

「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、クリーンな溶媒として期待されている炭酸ガスおよび水の超臨界流体を主として用いるが、昨年来、未開拓分野の多い超臨界水に中心を移して研究を行っている。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。昨年来、高温高压反応容器の設計を開始し、小型加熱装置、流通型反応器、分光用のセル、高温NMRを立ち上げ、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てきた。

### 2. 研究実施の内容

#### 2 - 1 超臨界流体中の溶媒和構造

超臨界炭酸ガスやCF<sub>3</sub>H中における溶媒和については、すでに我々の研究グループの実験とモデルが確立しているので、本プロジェクトでは超臨界水に中心を移して、これまでの取り扱いとの比較を行った。超臨界水中の溶媒和を考える際には、水素結合が超臨界領域でどの程度寄与しているかを見積もる必要があるが、中原グループがこの部分を担当している。図1は、超臨

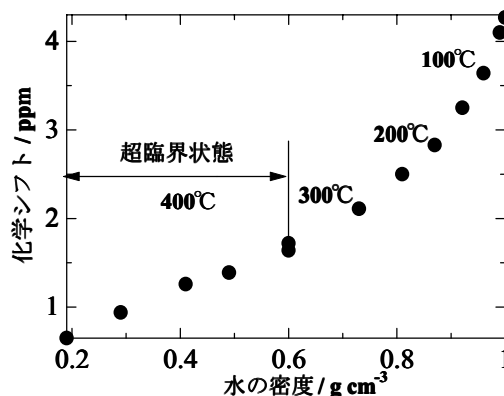


図1 水の化学シフトの密度依存性

界水のNMR化学シフトを温度・密度の関数としてプロットしたものである。水素結合の強さは化学シフトにほぼ比例することが解っているので、温度の上昇とともに急速に水素結合が減少することが示されている。すなわち、亜臨界水では溶媒和に対する水素結合の寄与は大きい、超臨界では比較的小さいことが見て取れる。同様のことは、水の回転拡散速度のデータからも示されることが解った。

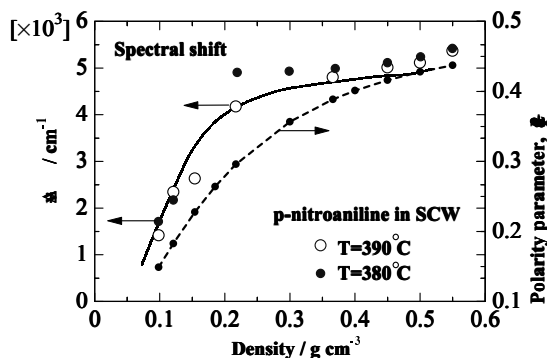


図2 p-ニトロアニリンの吸収スペクトルの

分光学的測定は、梶本らが行っており、図2に示すように、中性分子に対する溶媒和では、超臨界CF<sub>3</sub>H等と同じ傾向を示している。これに対し、イオンに対する溶媒和では、強いクーロン相互作用のために、密度0.2 g cm<sup>-3</sup>でも強い溶媒和を示すことが解った。

## 2-2 超臨界流体中のエネルギー移動

超臨界流体中での基本的なダイナミクスとして、エネルギー移動を観測した。一つには、分子の衝突の概念が流体に対してどこまで敷衍できるかを知るためであり、また、溶媒和がエネルギー移動に与える影響を評価するためでもある。これらの研究は主として梶本グループで行っている。

