

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成9年度採択研究代表者

梶本 興亜

(京都大学大学院理学研究科 教授)

「超臨界流体溶媒を用いた反応の制御と新反応の開拓」

1. 研究実施の概要

臨界点より高い温度に保持された流体を超臨界流体というが、炭酸ガスおよび水の超臨界流体は、その中で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)で超臨界流体中で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。昨年中は炭酸ガスと水 - どちらもクリーンな溶媒の代表といえる - 中での溶媒和の様子を、紫外・可視・赤外吸収スペクトルやフェムト秒励起レーザーを用いて明らかにしてきた。たとえば、かなり密度の低い流体中でも反応分子の周囲には流体のクラスターが発達して、液相に近い状態が出現していることや、このクラスターが時間とともに大きく揺らいでいることなどが解ってきた。

2. 研究実施の内容

超臨界流体中でのエネルギー散逸に関する研究

超臨界流体中で溶媒和された溶質分子を励起した際に、この分子のエネルギー散逸していく過程は、分子の反応と溶媒和の関係を考える上で重要である。このプロセスは、非常に速い励起分子内での振動エネルギー再分配(IVR)の過程と、緩和した励起分子から外界にエネルギーが散逸する過程とに分けて考えることが出来る。図1は溶媒和されたナフタレン分子のC-H振動を倍音励起した際のIVR速度を示したもので、この過程が200fs以下で終了していることを示している。図2は、高振動励起した S_2 状態のアズレン分子から外界にエネルギーが散逸する速度を、超臨界 CO_2 密度の関数として示したものである。中密度付近で滞留する逆S型の傾向は、

同じアズレン分子の吸収スペクトルの赤方シフトの密度依存性と並行している。エネルギー緩和のような動的過程が、スペクトルシフトのような静的過程と同じく溶媒和数に比例する傾向を示すことは、エネルギー散逸のメカニズムを考える上で重要な示唆を与えてくれる。

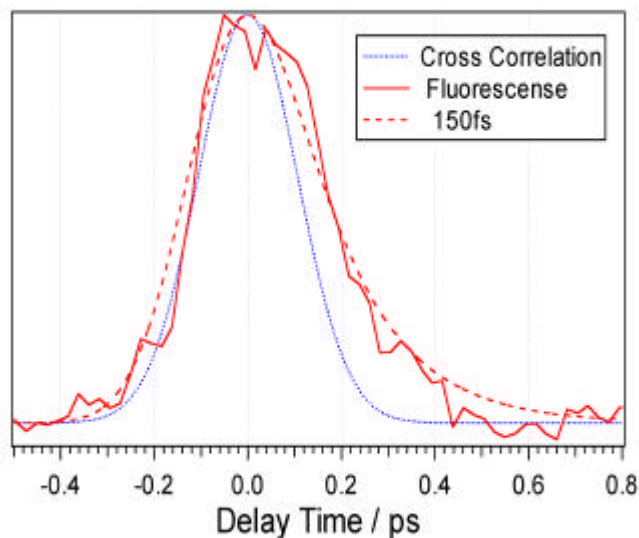


図1 倍音励起ナフタレンからのエネルギー散逸速度。

異性化反応に対する動的溶媒効果

2種類の異性化反応について超臨界エタン及び超臨界炭酸ガス中でその速度を求め、流体密度との関係を検討した。第1の反応は、アルケニルアントラセンの単結合周りの異性化であり、低密度側での速度の増加と高密度側での減少（いわゆるKramersのturn over）が観測された。第2の反応は、アントロールとアントロンとの間の互変異性化反応であり、密度の増加とともに速度が減少している（図3）。反応が単分子的に進むことを考えると、分子変形に対するミクロな摩擦力の増加が原因で、溶媒和が負の作用を示す例と考えられる。

