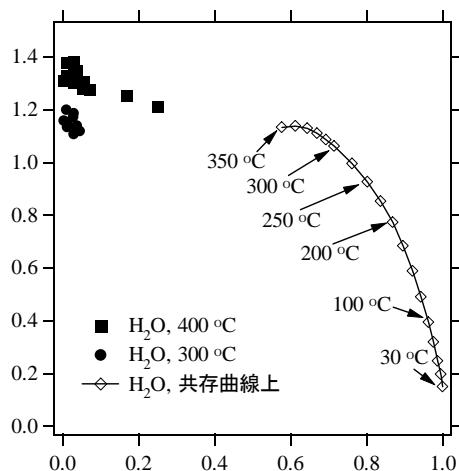


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-4. 超臨界流体
小項目	3-4-8. 超臨界水の水素結合、緩和 (NMR)

概要 (200字以内)

無触媒反応場である超臨界水の分子論的理解には、微視的な構造とダイナミクスの測定手段の開発が必要である。原子環境に敏感に反応するNMR法の開発が、400°C・200気圧を超える極端条件で行われた。超臨界水は、水素結合性溶媒であることが分かり、右図に示すように、並進ダイナミクスも解明され、高温域での引力的相互作用の役割が明らかにされつつある。高温高压極端条件での化学反応のその場観測への展開が期待される。



現状と最前線

環境にやさしい化学の構築が強く求められている。高価で廃棄に苦慮する触媒を使うことなしに、安価な溶媒を設計することで化学反応を制御することが重要である。超臨界水を溶媒とすると、溶質-溶媒相互作用・溶媒和構造の系統的制御が可能となり、水分子自身の反応性の増大も相俟って、無触媒反応場の構築が可能となる。反応場として有用な超臨界水の役割を十全に発揮させるためには、微視的な構造とダイナミクスの測定手段の開発が必要である。まさに歴史の示すとおり、物質を「見る」手段の発達こそが、科学の発展の重大な要素であるからである。NMR分光法は、常温常圧だけでなく極端条件下でも、物質の構造・ダイナミクス・反応の研究に最も強力な手段の一つである。NMR法は非破壊分析法のひとつであり、原子環境の分解能が大きい。よく問題になる溶媒シグナルの妨害もアイソトープの使用で容易に回避できる。様々なパルス系列が案出されており、分子の構造・配座からダイナミクス・相互作用に至るまでの欲しい情報だけを取り出すことができる。超臨界水は、高温高压状態であるので、NMR法の開発のハードルは、高温状態および高压状態の生成にある。高温状態および高压状態は、別々に生成することが効率的であり、得られるNMRシグナルの質も高い。高温状態の生成のために、まず、プローブ下部からヒーターで熱した窒素ガスをサンプル部に導入し、サンプルの温度を上げる方法が採用された。この際、サンプル部とコイル・検出回路部は真空二重管で仕切られており、熱はコイル・検出回路部に影響を与えない。冷却水を循環させ、ヒ-

ターからの輻射場をカットするシールドを装着することで、高温領域をサンプル部のみに局在させ、常温常圧のNMR測定のために開発された多彩なパルス系列を使用可能とした。高圧条件は、溶液を石英細管に封じ込めれば、温度と仕込み量（充填率）によって、自在に設定することができる。このような高温NMRプローブの開発によって、400°C・200気圧を超える高温高圧極端条件でのNMR測定が可能になった。分解能の高い化学シフト測定によって、超臨界水は水素結合性溶媒であることが明らかになり、水素結合数・強度の熱力学状態（密度・温度）依存性が決定された。スピン-格子緩和時間測定によって、超臨界水が数十フェムト秒の高速回転ダイナミクスを持つことも示された。無触媒反応の系統的な機構解明も可能となった。官能基ごとの反応機構の確立を目指し、アルデヒドの無触媒反応経路を明らかにした。メタノールの効率的合成法やC-C結合生成反応を新たに見出し、水の溶媒和能の密度（圧力）・温度依存性に基く反応選択を可能とした。その後、高温NMRプローブの構造が抜本的に改良された。サンプルの上下部の両方にヒーターを配置し、高い温度均一性が達成された。プローブの多核化（1本のプローブによって、<sup>1</sup>Hから<sup>14</sup>Nまでの広い周波数域をカバー）がなされ、mMオーダーの測定が可能になった。一昔前のNMR測定よりも高い感度が、高温高圧極端条件で達成されたことになる。これによって、並進ダイナミクス（拡散定数）の測定が可能になった。従来、電気伝導度測定にほぼ独占されていた高温高圧の並進ダイナミクスの情報が、NMRによっても得られることになった。電荷を持つ化学種だけではなく、中性種の拡散をも対象とする測定方法の確立である。超臨界水中では、電解質の会合度はきわめて高いので、中性種の並進ダイナミクスの情報は貴重である。前ページの図に示す通り、ガス様の極低密度の測定データが系統的に得られ、気体様から液体様領域を連続的につなぐという超臨界流体研究の方向性が、分子レベルのダイナミクスの観点から、現実のものとなった。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

超臨界水内反応のその場測定と反応中間種同定の方法論の確立。効率的なサイトラベリング法との結合がポイント。

高温高圧セラミック技術（非磁性・耐熱・耐圧・耐薬品性）との結合によるさらなる高温高圧極端条件の探索。

地球科学・惑星科学で重要な、高温・高圧で安定な化学種の系統的なスペクトル取得。多核測定に重点を置き、惑星内部や深海での金属元素の存在様態の分子論的理解に鍵を与える。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

反応試料導入の自動化によって、高温高圧反応の自動解析システムを構築すること。

測定装置全体の劇的な小型化と自動化によって、惑星・深海探査機に搭載し、人跡未踏の地の探索に活用する。

#### キーワード

超臨界水、高温高圧、化学シフト、スピン-格子緩和時間、拡散定数

（執筆者： 松林 伸幸 、 中原 勝 ）