

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 内山 佳子

本論文は、非標識・非接触で液液界面の吸着分子量の時間変化を測定可能な準弾性レーザー散乱法 (Quasi elastic laser scattering, 以下 QELS と略す) を用いて相間移動触媒反応系の界面での触媒移動を観察することに成功し、反応系における界面の役割について研究したものである。

まず第一章の緒言では、本研究の目的を述べている。相間移動触媒は、水相に分離して存在する反応物質を触媒とのイオン対の形で油相に移動させることにより油相に存在するもう一つの反応物質と反応させ、生成物を取り出し、再び触媒を水相側に移動させることによりサイクリックな反応系を形成している。界面は触媒の移動に深く関わることからその役割について、QELS により測定・考察することを本論文の目的とした。

第二章では、QELS の原理・実験装置に関する詳細な解説を記述している。

第三章では、本論文で用いた相間移動触媒反応系を解説している。具体的には、油相でのジフェニルフォスフォルクロライド ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCl}:\text{DPPC}$) とテトラブチルアンモニウム (TBA^+) とフェノキシド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) とのイオン対の反応によりトリフェニルフォスフェイト ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$) を生成物として取り出す系である。 TBA^+ は水相に存在する $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ とイオン対を形成し、油相に移動させる触媒である。本系において着眼した点は、まずイオン対の形成の場を明らかにすること、次に反応系において TBA^+ 吸着量とイオン対の移動量に関する考察、そして触媒の炭素鎖を変化させた際の動的吸着挙動についてである。

第四章ではイオン対の形成の反応場を明らかにした。 TBA^+ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ を水相に添加し、界面吸着量の双方の添加濃度依存性を調べている。 TBA^+ の添加量が少ない時には、イオン対形成にはより多くの $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ の添加量を必要とすることがわかった。また TBA^+ の界面吸着量はバルク相の存在量に比べて4桁ほど低いことが示された。それらの結果から TBA^+ は $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ とのイオン対形成は、バルクではなく界面で起きていることが明らかとなり、界面が重要な役割を果たしていることを示した。

第五章は、界面に存在する TBA^+ あるいはイオン対の量がイオン対の油相への移動量に及ぼす影響について考察した。 TBA^+ 濃度を増加しても、水相に残存する $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ の量は変化しないこと、界面での吸着分子濃度は TBA^+ 濃度に比例して増加することから、油相へのイオン対移動が TBA^+ 濃度が高くなると阻害されることを明らかにした。この結果は、触媒濃度に最適値が存在することを界面吸着量の観点から考察したものである点が評価できる。

第六章では、触媒の炭素鎖の種類をプロピル基、エチル基、ブチル基と変化させ、その反応物・生成物のイオン対の移動の初期過程を動的に解析することを目的とした。測定温度を 10°C にし、吸脱着挙動を精度よく観察できるように工夫している。その結果、反応初期のイオン対形成は非常に速く進行し、本実験の時間分解能 (秒オーダー) では観察できなかった。一方、

分子の吸着を示す界面張力波周波数の低下が数秒間測定されたことから反応生成物のイオン対の水相への移動過程を観察することに成功している。その後、それらは水相あるいは油相への移動を表す界面張力波周波数の増加を示し、添加後約10秒後に平衡状態に到達したことを示した。それらの結果からアルキル鎖の長い分子ほど吸着量が多いことが判明し、反応収率の結果とのよい一致をみた。先のイオン対の脱吸着が1回のみ観察されることから、生成したTBA⁺は水相に移動するよりも界面でC₆H₅O⁻とイオン対を形成していると考察される。従って、相間移動触媒反応において従来油相と水相間での触媒の移動が言われていたが、本結果より、触媒の移動は油相と水/油界面との間で起こっていることが明らかになった。

第七章の総括では、本研究によって得られた成果を総括し、不均一触媒反応への応用について将来展望が述べられている。

以上述べたように本論文はQELSにより反応系の平衡状態観察ばかりではなく動的挙動に関して適用可能であることを示し、相間移動触媒のイオン対形成反応挙動解明に大きく進歩をもたらすものであり、高く評価できる。よって本論文は、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。