

解 説

超臨界水の構造と物性

中原 勝

(受取日：2003年11月21日，受理日：2003年12月25日)

The Structure and Properties of Supercritical Water

Masaru Nakahara

(Received November 21, 2003; Accepted December 25, 2003)

First we explain the importance of the investigation on the structure and properties of supercritical water in relation to the chemical evolution and the environmental and energy issues of the 21st century. Molecular interpretations are given to the temperature dependence of the density, dielectric constant, and viscosity, hydrogen-bonding structure, and dynamics of supercritical water. The three-dimensional network structure, characteristic of ambient water, is broken down in hot expanded water at temperatures higher than ~ 200 and densities lower than $\sim 0.9 \text{ g cm}^{-3}$. The number of hydrogen bonds per molecule has been determined by the NMR method combined with computer simulation; it decreases from ~ 4 for ambient water to 1-2 for supercritical water at 400 and the critical density ($\sim 0.32 \text{ g cm}^{-3}$). The NMR rotational correlation time (τ_{2R}) for supercritical water at the medium densities is in the range of 50-70 fs, two orders of magnitude smaller than the ambient value (2 ps). Supercritical water is shown to be an alternative to hazardous organic solvents; there are being found new hydrothermal organic reactions without catalyst for the development of green chemistry.

1. はじめに：

化学進化・地球環境・エネルギー問題と超臨界水

「新しい環境科学，溶液化学，有機化学，合成化学，材料科学」の発展に大きな期待のかかる21世紀である。特に，超臨界水化学の学術創生は，資源の乏しい我が国の「科学と技術の発展」に貢献する。¹⁻¹¹⁾ 高価な遷移金属触媒と有機溶媒の使用に代わって，安価な水による無触媒水熱化学反応を開発することは時代の要請に応えるものである。超臨界水中の自由な溶解現象があつてはじめて溶液反応の必要条件 - 反応分子同士の衝突 - は満たされる。常温常圧では混じり合わない水と炭化水素が，高温高压の超臨界水には自由に混合し，両者の間に新反応の可能性が生まれる。また，超臨界状態の水では，密度を自由に連続的に変えるこ

とができるので，常温水では許されない中・低密度水での溶質 - 溶媒相互作用を創生することができる。

地球上の無機・有機・生体関連物質の起源は，マグマと星間分子との出会いにあると仮説的に考える。マグマは超臨界水や無機元素の供給源であり，星間分子は有機分子の供給源であつたと考えられる。多くの物質合成の出発物質とみなせるホルムアルデヒド H_2CO ，ギ酸 HCOOH ，一酸化炭素 CO ，二酸化炭素 CO_2 などの簡単な C_1 有機分子が水素 H_2 ，水 H_2O と共に星間分子¹²⁾として宇宙に存在する。地球に無数に降り注ぐ彗星の氷に含まれる星間分子が宇宙から地球大気に運ばれ，雨となって地球水圏の海水に合流し，沈降物と共に深海底に到達したのではないかと考えられる。原始地球において，内部のマグマと表面の

海を結ぶ海底熱水溝は化学進化の出会いの場であったのではない。現在でも、多種類の生体関連無機（金属）元素の溶け込んだ超・亜臨界水溶液がブラックスモカー（黒煙放出体、煙突とも呼ばれる）として海底に噴出し、モクモクと物質を地球内部から表面に輸送（物質循環）している。深海の熱水溝付近では、高温にもかかわらず、進化の遅れた魚介類の活動が現在でも活発である。簡単な気体分子の溶解した水溶液に光を照射すると、光反応によってアミノ酸等の生体関連分子が生成することがよく知られているが、光の届かない暗黒の深海でも熱水反応によってアミノ酸合成等の化学進化が起こり、生体関連分子が形成された可能性を示すことができる。このように超臨界水の物性・構造・反応の研究は学際的であり、知的好奇心を駆り立てる。

有機溶媒を使った現代合成法は長い人類の技術史の一コマであるかもしれない。自然界における天然の高温水反応に学び、水熱有機合成法を進歩させることを可能にすれば、有機溶媒依存体質の合成法から脱却することが出来る。有機溶媒を使った合成法は、当面不可避であるが、地球の物質循環の自然法則から遠く離れており、今日の環境問題の遠因である。増加の一途をたどる生活・産業廃棄物（食品材料、医療材料、高分子材料、有機塩素化合物、化学兵器等）の処理問題は、エネルギー問題と共に21世紀の主要課題である。物質と生命体の地球上での共存を持続させるためには、人類と地球環境に負の影響を与える有機溶媒への依存度を最小限に抑制し、「クリーンな究極溶媒である高温水」の無限の可能性を追究すべきである。物質をつくる方向の「合成」反応と使用後の不要廃棄物を出発物質に戻す方向の「逆」反応の制御に人類はもっと叡智を示すべきである。廃棄物の超臨界水酸化（SCWO）分解法は、80年代後半に化学工学の観点から米国で提案されたが、これは天然の光合成反応に由来するC-C、C-H、C-OH等の化学結合を酸化分解するものであり、本質的には一方向だけの湿式燃焼反応である。望まれるのは酸化より還元であり、光合成された化学結合を保存する原始的化学過程への回帰である。

光合成によって作られた植物組織（セルロースなど）中に含まれる化学結合は、地下での地学的長時間（1億年に及ぶ）の高温高压反応を経て、炭化水素資源としての化石燃料（石油、石炭）に保存されている。これを発電や廃棄物処理のために短時間で大量に酸化燃焼させて消費する以外に、長寿命で物質循環させる化学的方法の開拓と多様化が必要である。エネルギー消費や二酸化炭素発生量を最小限に抑制する問題の本質は熱力学的・速度論的であり、その解決に物理化学、熱化学は寄与すべきである。天然物から人工物への移行を急いだ20世紀の軌道を修正するため、直接・間接的に地球環境とリンクしたグリーンケミストリー

Table 1 Critical temperature, pressure, and density for widely used substances.

