

氏名	あり た とし ひこ 有 田 稔 彦
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2628号
学位授与の日付	平成15年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	The Role of Solvent Molecules in Chemical Reactions in Supercritical Fluids (超臨界流体中の化学反応における溶媒分子の役割)
論文調査委員	(主査) 教授 梶本興亜 教授 寺嶋正秀 助教授 大島康裕

### 論文内容の要旨

本論文は、超臨界流体に於ける溶媒分子の関与に関して、2つの反応を研究し、新しい事実を報告している。第一は拡散律速反応であり、第二は超臨界水中の新反応である。

第一の部分では、超臨界流体の特徴として知られる溶質分子周りのクラスタリング(局所密度増大とも呼ばれる)が、拡散や粘性と言った動的な現象にどのような影響を与えるかを明らかにするために、拡散律速反応速度に対するクラスタリングの影響を調べた。超臨界  $\text{CF}_3\text{H}$  中に溶解させた1-(4-メトキシフェニル)-2,2-ジフェニルエチニルブロミドを波長266nmのレーザー光で光分解し、これまで難しいと考えられていた極性の小さい超臨界流体中でのカルボカチオンの生成に初めて成功した。このカチオンとカウンターイオンとの拡散律速再結合反応速度をカチオンの過渡吸収スペクトルの経時変化によって決定した。反応速度は超臨界流体の密度上昇に伴って減少し、特に臨界密度近傍では、液相拡散律速反応速度の評価に多用される Stokes-Einstein-Smoluchowski/Debye (SES/D) 式による予測値よりも実測値が下方にずれる傾向が顕著であった。これは、臨界密度近傍では、クラスタリングの効果によりイオン周囲の粘性がバルクの値より大きくなる事に加えて、誘電率もバルクの値よりも大きくなってイオン間の静電引力が小さくなるためと結論した。

更に、拡散律速反応に対するクラスタリング効果が、イオンとラジカルでどの程度異なるかを比較するために、4,4'-ジメトキシフェニルベンズヒドリルクロリドの光分解で生成するカチオン及びラジカルの拡散律速再結合反応速度の流体密度依存性を調べた。その結果、ラジカルでは SES/D 式からのずれは小さく、イオンの方がクラスタリングの影響を大きく受けることが判明した。ラジカルの反応速度に対して、Langmuir-type モデル等を用い解析した結果、分子の拡散に関しては、第一溶媒和圏よりも外側の溶媒分子の挙動を考慮に入れることが必要であることが解った。イオンの再結合に関しては、Compressible-Continuum モデルを用いて解析し、イオン-溶媒間の強い電荷-双極子相互作用で、広域の溶媒分子がイオンの周囲にひきつけられることによって、中性分子より強いクラスタリングが起こるためであることが示された。

第二の研究では、超臨界水中でエタノールから水素を発生する反応を見出し、この反応において超臨界水がどのような関与を示すかを検討した。超臨界水中の化学反応においては、器壁の影響と水中の溶存酸素の影響が大きいことが判明したので、これらを除くために反応容器には石英管を用い、酸素は真空系で脱気してから反応を開始した。種々の反応条件下で実験を行い、その生成物解析をした結果、エタノールの分解による水素の反応機構はイオン反応でもラジカル反応でもなく、水分子がエタノールと会合体を形成し、この会合体から水素が脱離する機構がもっとも合理的であると結論した。これまで、超臨界水中の化学反応は、解離した  $\text{H}^+$  か  $\text{OH}^-$ 、あるいは直接ラジカル解離によって起こると考えられていたが、本研究は、直接水が関与する機構が存在するという新しい可能性を示したものである。最近の理論計算の結果もこれを支持している。

## 論文審査の結果の要旨

提出された論文は、超臨界流体中の化学反応における流体分子の役割を二つの代表的な例について解明したものである。具体的には、超臨界  $\text{CF}_3\text{H}$  中の反応分子の並進拡散に対する流体分子の影響と、超臨界水中の反応における水分子の関与についての研究である。

臨界点近傍の超臨界流体中では、液相とは異なり、溶解した反応分子の周囲の密度がバルクの密度よりかなり大きくなる。この現象は、クラスタリング（あるいは局所密度増加）と呼ばれている。このクラスタリングは反応途中の分子の溶媒による安定化を支配し、反応の速度を大きく変えることが既に判明している。しかし、クラスタリングが反応分子の拡散過程に与える影響については研究例が少なく、拡散律速反応速度がクラスタリングによって減速されるかどうかについては明確な結論が得られていなかった。本研究の第一部では、明確な結果を示すために、溶媒分子との相互作用が強いと考えられるイオンについて拡散律速再結合反応速度を測定している。光分解でイオン種を生成させ、イオンの再結合反応速度を流体密度を変えて測定した結果、液相中での粘度と反応速度の関係を与える Stokes-Einstein-Smolchowski/Debye (SES/D) 式の子測値と比べて、臨界密度付近で明らかな反応速度定数の低下を見出した。明確に拡散律速反応へのクラスタリングの効果を示した初めての例である。論文では、更にイオンとラジカルの拡散律速反応への影響の差違を示すために、イオンとラジカルの双方を光解離で生成する化合物を選んで実験し、ラジカルの再結合反応速度定数の密度依存性では、SES/D 式による予測からのずれが小さいことも明確に示している。

一方、超臨界水中の反応は、この10年間に非常に多くの例が報告されてきたが、反応器の器壁の触媒効果、溶存酸素の効果がきちんと評価されず、反応機構について科学的に議論できる例は非常に少なかった。本研究では上記の問題点を注意深く除去して、超臨界水中でのエタノールの反応を調べ、無触媒で水素が発生することを初めて示した。さらに、生成物の分布とその経時変化から、この反応がイオンやラジカル経由でなく、中性の水分子とエタノールの会合体を経て起こることを示唆した。

上記二つの研究は、いずれも初めての反応例であり、各々、拡散律速反応に於けるクラスタリングの影響と、超臨界水中の化学反応に対する中性水分子の触媒反応の存在を明確にしたものであり、今後の超臨界流体中の化学反応の研究に大きな示唆を与えるものであると判断されたので、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められた。審査委員会は論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。