

「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

本プロジェクトでは、臨界点より高い温度に保持された超臨界流体中での化学反応の制御と展開を目指している。その際に鍵となるのは、超臨界流体中で溶質分子が溶媒和されていることである。低い密度であるために拡散などが有利である一方で、低密度であっても溶質分子の周りには溶媒和によって十分な溶媒密度が保持されており、このことが化学反応を促進する役割をしている。ここでは、クリーンな炭酸ガスおよび水の超臨界流体を主として用いる。昨年度までは超臨界炭酸ガスを中心として研究を行ってきたが、世界的にも超臨界水技術が急速に発展し始め、研究が加速していることに鑑み、本年度は超臨界水中の反応研究の準備を行い、基礎的データを集めた。

超臨界水は、臨界温度374℃、臨界圧力214気圧であるために、通常の反応装置では研究が難しく、これまでは特殊な研究に限られてきた。しかし、溶媒極性が密度と温度によって大きく変わることや、水そのものが反応試薬・触媒として使えることが大きなメリットになっている。科学的にも、水素結合が高温高压でどうなるか、溶媒和の状況がどの様になるかなど興味深い点が多い。実際の研究に際しては、高温高压反応容器の設計から研究を開始する必要がある。本年度は、分光用のセルやNMRキャビティ、また、流通型の反応装置の製作などの研究の立ち上げを行い、溶質分子やイオン周囲の溶媒和構造の密度による変化を観測するとともに、基本的な化学反応について生成物と反応速度を決定した。

2. 研究実施の内容

2-1 超臨界水の水和構造に関する研究

超臨界水中におけるイオンの溶媒和の様子を探るために、 Ni^{2+} の吸収スペクトルを、種々の温度・密度の超臨界水中で観測した。まず、市販の分光光度計の内部に収納できる、サファイア窓を持った Hastelloy 製の高压セルを設計し、500℃、500 kg/cm²までの条件で使用できることを確認した。Ni化合物としては NiCl_2 と NiSO_4 を用いた。 Ni^{2+} は常温水中では6個の水に配位された正八面体構造をしており、配位子場に由来するd-d遷移が光吸収に現れる。温度の上昇・密度の低下とと

もに、400nm付近に現れる ${}^3A_2(F)$ ${}^3T_1(P)$ 吸収は赤方シフトを示すが、これは水素結合が弱くなったことによる配位水内の電子分布の変化が、配位子強度に影響を与える結果と解釈される。逆に、赤方シフトの大きさから、配位水と外圏の水との相互作用の変化を推定することが出来る。

また、赤方シフトの密度依存性が塩酸塩と硫酸塩とで異なることから、配位子に対する陰イオンの影響が予測される。これらについて検討中である。

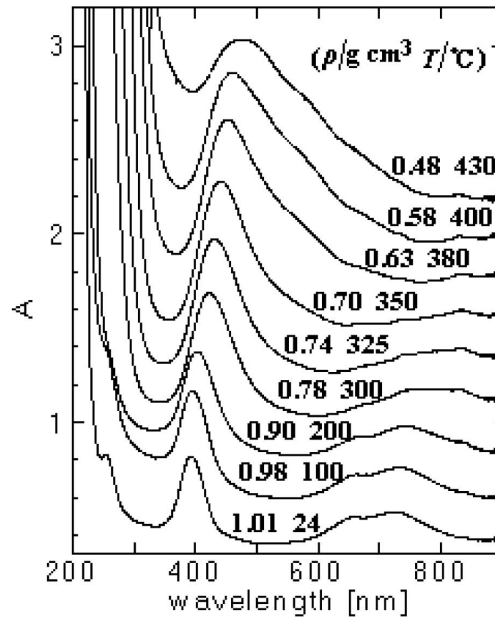


図1 Ni^{2+} の超臨界水中での吸収スペクトル

2 - 2 電解質超臨界水溶液の回転緩和時間

NMRのInversion recovery法によって超臨界水のスピン-格子緩和時間 T_1 を測定し

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{2}{3} \left| \left| \frac{e^2 q Q}{h} \right| \right|^2 \right) \tau_R$$

を用いて D_2O 分子の回転相関時間を求めた。図のように温度とともに τ_{2R} は減少しており、これは、水素結合の減少によって回転緩和が容易になったことを示している。