Species	$T_c/$	P_c/MPa	$\rho_c/\text{g cm}^{-3}$
Water	374.2	22.1	0.315
Methanol	239.4	8.2	0.272
Ethanol	240.7	6.1	0.276
Ethane	31.1	4.9	0.205
Carbon Dioxide	31.0	7.4	0.468
Benzene	289.0	4.9	0.302

への志向が始まっている。環境を守るために、廃棄物処理に対する法的規制は厳しさを増している。その対策として、物質と生命のふるさとである水を有効に利用する学術創生が期待される。超臨界水はクリーン、安価、不燃で、地球に優しい溶媒であり、無極性有機物を自由に溶解させる。常温常圧で不可能であった新有機反応が高温水・超臨界水中で見出されつつある。^{8,13-17} その理解と制御のために、高温水溶液の熱化学・溶液化学の発展が望まれる。¹⁸ 基礎と応用は不可分な領域をもつ。

2. 臨界点と分子間相互作用

臨界現象は多々あるが、気液臨界点とは気相と液相が平衡状態で存在する熱力学的条件（温度、圧力等）の限界点を言う。身近にある物質の臨界点（臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c 、臨界密度 ρ_c ）をTable 1にまとめた。自然環境にあって、無毒・不燃な安定物質は CO_2 と H_2O である。無極性 CO_2 の臨界温度はエタン同様に室温付近にあり、臨界圧力も高くない。装置への負担も大きくないので、広く利用されている。これに対して、水の臨界温度・圧力は高く、装置開発には工夫がいる。超臨界水は大きな運動エネルギーをもつので、発電（蒸気タービン）や反応に威力を発揮する。最近では新反応場としての可能性に注目が集まっている。ここでは臨界指数やその普遍性則にはふれない。

臨界点は分子間相互作用の強さ（引力と斥力のバランス）によって決まる、物質に固有の定数である。臨界定数（ T_c 、 P_c 、 ρ_c ）は、平均場近似に基づくvan der Waals状態方程式の引力(a)および斥力パラメータ(b)によって、 a/b に比例すると予言される。実際には、分子の体積が大きいほど斥力も引力も増大する結果、大きい分子ほど臨界点は高い。塩の添加により水の臨界温度は上昇する。これは引力的双極子・双極子相互作用にイオン・双極子相互作用が加わるからである。

水分子の構造の特徴は指向性の強い分子間相互作用をもたらし、他の物質に見られない物性^{19,20}を発現する。他所で^{1,3,4,20}言及した通り、水のポテンシャルモデルとしては、

ST2, MCY, TIP4P, SPC, SPC/E などがある。水分子の形状は“ ”(頂点が酸素)であり、非直線的3原子分子であり、 $\text{H-O-H} = 105^\circ$ の角度で2個の水素が酸素に結合する。水素原子は軽く、酸素原子は重いので、分子の重心は酸素原子核近傍にあり、回転運動を支配する慣性モーメントは極めて小さい。水分子間に作用する2体有効ポテンシャルは、酸素原子間に作用するLennard-Jones部分と水素と酸素の上にある部分電荷間に作用するクーロン部分の和で近似されることが多い。水分子は電気的に中性で、2個の水素原子上に正の部分電荷(+ δ)を有し、酸素原子付近には負の部分電荷(- 2δ)が存在する。酸素と水素のつくる結合角の2等分線(“ ”の頂点をよぎる垂線)上の水素原子側の位置に負電荷(- 2δ)を置くモデルが量子力学的計算に依拠する単純点電荷モデル(SPC, SPC/E)である。ST2モデルでは頂点の内側ではなく外側に負電荷を置く。分子の双極子モーメントは、1.8 Debye程度である。したがって、近接水分子間には反対符号の部分電荷間に強い静電的な引力相互作用が働く。これは水素結合と呼ばれ、一方の水分子の水素が他方の水分子の酸素に水素結合($\text{OH} \cdots \text{OH}$)する。結合の強さは、共有結合の1/20から1/30程度で、室温の熱エネルギー($k_B T$)の10倍程度の結合エネルギーをもつ。水分子の近傍(subnanometer scale)で生じる電場は強く、酸素近くでは1価のアニオンの如くであり、水素の近くでは約1/2価のカチオンの如く作用する。中距離(nanometer scale)で水分子を眺めると、中性で、2 Debye程度の双極子モーメントをもった点状分子のように見える。遠距離(micrometer scale)で水分子を眺めると、常温常圧では約80の誘電率をもった連続媒体のように見える。溶液物性・反応で大切なのは水和現象の近距離の描像である。溶質近傍の水はまるで“室温イオン液体”のような一面を有し、電解質(イオン)をよく溶かす。

3. 圧力 - 密度 - 温度の関係

石英製毛細管に水を詰め(Fig.1), 密閉して徐々に加熱すると、臨界点より低い温度では、圧力の等しい気体と液体が共存し、熱力学的平衡状態に到達する。2相共存条件下での加熱では、両相の圧力は1気圧(0.1 MPa)から数10気圧さらには数100気圧以上に上昇する。超臨界水実験は高い耐圧性の石英では可能²¹⁾であるが、耐圧強度が不十分なガラスでは無理である。加熱によって液体の水は膨張し(Fig.1(b)), 密度の低下(相互作用距離の増加)により分子間力は弱まる。一方、気体である水蒸気の密度は圧縮により増加する。

