

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 823 (1984)〕

Studies on Triphase Catalysis : Effects of Structure of the Immobilized Quaternary Salt on the Catalytic Activity

HIROFUMI TAKEUCHI, YOSHIHISA MIWA*, SHUSHI MORITA*,
JUTARO OKADA*

三相系触媒反応の研究：固定化された4級塩の構造が触媒活性に及ぼす影響

竹内洋文, 三輪嘉尚*, 森田修之*, 岡田壽太郎*

ポリスチレン樹脂に固定化した4級塩による相間移動触媒反応 (triphase catalysis) について表題の研究を行った。触媒にアルキル基の異なるアンモニウム塩を固定化した7種 (N^+R_3 型: $R=ethyl, propyl, butyl$; $-N^+(CH_3)_2R$ 型: $R=ethyl, butyl, dodecyl, hexadecyl$) とホスホニウム塩を固定化した1種 ($-P^+(C_4H_9)_3$) を調製した。各々の触媒について、ハロゲンイオン (Cl^- , Br^- , I^-) のオクチルメタンスルホネートに対する置換反応の反応速度を物質移動抵抗の無視し得る条件下で測定し、その活性を比較した。その結果、触媒活性は4級カチオンが高くなる程大きくなり、4級塩の中心原子の種類には依存しないことが明らかになった。著者らはすでに本反応の律速段階は4級カチオンとイオン対を形成した求核種と基質の反応であることを報告している。そこで、それらの相対的な活性を4級塩のアニオン-カチオン解離エネルギーの差に基づいて計算した理論値と比較した。その結果、固定化される4級塩が高くなる程触媒活性が増大する原因は (i) 4級塩のアニオン-カチオン解離エネルギーが減少すること (ii) 樹脂内部の反応雰囲気有機相本体中と同様なアプロティックな状態に近づくことの2点にあることが結論された。

* 京都大学薬学部

〔Chem. Pharm. Bull., 32, 4241 (1984)〕

Effect of Micellar Environment on the Photoreduction of Azo Dyes Sensitized by Tetraphenyl Porphyrin Derivatives

MASAYUKI NAKAGAKI*, MOTOKO SAKAI*, TETSUROU HANDA

テトラフェニルポルフィリン誘導体により増感されるアゾ色素の光還元に対するミセルの環境の効果

中垣正幸*, 酒井質子**, 半田哲郎

テトラフェニルポルフィリン (TPP) とそのトリスルホン酸誘導体 (TPPS) を光増感剤として、トリスよりメチルオレンジ (MO) あるいはメチルイエロー (MY) への電子の移動が研究された。反応は水溶液中のヘプタエチレングリコールドデシルエーテル (HED) ミセルに増感剤を可溶化させるにしたがい低下した。この低下は励起状態の増感剤と電子受容体 (MO, MY) の複合体 (exciplex) がミセル中の非極性環境で不安定になるためと説明された。ミセル中では、もっとも親水性の強いペアである TPPS—MO 系がもっとも反応性が高く、疎水性の強いペアである TPP—MY 系で反応性が最低となった。これは TPPS—MO 系はミセル表面のやや極性環境に、TPP—MY 系が非極性環境に可溶化されるからである。また、ミセル濃度の変化による反応性の変化は、受容体, MO, MY のミセルと水溶液中の分配性により支配されていることもわかった。

* 京都大学薬学部, ** 東京大学医科研