

「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)

## 「超臨界流体を用いた反応の制御と新反応の開発」

### 1. 研究実施の概要

本研究課題は、超臨界流体溶媒中の溶媒和構造を解明し、溶媒和の制御を通して化学反応をコントロールすることを目標としている。具体的には、分光学的手法を用いて超臨界溶媒中に溶けた反応分子の溶媒和構造を観測し、溶媒和が流体の種類や密度・温度によって変化する様子を分子間力に基づいて解析した。この情報を基にして、臨界流体中の基礎的化学反应の機構を実験・理論の両面から解明し、さらに新しい化学反応の開発を目指している。これらの研究のために、超臨界水条件下での反応研究に耐える UV・FTIR 分光用セルや NMR 装置の開発を行ってきた。超臨界溶媒としては、炭酸ガス、 $\text{CF}_3\text{H}$  からスタートして、現在は超臨界水中の反応を研究の中心としている。本年度は、開発した装置を駆使してデータを収集し、超臨界流体中の「溶媒和と反応」をどのように考えるか、基本的な概念を提出したい。

### 2. 研究実施の内容

本年度の研究内容は、超臨界流体中での溶媒和構造の解明、新しい化学反応の開発とその機構解明のための装置開発に分けることができる。

#### (a) 溶媒和構造と反応素過程

中性分子の溶媒和について、超臨界  $\text{CO}_2$  と比べて、超臨界水では溶媒和が起こる密度領域が臨界密度付近に局限されることを見出し、これは、溶媒和の起源が異なるためであることを昨年度に提案した。今年度は、超臨界エタノール中での溶媒和の密度・温度依存性を観測することによってこれを実証した。また、超臨界水中では低密度でもイオンが溶媒和されることが観測されているが、UV 分光と NMR 緩和時間測定によって、イオン構造の密度変化について多くの知見を得た。

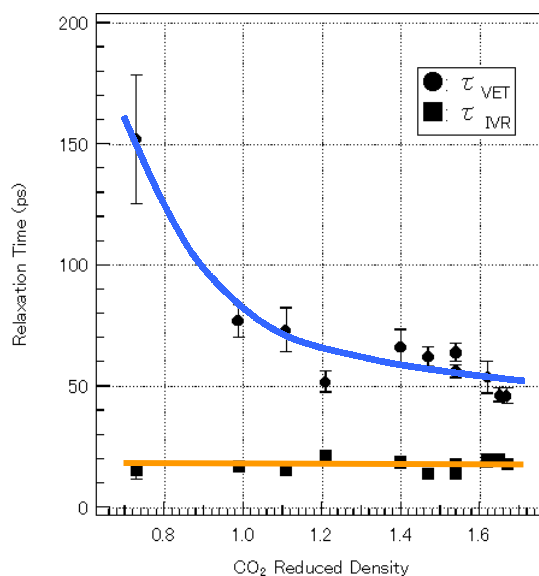
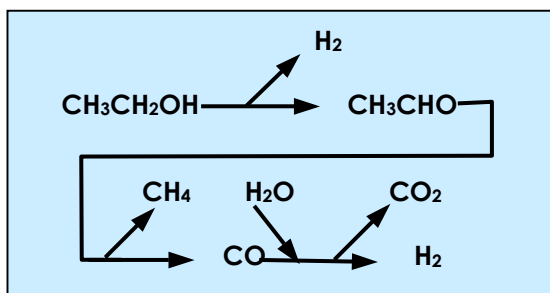


図1 超臨界  $\text{CO}_2$  中においた  $\text{CH}_2\text{I}_2$  の振動緩和時間。

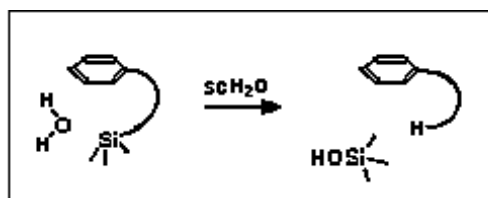
超臨界流体に解けた分子からのエネルギー移動は、大層難しい課題であるが、流体分子との相互作用の影響を直接的に反映しており、溶媒和に関する動的な情報を与える。図1は、特定の振動モードを振動励起した  $\text{CH}_2\text{I}_2$  が、どのように周囲の超臨界  $\text{CO}_2$  の影響を受けるかを、 $\text{CO}_2$  の密度の関数として観測したものである。分子内でのエネルギー移動 (IVR) と分子から流体へのエネルギー移動では、溶媒和した  $\text{CO}_2$  分子が与える影響が異なっていることが分かった。

### (b) 超臨界水中の有機反応

永見・梶本・新田グループの共同研究によって、無触媒無酸素下の超臨界水中で、アルコールから水素とアルデヒドが生成することを見出した。この反応は、エタノール分子の大きな変形を必要とするので、 $500^\circ\text{C}$  程度の温度では起こらないと信じられてきた。しかし、水そのものが触媒的に働くことによって、活性化エネルギーが低下して反応が可能になることが、理論計算からも確かめられた。図2はその遷移状態であって、水2分子がエタノールの歪みを解消しつつ、水素の脱離を促していることが見て取れる。



