



Title	Kinetic Study on Initial Stage of Fast Liquid/Liquid Interfacial Reaction in Micro-Two-Phase Sheath Flow System
Author(s)	時本, 貴平
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45073
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	ときもとたかひら 貴平
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 18390 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Kinetic Study on Initial Stage of Fast Liquid/Liquid Interfacial Reaction in Micro-Two-Phase Sheath Flow System (二相マイクロフロー系液液界面における高速反応初期過程の速度論的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 渡會 仁 (副査) 教授 篠原 厚 教授 大野 健 助教授 塚原 聰

論文内容の要旨

〈第1章〉 近年、溶媒抽出や液膜分離、界面合成といった不均一溶液系を扱う分野において、混ざり合わない二つの溶液間に存在する液液界面において進行する反応が注目されるようになった。界面反応を測定する方法がこれまでにいくつか開発され、液液界面反応が系全体の反応速度の決定において重要な役割を担っていることが明らかとなってきた。本研究は、これまで例のない液液界面における高速反応の測定法の開発と、界面高速反応機構の解明を目的とした。

〈第2章〉 1-ブタノール/水系における亜鉛(II)と8-キノリノール誘導体の液液界面錯生成反応速度測定
二相マイクロシースフロー/レーザー励起蛍光顕微法は以下のように構築した。有機相溶液は、石英製シースフローセル内に挿入されたマイクロキャピラリーからシリングポンプを用いて定流速で送液し、安定な有機相フローの液柱を生成させた。外相となる水溶液は別のシリングポンプで導入し、安定な有機相フロー液柱を作製した。Ti: sapphire レーザーの第二高調波(一光子励起、波長 390 nm)を用い、有機相フローに照射し、CCD カメラでその強度を、ストリーカーカメラでスペクトルを測定した。反応開始から 2 msまでの高速反応の測定に成功した。反応速度には界面における錯生成反応速度と界面への配位子の拡散速度が寄与しているので、デジタルシミュレーションを応用し、反応機構の解析を行った。

〈第3章〉 トルエン/水系におけるサマリウムとβ-ジケトンの協同抽出反応速度の研究

有機相溶液としてテノイルトリフルオロアセトン(Htta)とトリオクチルホスフィンオキシド(topo)のトルエン溶液を、水相溶液としてサマリウム(III)水溶液を用いて、二相マイクロフロー系を構築した。サマリウム(III)錯体は最大 70 μs の比較的長い蛍光寿命を有しており、上記溶液を用いたフロー系に励起光を照射した場合、励起点から下流の方へ蛍光のテーリングが見られた。この蛍光テーリング部分の蛍光強度の時間変化から、蛍光寿命を測定した。反応初期には短寿命体(寿命 10 μs)が見られ、反応中間体の生成を確認した。デジタルシミュレーションにより 1:1 錯体の形成が律速であることが分かり、反応速度定数を決定した。

〈第4章〉二光子励起蛍光検出によるトルエン/水、ヘプタン/水界面におけるローダミンB色素のラクトン開裂反応の研究

有機相溶液としてオクタデシルローダミンB($C_{18}RB$)のラクトン型(無蛍光性)のトルエンまたはヘプタン溶液を用いて二相マイクロフロー系を構築した。水相溶液のpHを変えて、蛍光強度の時間変化を測定した。液液界面生成から $100\mu s$ までの間に界面におけるラクトン開裂の進行が確認された。ラクトン開裂の速度は水相のpHに依存しなかった。反応速度の解析のために、時間依存ラングミュア型吸着モデルと界面への拡散を考慮したデジタルシミュレーションを行った。界面吸着によるラクトン環の開裂の速度定数を決定できた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、液液界面における高速不可逆反応を測定する新しい方法としてマイクロシースフロー法を開発し、顕微蛍光法あるいは二光子蛍光法を検出法として、 $10\mu s$ レベルの高速反応計測に成功し、この方法を用いて代表的な界面反応の速度論的機構を明らかにしたものである。亜鉛(II)イオンのオキシン誘導体による界面抽出反応においては、溶媒である1-ブタノールの界面バリア効果を指摘し、サマリウム(III)イオンの協同抽出速度においては、中間錯体の生成を蛍光寿命より明らかにし、さらにローダミンBのラクトン型の界面開裂反応の速度定数をはじめて決定した。また界面反応機構の解析において、デジタルシミュレーションの有用性を示した。本研究により開発された方法は、界面反応速度の新しい測定法として発展性が高い。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認める。