

論文の内容の要旨

論文題目 準弾性レーザー散乱法による相間移動触媒反応における
液液界面での分子挙動の解析

氏名 内山 佳子

【緒言】

液液界面は相間移動触媒、溶媒抽出、イオン選択性電極など様々な領域において重要な役割を担っている。特に相間移動触媒反応は、相間移動触媒が別の化学種の形で界面を何往復も通過することにより起こる。この時、効率の良い触媒や新しい合成反応を考案するためには、反応全体の機構を明らかにする必要がある。二相系ではバルク相と界面の二つの場がある。これまで、NMR や高速液体クロマトグラフなどバッチ法によるバルクの情報はあがるが、液液界面の情報は得られていない。反応を促す相間移動触媒は両親媒性の界面活性物質であるため、界面に吸着することから相間移動触媒反応において液液界面は重要な場所であると考えられる。そこで私は、液液界面をダイナミクスにそのままの状態で見測する手法による相間移動触媒反応における液液界面の解析を着想し、相間移動における反応場など界面近傍の基礎的メカニズムを明らかにすることを本研究の目的とした。

液液界面の見測手法としては、古くから界面電位の見測などの電気化学的手法が知られているが、この手法では界面に摂動を加えてしまうという欠点があった。一方、近年、非破壊、非接触の見測手法として、第二高調波発生法(SHG)、和周波発生法(SFG)などの分光学的手法が発展し、これらの手法では界面分子の配向の情報が得られる。また、我々研究室で独自に開発した準弾性レーザー散乱法(QELS)は、液液界面に摂動を与えず、秒毎に追跡することが可能であり、これまでに液液界面見測の有効な手段となることを示されてきた。そこで本研究では、ダイナミクスに界面を直接観測できるQELS 法を相間移動触媒反応系に適用し、触媒と反応物質の①濃度、②経時時間依存性を測定することにより相間移動触媒反応における液液界面の役割について明らかにした。

[実験]

(QELS 法の原理) 図 1 に示すように、入射光は液液界面に自然発生する界面張力波によって周波数シフトを伴って散乱される。この周波数シフトを、回折格子で角度の定まった回折光とのビート(うなり)をとることによって求めた。

(実験装置) 直径 4cm の石英セル内に水(W)、ニトロベンゼン(NB)を 10ml ずつ入れて調製した液液界面に YAG レーザー(532nm, 20mW)を入射し、界面張力波周波数をモニターする。求めた界面張力波周波数は Lamb's 式と Gibb's 式から液液界面の分子数密度と相関があり、その減少、増加が各々分子の吸着、脱離にあたることは確認済みである。

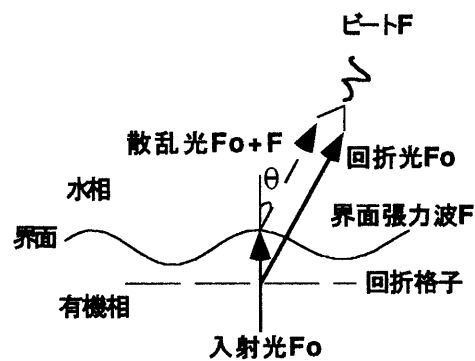


図1 原理図

(本研究で用いた相間移動触媒反応系) 一

般的に知られている相間移動触媒の反応機構を図 2 に示す。相間移動触媒、テトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)はナトリウムフェノキシド(C₆H₅ONa)とイオン対 TBA⁺C₆H₅O⁻を形成する。このイオン対が有機相へ移り、ジフェニルフォソリルクロライド(DPPC)と反応しトリフェニルフォソフェイトが生成する。また同時にできる副生成物 TBA⁺Cl⁻は水相へ移り、再び C₆H₅ONa とイオン対を形成し有機相へ移る。このプロセスを 1 サイクルとして繰り返す。なお律速段階は、有機相中の反応である。

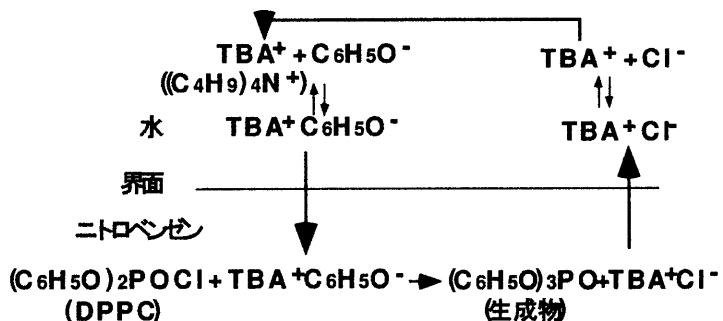


図2 相間移動触媒反応系

このプロセスを 1 サイクルとして繰り返す。なお律速段階は、有機相中の反応である。

[結果と考察]