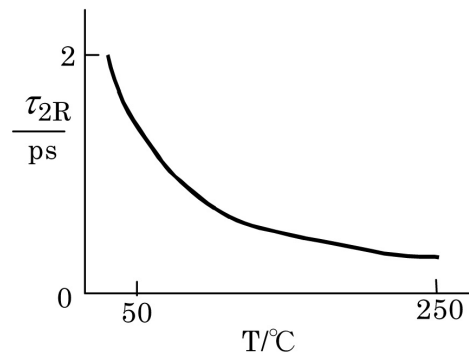
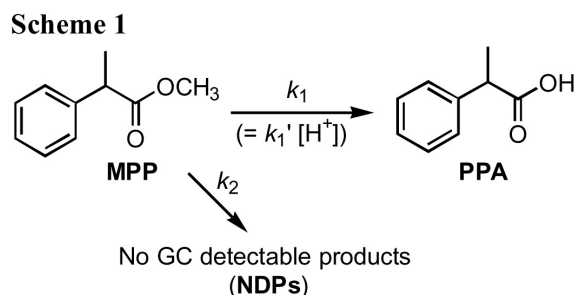


図2 超臨界水の回転緩和時間の温度依存性

2 - 3 エステルの分解反応

超臨界水中での2-フェニルプロピオン酸エステル（MPP）の分解反応は生成物分析の結果、イオン機構およびラジカル機構という2つのチャンネルで進むと判断される。



反応物と生成物の時間変化から2つのチャンネルの反応速度を求め、溶媒である超臨界水の極性パラメータ - に対してプロットしたのが図3である。イオン反応は溶媒極性を鋭敏に反映しているのに対して、ラジカル反応は影響を受けていないことが解る。超臨界水領域では高温のため、多くの場合ラジカル機構の反応が並行して起こっており、極性パラメータを変えることで、両反応チャンネルの相対効率を制御できる。

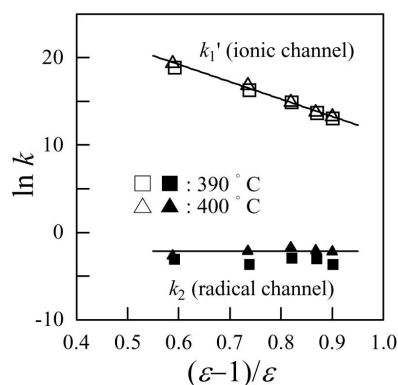


図3 イオン反応及びラジカル反応の極性パラメータ依存性

2 - 4 亜臨界・超臨界水中でのギ酸の分解反応

ギ酸の分解経路はひとつではない。二酸化炭素と一酸化炭素への2つの反応経路があり、反応の条件によって、反応経路の支配性は逆転する。これはこれまで知られていなかった新しい事実である。濃度が高くなるほど一酸化炭素生成の経路が支配的になる。ギ酸の低濃度極限で得られた二酸化炭素生成速度定数は $3.5 \times$

10^{-4} s^{-1} (250 °C) で、活性化エネルギーは 130 kJ mol^{-1} である。これは Savageらの値に近いが、Brillらのデータとは異なる。現在は、高濃度極限でギ酸の2次速度定数として求まる一酸化炭素生成速度定数を得るための in-situ NMR 実験を行っている。

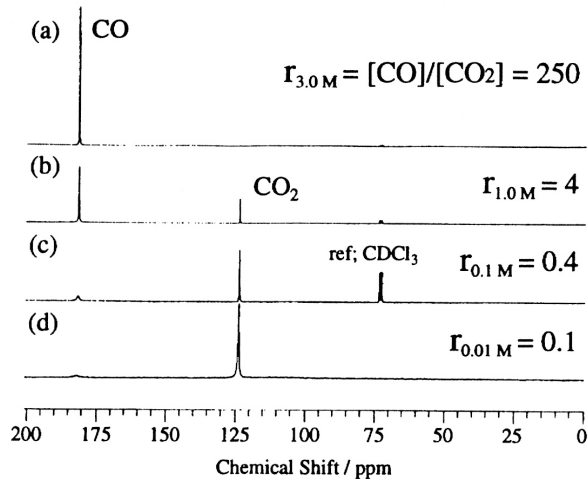
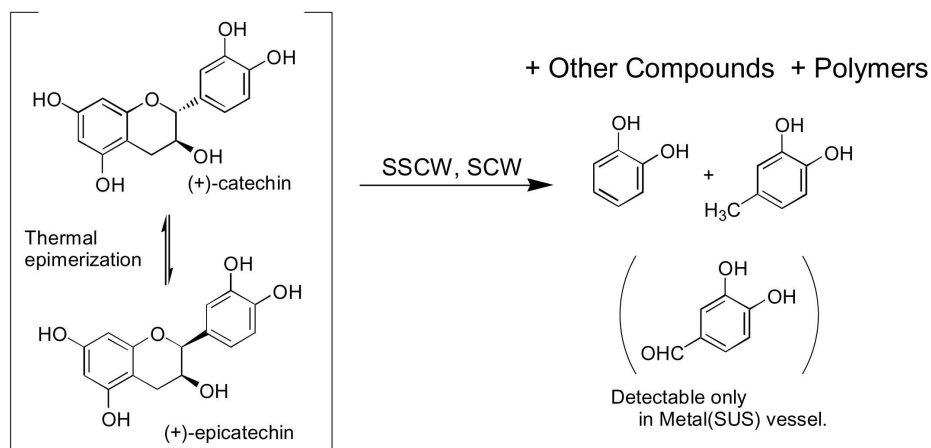


