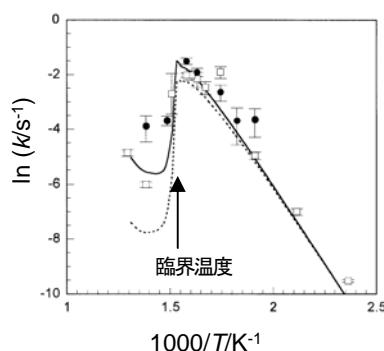


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	3-4-10. 超臨界水での反応

概要（200字以内）

臨界点（647 K, 22.1 MPa）周辺で水の水素結合は維持されているが、誘電率、イオン積などは大幅に変化する。右図例のように臨界点を挟んで反応速度や選択率の特異的変化が実現する。酸素酸化反応、各種有機化学反応の研究が進んでおり、分光手法を用いた反応追跡や計算化学による検討が進展した。しかし、素過程に対する直接的な実験が不足している。環境溶媒として超臨界水を実用するための物理化学的基盤構築がさらに必要である。



CH₂Cl₂加水分解速度定数のアレニウスプロット³⁾ (実験点と計算カーブ)

現状と最前線

臨界点を超える水は、高温・高圧のため実験的な困難が大きく、研究が遅れていた。しかし超臨界水は有機化合物とも均一相を形成し、相境界での物質移動の制限を受けない高速の反応が実現できる。このため近年は環境にやさしい溶媒として、研究が進展している¹⁻⁴⁾。多くは、生成物の定性・定量分析を行い、それらの時間変化から総括的な反応速度測定を行っている。UV、ラマン、IR、NMRなどの *in situ* 分析もかなり用いられている³⁾。酸素による超臨界水酸化 (SCWO) に始まり、有機合成を目指した反応研究が増えつつある。

臨界点近傍では、圧力や温度変化によって密度・溶媒特性が大きく変化する。特に水においては、誘電率、イオン積の大きな変化が注目される。溶質周りの水の局所濃度が大きく影響を受け、また水素結合の性質は常温近傍とは、かなり異なっていると考えられる。

SCWO は主にラジカル連鎖反応で進行する。燃焼反応の素反応機構を参考に、速度定数には高圧補正を加えて作成される詳細反応速度論 (DCKM) モデルにより、単一有機化合物の総括的反應速度と温度依存性などは、ほぼ再現できる。しかし個々の素反応過程の、実験による直接的検証は極く少ない。パルスラジオリシス法による OH ラジカルの反応速度の直接的測定結果は、DCKM モデルに用いられる速度定数とはかなりの差を示し、検討が必要である。また反応系への圧力効果の実験的研究は限られている。圧力により、マクロな物性値の変化、拡散速度の変化、反応機構自体の変化、水の基質としての関与などが変化し、未解明の問題も多い⁴⁾。

酸素酸化反応以外にも各種の有機化合物の反応が関心をもたれている。加水分解反応や類似の反応には、しばしば温度変化による速度定数の大幅な変化、生成物分岐比の変化などが見られる。大略は、遷移状態の相対的な安定性に対する誘電率の効果で説明される。一例として概要の図に CH_2Cl_2 の H_2O を攻撃種とする $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応³⁾をあげた。誘電率の低下する超臨界領域で速度が大きく低下する。また、通常は強い酸・塩基触媒を必要とする化学反応が、臨界点近傍で無触媒で高速で進行する例なども報告されている。量子力学/分子動力学 (QM/MD) 計算などで、複数の水分子が直接的に基質に水素結合して選択的なプロトン移動反応を引き起こす機構などが議論されている。

以上に記したような計算結果や理論の検証には、反応中間体（ラジカル、反応に直接関与する水の複合体など）に対する直接的追跡、それに基づいた素過程解析が必要不可欠だが、現時点では素過程を直接追跡する実験手法としては、パルスラジオリシス法などが見られる程度である。

実用的なプロセスは多成分からなり、また固体物質・触媒などを含む。このため、相挙動の把握、反応過程と物質移動過程の相互関係に関しても、実験的、理論的解析が重要である。固体や触媒表面などの反応化学（物質移動、表面反応、水の競争吸着など）は、バイオマスガス化、SCWO などの実用化に重要であるが、まだ物理化学的に厳密な研究例は少ない。

参考文献

- 1) P. E. Savage *et al.*, *AIChE J.*, **41**, 1723-1778 (1995).
- 2) *Chem. Rev.*, **99** (2), 353-634 (1999). 超臨界流体特集
- 3) 第5版実験化学講座 **5** (2003). 日本化学会編、丸善、p.235-257.
- 4) *Combustion Science and Technology*, **178** (1-3), 3-621 (2006). SCWO の関係する総説・解説特集

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
 - 多種類の有機化合物の反応の系統的研究
 - 水混合溶媒の反応場としての研究
 - 計算化学の発展による溶媒和構造と反応速度論の統合
 - 素過程の進行や速度に関する直接的実験的検証
 - 実用設計のための速度論情報の蓄積と適切なモデル構築
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 反応素過程の直接的追跡のための新規実験手法開発
 - 研究領域の拡大（特に高圧の水など）と、その場での反応物理化学的研究の発展

キーワード

反応速度、誘電率、水素結合、溶媒和構造、超臨界水酸化