QELS 法の特徴でもある液液界面ダイナミクスの追跡は、この相間移動触媒反応で行われる測定温度 20℃では、液液界面が不安定のため不可能であった。そのため、相間移動触媒反応を構成する各化学種の界面吸着量の濃度依存性を平衡状態で調べた。次にこの問題を解決するため、恒温水を循環させて温度を一定に保ち、低温にすることにより反応を遅くし、界面の安定性をはかることで界面ダイナミクスを測ることを可能とした。触媒と反応物の経時時間依存性からより鮮明に液液界面での分子挙動を追跡することができ、この結果は濃度依存性の結果を裏づけている。以下にこれらの結果を示す。

1 濃度依存性

1) TBA⁺C₆H₅O⁻ の W/NB 界面吸着挙動 (測定温度 20℃、イオン強度 0.2)¹⁻³

反応系を簡単にするため、有機相に DPPC を加えず C₆H₅ONa と界面活性種である TBAB のみを加え、平衡状態での C₆H₅ONa と

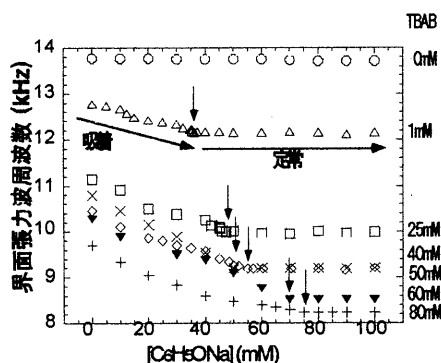


図3 界面張力波周波数のTBABとC₆H₅ONaの濃度依存性

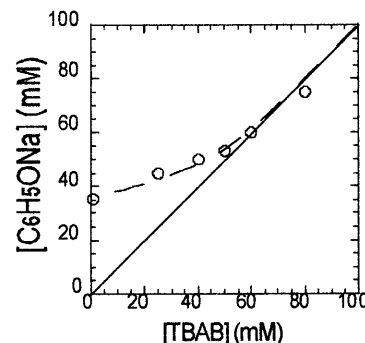


図4 界面吸着量が平衡になる [TBAB]と[C₆H₅ONa]の関係

TBAB の濃度依存性によりイオン対 $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ の W/NB 界面吸着挙動を調べた。その結果を図 3 に示す。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ のみの水溶液で濃度を増加させても界面張力波周波数は変化せず、相間移動触媒 TBAB のみの水溶液で濃度を増加していくと界面張力波周波数は減少した。このことは $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 単独では界面に吸着せず、界面活性物質である TBAB は界面に吸着していることを示唆している。また TBAB 一定濃度の水溶液中で $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 濃度を増加させたところ、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 濃度増加に伴い界面張力波周波数は減少した。このことは、TBAB と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ がイオン対 $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ を形成し、このイオン対が界面に吸着していることを示唆している。またこのイオン対の界面吸着量が一定値に達する TBAB と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ の濃度比に着目し、図 4 にその結果を示した。TBAB 濃度 50, 60, 80mM の時、イオン対の界面吸着量が一定値に達する TBAB と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 濃度比は 1 対 1 であった。一方、TBAB 濃度 1, 25, 40mM の時、イオン対の界面吸着量が一定値に達する TBAB と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 濃度比は 1 対 1 からずれていた。イオン対 $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ は、TBAB1 分子と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 1 分子が水相中で反応して生成する。このことは、バルク相の濃度の研究から実験的に推論できる。このようにもし反応が水相中で起こるなら、イオン対の界面吸着量が一定値に達する TBAB と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 濃度比は 1 対 1 のはずである。TBAB が約 50mM 以上の時、TBAB と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 濃度比が 1 対 1 であることから TBAB1 分子と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 1 分子が水相中で反応していると単純に説明できる。しかし、TBAB が約 50mM 以下の時、1 対 1 からずれていることから単純に水相中で反応していると説明できない。この結果は反応場所が水相中ではなく界面であることを示唆している。一般的に、界面での反応性は水相中と違うと考えられ、反応性が低下したと考察された。以上の様に、TBAB が約 50mM 以下の時、液液界面は相間移動触媒反応において重要な反応場となることが示唆された。

2) TBAB 濃度による $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ の移動量 (測定温度 20°C、イオン強度 0.2)⁵