図3は振動励起したS<sub>0</sub>およびS<sub>2</sub>状態のアズレンについて、その冷却速度を超臨界CO<sub>2</sub>の換算

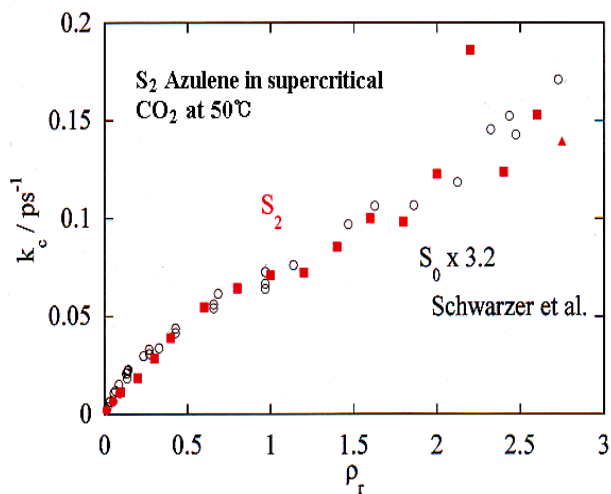


図3 振動励起アズレン緩和時間の密度依存性

密度に対してプロットしたものであるが、Isolated binary collision modelによって計算される衝突数とよい一致を示すことが判明した。

また、C-H振動を励起したナフタレン、フェニルアセチレン等については、緩和時間がサブピコ秒のオーダーであることも見いだされた。

## 2 - 3 超臨界流体中での基礎的 化学反応機構の解明

これまでに、超臨界流体中で多くの特異な反応が報告されているが、そのメカニズムについては定かでない。これらの化学反応が超臨界流体の特異な性質をどのように反映しているのかが全く解っていない。本プロジェクトでは、これを明らかにするために、NMR(中原グループ)、分光的手法とガスマス(梶本グループ)あるいは、理論的手法(新田グループ)を用いて、超臨界流体中

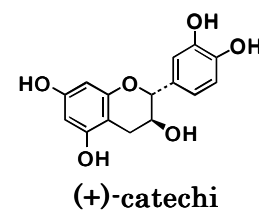
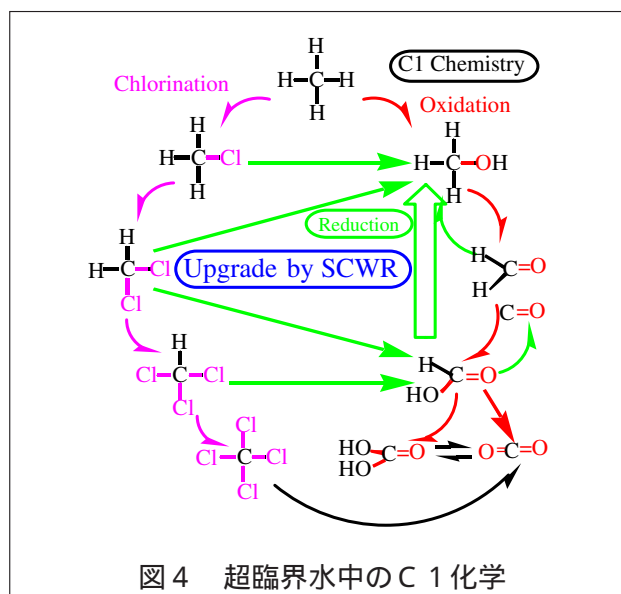
で起こる反応の基礎過程を明らかにしている。特に有機反応基礎過程については、吉田グループが討論を深めてくれる。

図4は中原らがNMRを用いて、超臨界水中でのジクロロメタンのアルカリ加水分解反応の機構を解明したものである。よく行われている超臨界水酸化を用いて完全分解するよりも、アルコールとして回収できることを示している。また、超臨界水中でのイオン反応の例として、基本的なエステル加水分解反応が、水の密度増加とともに減少して $S_N2$ 反応と同様の傾向を示すことが梶本らによってきれいに示された。一方、超臨界炭酸ガス中での異性化反応がクラマース反転を示すこと、光反応によるヘテロリシス(イオンへの分解反応)が超臨界 $CF_3H$ の極性効果を反映し、かつ拡散律速反応の密度依存性について興味ある結果を与えることが解った。

これらの実験事実を解釈するに当たって、超臨界水中での分子の反応を分子動力学と分子軌道法を組み合わせた第一原理分子動力学計算によって調べることが非常に有効である。新田グループはこれらのプログラムを開発し、本年度から実際の系に適用し始めた。

## 2 - 4 超臨界流体溶媒中での新しい化学反応の開発

永見グループでは、超臨界水中での新しい反応の開発を行ってきた。木材リグニン成分の超臨界加水分解反応によってポリフェノールが生成するが、そのようなポリフェノールの一つであるカテキンについて特異な分解反応が見られたので、その解明を行ってきた。特に、C-C結合の



切断が起こるメカニズムの解明がかなり進んだ。この過程で、超臨界水中の反応が、器壁によって大きく左右されること、超臨界と亜臨界では反応が大きく異なることが明らかになった。

