

## 臨界密度ゆらぎ中での化学過程

海洋研究開発機構 出口 茂<sup>1)</sup>、大阪大学 井上佳久<sup>2)</sup>、宇宙航空研究開発機構 夏井坂 誠<sup>3)</sup>、奈良先端科学技術大学院大学 西山靖浩<sup>4)</sup>・元・北海道大学 辻井 薫<sup>5)</sup>

### Chemical Processes in Critical Density Fluctuation

Shigeru Deguchi,<sup>1)</sup> Yoshihisa Inoue,<sup>2)</sup> Makoto Natsuisaka,<sup>3)</sup> Yasuhiro Nishiyama,<sup>4)</sup> and Kaoru Tsujii<sup>5)</sup>

1) Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2-15 Natsushima-cho, Yokosuka 237-0061, E-Mail: shigeru.deguchi@jamstec.go.jp

2) Osaka University

3) Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)

4) Nara Institute of Science and Technology

5) Hokkaido University (retired)

**Abstract:** Chemical processes such as asymmetric reactions and colloidal behavior are affected by gravity when they are carried out in supercritical fluids near the critical point, where intense density fluctuations exist. This working group aims to lay out a solid experimental plan to conduct experimental studies on these chemical processes in JEM. Experimental conditions will be established, and a prototype experimental cell for SCOF or PCRFB will be designed. Collaboration with European research groups will also be promoted.

**Key words;** Critical density fluctuation, Asymmetric reaction, Colloidal behavior, Microgravity, Space station

化学が主として扱う分子／原子レベルの現象は、重力の影響を受けない。しかしながら、分子集合体など、対象とする系がメソコピックスケールにまで大きくなると、重力の影響が現れる<sup>1)</sup>。平成16年度より、「メソコピック系の微小重力化学研究班WG」としての活動を行い、基礎化学分野での宇宙環境利用研究に相応しいテーマの検討を重ねてきた。その結果、臨界点近くでの化学過程に関する2テーマ（不斉化学反応、コロイド粒子の挙動）について研究内容が具体化してきたため、JEM 利用実験へ向けた研究計画の具現化を図ることを目的に、平成20年度より新たに独立したWGを立ち上げ、活動を開始した。

#### 1. 臨界点近くでの不斉化学反応

超臨界 CO<sub>2</sub> 中で圧力を変化させながら光不斉反応を行うと、生成物の光学純度 (enantiomeric excess : ee) が、CO<sub>2</sub> の臨界密度付近で大きく変わる現象が見出されている。例えば、(Z)-cyclooctene に光増感剤の存在下で光を照射すると光異性化反応が起こり、(R)-および(S)-(E)-cyclooctene が生成するが、(S)-(E)-cyclooctene の ee が CO<sub>2</sub> の臨界点付近で大きく上昇する<sup>2)</sup>。これは、キラルな光増感剤と反応物の活性複合体から生成物に変化する時の活性化エントロピーが、S と R で異なるからである。その理由として、溶媒 (CO<sub>2</sub>) とするクラスターの大きさ

のゆらぎが関係しているのではないかと考えられる。同様な現象は、光極性付加反応においても観測されており<sup>3)</sup>、超臨界状態に特有の普遍的な現象と考えられる。臨界ゆらぎが支配する化学現象として、微小重力化学に相応しい課題である。

不斉合成反応は、医薬や香料など、生理活性を有する化合物の合成には必須の科学／技術である。サリドマイド事件に見られる様に、キラリティの異なる化合物は時として凶器となる。この様に重要なキラリティの制御が、超臨界ダイナミクスの利用によって可能であることは、全く新しい発見であり、波及効果の大きな研究である。これにより、臨界ゆらぎが化学反応に及ぼす影響が解明できるばかりでなく、医薬品原料等のキラル化合物の高効率合成に寄与することが期待できる。

