

超臨界流体プロジェクトの進捗状況

梶本 興 亜

京都大学大学院理学研究科 教授

4年目を迎えた超臨界流体プロジェクトでは、重要な基礎的研究の部分を除いて、研究の重点を超臨界 CO_2 、 CF_3H から超臨界水に移し、数年来行ってきた超臨界水条件下での測定装置の開発の成果を出し始めている。また、本年度は、プロジェクト支援の下に、国際会議“Informal Meeting on the Fundamental Aspects of Supercritical Fluids”を開催し、この分野の研究者の国際的な協力組織を育てることに成功した。主なテーマの進捗状況は以下の通りである。

1. 超臨界 CO_2 、 CF_3H 中の基礎過程—超臨界流体中での有機反応の中間体として重要なイオン種の反応について情報を得た。また、当初からの目標であった超臨界流体中での小分子のエネルギー移動の測定に初めて成功した。
2. 超臨界水中の反応追跡装置の開発—静的な超臨界水用の NMR 装置、紫外吸収測定装置、流通型反応装置の開発に加えて、本年度は連続流通型 NMR 装置の開発に成功し、超臨界水中での有機反応の詳細な研究が可能になった。
3. 超臨界水中の溶媒和—超臨界水中の溶媒和の様相が CO_2 、 CF_3H の場合とは全く異なることを実験的に見出し、その理由を示した。
4. 第一原理分子動力学法による超臨界水反応の解明—新しい計算法を開発し、超臨界水中における酸化反応の機構について大きな示唆を得た。

高温高圧における電解質水溶液の NMR による研究

京都大学化学研究所 松林伸幸・中尾奈穂子・若井千尋・中原勝

イオンの水和は、イオンの溶解性、反応性や輸送などの諸性質に影響を及ぼす重要な因子である。高温高圧条件下におけるイオンの水和構造の情報は、近年注目を集めている超臨界水をはじめとした高温高圧水中での化学反応の理解を深めるために重要である。イオンの水和は、イオン—水分子間の静電相互作用と水—水分子間の水素結合が競合して起こり、両者のうちのどちらがより支配的であるかは、イオンの種類やイオン周りにある水分子の構造と関係する。これまで、我々は、超臨界・亜臨界領域において、純溶媒としての水の回転ダイナミクスを取り扱い、その時間スケールを明らかにしてきた。本研究では、水熱条件下におけるアルカリ金属の硝酸塩および塩化物塩の電解質水溶液中における重水の NMR スピン—格子緩和時間を測定し、イオンの周りにある水分子の回転相関時間を決定した。それぞれのイオン種について、バルクの水分子とイオン周りの水分子の運動を比較し、どのようなイオン種についても、常温常圧で構造形成的か破壊的かに関わり無く、高温領域では構造形成的にふるまうことを見出した。

水熱無触媒条件下におけるエーテル—アルコール可逆脱水反応の水和による活性化機構

京都大学化学研究所 永井 康晴・松林 伸幸・中原 勝

無触媒水熱条件下での 1,4-butanediol の可逆脱水反応を 150 から 365 °C の温度領域において速度論的に解析した。脱水および加水分解反応の両速度定数は 330 °C 付近に極大値を持つことが明らかとなった。これまで無触媒条件においても反応が進行する事と、高温領域における反応速度の減少は水のイオン積の温度変化によって説明されてきた。そこで、高温高圧水の反応活性化機能を明らかにするため、反応速度定数の水素イオン濃度依存性を調査し、中性条件下における反応速度をプロトン触媒による項と非触媒項に分けた。いずれの反応温度でも中性条件下における反応速度定数に対するプロトン触媒による寄与はわずかであり、非触媒経路によって反応が支配されていることが明らかとなった。よって、ここでの無触媒水熱反応は、高温高圧水の解離による水素イオン濃度変化で説明できず、中性水分子による溶媒和の遷移状態安定化の効果によって進行すると結論づけられる。