超臨界水酸化のように、比較的高温で起こる反応ではラジカル機構が中心とされるが、400度付近ではラジカルは寄与しないと考えられている。しかし、この温度域でラジカルが関与することをうかがわせる特異な反応が見いだされた。たとえば、飽和アルコールは高い収率でアルデヒドを生成し、OHラジカルの寄与を示唆する。また、飽和炭化水素自体からもアルコールが若干生成することが見いだされている。

## 2 - 5 超臨界水反応研究のための新しい装置の開発

超臨界水反応の詳細な研究のための実験装置は確立されておらず、それ自体が研究対象といっても過言ではない。従って、本プロジェクトを進めるための重要な要素として超臨界装置の開発を掲げている。装置は梶本グループの網田技官を中心として開発され、いくつかのものについては特許を申請した。

基本的な装置として、流通系で超臨界水反応を研究するための簡便な加熱装置が必要である。まずこのような装置を開発し、特許申請した。ついで、これを用いて簡易型の吸収スペクトル測定装置を設計した。これは、通常の可視紫外分光光度計の測定室に納めうる大きさになっており、これを用いることで、超臨界水という過酷な環境下でのデータを簡単に取ることが出来るようになった。

最近開発したものとして、流通式NMR反応測定装置がある。FT-NMRでは、FIDの観測に1秒程度を

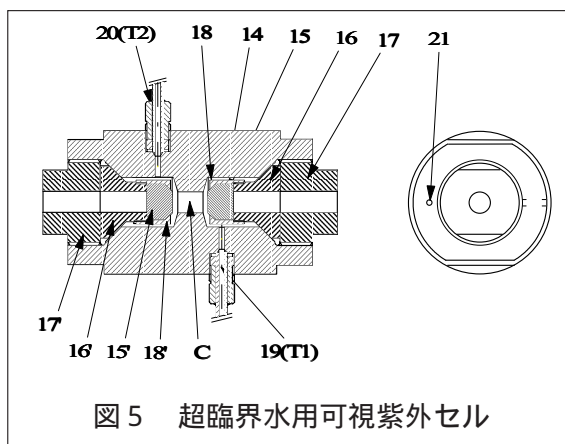


図5 超臨界水用可視紫外セル

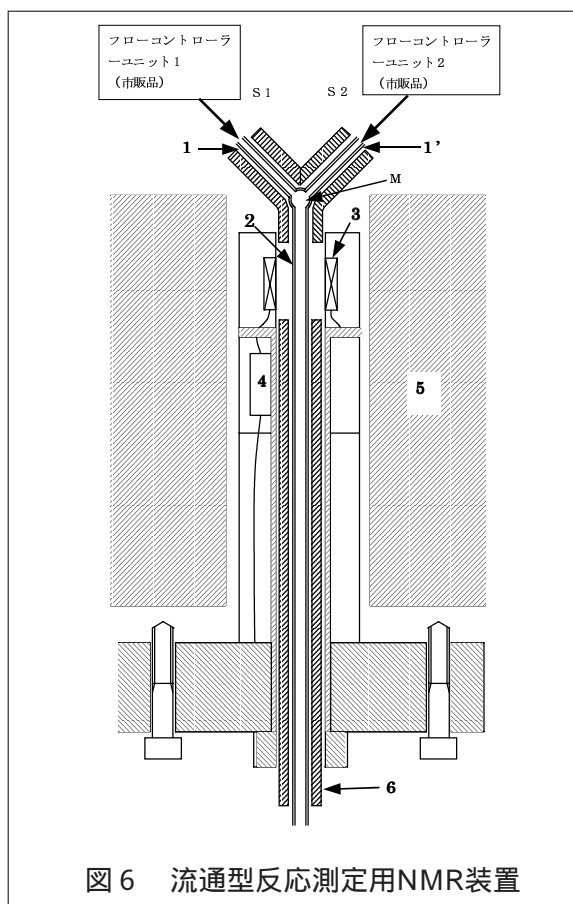


図6 流通型反応測定用NMR装置

要するが、高分解能を求めなければ、0.5秒程度のFID観測で十分なシグナルを得ることが出来る。従って、流通系とFT-NMRを組み合わせ、時間分解能0.5秒程度の成分変化が容易に観測できる。常温でこの方法を確立した後、さらに超臨界流体に応用すべくセルの開発が進行中である。これが完成すれば、今まで加熱当初の成分分析が不可能であった超臨界水反応の研究に道を開くことになる。NMR測定は振動分光に比べてさらに詳細な情報が得られるので、中原グループで開発中のラマン分光法と組み合わせ、超臨界水反応初期過程のin-situ観測が可能となり、これまで不明であった反応機構の解明が促進される。

### 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

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.

