

# 超臨界流体を用いた反応の制御と新反応の開拓

研究代表者 梶本 興亜

## [1] 研究の目標

炭酸ガスおよび水の超臨界流体は、化学反応を起こさせる反応媒体として、非常に有利な諸性質を備えている。液体よりも低い密度で反応分子を溶かせる一方、媒体中での反応分子の拡散が液体中に比べて数十倍も速いために、反応を速く進めることが出来る。また、流体の密度を変えると誘電率が変化し、溶媒としての極性が調整できる。このような、超臨界流体の特異な性質は、流体中にある反応分子が溶媒和されていることに起因している。本研究プロジェクトでは、様々な状況下（温度・密度・流体の種類など）で超臨界流体中の反応分子の溶媒和の様子を探り、溶媒和をコントロールすることによって反応そのものを制御することをねらっている。

## [2] 研究の内容

### 1. 超臨界流体中の溶媒和と相互作用

超臨界流体中での反応を理解するためには、反応そのものの解析と同時に、反応物質が超臨界流体中でどのような状態で存在し、どのような相互作用をしているかを知る必要がある。極性の流体、特に超臨界水を扱う場合には、中性分子の溶媒和状態に加えて、イオンの溶媒和についても知る必要がある。このような視点に立って、種々の観察法を用いて中性分子とイオンの溶媒和状態を明らかにしようとしている。

中性分子の溶媒和は、溶質-溶媒間の分子間相互作用と水同士の水素結合による相互作用のバランスで決まると考えられる。水素結合は温度の上昇や密度の減少によって弱くなるが、その様子は  $D_2O$  中での  $D_2O$  の回転相関時間に現れる。図1は、水の回転相関時間が液相での温度変化と、超臨界状態での密度変化に伴ってどのように変わるかを示したもので、水素結合が弱くなるほど回転相関時間は短くなっている。常温から  $400^\circ C$  への温度変化では、分子運動の増加と水素結合の減少が重なっているが、 $400^\circ C$  で密度を減少させた時は、水素結合の減少の効果が直接に現れている。

イオンへの超臨界水の溶媒和は、水素結合の影響に比べて、イオンの及ぼすクーロン力が圧倒的に大きいので、密度が減少しても、溶媒和の様子は余り変化しない。図2は、超臨界水中 ( $400^\circ C$ ) での  $Ni^{2+}$  イオンの d-d 遷移の吸収スペクトルの密度依存性を示している。高密度超臨界水中では水を多く含む6配位錯体(A)が多いが、低密度に

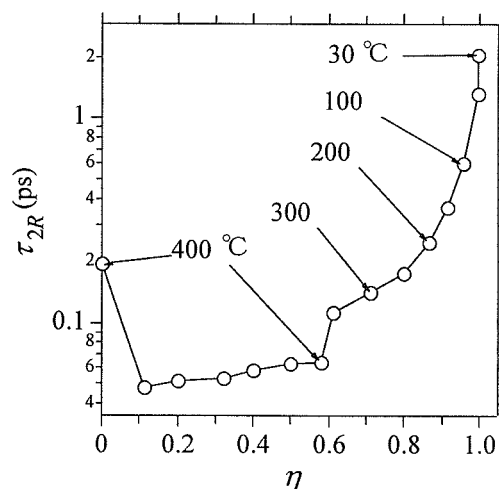


図1 超臨界・亜臨界条件下の水の回転緩和時間 $\tau_{2R}$

なると4配位錯体(B)が多くなって来る。しかしながらBのスペクトルの形状は密度によって変化せず、このことは、外側の状況によって第1溶媒和圏が影響を受けていないことを意味しており、水素結合の影響が小さいことを示している。

溶媒和が反映される物性として拡散係数があるが、超臨界エタノール中でのラジカルの拡散係数を測定した結果、臨界点付近では、Stokes-Einsteinの法則からずれることが見いだされており、特異な溶媒和を示唆している。また、エネルギー散逸過程にも溶媒和の影響が現れることを期待して、fs領域でのエネルギー散逸の実験を行っている。一方、有機分子の超臨界水中での溶媒和の形態を推測するために、有機分子と水からなる極低温クラスターの構造決定も行っている。

