

学 位 論 文 題 名

Laser Trapping-Microspectroscopy Study on Photochemical Reactions in Single Oil Droplets

(レーザー捕捉・顕微分光法による
単一微小油滴中における光化学反応の研究)

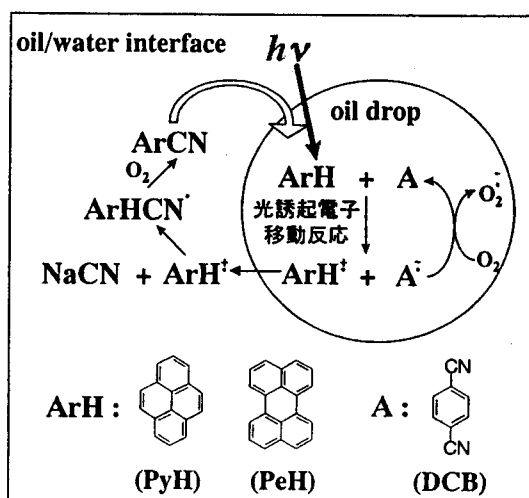
学位論文内容の要旨

油水エマルションは液／液抽出や有機合成(エマルション重合・相間移動触媒)などの反応場であり、エマルション中の油滴／水界面における反応過程の特性を明らかにすることは、液／液界面における化学現象の基礎的知見や反応の設計指針を得る意味からも非常に重要である。しかしながら、これまでに行われてきたエマルション系での測定においては、エマルション中に多様なサイズの油滴が分散していること、また、界面での反応過程がバルク中の物質拡散等に覆い隠されることから、その反応解析は非常に困難であった。したがって、エマルション系の化学の解明には、単一油滴／水界面反応のその場観測が必要不可欠である。このような観点から、単一油滴のレーザー捕捉・顕微分光・電気化学測定法が重要な役割を果たしてきた。実際にこれまでの研究から、マイクロメートルサイズの油滴／水界面では、油滴サイズの減少に伴い、反応効率が上昇することが知られている。油滴／水界面で観測されるサイズ効果は、界面の性質や構造を反映したものと考えられているが、その根本的な因子は未だに明らかにされていない。そこで本研究では、微小空間における油滴サイズ効果をより詳細に解明するため、高圧下でのレーザー捕捉・顕微分光測定法を開発し、単一微小油滴／水界面における化学現象の油滴サイズ・圧力依存性を明らかにすることを目的とした。また、これまで観測の困難さから検討されていなかった物質変換を伴う反応(合成反応)の油滴サイズ効果を検討することを目的として、エマルション系における光誘起電子移動反応を経由した芳香族炭化水素の光シアノ化反応効率の油滴サイズ依存性について検討を行った。

作製した高圧下におけるレーザー捕捉・顕微分光システムを基に単一油滴中における界面吸着性色素の二量体生成、および励起エネルギー移動ダイナミクスの油滴サイズ・圧力依存性について検討を行った。まず、色素の二量体生成は油滴サイズの減少に伴って促進されることを示し、色素の界面吸着量との比較から、この現象は油滴の比表面積効果によるものであることを明らかにし、さらに、この油滴サイズ依存性は高圧下でより顕著に現れることを初めて見いだした。本研究での圧

力範囲では二量体生成に関わるバルク物性の変化はほとんどないことや、活性化体積から予想される単量体／二量体平衡の変化も非常に小さいことから、圧力の増加に伴い油滴／水界面の構造変化(厚みなど)が誘起されるために二量体の生成が促進されたものと推測される。また、単一油滴中における励起エネルギー移動ダイナミクス測定から、油滴サイズの減少に伴ってエネルギー移動消光が促進されることを示した。油滴／水界面の屈折率差が影響していることから、この現象は optical-cavity 効果によるものと考えられる。また、圧力依存性を検討したところ、圧力の増加に伴い油滴サイズ依存性は抑制された。これは、界面の屈折率差の勾配が緩和したことを示しており、圧力によって界面構造が変化していることが示唆された。このような研究を通して、マイクロメートルサイズの油滴／水界面においては、界面の構造(厚み)が化学現象に大きく影響を与えることを明らかにした。

更に、油水エマルション系における pyrene (PyH) の光シアノ化反応について検討を行った。電子受容体として *p*-dicyanobenzene (DCB) を溶解した benzonitrile (BN) を NaCN 水溶液に分散することでエマルションとし、攪拌速度によって油滴サイズを調節しながら光反応を行った。PyH の場合、83% の収率および量子収量 0.17 で 1-cyanopyrene が得られ、アセトニトリル／水混合溶媒系(61%)に比べて収率が向上することを示した。この PyH