Fujiwara, T., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. ( 2000 ) "9,9'-bianthryl and its van der Waals complexes studied by rotational coherence spectroscopy: Structure and excited state dynamics." *J. Chem. Phys.*, 113( 24 ) 11109-11126.

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.

Kometani, N., Nakajima, H., Asami, K., Yonezawa, Y., and Kajimoto, O. ( 2000 ) "Luminescence properties of the mixed J-aggregate of two kinds of cyanine dyes in layer-by-layer alternate assemblies." *J. Phys. Chem. B*, 104( 41 ) 9630-9637.

Tsurumaki, H., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. ( 2000 ) "Stereodynamics of the reactions of  $\alpha$  ( $^3P$ ) with saturated hydrocarbons: The dependences on the collision energy and the structural features of hydrocarbons." *J. Chem. Phys.*, 112 ( 19 ) 8338-8346.

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

Mitsui, M. and Ohshima, Y., ( 2000 ) "Structure and dynamics of 9(10H)acridone and its hydrated clusters. I. Electronic spectroscopy." *J. Phys. Chem. A*, 104, 8638-8648

Mitsui, M., Ohshima, Y., Ishiuchi, S., Sakai, M. and Fujii, M. ( 2000 ) "Structure and dynamics of 9(10H)acridone and its hydrated clusters. II. Structural characterization of hydrogen-bonding networks." *J. Phys. Chem. A*, 104, 8649-8659

Mitsui, M., Ohshima, Y. and Kajimoto, O. ( 2000 ) "Structure and dynamics of 9(10H)acridone and its hydrated clusters. III. Microscopic solvation effects on

nonradiative dynamics" *J. Phys. Chem. A*, 104, 8660-8670

Kitahama, Y., Kimura, Y., and Hirota, N. (2000) "An analysis of S-T 0 mixing polarization of CIDEP in terms of the Lennard-Jones fluids: 1-hydroxy-1-methylethyl radical in 2-propanol" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73, 851-859.

Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (2000) "Vibrational energy relaxation of azulene in the S<sub>2</sub> state. I: Solvent species dependence." *J. Chem. Phys.* 113, 2772-2783

Yamaguchi, T., Kimura, Y., and Hirota, N. (2000) "Vibrational energy relaxation of azulene in the S<sub>2</sub> state. II: Solvent density dependence." *J. Chem. Phys.* 113, 4340-4348.

Yamaguchi, T. and Kimura, Y. (2000) "Effects of the Solute-Solvent and Solvent-Solvent Attractive Interactions on the Solute Diffusion" *Mol. Phys.* 98, 1553-1563.

Saga, S., Kimura, Y., Hirota, N. and Terazima, M. (2000) "Photo-thermalization processes of charge transfer complexes in liquids studied by the transient grating method" *Chem. Phys. Lett.* 332, 496-502

Wakai C, Saito H, Matubayasi N, and Nakahara M. (2000) "Tumbling and Spinning Diffusions of Acetonitrile in Water and Organic Solvents" *J. Chem. Phys.*, 112, 1462-1473

Matubayasi, N. and Nakahara, M. (2000) "Super- and Subcritical Hydration of Nonpolar Solutes. I. Thermodynamics of Hydration" *J. Chem. Phys.*, 112, 8089-8109

Sato, H., Matubayasi, N., Nakahara, M., and Hirata, F. (2000) "Which Carbon Oxide is More Soluble? Ab Initio Study on Carbon Monoxide and Carbon Dioxide in Aqueous Solution" *Chem. Phys. Lett.*, 323, 257-262.