反応スキーム1



反応スキーム2

中原グループでも、超臨界水中で1,4-ブタンジオールから無触媒的脱水によってテトラヒドロフランが生成することを見出している。

一方、吉田グループでは、phenylpropyl(trimethyl)silane などの arylalkylsilane で C-Si 結合の切断が進行し、対応するアルキルベンゼンおよびシラノールが得られることを見出した。

しかも、 $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_3$  の C-Si 結合切断が進行するのは  $n = 2, 3$  の時だけであり、 $n = 0, 1, 4$  の場合は全く反応しないことが明らかとなった。Phenylalkylsilane が超臨界水中でどのよう

にして C-Si 結合切断を受けているのか、その反応機構に興味をもたれるが、アルキル鎖の長さが重要であることから、 $-\text{H}_2\text{O}-\text{Si}$  のユニットが錯体を形成し (pre-organization)、そこから協奏的あるいは段階的に C-Si 結合の切断が起こっていると推定される。

### (c) 超臨界水用流通型 NMR 装置の開発

超臨界水中の反応は、一般的には生成物分析から機構を推定しており、議論は不確かな場合が多い。これは、瞬時に所定温度の超臨界水を作って反応を開始するのが困難なためである。

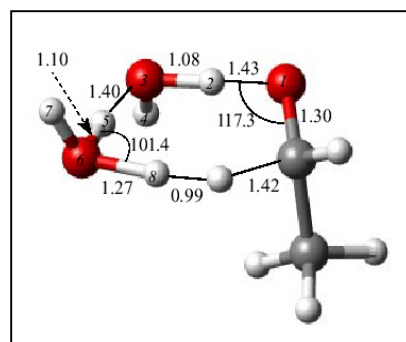


図2 *ab initio* 計算による反応の遷移状態

我々は、高温水と反応物水溶液を休息混合した後、反応過程を NMR で追跡できる装置を開発した。図3にその概念図を示す。サンプル管には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を使い、連結部を Ti と SUS の組み合わせで作ることによって、高温高压密封に成功した。300MHzNMR 装置で、流通下 3Hz 程度の分解能が得られた。

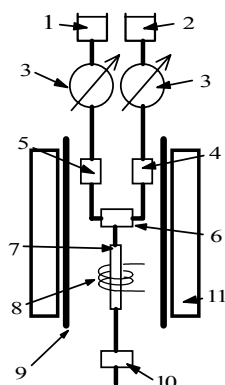


図3 NMR 概略図。1. 水溶液, 2. 水, 3. HPLC ポンプ, 4. 5. pre-heater, 6. 混合部, 7. サンプル管, 8. RF コイル, 9. 冷却水, 10. 背圧弁, 11. マグネット

### 3. 研究実施体制

#### 梶本グループ

- ① 梶本興亜(京都大学大学院理学研究科・教授)
- ② 研究全体の統括  
分光法を用いた溶媒和構造の解明と超臨界流体中の基本的反応の研究

#### 中原グループ

- ① 中原 勝(京都大学化学研究所・教授)
- ② NMR を用いた超臨界水の水和構造と反応の解明  
MD 計算による超臨界水物性と反応の理解

#### 新田グループ

- ① 新田友茂(大阪大学大学院基礎工学研究科・教授)
- ② 第一原理 MQ/MM 計算による超臨界水中の反応の研究

#### 永見グループ

- ① 永見憲三(サントリー酒類研究所・所長)
- ② 超臨界水中における新反応の開発

#### 吉田グループ

- ① 吉田潤一(京都大学大学院工学研究科・教授)
- ② 超臨界流体中の有機反応の開発

#### 4. 研究成果の発表

##### (1) 論文発表

- Egashira, K., Ohshima, Y. and Kajimoto, O.  
Structural Characterization of 1:1 Van Der Waals Complexes of 9-Cyanoanthracene with Aprotic Solvents by Rotational Coherence Spectroscopy  
J. Phys. Chem. A, 105 (19), 4781-4789 (2001).
- Hara, K., Kuwabara, H. and Kajimoto, O.  
Pressure Effect on Solvation Dynamics in Micellar Environment  
J. Phys. Chem. A, 103 (30), 7174-7179 (2001).
- Akagi H., Tsurumaki, H., Fujimura, Y. and Kajimoto, O. Product State Distribution and Stereodynamics of the O(<sup>1</sup>D) + N<sub>2</sub>O Reaction  
Z. Phys. Chem., 215 (9), 1137-1149 (2001).
- Amita, F., Okada, K., Oka, H. and Kajimoto, O.  
A High-Temperature High-Pressure Optical Cell for General-Purpose Spectrometers Designed for Supercritical Water Experiment  
Rev. Sci. Instrum., 72 (9), 3605-3609 (2001).
- Sakata, K., Kometani, N. and Hara, K.  
Ab Initio Calculation of the Torsional Potential for 2-Alkenylanthracene in the Ground and Excited States  
Chem. Phys. Lett., 344 (1,2), 185-192 (2001).
- Ohshima, Y., Fuke, K. and Kajimoto, O.  
Isolated Supramolecules in “Electron Transfer in Chemistry. Vol. 4, Catalysis of Electron Transfer, Heterogeneous Systems, Gas Phase Systems” (Ed: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 775-804 (2001).
- Hara, K.  
Solvation Dynamics and Rotational Dynamics at High Pressures in “Recent Research Developments in Physical Chemistry, Vol. 5,” Transworld Research Network, pp. 1-14 (2001).
- Yamaguchi, T. and Kimura, Y.  
Non-Gaussian dynamics of a hard-sphere gas  
J. Chem. Phys., 114, 3029-3034 (2001).
- Ohmori, T., Kimura, Y., Hirota, N. and Terazima M.  
Measurement of thermal diffusion and sound velocity of supercritical ethanol and methanol by the transient grating method  
Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 3994-4000 (2001).
- Kimura, Y., M. Iwasa, and N. Hirota.