水の状態方程式に関する国際標準²²⁾に従って、圧力(P)・密度(ρ)・温度(T)の関係を P - ρ 面に投影した等温関係を示したのがFig.2であり、 P - T 面に投影した等圧関係

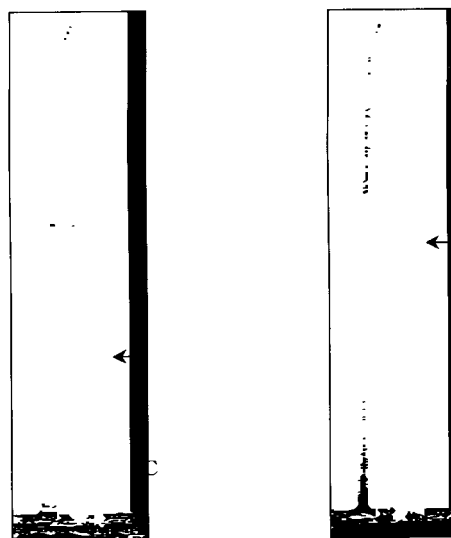


Fig.1 Water sealed in a capillary made of quartz; (a) ambient and (b) high-temperature conditions. The arrow indicates the vapor-liquid meniscus. For the in-situ observation of microscopic properties of hot water, the capillary is set in an NMR tube containing DEMNUM (Daikin, perfluoroether) as the high-temperature heat medium and mounted on a high-temperature NMR probe. The NMR observation is thus carried out under isochoric conditions as a function of the temperature. Filling factor y is defined as v/v_0 , where v and v_0 are the sample (water) and quartz capillary volumes, respectively. In the case of water, the density is 1 and ρ in g cm^{-3} in ambient supercritical conditions, respectively. Hence the density of supercritical water is equal to the filling factor in number ($y = \rho$), because the supercritical water fills the whole volume of the capillary.

を示したのがFig.3である。曲線(b)が丁度臨界点を通る等温線である。臨界点近傍では、圧力変化をほとんど伴わない密度変化が起こる。これは力学的応答係数である等温圧縮率の発散挙動に対応し、気液臨界現象の特徴のひとつである。臨界点近くの実験では、圧力の小さな誤差が密度の大きな誤差となり、圧力による密度制御は困難である。

充填率 y が超臨界水密度($\rho/\text{g cm}^{-3}$)のとき、系が均一相となるときの温度をFig.2から読み取ることができる。たとえば、充填率が臨界密度 ρ_c に等しいとき、臨界点で系は均一相に転移する。充填率が ρ_c 以下または以上では、臨界点よりも低い温度で相転移するが、圧力変化の幅には大きな相異がある。臨界点を頂点とする“山”の左側稜線は純粋に気相のみ出現する密度 ρ_G 、“山”の右側稜線は純粋に

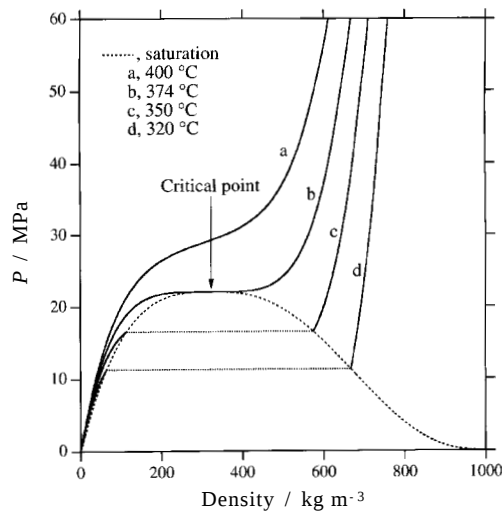


Fig.2 The isothermal pressure of H₂O plotted against the density at several temperatures above, at, and below the critical temperature. The broken line like a mountain indicates the liquid-gas transition, and the horizontal dotted line shows the coexistence tie line.

液相のみ出現する密度 ρ_L を表す。水平な等圧線は ρ_G と ρ_L を結ぶもので、気液平衡混合系の圧力である。密閉容器内の水 (Fig.1) の密度は加熱によって次のような変化を示す。容器に封じ込まれた水を加熱すると、液相の密度は山の右麓の点 (1 g cm^{-3}) から出発して右稜線上を移動し、充填率に等しくなる地点まで減少する。密度 $\rho = y$ の点で相変化を起こし、圧力は昇温目標の等温線の与える圧力までジャンプする。低充填率のとき、充填率が左稜線上の気相密度と等しくなる地点で相転移は起こる。低充填率の場合、気相の体積比率が大きいため、転移による瞬間的圧力上昇は系全体に十分吸収される。反対に、昇温 (熱エネルギー供給) 速度が速く充填率が高い場合、転移 (吸熱過程) の圧力ジャンプは液相の爆発的膨張を伴う。これは火山の水蒸気爆発の状態に対応し、高压容器に衝撃波を与え、機器に甚大な損傷を与える。容器には静水圧に対する耐圧性よりも高い動的耐圧性が求められる。重要なことは、2相共存線の気体と液体の中間の密度は熱力学的に許容されない、気液相変化によって禁制された密度であることである。禁制密度領域 (Fig.2の水平等圧線) は低温で広く、臨界点では消滅する。このように実現不可能であった水の中間密度領域が超臨界条件下では自由・連続的に開放される。これは超臨界流体の実験的・理論的研究の利点である。ピストン・シリンダー容器内で水の液相と平衡 (圧力) にある気相の密度が十分低速の温度上昇によってどのように変化