Matubayasi, N. and Nakahara, M. (2000) "Theory of Solutions in the Energetic Representation. I. Formulation" *J. Chem. Phys.*, 113, 6070-6081

Matubayasi, N. and Nakahara, M. (2000) "Association and Dissociation of Nonpolar Solutes in Super- and Subcritical Water" *J. Phys. Chem. B*, 104, 10352-10358

松林伸幸、中尾奈穂子、中原 勝 : 「超臨界水の動的構造解析」、*高圧力の科学と技術*, 10, 283-289 (2000)

Bossev, D.P. Matsumoto, M. and Nakahara, M. (2000) "<sup>19</sup>F NMR Study of Molecular Aggregation of Lithium Perfluorooctylsulfonate in Water at Temperatures from 30 to 250 °C" *J. Phys. Chem. B*, 104, 155-158.

Ibuki, K., Ueno, M., and Nakahara, M. (2000) "Analysis of Concentration

Dependences of Electrical Conductances for 1:1 Electrolytes in Sub- and Supercritical Water" *J. Phys. Chem. B*, 104, 5139-5150.

Yonezawa, T., Toshima, N., Wakai, C., Nakahara, M., Nishinaka, M., Tominaga, T., and Nomura, H. (2000) "Structure of Monoalkyl-monocationic Surfactants on the Microscopic Three-dimensional Platinum Surface in Water" *Colloids and Surfaces A*, 169,35-45.

Shibata, T., Matsuoka, T., Koda, S., Nomura, H., Wakai, C., and Nakahara, M. (2000) "Effects of the Addition of a Diluent on the Translational and Reorientational Molecular Motions in 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl" *J. Mol. Liquids*, 85, 219-227.

Watanabe, H., Sato, T., Osaki, K., Matsumoto, M., Bossev, D.P., McNamee, C.E., and Nakahara, M. (2000) "Linear Viscoelastic Behavior for Perfluorooctyl Sulfonate Micelles: Effects of Counterion" *Rheologica Acta*, 39, 110-121.

Matsumoto, M., McNamee, C.E., Bossev, D.P., Nakahara, M., and Ogawa, T. (2000) "Structure of Salted-out, Solubilized Micelles and Microemulsions on the Perfluorinated Anionic Surfactant Tetraethylammonium Perfluorooctyl Sulfonate Studied by Cryogenic Transmission Electron Microscopy," *Colloid. Polym. Sci.*, 278, 619-628.

Yamasaki, Y., Enomoto, H., Yamasaki, N., and Nakahara, M. (2000) "NMR Study of Hydrothermal Reactions of Dichloromethane with and without Alkali" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2687-2693.

Yamaguchi, T. and Kimura, Y. (2001) "Non-Gaussian dynamics of a hard-sphere gas" *J. Chem. Phys.*, 114, 3029-3034.

Iimori, T. and Ohshima, Y. (2001) "Size reassignments of the S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> vibronic spectra of benzene clusters." *J. Chem. Phys.* 114, 2867-2870

Egashira, K., Y. Ohshima, Y., and Kajimoto, O. (2001) "Structural characterization of 9-cyanoanthracene(Ar)<sub>n</sub> (n=0-3) by rotational coherence spectroscopy." *J. Phys. Chem. A*, 105, 1131-1139

Egashira, K., Ohshima, Y. and Kajimoto, O. (2001) "Structural characterization of 9-cyanoanthracene-water by rotational coherence spectroscopy." *Chem. Phys. Lett.* 334, 285-292.

Matubayasi, N., Nakao, N., and Nakahara, M. (2001) "Structural Study of Supercritical Water III. Rotational Dynamics" *J. Chem. Phys.* 114, 4107-4115

Takahashi, T., Hori, T., Wakabayashi, T. and Nitta, T. (2001) "Real Space Ab Initio Molecular Dynamics Simulations for the Reactions of OH Radical/OH

Anion with Formaldehyde" *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 4351-4358

堀拓実, 高橋英明, 新田友茂(2001)「実空間差分法による非周期系第一原理分子動力学法の開発とその応用 - 塩化メチルと水酸化物イオンのSN2反応 - 」*JCPE Journal*, 13, 21-28

Takahashi, H., Hori, T., Hashimoto, H. and Nitta, T. (in press) "A Hybrid QM/MM Method Employing Real Space Grids for QM Water in the TIP4P Water Solvents" *Journal of Computational Chemistry*

Saga, S., Kimura, Y., Hirota, N. and Terazima, M. (in press) "Energy Dissipation Process of Photo-excited Charge Transfer Complexes in Fluids Studied by the Transient Grating Method" *Analytical Sciences*.