図4 ギ酸分解生成物の、ギ酸濃度による変化。250 °Cでの反応。

2 - 5 超臨界水中におけるポリフェノールの分解反応

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 を広い温度密度範囲の超臨界水中で分解させ、その機構を検討した。その結果、低温ではカテキンのエピマー化が先行し、続いてポリマー状の生成物が得られた。高温になると、ポリマー化する前に分解反応が速く進行し、C - C結合の切断を伴うと思われる生成物 catechol や 4-methylcatechol が生成する。SUS管中で反応を行うと、更にアルデヒド類の生成が見られることが判明した。



2 - 6 超臨界水中での分解反応における器壁効果

通常、超臨界水反応は Hastelloy あるいはステンレス容器中で行われる。この際には金属容器の影響を評価しておく必要がある。我々はカテキンの分解反応を例にとって、器壁の効果があるかどうかを検証した。触媒効果のない器壁として石英管を選び、石英管中に細い金属管を数本入れることで、金属表面の影響を見た。

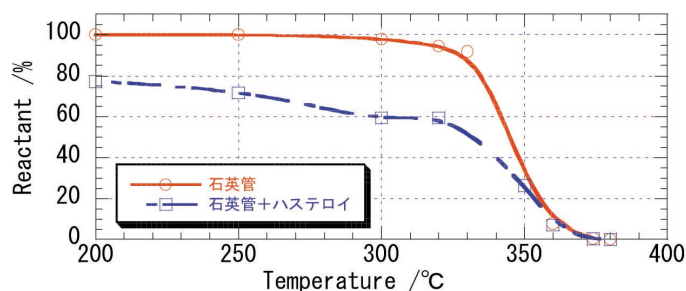


図5 石英管中でのカテキンの分解反応に対する金属表面の効果

結果は図5にあるとおりで、石英管中でのカテキンの分解は、300 を越さないと起こらないのに対して、ハステロイを入れたものでは、200 付近からかなりの分解が起こってくるということが判明した。さらに、ステンレス管を反応容器として用いた場合にはかなりの量のアルデヒド類 (4-dihydroxybenzaldehydeや、4-dihydroxyaceto-phenone) が生成してくることも判明した。

この結果は、これまで報告されている超臨界水反応の多くにおいて、器壁の影響が存在していたことを示しており、科学的に反応機構を研究する際には、器壁効果を考慮に入れた考察が不可欠であることを警告している。

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.

Kimura, Y., Yamaguchi, T., and Hirota, N. (1999) "Vibrational energy relaxation rates in the S2 state of azulene in nitrogen and carbon dioxide." Chem. Phys. Lett. 303, 223-228.

Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (1999) "The role of the attractive and the repulsive interactions in the nonpolar solvation dynamics in simple fluids from the gas-like to the liquid-like densities." J. Chem. Phys. 111, 4169-4185.

Kimura, Y., and Hirota, N. (1999) "Effect of solvent density and species on static and dynamic fluorescence Stokes shifts of Coumarin 153" J. Chem. Phys. 111, 5474-5484.

Ooe, H., Kimura, Y., Terazima, M., and Hirota, N. (1999) "Photo-dissociation quantum

yield of iodine in the low-, medium-, and high-density fluids studied by the transient grating method." J. Phys. Chem. A, 103, 7730-7741.