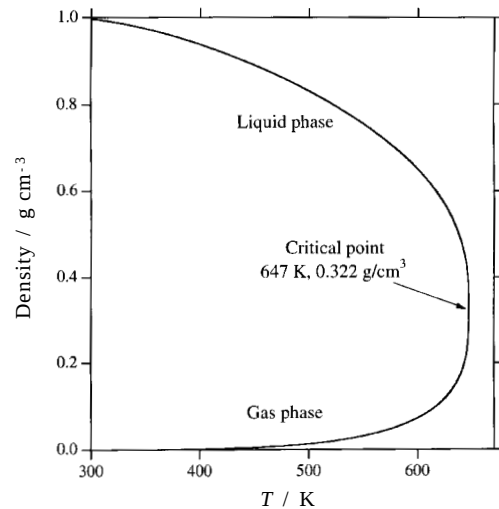


Fig.3 The densities of the liquid and the gas in equilibrium plotted against the temperature.

するかを示したものがFig.3である。臨界点以下では液体の水は膨張して密度が低下し、気体の水蒸気の密度は増加する。両者の平均値はほぼ温度に直線的である (Cailliet-Mathias's law; $(\rho_L + \rho_G)/2 = a + bT$)。温度上昇によって気液の密度ギャップが縮まり、臨界点でゼロになる。

4. 誘電率 - 温度の関係

誘電率は溶媒の極性パラメータとして有用な熱力学量 (外部電場への応答) である。誘電率の値²²⁾を温度に対してプロットしたのがFig.4である。曲線の上半分が液相に対応し、下半分が気相に対応する。密度の上昇は誘電率の増大を引き起こす。誘電率の温度依存性の様子は密度の温度依存性を示すFig.3に相似する面とそうでない面とがある。相似性は誘電率が水分子の電気的雙極子モーメントの密度に強く相関することを意味している。極性の非相似性は密度変化だけではなく、雙極子 - 雙極子相関 (Kirkwoodの g_K 因子) が常温常圧水と高温高压水とで異なることを意味する。実際、常温常圧水における雙極子 - 雙極子相関は正四面体的構造を反映する (大きな g_K) が、超臨界水の水素結合構造について後述の通り、そのような強い相関は高温水では消失 (1に近い、小さな g_K) する。超臨界水においても、誘電率は密度の強い関数であり、減少した水素結合数と雙極子モーメントに関係する。水分子の雙極子モーメントの変化も誘電率の大小に影響を与える。水のプロトン NMR から解析^{10,11,23)}した結果、水分子の雙極子モーメントは超臨界水 (臨界密度付近) において約10%程度の小さな減少を示すことがわかった。一般的に、水分子の雙極子モ

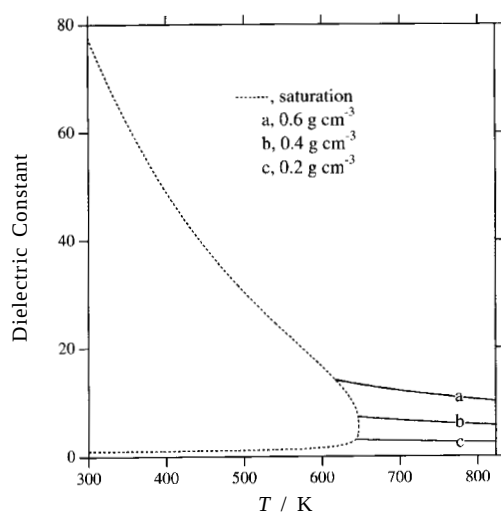


Fig.4 The temperature dependence of the dielectric constants of the liquid and gas phases of water (H_2O) in equilibrium up to the critical temperature and the isochoric values under the supercritical conditions at the different densities.

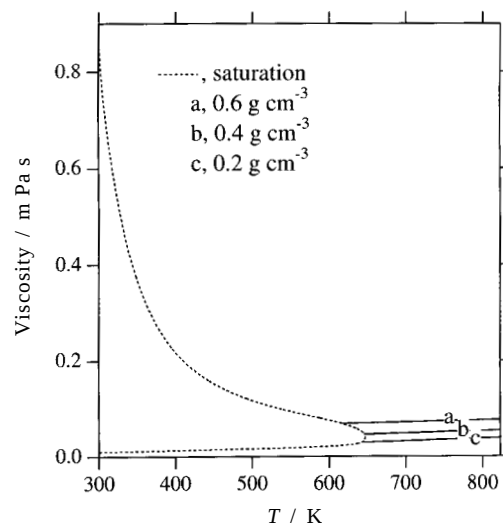


Fig.5 The viscosity coefficients for the liquid and gas phases of water (H_2O) in equilibrium plotted against the temperature and the isochoric values under the supercritical conditions at the different densities.

ーメントの大きさは、氷>水>水蒸気の順である。誘電測定に依存しない、双極子モーメントのNMR実験的導出は理論計算²⁴⁾との対比に重要な情報を提供した。

溶媒（媒体）の誘電率はクーロン相互作用を遮蔽する効果を表す。よって、小さければ小さいほど、クーロン相互作用は遮蔽されず、大きくなる。この効果が常温常圧水（大きな誘電率）と中・低密度超臨界水（小さな誘電率）の違いをもたらす。溶媒の種類や混合比を変えることなく、連続的に誘電率を変えて、イオンや双極性分子の水和現象や反応性を制御することは、理論と応用の両面で興味深い。理論的には、溶媒を連続媒体モデルとして扱うBornやKirkwoodの溶媒和自由エネルギー理論の適応限界と信頼性を検討するとき、広い密度範囲の誘電率は有用である。応用面では、溶媒の極性による溶解度²⁰⁾の制御に役立つ。