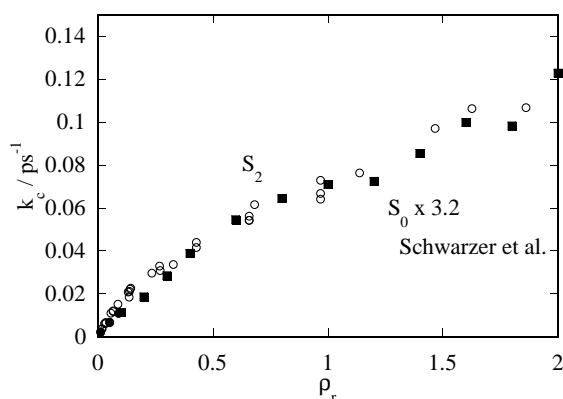


図2 振動励起したS2 アズレンからのエネルギー散逸速度の流体密度依存性

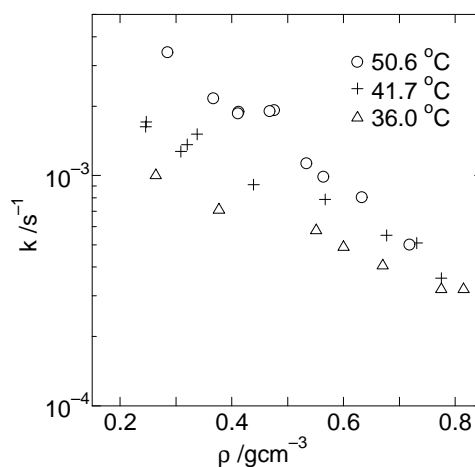
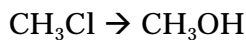
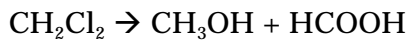
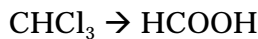
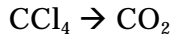


図3 超臨界CO2中の9-アントロー

超臨界水中のC1化合物の還元反応

超臨界水酸化(SCWO)に対応する超臨界水還元(SCWR)を目指してCH₄からCCl₄に至るC1化合物について、アルカリ性超臨界水中での還元反応の経時変化を、NMRを用いて観測した。その結果

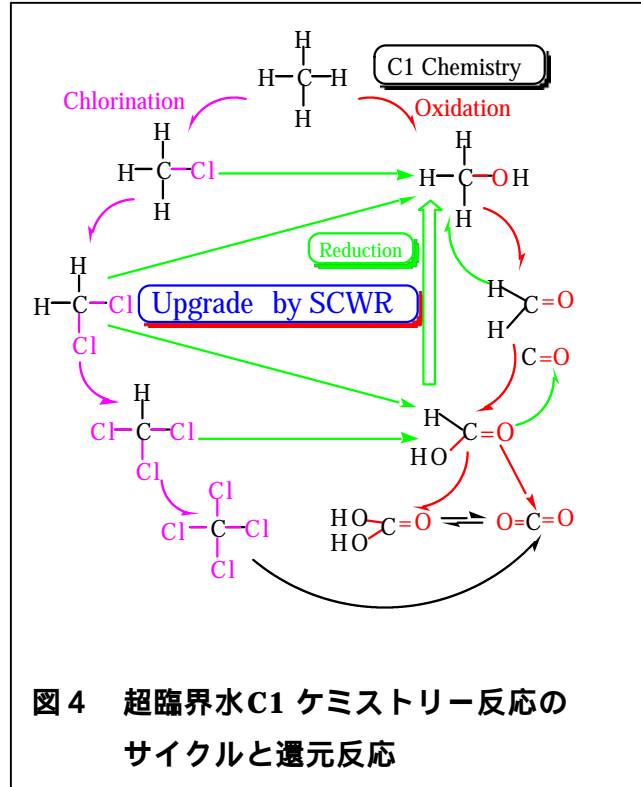
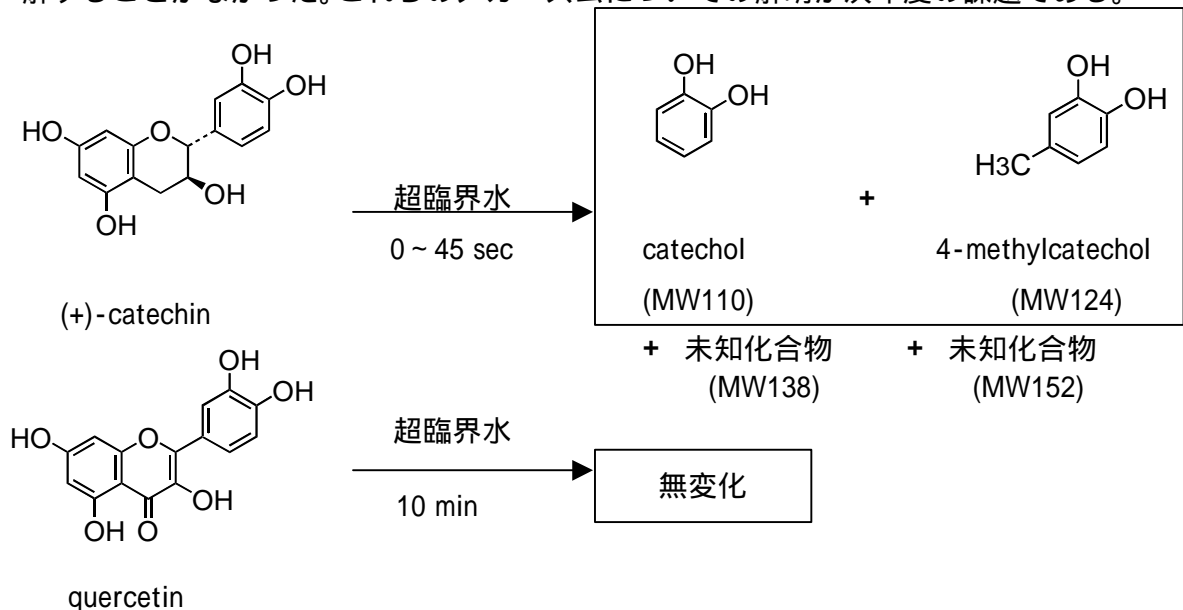