Matubayasi, N., Wakai, C., and Nakahara, M., (1999) "Structural Study of Supercritical Water. II. Computer simulations" J. Chem. Phys., 110, 8000-8011.

Tsujino, Y., Wakai, C., Matubayasi, N., and Nakahara, N., (1999) "Noncatalytic Cannizzaro-type Reaction of Formaldehyde in Hot Water," Chem. Lett., 287-288.

Shigeta, T., and Nitta, T., (1999) "Monte Carlo Simulation Study of Entrainer Effect on Distribution Equilibrium between Supercritical Fluids and Slitpores," J. Chem. Eng. Japan, 32, 150-152 .

Furukawa, F., Sugahara, T., and Nitta, T., (1999) "Nonequilibrium MD Studies on Gas Permeation through Carbon Membranes with Belt-like Heterogeneous Surfaces," J. Chem. Eng. Japan, 32, 223-228.

中原勝、「超臨界水の基礎と高分子化学への応用」Cellulose Commun., 6, 60-66 (1999).

Shigeta, T. and Nitta, T. (1999) "Monte Carlo Simulation Study of Entrainer Effect on Distribution Equilibrium between Supercritical Fluids and Slitpores." J. Chem. Eng. Japan, 32(1),150-152

Furukawa, S., Sugahara, T. and Nitta, T. (1999) "Nonequilibrium MD Studies on Gas Permeation through Carbon Membranes with Belt-like Heterogeneous Surfaces." J. Chem. Eng. Japan, 32(2), 223-228

中原勝、松林伸幸、「超臨界水の構造と物性」, 電気化学と工業物理化学、67、988-993 (1999).

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).

Mukoyama A. and Yoshimura, Y. (1999) "Shear viscosity of a fluid composed of infinitely-thin hard needles" Molecular Simulation, 21, 367.

Yoshimura, Y. (1999) "Molecular association in a one-dimensional square-well fluid" J. Phys. Soc. Jpn. 68, 1917-1931.

古川信一, 村上義則, 新田友茂: 非平衡分子動力学法を用いた無機膜の気体透過挙動の研究, 化学工学会「膜工学特別」研究会編:「化学工学シンポジウムシリーズ 66: 膜工学の新しい挑戦 - 1998」110-114 (1999)

網田富士嗣、梶本興亜「高圧力実験装置入門」高圧力の化学と技術, 9 (4), 308-313

Ito, N., Kajimoto, O., and Hara, K. (2000) "Picosecond time-resolved fluorescence depolarization of p-terphenyl at high pressures," Chem. Phys. Lett, 318, 118-124.

Fujiwara, T., Egashira, K., Ohshima, Y., and Kajimoto, O. (2000) "Effects of a solvent molecule on the torsional potential of 9,9'-bianthryl," Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 1365-

1373.

Mitsui, M., Ohshima, Y., Ishiuchi, S., Sakai, M. and Fujii, M. (2000) "Structural characterization of the acridine-(H₂O)_n (n = 1-3) clusters by fluorescence-detected infrared spectroscopy." Chem. Phys. Lett. 317, 211-219.

Takahashi, H., Okuda, K., and Nitta, T., (2000) "Chemical Modification of MgO (001) Surface by Utilizing Energy Decomposition Analyses for the Purpose of CO₂ Adsorption," Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 315-319.

Takahashi, H., Hori, T., Wakabayashi, T., and Nitta, T., (2000) "A Density Functional Study for Hydrogen Bond Energy by Employing Real Space Grids," Chemistry Letters, 222-223.

Takebayashi, Y., Kimura, Y., and Ohba, M. (2000) "Density dependence of solvation properties in polar dumbbell fluids from gaseous to liquid densities" J. Chem. Phys. 112, 4662-4675.

Kimura, Y., Yamaguchi, T., and Hirota, N. (2000) "Photo-excitation dynamics of Phenol Blue." PCCP, 2, 1415-1420.

Takahashi, H., Okuda, K. and Nitta, T. (2000) "Chemical Modification of MgO (001) Surface by Utilizing Energy Decomposition Analyses for the Purpose of CO₂ Adsorption." Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 315-319

Takahashi, H., Hori, T., Wakabayashi, T. and Nitta, T. (2000) "A Density Functional Study for Hydrogen Bond Energy by Employing Real Space Grids." Chemistry Letters, No.3, 222-223

Yoshimura, Y. (2000) "Solvophobic interaction between hard spheres in a square-well fluid", J. Phys. Soc. Jpn. 69, 1084-1092