静的誘電率について述べたが、誘電率は周波数の関数として研究（誘電分光）することができる。最近、八尾ら^{25,26)}は超臨界水の誘電分光学的研究を成功させ、誘電率の周波数依存性から、Debyeの単一緩和式を基本にして誘電緩和時間（ τ_D ）を求めた。配向緩和時間 τ_D は常温常圧での数psの値から中密度超臨界水での小さな値に減少し、さらに低い密度で再び増加して極小値を示す。

5. 粘性係数 - 温度の関係

粘性係数²²⁾は運動量の輸送係数として重要であるだけで

なく、拡散係数の予測や拡散律速反応速度を議論するときにも役立つ。水の粘性係数を温度に対してプロットしたのがFig.5である。上側の曲線が液相に対応し、下側の曲線が気相に対応する。よく知られている通り、液体の粘性係数は温度上昇によって減少するが、低密度気体の粘性係数は増加する。前者と後者の相違は運動量輸送の機構の相違による。液体の運動量輸送はある構造下で決まる相互作用（せん断応力テンソルの勾配）によるものであるが、気体の運動量輸送は平均自由行程と衝突によって直接輸送される運動量変化による。温度上昇によって液体の分子間相互作用は弱まるが、気体の衝突頻度は増大する。密度（Fig.3）や誘電率（Fig.4）の温度依存性と比較すると、液相の粘性係数が温度によって急激な減少を示すことがわかる。また、超臨界水の粘性係数を密度と温度によって変化させ、分子のエネルギー移動・拡散過程を含む反応や物質輸送・混合を自由に制御することが可能である。

粘性係数は内部摩擦（不可逆的エネルギー損失）の指標でもある。輸送によるエネルギー損失を小さくするプロセスや高分子中への分子拡散操作を開発することが重要な場合、気体模様の低密度超臨界水が役立つ。また、誘電率と共に粘性係数は、溶媒の連続媒体モデルに基づく流体力学的理論（中性分子に対するEinstein-Stokes-Debye則やイオンの拡散係数に対するHubbard-Onsager誘電摩擦理論）の信頼性の検証^{27,28)}に役立つ。超臨界電解質水溶液の動的物

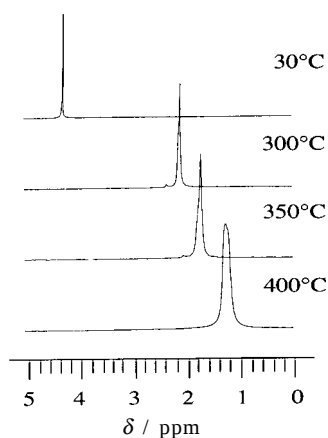


Fig.6 Proton NMR spectrum for water as a function of temperature. The proton chemical shift δ is relative to that for an isolated water at 200 (reference). The supercritical water is at the density of 0.4 g cm^{-3} at 400 .

性については電気伝導度の実験²⁷⁾とコンピュータシミュレーションとの比較²⁹⁾が行われている。

6. 水素結合構造

常温常圧で水の“統計平均”構造は正四面体的な氷の構造に類似したものであり、水分子の空間的な配置・配向は正四面体的構造の“周り”時々刻々激しく揺らいでいる。水の水素結合ネットワーク構造は、150 ~ 200 以上の高温で消失することがコンピュータシミュレーションや回折実験等から知られていた。超臨界水の熱力学量については国際的な組織による評価 (IAPWS SF-95³⁰⁾) によって標準化されたデータ²²⁾が確立されていたが、構造的な知見は乏しかった。構造について中性子回折実験がはじめて英国のグループによって行われ、Nature 誌³¹⁾に発表されてセンセーションを引き起こしたのは1993年であった。比較的高い密度 (0.66 g cm^{-3}) の超臨界水に対する中性子実験がはじめて行われ、「超臨界水の水素結合は完全に切断され、水素結合数がゼロで、まるで無極性有機溶媒のようにランダムな構造である」との衝撃的な見解が表明されていた。それまでのコンピュータシミュレーションの信頼性に対する疑問が投げかけられた。先端研究の世界同時進行に気づいていなかったが、筆者はこの真偽を確かめるための高温NMR実験を1994年から京都大学化学研究所に移って開始¹⁻⁴⁾した。我々の最初の論文³⁻⁷⁾とほぼ同時期に発表された米国グループの論文³²⁾も同様な結論に到達しているので参照されたい。

水を外径0.8 mm 内径0.6 mm の石英細管に目的の充填率

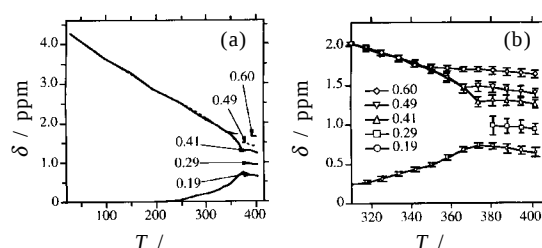


Fig.7 Temperature and density dependence of the proton chemical shifts of hot water including the supercritical. Part (b) is the expanded portion of the supercritical region of part (a); the numbers indicate the densities in g cm^{-3} . The upper and the lower portions of part (a) correspond to the liquid and the gas phases, respectively, in the subcritical conditions.

