と親水部を持ついわゆる両親媒性分子は、石けんや洗剤などに代表されるように、溶液内で集合してコロイド系を形成し、洗浄作用・触媒作用など高い機能性を有する。近年、分子設計に基づき、これまで伝統的に研究されてきたのとは異なったタイプの集合能ならびに反応性を持った分子を新たに合成し、その集合体の機能性を追及してゆくことが極めて重要な研究課題となってきた。

本論文は、親水部に金属錯体部を取り込んだユニークな金属石けんタイプの分子を新規に合成し、その溶液内での集合挙動ならびに化学的な性質を系統的に研究したものである。このような種類の分子を総称して、金属錯体界面活性剤とよぶが、界面活性剤の持つ分子集合機能と金属錯体の持つ広範な反応性を併せ持つ高機能性分子である。これまで、その溶液内での集合体の性質について、個々の分子の構造と関連させ、溶液論に基づいた詳細な研究は極めて少ない。本研究では、比較的単純なタイプのアルキル鎖を持つ金属錯体を新規に合成し、それらの溶液内でのナノメータサイズの集合体の構造と物理的ならびに化学的性質とを調べ、分子構造と関連づけて考察した。金属としては、二価の陽イオンが安定なパラジウム、亜鉛、カドミウムを対象にした。まず、それらの金属イオンにモノアルキルエチレンジアミン系の配位子を配位させた金属錯体を結晶として単離し、精密構造解析を行い、続いて、水または水／有機溶媒の混合溶媒系で、ミセル・逆ミセル・マイクロエマルジョンのようなコロイド系を創成し、そのコロイド系の構造と性質について溶液論の立場から、詳細かつ系統的に調べた。

第1章では、研究の背景、特に通常の有機物から成る界面活性剤を用いたコロイド系に比べて、分子集合能を持つ金属錯体を研究対象とすることの意義やユニークさについて、説明している。

第2章では、亜鉛、カドミウム、ならびにパラジウムの*N*-オクチル (C8) エチレンジアミン配位子錯体を新規に合成・単離し、水ならびに水／有機溶媒混合系での集合挙動について詳細に研究した。これらの錯体は金属にオクチルエチレンジアミン配位子が二つ結合したビス配位子錯体であり、プラス二価の電荷、二本のアルキル鎖を持つ稀なタイプの界面活性剤である。この種類の分子の特徴を生かし、金属イオンと対イオンとのイオン結合性の違いが分子の親水性・疎水性にいかに関与し、その結果、集合挙動にいかに関与されるかを、水／有機溶媒の混合系において、核磁気共鳴 (NMR) 自己拡散、電気伝導度、粘性などの動的測定法によって調べた。これらの錯体は、強い親水性と強い疎水性を分子内に併せもつ分子であることを反映して、有力な乳化剤としての働きを持ち、水と誘電率の低い有機溶媒混合系で広範にマイクロエマルジョンあるいは逆ミセルを形成することが分かった。

また、イオン性の高いパラジウム錯体の系では、水の含有率の増加に伴って電気伝導度が異常に増加する特異な現象が観測された。その現象は、拡散係数や粘度測定の結果を考え合わせることで、マイクロエマルジョン系で、形態の変化とともにイオンが自由に移動できるようになる、いわゆるパーコレーション（浸透現象）として知られている特有の現象、あるいはその前駆的な現象として解釈できた。この解釈は、一方で、対象とするマイクロエマルジョンを凍結し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて直接組織構造を観察した結果と関連付けて合理的に解釈することができた。国際的な学術雑誌の審査員からも、パーコレーション現象に新たな知見を与える貴重な実験結果だと評価された。

第3章では、2章で調べた系のうち、パラジウムのマイクロエマルジョン系を対象に、そこで還元反応を行わせ、パラジウムナノ粒子を創成する試みについて記述した。生成したパラジウムナノ粒子の形状ならびにサイズ分布はTEMを用いて直接観測した。その結果、マイクロエマルジョンのナノ構造が、生成したナノ粒子の形状に反映されることが示された。この関係は金属ナノ粒子の創成をコントロールする技術につながるものと期待できる。また、このような金属錯体界面活性剤を用いたマイクロエマルジョン系からの金属ナノ粒子創成法は、従来の有機系の乳化剤が形成するマイクロエマルジョン系から創成する手法に比べ、効率良くしかも高収率な創成法といえ、学術雑誌の審査員からも高く評価された。

第4章では、第2、3章の研究で用いたパラジウムアルキルエチレンジアミン錯体と同類の錯体について、アルキル鎖長の異なる配位子を持ったものや組成式は同じで幾何構造の異なるものを新規に合成し、それらの間の微妙な分子構造の違いが集合挙動に及ぼす効果について調べた。ここでは、これらのパラジウム錯体について、水または水／有機溶媒混合系での会合挙動を、蒸気圧測定、NMR、粘度測定などによって調べ比較した。その結果、アルキル鎖長のような分子の組成式よりはむしろパラジウムの配位圏周辺の幾何構造が、各種溶媒への溶解度や集合挙動に大きく効くことが分かった。すなわち、一般的な規則性とは違って、炭素数の多さよりもリジッドな幾何構造の方がより疎水性を高めており、会合挙動も溶媒の種類によってずいぶん異なっていることを明らかにした。集合挙動を支配するうえで、極性基への水和に対する立体的な効果が大きいという貴重な実験事実を示したものである。

第5章では、本研究の総括を行い、さらに、本研究での成果を基に今後の期待される展開について記述した。

以上、本研究は新規な金属錯体界面活性剤を開発すると共に、ユニークな界面活性剤の特徴を生かし、個々の分子の結合性や構造がいかに分子集合状態に反映するかを動的な実験手法あるいは、直接顕微鏡観察を用いて明らかにしたものであり、この種の系統的な研究としては、先駆的なものである。既に4篇の国際的な雑誌に掲載され、高い評価を得ている。よって、本論文は、奈良女子大学博士（理学）の学位を授与するに値するものと判断される。