

学 位 論 文 題 名

A Spectroscopic Study on Chemical Characteristics at Liquid/Liquid Interfaces in Bulk and Microchip Systems

(液／液界面の化学的特性に関する分光学的研究)

学位論文内容の要旨

液/液界面における化学は、クロマトグラフィーや相間移動触媒、溶媒抽出といったさまざまな化学分野の基礎であり、食品や写真、塗料、化粧品のような応用分野においても広く利用されている。さらに、液/液界面は分離・精製に代表される分析化学における重要な反応場のひとつである。したがって、界面、または界面を経由した反応や現象を解明するためには、界面の微視的な構造及び特性に関する知見が必要不可欠である。実際に、液/液界面系はさまざまなアプローチで研究され、基礎的な知見が得られているが、これまでの液/液界面系の研究は典型的な油/水界面に限られているのが現状である。一方、“フルオラス二相”系と呼ばれる新規の液/液界面系が提案され、近年、合成・分析化学の分野において広く応用されている。特に、フルオラス/有機二相系は、温度に依存した物性を示す点で興味深い液/液界面系である。それにもかかわらず、フルオラス溶媒の物理化学的特性やフルオラス・非フルオラス溶媒の分子レベルでの相混合/分離過程に関する基礎的な知見は限られている。このような背景のもと、本研究では、液/液界面の化学的及び物理的な特性を、油/水界面における水分子構造およびフルオラス溶媒系の物性という側面から解明することを目的とした。

油/水界面における水分子の構造・特性を研究するために、プロトン受容体である水分子の水素結合構造を反映することが知られている励起状態プロトン移動反応ダイナミクスを界面に適用することを試みた。

6-hydroxypyrene-1-sulfonic acid (HPSA) は、光励起に伴って OH 基から芳香環へ分子内電荷移動が起こるために、基底状態における OH 基の酸解離定数 ($pK_a = 8.3$) は、励起

状態において大きく減少する ($pK_a^* = 1.5$)。したがって、HPSA の光励起によって水分子とのプロトン移動反応を誘起することが可能となるため、界面吸着性を有する HPSA は油/水界面における励起状態プロトン移動反応を検討するプローブ分子として有用である。そこで、時間分解全反射 (TIR) 蛍光法 (図 1) を用いて水/四塩化炭素 (CCl_4)、水/1,2-ジクロロエタン (DCE) 界面に吸着した HPSA の励起状態プロトン移動ダイナミクスを解析し、バルク水相中におけるダイナミクスと比較検討を行った。特に、それぞれの界面における HPSA の油/水界面プロトン移動速度定

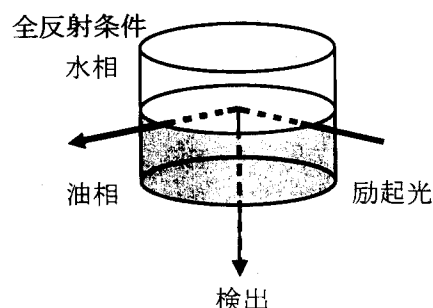


図 1 全反射蛍光法

数 k_f を決定することに成功し、その結果から、水/ CCl_4 ($k_f = 2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) や水/DCE 界面 ($k_f = 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) における水クラスター構造や水素結合相互作用はバルク水相中 ($k_f = 1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) とは異なっていることを明らかにした。(Chapter 2)

新規かつ特徴的な液/液界面系として、フルオラス/有機二相系の相消失過程に関する研究をラマン顕微分光法/イメージング測定を通して行った。本実験では、新たな実験アプローチとして、溶液フロー系を用いることでフルオラス二相系の相混合/分離現象を任意に制御することができるガラス基板マイクロチャンネル(幅: $85.5 \mu\text{m}$ 、深さ: $10 \mu\text{m}$) – マイクロヒーター(幅: $20 \mu\text{m}$) チップを用いた。マイクロチップは、それぞれの基板を従来のフォトリソグラフィ/エッチング法とリフト・オフ法により作製し、新規の接合方法であるエポキシ系ネガ型フォトレジスト SU-8 2002 を用いる方法で簡便かつ短時間に 2 枚の基板を接合して作製した。フルオラス二相系は、体積比 1:1 で二相が 41°C で均一に混合する **perfluorohexane** (FC-72) / *n*-heptane (C_7H_{16}) 系を用いた。顕微鏡下では、流速 0.975 cm/s 、印加電圧 4.5 V という条件下で FC-72 と C_7H_{16} の相境界は消失したが、ラマン顕微分光測定及びラマンイメージング測定結果から、分子レベルで均一に混合していないことを明らかにした。さらに、下流方向へ流れるにつれて、 C_7H_{16} が FC-72 相へ徐々に抽出される様子が観測された。FC-72 と C_7H_{16} の密度や粘度といった物理パラメータの大きな違いが影響しているものと考えられる。このように、マイクロチャンネルチップと空間分解顕微分光法を用いることにより、溶液混合過程を精度よく研究することができ、本手法はさまざまな系に応用可能である。(Chapter 3)