に封じ込め (Fig.1 参照), これを高温媒体と共にNMR管に詰め、日本電子 (株) と共同で開発した高温NMRプローブ²¹⁾に装填して高分解能プロトンスペクトルを測定した。超臨界・亜臨界水について得られたプロトンスペクトルの例をFig.6に示す。このスペクトル情報とコンピュータシミュレーションの解析能力を結びつけて、水素結合数を定量的に求めた。

水の密度変化による磁化率補正を施して得られたプロトンの化学シフト (δ/ppm) の結果をFig.7に示す。よく知られているとおり、常温常圧で水のプロトンの化学シフトは水素結合の影響で4.3 ppm 付近の低磁場 (δ の大きくなる方向) に観測される。飽和水蒸気圧の下で、沸点以上に加熱されると、水素結合が切断されて、プロトン化学シフトは高磁場側に移動する。400 の低密度 ($< \rho_c$) 超臨界水では、化学シフトが1.3 ppm の高磁場領域まで移動するが、水素結合のない孤立分子状態の0 ppm には到達していない。超臨界水では水素結合の多くが切れているが、まだ残っている。この値は有機溶媒中の孤立水分子の値¹⁾と比較される。水素結合残存の事実を初めてNMR的に証明したことは重要である。同様のシフト (温度の上昇による高磁場シフト、水素結合の減少) がアルコール²¹⁾ (メタノール, エタノール, プロパノール) のOH基のプロトンについても観測されており、水素結合性液体の超臨界状態に共通する現象であることがわかる。これとは対照的に、引力的分子間相互作用の弱いアルキル基のプロトンの化学シフトは、ほとんど温度・密度依存性を示さず一定である。最近、超臨界水におけるアセトンのカルボニル基 (大きな双極子モーメント) の水和に対する¹³C NMRの研究³³⁾が行われた。双極子の水和 (水中のアセトン分子) を反映する¹³Cの化学シフトの測定結果は、低温領域を除いて、Fig.7 (水中の水

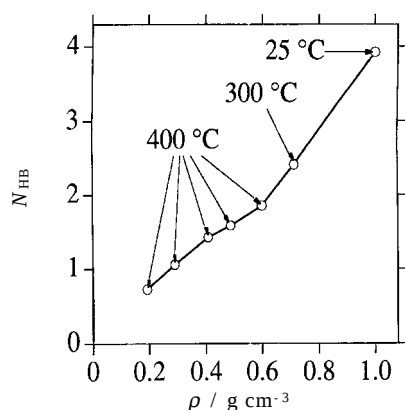


Fig.8 The hydrogen bond number N_{HB} . The points at 400 are for the supercritical water at the corresponding densities.

分子)とよく似ている。アセトンの超臨界水による水和は発熱的で、その絶対値は超臨界水の密度が増えると減少する。

超臨界水において密度を一定に保てば、化学シフトの温度依存性は小さい。双極子相関によって決まる誘電率の場合と同様に、プロトンの化学シフトの場合にも密度(分子間相互作用距離に関係する)が最も重要な因子であることがわかる。超臨界水における水素結合の部分的残存の理由は水素結合のエネルギーが大き(前述2項参照)からである。Boltzmann 因子を支配する $k_B T$ の値は、400 程度では室温の値の2倍でしかない。超臨界水について的高温 NMR 実験は水素結合に鋭敏な情報をもたらす、中性子回折実験³¹⁾による「超臨界水の水素結合完全破壊説」を完全に否定した研究として認められている。

水の O-H 動径分布関数の積分から得られる水素結合数は水素結合構造の物差し^{2,4,10,11)}である。計算機シミュレーションによって、超臨界水の化学シフトから水素結合数を定量化する方法²³⁾が開発された。常温常圧水および超臨界水の水素結合の数を求め、これを密度に対してプロットしたのが Fig.8 である。室温の水は氷のようにほぼ正四面体構造をとり、分子当たり4個の水素結合をもつが、温度の上昇と密度の低下で水素結合数が減少する。超臨界状態(0.4 ~ 0.6 g cm⁻³)では、水素結合は分子当たり2個程度しか残っていない幾何学的配置の確率が高い。水分子は HF のような直線分子ではないので、激しく揺らいでいる水素結合の鎖は直線的にはならずジグザグになると考えられる。このような超臨界水クラスターの周囲は真空であり、分子の部分電荷(前述2項参照)がクラスター表面に露出する。その結果、強い電場を与えるマイクロ界面が生み出され(強双極子プラズマとも呼べるか)、これが超臨界水中の有機分

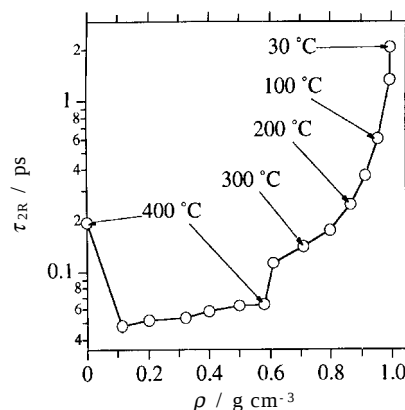


Fig.9 Rotational correlation times τ_{2R} for D₂O as a function of the density. The data in the density range of ~0 to 0.6 g cm⁻³ are for the supercritical (heavy) water at 400 .

