

# P1001

## 超臨界水中モデル過程のNMR および計算機シミュレーションによる解析

京大・化研 ○松林 伸幸・中尾 奈穂子・若井 千尋・中原 勝

1. はじめに 一般に、超臨界水中で起きる化学過程は、いくつかのより簡単な過程の組み合わせであるので、超臨界水中化学過程の制御のためには、現実には起きる過程の要素となる単純なモデル過程についての理解が必須である。本発表では、静的な立場と動的な立場の両方から1つずつのモデル過程を取り上げる。静的な立場からは、無極性溶質の超臨界水媒質中での相互作用を解析する。これは、超臨界水が有機物質を良く溶解し、高温有機反応の溶媒となることを理解していくためのモデル解析である。また、動的な立場からは、超臨界条件における水分子の回転ダイナミクスを取り上げる。化学反応の溶媒効果の理解のためには、反応分子種の周りの溶媒和の寿命を知ることがしばしば必要となる。そのとき、水が特異な効果をおよぼすとしたら、それは水素結合などを伴う異方性の強いものであると、水分子そのものの回転ダイナミクスは、超臨界水中の溶媒和ダイナミクスの最も簡単なモデルとなる。

2. 超臨界水中の無極性溶質の相互作用 SPC/E水中での2メタン分子間の会合・解離を検討する。会合・解離の平衡定数に対する溶媒効果を決定するのは、平均力ポテンシャルの間接部分(solvent-mediated part)  $\Delta w$  を熱エネルギー ( $k_B T$ ) で規格化した  $\beta \Delta w$  である。そこで Fig. 1 に、水密度を 0.2, 0.6, 1.0 g/cm<sup>3</sup> に固定したときの  $\beta \Delta w$  に対する温度効果を示す。すると、 $\beta \Delta w$  は、密度一定の条件下において広い温度領域で事実上一定であることが分かる。ここから、水の構造は常温常圧で氷様であったものが超臨界条件下で単純液体様になるので、無極性溶質間の相互作用に対する水の媒質としての効果(反応物としての効果は除く)は、水自体の微視的構造特性にはよらないことが分かる。また、Fig. 1 は、無極性溶質の高温水中での相互作用は、水の密度だけでモデル化できることをも示している。さらに、イオン系の場合とは反対に、温度一定の条件下では、無極性溶質間の会合は、密度の増加によって促進されることが分かる。

3. 超臨界水中の回転ダイナミクス 超臨界条件下にある水分子の回転ダイナミクスを調べるために、重水(D<sub>2</sub>O)のNMR T<sub>1</sub>測定を行い、ルジャンドル2次のO-D軸の回転相関時間  $\tau_{2R}$  を決定した。Fig. 2 に、超臨界状態及び臨界点以下で気液共存曲線上にあるときの  $\tau_{2R}$  を密度  $\eta$  (対象状態の密度の常温常圧液体の密度に対する比) の関数として示す。 $\tau_{2R}$  は温度に大きく依存し、常温常圧条件下の ps の時間スケールのダイナミクスが、超臨界・亜臨界状態では数十 fs の時間スケールのダイナミクスに加速されていることが分かる。温度一定の超臨界条件下では、密度  $\eta$  が 0.1 から 0.6 まで変化しても、 $\tau_{2R}$  の変化率は 40% であり、水素結合数 1 つあたりの増加で見ると、20% の変化に相当する。また、 $\tau_{2R}$  を角運動量の緩和時間  $\tau_1$  と比較すると、 $\tau_1 > \tau_{2R}$  が成り立ち、慣性の効果が緩和に影響を及ぼし、回転拡散モデルが破綻していることが分かる。

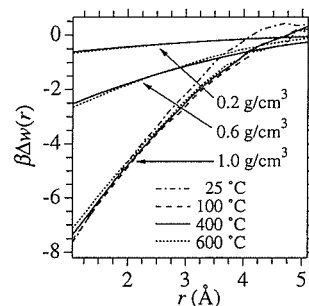


Fig. 1. The solvent-mediated part of the methane-methane potential of mean force.

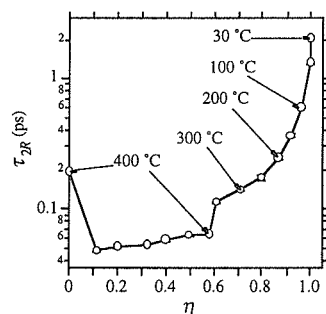


Fig. 2. The reorientational correlation time  $\tau_{2R}$  as a function of density  $\eta$ .

# P1002

## 超臨界水中での Ni<sup>2+</sup>イオンの溶媒和

京大院理 ○岡田一夫\*、網田富士嗣、梶本興亜  
(\*CREST 研究員)

[はじめに] 超臨界水中にイオンがいかなる溶媒和状態で存在するかは、超臨界水中での化学反応や、地球内部における鉱物の輸送過程などを議論する上で重要な問題である。本研究では、超臨界水中における Ni<sup>2+</sup>の溶媒和状態について、溶媒和分子の作る配位子場を敏感に反映する d-d 遷移を光吸収スペクトルで観測することにより調べた。回折実験や EXAFS によって得られる平均構造とは異なり、反応や輸送現象において重要となりうる少数種に関するものをも含めて情報を得ることができる。臨界密度以下の低密度領域での溶媒和状態についての直接的実験は、電解質の溶解度が限られるため困難であることなどにより今までほとんど例がないが、今回われわれは新しく開発した装置により高精度のスペクトルを得ることに成功した。

[結果と考察] 400°C の一定温度下において密度を変化させたときの光吸収スペクトルの変化を図 1 に示す。22000 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持つ吸収帯(A)と、18500 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持ち 17000 cm<sup>-1</sup> 付近にショルダーをもつ吸収帯(B)がはっきりとみられる。常温常圧下から超臨界状態までスペクトルの変化を追跡することにより、吸収帯(A)は常温常圧下での [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> が持つ <sup>3</sup>A<sub>2</sub>(F) → <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(P) 吸収帯(25500 cm<sup>-1</sup>) が連続的に変化したものであることが確かめられた。配位子の置換および温度上昇により低エネルギー側へシフトした 6 配位の [NiBr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> によると考えられる。一方、吸収帯(B)は 350°C 以上の温度でのみ出現するものであり、吸収帯の位置から 4 配位の Ni<sup>2+</sup>、おそらく [NiBr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> によるものと考えられる。さらに定量的解析を行ったところ、図に示した密度範囲のスペクトルは、2成分の波形の重ねあわせとして非常に良く再現できることが分かった。したがって、この密度範囲において 6 配位と 4 配位の各 1 種類が存在し溶媒の密度により成分比が変化するが、その際直接配位した溶媒和分子以外の環境は各成分の吸収スペクトルにほとんど影響を与えないことが分かる。

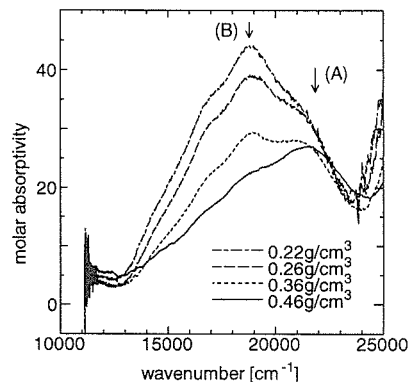


図 1 温度 400°C における 0.01 mol/l NiBr<sub>2</sub> 水溶液の光吸収スペクトル。図中に示した密度は溶媒(超臨界水)のもの。