上述のようにフルオラス二相系(図 2) は合成・抽出の分野で大変注目を浴びており、さまざまな分野で応用されているが、その物理的特性はあまりよく知られていない。そこで、クマリン系色素の Stokes shift に対する溶媒効果を通してフルオラス溶媒(特にフルオラスアルコール)の極性を評価した。3 種のフルオラスアルコールの誘電率を見積もり、それぞれに対応する非フッ素化アルコールと比較検討した結果、誘電率の値はフッ素化されることによって減少することを明らかにした。このような知見はフルオラス化学のさらなる発展に貢献できるものと期待される。(Chapter 4)

Chapter 3 で得られた実験結果をもとに、マイクロチャンネルチップ中でフルオラス二相系を用いた合成反応を試みた。**cyclohexanol** (CH) と **acetic anhydride** (AA) の酸触媒エステル化反応と **dirhenium(I) decacarbonyl** の光分解反応を研究対象とした。それぞれ、**perfluoromethylcyclohexane** (PFMC) / C_7H_{16} 系または **perfluoro-*n*-butanol** (F-*n*-BuOH) / CCl_4 系を用い、バルク中とマイクロチップ中の反応収率の比較を行った。その結果、エステル化反応では反応時間 1.5 s で収率 $\sim 79\%$ (バルク中では $\sim 0.052\%$ (反応時間: 1.5 s)) となり、短時間での高収率を実現した。また、光分解反応系では、反応時間 49.5 s で収率 $\sim 100\%$ となり、高効率反応を実現した。フルオラス二相系を用いることによってマイクロチップ中における合成反応の特徴を生かせることが明らかとなり、今後の研究の指標となることが期待される。(Chapter 5)

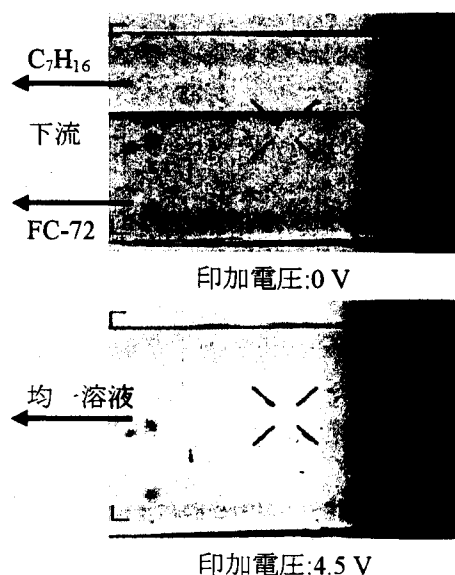


図 2 顕微鏡画像

以上、本研究では液/液界面の構造や特性を、界面の水構造や水素結合相互作用、及び、フルオラス/有機二相系の相混合/分離過程を分光学的な見地から研究を行った。また、フルオラスアルコール溶媒の極性や、フルオラス二相系合成のマイクロチップへの応用についても研究を行った。特に、フルオラス二相系とマイクロチップを組み合わせた新たな反応系は、有用な反応デバイスとして応用可能であることが期待される。安定かつ再現性よく液/液界面系を実現できるマイクロチップを用いた更なる研究によって、液/液界面系化学に関する新たな知見が得られるものと期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇
副 査 教 授 鈴木 孝 紀
副 査 教 授 村 越 敬
副 査 教 授 居 城 邦 治

学 位 論 文 題 名

A Spectroscopic Study on Chemical Characteristics at Liquid/Liquid Interfaces in Bulk and Microchip Systems

(液／液界面の化学的特性に関する分光学的研究)

液/液界面における化学は基礎および応用分野において広く利用されている。さらに、液/液界面は分離・精製に代表される分析化学における重要な反応場のひとつである。したがって、界面、または界面を経由した反応や現象を解明するためには、界面の微視的な構造及び特性に関する知見が必要不可欠である。一方、“フルオラス二相”系と呼ばれる新規の液/液界面系が合成・分析化学の分野において利用されている。それにもかかわらず、フルオラス溶媒の物理化学的特性やフルオラス・非フルオラス溶媒の分子レベルでの相混合/分離過程に関する基礎的な知見は限られている。このような背景のもと、本研究では、液/液界面の化学的及び物理的な特性を、油/水界面における水分子構造およびフルオラス溶媒系の物性という側面から解明することを目的とした。