TBAB 界面吸着量とイオン対の移動について検討した。有機相に DPPC 1mM を加えた全反応系におけるイオン対 $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ の移動量を吸光光度法により求め、TBAB 濃度が 1mM と 25mM とで比較した。一般的に使用される TBAB 濃度 1mM 時のイオン対のニトロベンゼンへの移動量は、25mM の時の 1.8 倍であった。一般的に、有機相で $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ は DPPC と反応して生成物ができるので、この場合 TBAB1mM の時の生成物の収率は 25mM の時と比べて約 1.8 倍良いことを示唆する。相間移動触媒の高濃度は常に生成物の高収率をもたらすとは限らないことが示唆された。このことは、反応場として液液界面の特異性が反映しているかもしれないので、液液界面の役割について詳細に調べるため QELS 法を用いた。TBAB のみの水溶液で界面張力波周波数は、1mM の時 12.8kHz、25mM の時 11kHz であった。この大きな差は TBAB 濃度の違いにより単に TBAB の界面吸着量が異なることを示唆している。これに $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ を加えて $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ の濃度を増加していくと形成したイオン対で界面張力波周波数が減少することは 1) で述べた。この界面張力波周波数の減少量は、TBAB1mM の時 0.8kHz、25mM の時 1kHz を示した。このように TBAB 濃度依存により TBAB の吸着量が 1.8kHz と大きな差はあっても、形成するイオン対 $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ の量にさほど差は見られなかった。つまり、TBAB 濃度 1mM と 25mM で TBAB の界面吸着量はイオン対 $\text{TBA}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ の量にあまり影響しないことが示された。これらの結果と高濃度の触媒は常に生成物の収率を良くするとは限らないことを考慮すると、イオン対形成反応場である界面に TBAB が多く存在した場合、生成したイオン対は有機相

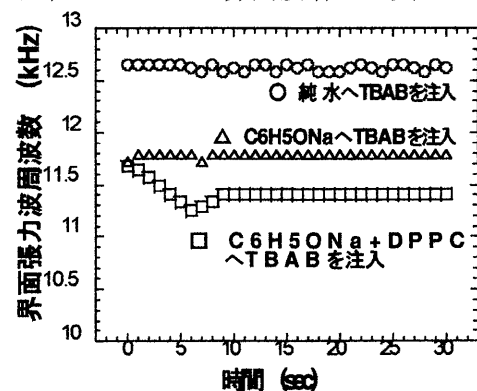


図6 相間移動触媒TBAB注入後の界面張力波周波数の経時変化 (TBAB 1mM, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 70mM, DPPC 1mM)

へ脱離し難いことが示唆された。つまり、界面にいる TBAB はイオン対が有機相へ移動するのを妨げる役割を演じており、液液界面状態が物質移動に重要であると云える。

2 経時時間依存性

$R_4^+C_6H_5O^-$ と $R_4^+Cl^-$ の W/NB 界面の吸着挙動のモニタリング (測定温度 10°C、イオン強度 0.2)^{4,6,7}

液液界面での分子挙動をより鮮明にするため、低温にして反応を遅くする工夫をして、相間移動触媒反応における界面ダイナミクスを計測した。一般的に触媒のアルキル鎖を短くすると界面活性が低下すると云われているので、その傾向を確認するためテトラプロピルアンモニウムブロマイド(TPRAB)とテトラエチルアンモニウムブロマイド(TEAB)も同様に界面ダイナミクスを計測した。この内の TBAB の結果を図 6 に示す。横軸は TBAB 0.2ml を注入後の経過時間を示す。純粋に TBAB を注入した場合 10°C では、20°C の時と比べて界面吸着量が減り、モニタリングできる TBAB 濃度限界である 1mM では界面吸着が起こらなかった。TPRAB と TEAB も同様であった。NB は温度を低くすると水を取り込み、NB が安定するため疎水基が集まり集合体をつくる性質があるため 10°C 以下にすると NB は白濁する。逆に 10°C の時、20°C ではみられなかった C_6H_5ONa の界面吸着が起こる。これは、低温の NB が C_6H_5ONa を含む水を取り込むためと考えられる。10°C と 20°C で C_6H_5ONa と R_4N^+ の存在する場所が逆であるが、 C_6H_5ONa と $C_6H_5ONa+DPPC$ のみでは変化が見られなかったように、 C_6H_5ONa と DPPC だけでは反応が起こらない。また C_6H_5ONa と DPPC に触媒を加えることにより 10°C で変化が確認されたことは 20°C でこの 3 つの化学種が存在することで反応が起きていることと同じであると考えた。このことから 20°C と 10°C での反応は変わらないとした。 C_6H_5ONa へ TBAB を注入しても変化が観察されなかったのは、1) で述べたように C_6H_5ONa と TBAB は界面で反応し生成したイオン対の界面吸着がこの場合、界面張力波周波数に影響を与えないと示唆された。 $C_6H_5ONa+DPPC$ へ触媒を注入すると、界面張力波周波数は減少し、それから増加して一定になった。律速である有機相中の反応が進行すると副生成物ができる界面吸着し、これが界面張力波周波数の減少をもたらしていると考えている。また脱離は、アルキル鎖が短いと有機相よりも水相へ移動しやすく実際にアルキル鎖が短いほど脱離量が多いことから、 $R_4^+Cl^-$ の界面から水相への脱離を示唆している。従って界面張力波周波数の減少、増加は図 7 の副生成物 $R_4^+Cl^-$ の吸着、脱離であると結論づけた。また定常状態での吸着量は、炭素数が多いほど大きい結果となった。本結果と一般的にいわれている炭素数が多いほど反応生成率がよいことを考慮すると、定常状態での反応モデルは副生成物の界面吸着と界面で生成した $R_4^+C_6H_5O^-$ の脱離の平衡状態を示唆していると考えている。従って、定常状態での相間移動触媒反応は界面と有機相で 1 サイクルの反応経路をしていると考えられ、相間移動触媒全反応は界面を通して行われていることが示唆された。以上、界面が反応場として重要であることをさらに裏づけることができた。