Solvent density and species dependence of the fluorescence Stokes-shift of Coumarin 152  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 1863–1869 (2001).

- Saga, N., Kimura, Y., Hirota, N. and Terazima, M.  
Energy Dissipation Process of Photo-excited Charge Transfer Complexes in Fluids Studied  
by the Transient Grating Method  
Analytical Sciences, 17, s234–236 (2001).
- Takahashi, H., Hori, T., Wakabayashi, T., and Nitta, T., Real Space Ab Initio Molecular  
Dynamics Simulations for the Reactions of OH Radical/OH Anion Formaldehyde  
J. Phys. Chem., 105 (17), 4351–4358 (2001)
- Takahashi, H., Hori, T., Hashimoto, H., and Nitta, T.,  
A Hybrid QM/MM Method Employing Real Space Grids for QM Water in the TIP4P Water  
Solvents  
J. Comp. Chem., 22(12), 1252–1261 (2001)
- Takahashi, H., Hori, T., Wakabayashi, T., and Nitta, T.,  
Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of an OH Radical / OH Anion with a Solvated  
Formaldehyde Molecule,  
AIChE Symposium Series, 97(325), 280–282(2001)
- Yamaguchi, T., Matsubayashi N., and Nakahara M.  
A mode-coupling approach to the attractive interaction effect on the solute diffusion in  
liquids  
J. Chem Phys., 115(1), 422–432 (2001)
- Matsubayashi N., Nakao N., and Nakahara M.  
Structural study of supercritical water. III. Rotational dynamics  
J. Chem Phys., 114 (9), 4107–4115 (2001)
- McNamee C. E., Matsumoto M., Hartley P. G., Mulvaney P., Tsujii Y., and Nakahara M.  
Interaction Force and Zeta Potentials of Cationic Polyelectrolyte Coated Silica Surfaces in  
Water and Ethanol: Effects of Chain Length and Concentration of Perfluorinated Anionic  
Surfactants on Their Binding to the Surface, Langmuir 17(20), 6220–6227 (2001)
- Okamura E., Kimura T., Nakahara M., Tanaka M., Handa T., and Saito H.  
<sup>13</sup>C NMR Method for the Determination of Peptide and Protein Binding Sites in Lipid  
Bilayers and Emulsions  
Journal of Physical Chemistry B., 105(50), 12616–12621 (2001)
- Tsujino Y., Wakai C., Matsubayashi N., and Nakahara M., Structure and dynamics of water:  
from ambient to supercritical  
Journal of Molecular Liquids. 90, 75–83 (2001)

- 中原 勝  
超臨界技術の将来  
社団法人石油学会の学会誌「ペトロテック」2001年3月号, Vol.24 No.3, 174-182 (2001)
  - 中原 勝  
極端条件下の水溶液の理論的および実験的研究－京大とラトガーズ大学の共同研究,  
学術月報 Vol.54 No.9, 902-906 (2001)
  - Yoshida S., Miwa K., and Nakahara M.  
NMRを用いた超臨界水中でのチオフェンの脱硫黄反応機構の解明  
石川島播磨技報 Vol.41 No.5, 207-210 (2001)
  - 中原 勝.  
不思議な性質の水は地球上の物質と生命を育てた。  
石川島播磨技報 Vol.41 No.5, 197-206 (2001)
  - Akimoto, S. and Kajimoto, O.  
Supercritical Fluids.  
Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications: Solvation Structure from  
Spectroscopy, pp.3-18 (2002).
  - Oka, H., Yamago, S., Yoshida, J. and Kajimoto, O.  
UV Absorption Solvatochromic Shift of 4-Nitroaniline in Supercritical Water  
Angew. Chem. Int. Ed., 41, 623-625 (2002).
  - Kubo M., Levy R. M., Rossky P. J., Matsubayashi N., and Nakahara M., Chloride Ion  
Hydration and Diffusion in Supercritical Water Using a Polarizable Water Model, Journal of  
Physical Chemistry A, 106 (15), 3979-3986 (2002)
  - Ohmori, T. and Kimura, Y.  
Anomaly of the temperature dependence of the diffusion of oxygen in supercritical water  
J. Chem. Phys., 116, 2680-2683 (2002).
- (2) 特許出願 平成13年度 国内出願 1件