のような反応が見いだされ、還元反応の全体像が図4のように表せることが判明した。

また、上記の反応でメタノールが生成することにヒントを得て、無触媒でホルムアルデヒドを熱水処理した結果、蟻酸とメタノールの生成が確認された。

超臨界水中におけるポリフェノールの有機反応機構

植物中に含まれる高分子ポリフェノールの代表的化合物である(+)-catechinを0 - 45秒にわたって超臨界水中で分解したところ、下図のようなC - C結合の切断を伴うと思われる生成物を得たが、類似の化合物quercetinは10分間の反応でも分解することがなかった。これらのメカニズムについての解明が次年度の課題である。



3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

Kajimoto, O. (1999) "Solvation in supercritical fluids: Its effects on energy transfer and chemical reactions." *Chem. Rev.*, 99, 355-389.

Ishida, T., Fujimura, Y., Fujiwara, T., and Kajimoto, O. (1998) "Excited state dynamics of 9,9'-bianthryl clusters with H₂O and Ar." *Chem. Phys. Lett.*, 288, 433-440.

Kobayashi, T., and Kajimoto, O. (1998) "Benzonitrile and its van der Waals complexes studied in a free jet. III. Enhancement of the intersystem crossing rate in the benzonitrile dimer and other complexes." *Res. Chem. Intermed.*, 24(7), 785-802.

Kajimoto, O. (1998) "Energy Transfer." *Functionality of Molecular Systems*, S. Nagakura, ed., Springer-Verlag Tokyo, Tokyo, 110-126.

梶本興亜, 「超臨界流体中の溶媒和と反応の物理化学」, 超臨界流体反応方の基礎と展開 (碓屋隆雄編), シーエムシー, 1-16 (1998).

梶本興亜, 「環境に優しい超臨界流体」, 化学, Vol.53, No.10, 37-42 (1998).

梶本興亜, 「超臨界流体をミクロに見る」, 現代化学, No.3 : 25-31 (1999).

Hara, K., Ito, N., and Kajimoto, O. (1999) "High pressure studies of the Kramers turnover behavior for the excited state isomerization of 2-alkenylanthracene in alkane." *J. Chem. Phys.*, 110(3), 1662-1668.

他 17 件