子の電子雲を強く分極し、高密度パッキングの常温常圧水には見られない新しい有機反応を誘起するものと考えられる。

7. 回転相関時間 - 温度の関係

超臨界条件下にある水分子の回転ダイナミクスを調べるために、重水(D₂O)のNMRスピン-格子緩和時間(T_1)測定が有用である。^{1,34-36)} 超臨界水の T_1 測定は、すでにJonasら³⁷⁾によって行われていたが、測定感度の高い軽水(H₂O)についてのみであった。高温でのH₂OのNMR T_1 緩和はspin-rotation機構によって支配されており、 T_1 値から水分子の角運動量の緩和時間 τ_1 が与えられる。これに対して、水和のダイナミクスという観点からは、運動量空間ではなく座標空間での緩和の情報が必要である。そこで、我々はより測定の困難なD₂Oの重水素核(D)の T_1 緩和時間を測定した。この場合、高温においてもspin-rotation機構ではなく四重極機構によって緩和時間 T_1 の測定値を解釈することができる。つまり、D₂Oの T_1 値から、水分子のOD軸ベクトルの回転に関する(2次の)回転相関時間 τ_{2R} を得る。ここで、時間0と t のときのOD軸ベクトルのなす角を $\theta(t)$ とすると、 τ_{2R} は次式で与えられる。

$$\tau_{2R} = \int_0^{\infty} dt \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta(t) - \frac{1}{2} \right)$$

ここで、 $\langle \rangle$ は集団平均を表す。前述の誘電緩和時間 τ_D は、Debye 拡散モデルが成り立つと、 τ_{2R} の3倍になる。

超臨界状態及び亜臨界状態(気液共存曲線上)にあるときの回転相関時間 τ_{2R} の測定結果を密度 ρ (H₂O換算した)

の関数としてまとめたものがFig.9である。 τ_{2R} は温度に大きく依存し、常温常圧水の2 psの時間スケールのダイナミクスが、超臨界・亜臨界状態では数10 fsの時間スケールのダイナミクスに加速されていることが分かる。温度一定の超臨界条件下では、密度（ここでは上述の通り軽水に換算された密度の意味）が0.1から0.6 g cm⁻³まで変化しても、 τ_{2R} の変化率は40 %であり、水素結合数一つあたりの増加で見ると、20 %の変化に相当する。また、密度が0.1 g cm⁻³より小さくなると、 τ_{2R} は密度減少と共に増加する。これは、密度が0 g cm⁻³の極限では、各水分子の角運動量が保存し、 τ_{2R} が発散することを反映している。よって、分子間相互作用の影響が見えなくなってくるのは、密度が0.1 g cm⁻³程度以下であることが分かる。さらに、 τ_{2R} をJonasらによって得られた角運動量の緩和時間 τ_J と比較すると、常温常圧水では $\tau_{2R} < \tau_J$ であるにもかかわらず $\tau_J > \tau_{2R}$ が成り立ち、慣性の効果が緩和に影響を及ぼし、回転拡散モデルが破綻していることが分かる。事実、400 Kでの密度依存性は、並進拡散係数、粘性率、 τ_{2R} の順に大きく、並進拡散係数の密度依存性は τ_{2R} の密度依存性の約4倍である。最近、超臨界アルコール³⁸⁾の動的物性の解析が同様の方法で行われ、超臨界水に対応する結果が得られた。今後水和の構造とダイナミクスの研究はますます重要性を増すであろう。

8. 超臨界水反応の熱化学

最初に述べた通り、超臨界水は21世紀のクリーン溶媒であり、無極性有機物を自由に溶解させる。その結果、常温常圧で不可能であった新有機反応^{8,13-17,39-41)}が高温水・超臨界水中で起きることがわかりつつある。また、新反応のいくつかは無触媒で進行し、可逆的であることもわかってきた。ゴムの還元的クラッキング反応⁹⁾ ジクロロメタンCH₂Cl₂の脱塩素化^{14,15,17)}不均化(2分子の酸化還元)反応^{14,15,17)} キ酸とホルムアルデヒド間の炭素-炭素結合(グリコール酸)形成^{17,39)} 環状エーテルTHF(tetrahydrofuran)の無触媒合成⁴⁰⁾ アミノ酸合成を可能にするアルデヒド類^{13,16,39)}の不均化、縮合反応、topochemicalに制御されたベンゼンモノ置換体のH/D交換反応⁴¹⁾の研究などがその具体例である。

温度の調節によって反応を望む方向に制御する技術確立するためには、反応が吸熱的であるか、発熱的であるかを理解することが大切である。分子数の変化(増減)に伴う並進エントロピーの変化の正負を理解することも重要である。これらを総合的に捉らえて、自由エネルギー“風景”(landscape)を確立することも大切であり、今そのような解析が新しい溶液論「エネルギー表示法」⁴²⁻⁴⁵⁾の枠組みの中で進められつつある。化学平衡、自由エネルギー変化、反応熱は、熱水の密度変化によってどのように系統的变化

を示すかを明らかにし、その結果を利用して化学反応や化学平衡を調節・制御することが可能になるものと期待される。高温ではエネルギー項よりもエントロピー項が大きく寄与すると予想するのが普通であるが、斥力よりも引力の影響が支配的となる超臨界水では依然としてエネルギーの役割は極めて重要であり、超臨界水反応の生成物はランダム化することなく、極めて鋭く制御された反応経路を示す場合が多い。また、ほとんど起こらないとみなされていた超遅い反応が高温高圧水では秒の時間スケールで起こるように高速化⁴⁶⁾し、無触媒超臨界水反応の工業的利用価値も高い。