## 2. 超臨界水中の反応

一般に高密度の超臨界水中ではイオン積が大きくなり、酸/塩基触媒反応が起こりやすくなると考えられている。しかしながら、400°C付近の高温においては、ラジカル反応の寄与が無視できず、特に低密度では、ラジカル反応が主たるチャネルになる可能性がある。水が加水分解反応や熱分解と思われる反応において、どのような働きをしているかを、系統的に調べるのが重要であり、このことを通して、反応を制御が可能となる。

図3は2-フェニルプロピオン酸メチルエステル(MPP)の分解反応において、イオン機構とラジカル機構の寄与の割合が、超臨界水密度に依存する様子を示している。低密度では相対的にラジカル機構が目立ってくる。

図4はビフェノールAのC-C結合が解裂する反応において、亜臨界領域の水の関与を確かめたものである。300°Cのベンゼン中や気相中での熱分解反応に対して、300°C亜臨界水中の反応が大きな速度で進行していることが解る。

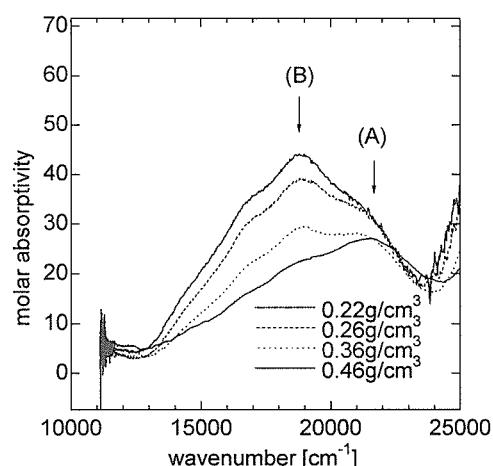


図2 400°Cにおける0.01M NiBr<sub>2</sub>水溶液の吸収スペクトル。

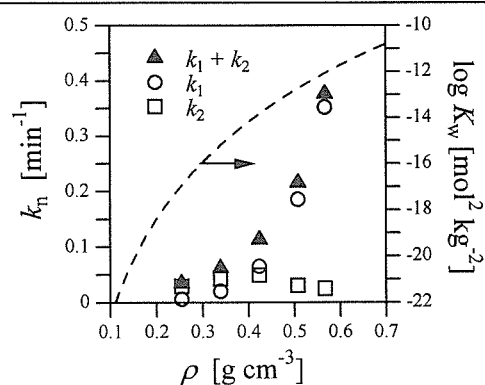
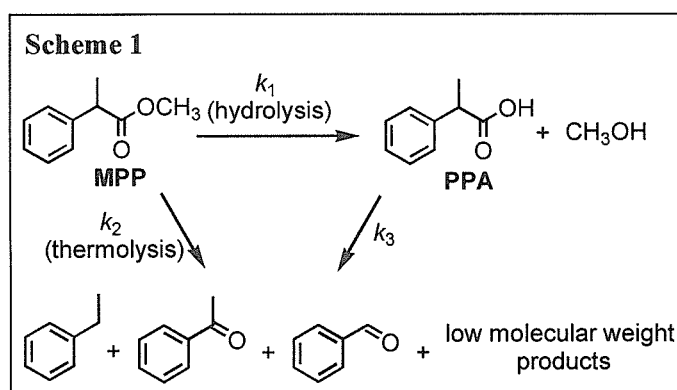
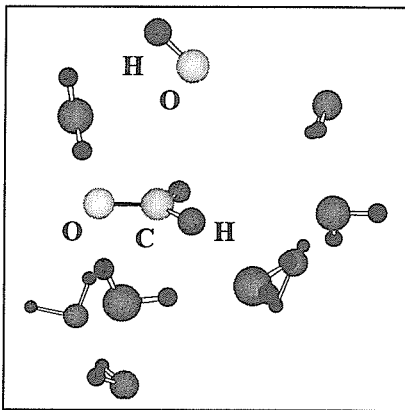


図3 イオン及びラジカル反応速度定数の密度依存性

さらに、超臨界水中で反応を行うときに、器壁効果が効いていることに注意する必要がある。昨年来取り組んでいるカテキンの反応において、石英管中での反応と SUS 管中での反応を比べると、反応速度や生成物にかなりの差異が見られることが判明している。セルローズの無触媒分解反応においても、実際には器壁が大きな寄与をしていることも解ってきた。