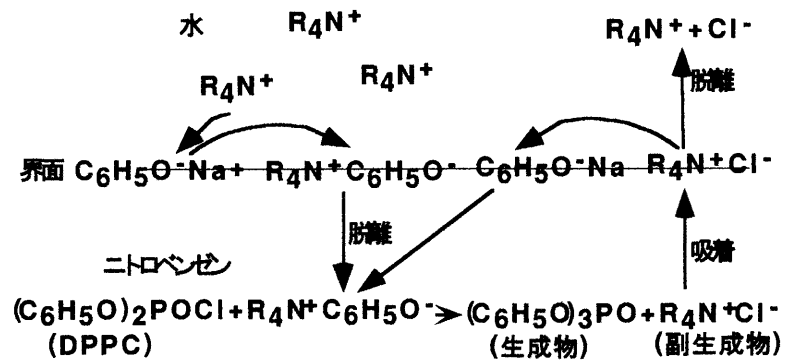


図7 相間移動触媒反応系モデル

[まとめ]

本研究により恒温水を循環させて低温を一定に保ち、反応を遅くすることで QELS 法により相間移動触媒反応における界面ダイナミクスを測定可能であることが示唆された。これにより、濃度依存性

から得られた結果をさらに裏づけ、相間移動触媒反応における液液界面は、重要な反応場であることが見出された。

今後、界面活性種を用いた反応機構の解析に応用していきたい。また界面の重要性をさらに追求するため、界面とバルクの存在比率を見積もる装置開発を手掛けていきたい。

【発表論文】

- 1 Y. Uchiyama, I. Tsuyumoto, T. Kitamori, T. Sawada, *Proceedings of ITAS*, 1998, 111-112.
- 2 Y. Uchiyama, I. Tsuyumoto, T. Kitamori, T. Sawada, *Proceedings of ISPPA*, 1998, 227-230.
- 3 Y. Uchiyama, I. Tsuyumoto, T. Kitamori, T. Sawada, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 4663-4665.
- 4 Y. Uchiyama, I. Tsuyumoto, M. Fujinami, T. Sawada, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, 20 (supplement), 565.
- 5 Y. Uchiyama, I. Tsuyumoto, M. Fujinami, T. Sawada, *Langmuir*, submitted.
- 6 Y. Uchiyama, I. Tsuyumoto, M. Fujinami, T. Sawada, *Journal of American Chemical Society*, to be submitted.
- 7 Y. Uchiyama, I. Tsuyumoto, M. Fujinami, T. Sawada, *Analytical Sciences*, to be submitted.

【補足】

- 1 Y. Uchiyama, K. Itou, H. Ling. Li, Y. Ujihira, Y. C. Jean, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1996, 211, 111-117.
- 2 Y. Uchiyama, K. Itou, H. Ling. Li, Y. Ujihira, Y. C. Jean, N. Kitabatake, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1996, 211, 103-109.
- 3 Y. Uchiyama, K. Itou, H. Ling. Li, Y. Ujihira, *Radioisotopes*, 1998, 47, 19-28.
- 4 内山佳子, 伊藤賢志, 李洪玲, 氏平祐輔, 芦田彪, 高分子論文, 1998, 55, 710-714.