本研究は科学研究費・基盤研究(A, B)、戦略的基礎研究および学術創成研究からの支援を受けた。ここに記して深甚の謝意を表す。

文 献

- 1) (a) 中原 勝, 高圧力の科学と技術 **4**, 186 (1995).
(b) M. Nakahara and C. Wakai, *J. Mol. Liq.* **65/66**, 149 (1995).
- 2) 中原 勝, 化学 **51**, 691 (1996).
- 3) M. Nakahara, T. Yamaguchi, and H. Ohtaki, *Recent Res. Devel. in Phys. Chem.* **1**, 17 (1997).
- 4) 中原 勝, 「水熱科学ハンドブック」, 第2章, 山崎伸道, 平野真一, 吉村昌弘編, 技報堂, p.21 (1997).
- 5) N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2573 (1997).
- 6) N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **107**, 9133 (1997).
- 7) 松林伸幸, 中原 勝, 高圧力の科学と技術 **6**, 16 (1997).
- 8) M. Nakahara, T. Tenuh, C. Wakai, E. Fujita, and H. Enomoto, *Chem. Lett.* **1997**, 163.
- 9) 中原 勝, *Cellulose Commun.* **6**, 60-66 (1999).
- 10) 中原 勝, 松林伸幸, *Electrochemistry* **67**, 988 (1999).
- 11) 松林伸幸, 若井千尋, 中原 勝, 「超臨界流体のすべて」, 第4.2章, 荒井康彦監修, テクノシステム, p.23 (2002).
- 12) 国立天文台編, 「理科年表」, 第77冊, 丸善, p.146 (2004).
- 13) Y. Tsujino, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *Chem. Lett.* **1999**, 287.
- 14) Y. Yamasaki, H. Enomoto, N. Yamasaki, and M. Nakahara, *Chem. Lett.* **1999**, 83.
- 15) Y. Yamasaki, H. Enomoto, N. Yamasaki, and M. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2687 (2000).
- 16) Y. Nagai, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *Chem. Lett.* **32**, 310 (2003).
- 17) M. Nakahara, C. Wakai, Y. Tsujino, and M. Nakahara, in "Steam, Water, and Hydrothermal

- Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry", ed. by P. R. Tremaine *et al.*, NRC Press, Ottawa, p.456 (2000).
- 18) 中原 勝, *Electrochemistry* **68**, 1028 (2000).
 - 19) E. Eisenberg and W. Kauzmann, "The Properties and Structure of Water", Oxford Express, London (1964); 関集三, 松尾隆祐訳, みすず (1975).
 - 20) 中原 勝, 「水の事典」, 第I編「水と自然」第1章, 朝倉書店, 印刷中.
 - 21) 若井千尋, 松林伸幸, 中原 勝, 「新しい高圧力の科学」, 第4章, 毛利信男編, 講談社, p.147 (2003).
 - 22) 日本機械学会編, 「蒸気表」, 丸善 (1999).
 - 23) N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **110**, 8000 (1999).
 - 24) (a) H. Sato and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **110**, 8000 (1999).
(b) 佐藤啓文, 平田文男, 日本物理学会誌 **54**, 696 (1999).
 - 25) K. Okada, Y. Imashuku, and M. Yao, *J. Chem. Phys.* **111**, 8545 (1999).
 - 26) K. Okada, M. Yao, Y. Imashuku, and M. Yao, *J. Chem. Phys.* **110**, 3026 (1999).
 - 27) K. Ibuki, M. Ueno, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5139 (2000).
 - 28) K. Ibuki, M. Ueno, and M. Nakahara, *J. Mol. Liq.* **98-99**, 129 (2002).
 - 29) M. Kubo, P. Rossky, R. Levy, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3979 (2002).
 - 30) IAPWS, The International Association for the Properties of Water and Steam; 温度スケールITSの改定を考慮した水の状態方程式 (1995年式), Scientific Formulation (SF-95).
 - 31) P. Postorino, R. H. Tromp, M. A. Ricci, A. K. Soper, and G. W. Neilson, *Nature* **366**, 668 (1993).
 - 32) M. M. Hoffmann and M. K. Conradi, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3811 (1997).
 - 33) Y. Takebayashi, S. Yorita, T. Sugata, M. Ohtake, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, in press.
 - 34) N. Matubayasi, N. Nakao, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **114**, 4107 (2001).
 - 35) M. Nakahara, N. Matubayasi, C. Wakai, and Y. Tsujino, *J. Mol. Liq.* **90**, 75 (2001).
 - 36) 松林伸幸, 中尾菜穂子, 中原 勝, 高圧力の科学と技術 **10**, 283 (2000).
 - 37) W. J. Lamb and J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **74**, 913 (1981).
 - 38) T. Yamaguchi, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, in press.
 - 39) C. Wakai, T. Morooka, N. Matubayasi, and M. Nakahara, submitted.
 - 40) Y. Nagai, M. Matubayasi, and M. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77** (2004).
 - 41) M. Kubo, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, submitted.
 - 42) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **112**, 8089 (2000).
 - 43) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**, 6070 (2000).
 - 44) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10352 (2000).
 - 45) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **117**, 3605 (2002).
 - 46) 中原 勝, 第4版実験化学講座, 第11巻, 「反応と速度」, 第2.4章, 日本化学会編, 丸善, p.149 (1993).

要 旨

化学進化・地球環境・エネルギー問題の観点から, 新しい学術創生のために超臨界水および超臨界水溶液の物性・構造・ダイナミクス・反応の研究が必要であることを強調した。相互作用の本質である水素結合が水の物性と構造を支配することに着目して, 解説した事項は次のもの。臨界点と分子間相互作用の関係, 圧力と密度と温度の関係, 誘電率と温度の関係, 粘性係数と温度の関係, 水素結合構造, 回転相関時間と温度の関係, 超臨界水反応の熱化学。可能な限り, 観測量の分子論的な解釈を試み, 今後の展望を示した。

中原 勝 Masaru Nakahara
京都大学化学研究所界面物性研究部門,
Div. of Solution and Interface Chemistry,
Kyoto Univ., TEL./FAX. 0774-38-3070,
e-mail: nakahara@scl.kyoto-u.ac.jp
研究テーマ: 超臨界水・水溶液化学,
膜・界面化学, 溶液NMR, 高圧化学
趣味: 琵琶湖砂浜掃除, 鴨ウオッチング,
読書, スポーツ観戦, テニス (過去)