の光反応の攪拌速度依存性を検討したところ、攪拌速度の増加に伴って収率が 22% から 67% まで増加した。攪拌速度の増加に伴い油滴サイズが小さくなり、これに起因して反応の収率が向上したものと考えられる。この反応の油滴サイズ依存性をさらに詳細に検討するため、単一油滴中において perylene (PeH) の光シアノ化反応を行った。顕微鏡下でレーザー捕捉した BN 油滴に Xe 光(400nm)を照射し、生成する cyanoperylene (PeCN) の蛍光スペクトル変化により反応を追跡した。また、反応性を定量的に議論するために、顕微鏡下の単一油滴中での光反応の量子収量の決定法について検討を行った。その結果、アントラセン類の光酸化反応を利用することにより、単一油滴に照射される光量を決定することができることを示すとともに、これに基づいて、PeH の光シアノ化反応の量子収量(油滴直径 10 μ m)を ~0.005 と決定した。このような実験を行うことによりはじめて顕微鏡下での光反応の量子収量を算出することに成功した。さらに、量子収量は油滴半径の逆数に比例して直線的に増大する油滴サイズ依存性を示すことから、この光シアノ化反応の油滴サイズ依存性は、比表面積効果によるものであることを明らかにした。このように、レーザー捕捉・顕微鏡法を用いることにより、はじめて油滴／水界面を経由する光反応の効率が油滴サイズに依存することを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 辻 孝
副 査 助教授 鈴 木 孝 紀

学 位 論 文 題 名

Laser Trapping-Microspectroscopy Study on Photochemical Reactions in Single Oil Droplets

(レーザー捕捉・顕微分光法による
単一微小油滴中における光化学反応の研究)

油水エマルションは液/液抽出や有機合成などの反応場であり、エマルション中の油滴/水界面における反応過程の特性を明らかにすることは、液/液界面における化学現象の基礎的知見を得る意味から非常に重要である。しかしながら、これまでに行われてきたエマルション系での測定においては、エマルション中に多様なサイズの油滴が分散していること、また、界面での反応過程がバルク中の物質拡散等に覆い隠されることから、その反応解析は非常に困難であった。したがって、エマルション系の化学の解明には、単一油滴/水界面反応のその場観測が必要不可欠である。このような観点から、単一油滴のレーザー捕捉・顕微分光・電気化学測定法が重要な役割を果たしてきた。実際に、油滴/水界面では、油滴サイズの減少に伴い、反応効率が上昇することが知られている。油滴/水界面で観測されるサイズ効果は、界面の性質や構造を反映したものと考えられているが、その根本的な因子は未だに明らかにされていない。

本研究は、微小空間における油滴サイズ効果を詳細に解明するため、高圧下でのレーザー捕捉・顕微分光測定法を開発し、単一微小油滴/水界面における化学現象の油滴サイズ・圧力依存性を明らかにすることを目的としている。また、これまで検討されていなかった合成反応の油滴サイズ効果を検討することを目的として、光誘起電子移動反応を経由した芳香族炭化水素の光シアノ化反応について検討した結果についても論じている。

第1章では、これまで行われてきたエマルション系ならびに単一油滴の化学の特徴について述べるとともに、本研究の目的とアプローチについて述べている。

第2、3章では、作製したレーザー捕捉・顕微分光システムを基に、単一油滴中における色素の二量体生成、および励起エネルギー移動ダイナミクスの油滴サイズ・圧力依存性について検討を行った結果について論じている。まず、色素の二量体生成は油滴サイズの

減少に伴って促進されることを示し、色素の界面吸着量との比較から、この現象は油滴の比表面積効果によるものであること、また、この油滴サイズ依存性は高圧下でより顕著に現れることを初めて見いだしている。圧力の増加に伴い油滴/水界面の構造変化(厚みなど)が誘起されるために二量体の生成が促進されたものと推測される。また、単一油滴中における励起エネルギー移動ダイナミクス測定から、油滴サイズの減少に伴ってエネルギー移動消光が促進されることを示した。油滴/水界面の屈折率差が影響していることから、この現象は optical-cavity 効果によるものと考察した。更に、圧力の増加に伴い油滴サイズ依存性は抑制された。このような研究を通して、マイクロメートルサイズの油滴/水界面においては、界面の構造(厚み)が化学現象に大きく影響を与えることを明らかにした。

第4、5章では、油水エマルション系におけるピレン(PyH)およびペリレン(PeH)の光シアノ化反応について検討を行った結果について述べている。電子受容体として p-ジシアノベンゼン(DCB)を溶解したベンゾニトリルを NaCN 水溶液に分散することでエマルションとし、油滴サイズを調節しながら光反応を行った。PyH の場合、83%の収率および量子収量 0.17 で 1-シアノピレンが得られることを示した。光反応収率は攪拌速度の増加に伴って増加し、反応の油滴サイズ依存性が示唆された。そこで、単一油滴中における PeH の光シアノ化反応について検討を行った。その結果、PeH の光シアノ化反応の量子収量は油滴半径の逆数に比例して直線的に増大する油滴サイズ依存性を示すことから、この光シアノ化反応の油滴サイズ依存性は、比表面積効果によるものであることを初めて明らかにした。このように、レーザー捕捉・顕微蛍光法を用いることにより、油滴/水界面を経由する光反応の効率が油滴サイズに依存することを明らかにした。

第6章では、本研究結果を総括するとともに、研究の展望について論じている。

これを要するに、本研究では単一微小油滴のレーザー捕捉・顕微分光法を駆使して微小油滴/水界面における光化学反応・現象を詳細に検討し、バルクシステムとは異なる化学の特徴を明らかにするとともに、それを巧みに利用して高効率なエマルション系光反応の開発に成功した。本研究はエマルション化学の本質的な理解に寄与することに留まらず、新たな光化学の展開の基礎を築くものであり、その関連研究分野への貢献は大であると結論できる。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。