一方、第一原理分子動力学法による反応のシ



ミュレーションも、ハイブリッド型の計算を行うことに

よって、100 個程度の水分子中での化学反応の経路を厳密に追跡できるようになってきた。左図はホルムアルデヒドと OH ラジカルとの反応を計算した際のスナップショットである。この後反応は障壁を経ずに進行して、 $H_2O$  と CHO ラジカルを与える。

### 3. 超臨界水研究のための装置の開発

超臨界水のような、高温高压の実験を行う場合には、過酷な条件に耐える実験装置の開発が大きなポイントとなる。上記の  $Ni^{2+}$  吸収スペクトル測定のために、通常の常温用分光器の測定室にはめ込んで高温高压状態の吸収スペクトルが観測できるセルを開発した。サファイア窓を金ガスカートで封じたハステロイ製の高压セルを、電気炉加熱し、外側を水冷ジャケットで取り囲むことによって、分光器への熱的影響を除いている。

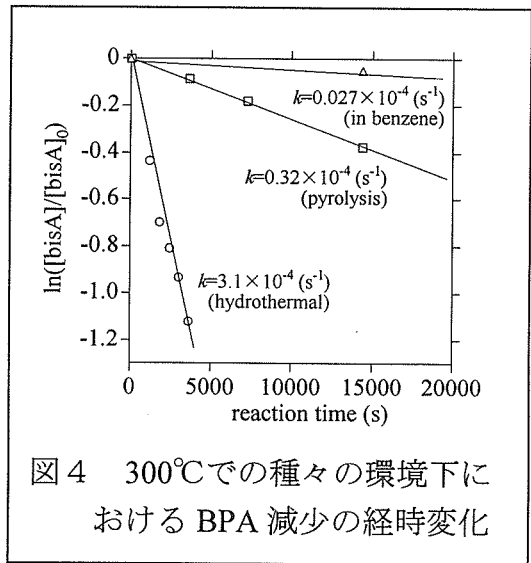
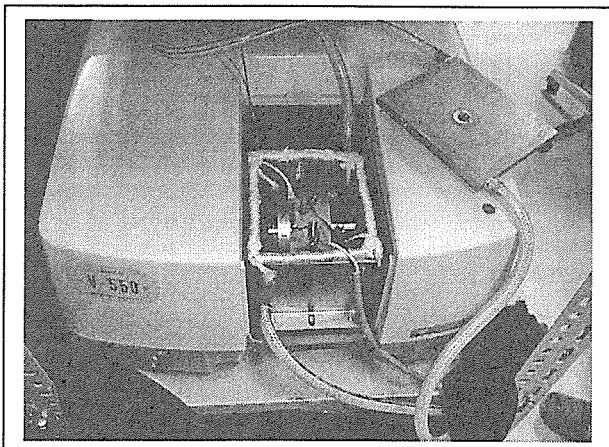


図4 300°Cでの種々の環境下における BPA 減少の経時変化

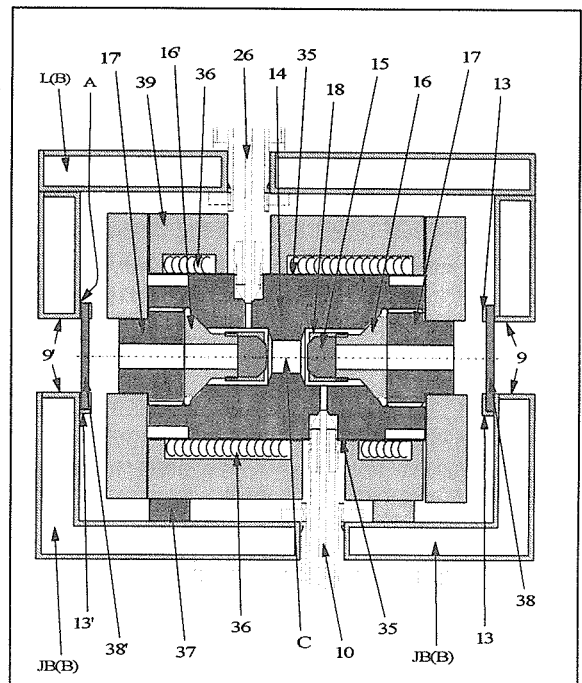


図5 超臨界水の吸収スペクトルをとるための小型高温高压セル。  
(図面の詳細説明は省略)。  
左の写真は、市販の分光器にセルをセットしたところである。