

超臨界 CF₃H 中でのビニルカチオンの再結合反応

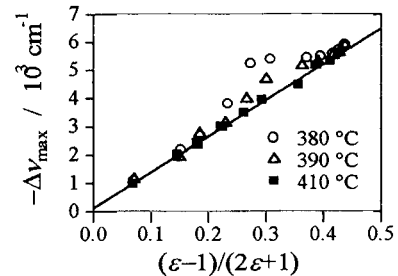
京都大学大学院理学研究科 有田稔彦・梶本興亜

これまで測定された例がない、超臨界流体中でのイオン種同士の拡散律速再結合反応の研究を行った。イオン種の再結合反応速度は超臨界流体の密度が増加するにつれて減少した。しかし、反応速度減少の傾向は、臨界密度近傍においてバルクの溶媒密度と誘電率から予想される反応速度と比例関係ではなく、より遅くなる傾向を示した。これは、臨界密度近傍ではクラスタリングにより溶質周辺の溶媒と環境がバルクの値よりも大きくなっていることの現われであると考えられる。また、この効果は電氣的に中性な分子同士の拡散律速反応においては見つかっていないことから、主に誘電率の面で重要な効果であると考えられる。

超臨界水中における 4-ニトロアニリンの UV 吸収スペクトルシフトの研究

京都大学大学院理学研究科 岡博之・梶本興亜

本研究では超臨界水(臨界点: $T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1\text{ MPa}$) 中で 4-ニトロアニリン(4NA)の UV スペクトルを測定し、密度変化にともなうスペクトルシフトを見ることで超臨界水中における溶質の溶媒和機構を調べた。測定は温度 380、390 および 410°C、密度 0.050–0.55 g cm⁻³で行った。各温度におけるシフト挙動は異なった。理論よりスペクトルシフトは極性パラメータ $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ (ϵ : 誘電率) に対して比例するので、これを用いてプロットしたところ、410°Cでは直線関係が得られた。一方、380 および 390°Cではその直線からのずれが見られ、4NA 周りの局所密度がバルク密度とは異なることを示した。これはクラスタ形成によるもので、410°C以上では高温のため分子運動が激しくなりクラスタ形成が起こりにくいと考えられた。



高温・高圧流体中での貴金属超微粒子の合成

京大国際融合創造センター・京都大学大学院理学研究科*・奈良女子大学生生活環境学部**

木村佳文・大森 努*・原田雅史**・桜井 薫**

金属超微粒子は学術的にも産業的にも興味をもたれている物質であり、その粒径を如何にコントロールして合成するかについて非常に多くの検討がなされている。なかでも、ポリマーを保護剤として用いる金属イオンの還元的合成法はナノメートルサイズの金属微粒子を合成する有力な手法として着目されている。本研究では高温、高圧条件で、同様の還元反応を利用することにより、白金(Pt)およびロジウム(Rh)の超微粒子の合成をおこなった結果を報告する。これまで、高温高圧下の金属微粒子の合成は、水熱反応による金属酸化物の研究が主であり、その大きさは数十ナノメートル以上のものがほとんどであった。今回、われわれはPtおよびRhのナノメートルサイズの超微粒子を、高速に大量に合成することに成功した。

ハイブリッド型第一原理分子動力学法による超臨界水中の反応の研究

大阪大学大学院基礎工学研究科 高橋英明・堀 拓実・橋本英明・新田友茂

超臨界水中において化学反応が促進される原因として、我々は、水からの解離生成物が反応の起点となる可能性及び水分子そのものの触媒作用を考えてきた。なかでも、水分子が触媒として作用する機構は、プロトン移動が関与する新たな反応の経路として興味深い。このような反応のモデル系としてエタノールからアセトアルデヒドが生成する酸化反応を考え、密度汎関数法にもとづく量子化学計算により遷移状態を決定し、反応に対する超臨界水の溶媒効果をハイブリッド型第一原理分子動力学法を用いて計算した。2個の水分子が反応に関与すると、気相中の活性化エネルギーは、水が関与しない場合に比べて約 30 kcal/molも減少し、48.9 kcal/mol になることが示された。また、反応の活性化エネルギーが、気相中と比較して常温常圧の水中では、およそ 9 kcal/molも大きくなるのに対して、超臨界水中では、約 3 kcal/mol 小さくなることが分かった。