油/水界面における水分子の構造・特性を研究するため、プロトン受容体である水分子の水素結合構造を反映する励起状態プロトン移動反応ダイナミクスに着目した。6-ヒドロキシピレンスルホン酸 (HPSA) は、光励起に伴って OH 基の酸解離定数が大きく減少するため、光励起によって水分子とのプロトン移動反応を誘起することが可能である。そこで、時間分解全反射蛍光法を用い、水/四塩化炭素 (CCl_4)、水/1,2-ジクロロエタン (DCE) 界面に吸着した HPSA の励起状態プロトン移動ダイナミクスを解析し、バルク水相中におけるダイナミクスと比較検討を行った。それぞれの界面における HPSA の油/水界面プロトン移動速度定数 k_f を決定し、その結果から、水/ CCl_4 ($k_f = 2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) や水/DCE 界面 ($k_f = 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) における水クラスター構造や水素結合相互作用はバルク水相中 ($k_f = 1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) とは異なることを明らかにした。(第2章)

次に、フルオラス/有機二相系の相消失過程に関する研究をラマン顕微分光法/イメージング測定を通して行った。フルオラス二相系の相混合/分離現象を任意に制御するため、ガラス基板マイクロチャンネルマイクロヒーターチップを作製した。また、フルオラス二相系として、41 °C で均一に混合するパーフルオロヘキサン (FC-72) /*n*-ヘプタン (C_7H_{16}) 系を用いた。顕微鏡下では、流速 0.975 cm/s、印加電圧 4.5 V で FC-72 と C_7H_{16} の相境界は消失したが、ラマン顕微分光測

定及びラマンイメージング測定結果から、分子レベルで均一に混合していないことを明らかにした。さらに、下流方向へ流れるにつれて、 C_7H_{16} が FC-72 相へ徐々に抽出される様子が観測された。FC-72 と C_7H_{16} の密度や粘度といった物理パラメータの大きな違いが影響しているものと考えられる。このように、マイクロチャンネルチップと空間分解顕微分光法を用いることにより、溶液混合過程を詳細に研究することができることを明らかにした。(第3章)

一方、フルオラス溶媒の物理的特性はあまりよく知られていない。そこで、クマリン系色素の Stokes シフトに対する溶媒効果を通してフルオラス溶媒の極性を評価した。3 種のフルオラスアルコールの誘電率を見積もり、それぞれに対応する非フッ素化アルコールの誘電率と比較検討した結果、誘電率の値はフッ素化されることによって減少することを明らかにした。このような知見はフルオラス化学のさらなる発展に貢献できるものと期待される。(第4章)

第3章で得られた実験結果をもとに、マイクロチャンネルチップ中でフルオラス二相系を用いた酸触媒エステル化反応およびレニウム錯体の光分解反応を試みた。パーフルオロメチルヘキサン/ C_7H_{16} 系またはパーフルオロ-*n*-ブタノール/ CCl_4 系を用い、バルク中とマイクロチップ中の反応収率の比較を行った。その結果、チップ中でのエステル化反応は反応時間 1.5 s、収率~79 %、光分解反応系では反応時間 49.5 s、収率~100 %となり、ともに短時間・高効率反応を実現した。フルオラス二相系合成をマイクロチップに展開することにより、新たな研究の進展が期待される。(第5章)

以上、本研究では液/液界面の構造や特性を、界面の水構造や水素結合相互作用、及び、フルオラス/有機二相系の相混合/分離過程を分光学的なアプローチから研究を行った。また、フルオラスアルコール溶媒の極性や、フルオラス二相系合成のマイクロチップへの応用についても研究を行った。特に、フルオラス二相系とマイクロチップを組み合わせた新たな反応系は、有用な反応デバイスとして応用可能であることが期待される。安定かつ再現性よく液/液界面系を実現できるマイクロチップを用いた更なる研究によって、液/液界面系化学に関する新たな知見が得られるものと期待される。

これを要するに、著者は、全反射分光法やラマン分光法を用い、液/液界面の化学的特徴およびフルオラス溶媒の物理化学的特徴を明らかにし、液/液界面に基づいた分析化学や溶液化学の分野の研究に貢献するところ大なるものがある。

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。