#### 2. 臨界点近くでのコロイド粒子の挙動

コロイド科学の最も重要な課題の一つは、粒子間に働く相互作用の解明である。粒子間相互作用の研究は、これまで実験的にも理論的にも、「一様な媒体中での現象である」ことが前提とされてきた。すなわち、媒体の物性（誘電率、塩濃度、粘度など）は変化しても、媒体自体がゆらぐことは考慮されていなかった。しかし臨界点近傍では、流体中に大きな密度ゆらぎが存在する。そのような媒体中でのコロイド粒子の挙動についてはほとんど知られておら

ず、全く新しい研究分野である<sup>4)</sup>。

第6回公募地上研究において、高温・高圧光学顕微鏡を開発したことにより<sup>5)</sup>、臨界点近傍でのコロイド粒子の挙動を実験的に研究することが可能となった。本装置を用いて超臨界メタノール中に分散した直径数マイクロメートルのフラーレン $C_{60}$ 微粒子の挙動を観察したところ、臨界点近傍において粒子の拡散係数が、理論値の10倍程度にまで大きくなるという、極めて新規な現象を発見した。コロイド粒子が、密度ゆらぎ中での分散媒分子の協同的運動の影響を受けて、いわゆる non-Brownian 的な挙動をするものと考えられる。また同様の観察を超臨界エタノール中に分散した単分散シリカ微粒子

(直径 $3\mu\text{m}$ )についても行ったところ、臨界点近傍において、 $10\mu\text{m}$ にも及ぶ超長距離の斥力相互作用が発現することを発見した。コロイド粒子間の相互作用も、密度ゆらぎの影響を強く受けるものと考えられる。

地上では、臨界密度ゆらぎに重力の影響による異方性が現れる。そのため、コロイド粒子の運動に及ぼすゆらぎの影響を、均一なゆらぎ場を保持しながら観測するには、重力を除くことが必須の条件となる。また、微小重力下ではコロイド粒子の沈降の影響も回避できる。すなわち微小重力環境は、コロイド科学の実験に「等方的な臨界密度ゆらぎの場」を導入できる点で重要である。さらに、コロイド粒子の会合・集積を臨界ゆらぎにより制御することにより新たなナノ構造体の構築に資するものと考えられる。

### 3. 研究計画の詳細化へ向けた取り組み

「臨界点近くでの不斉化学反応」に関しては、本現象が何に由来するのかを明らかにするために、将来的には、JEMに搭載される SCOF のその場観察系を利用して、反応時の溶液状態(臨界ゆらぎなど)を観察することを計画している。

本現象の重力依存性および自然対流により系が乱されやすい臨界点近傍データを高精度に取得するために、平成20年度までに、無人での自動運転により $-0.25\sim 0.25G$ の範囲になれば、光反応用の紫外線光源を点灯することの出来る微小重力下光反応装置を開発した。本装置はコンパクト(およそ $300\times 200\times 150\text{mm}$ の金属製密閉容器2個で構成)かつ自動運転が可能であるので、航空機、旋回腕、小型ロケット、宇宙往還機、回収衛星、ISSなどに容易に搭載が可能である。平成21年度には、微小重力化学分野では初となる航空機実験を行い、ゆらぎの尾根線より下の領域で、地上実験と航空機実験

の結果が異なる可能性を示唆する結果を得た。

本年度は、活性錯体のクラスタリングに与える重力の影響を明確にすると同時に、微小重力実験の効率を高めるために、微小重力下光反応装置に試料セルを増設した。これにより、一度のパラボリックフライトで、3つの異なる条件での実験データを取得できるようになった。

新装置を用いて、計7回の微小重力実験を行った(2010年10月16日、10月18日、11月1日、11月2日、2011年1月11日、1月13日、1月14日)。2010年10月に行った航空機実験では、データは取得できたが、11月に行った実験では、試料セルからの圧力漏れが発生したため、配管部位のフェラル交換およびボディーシール部位の修正により対処した。現在、1月の実験で得られた結果の分析を実施中である。2011年2月にも4回の航空機実験(3日、4日、7日、8日)を実施する予定である。また得られた結果に基づき、JEMに搭載される多目的実験ラックなどを利用した実験計画を立案する。

「臨界点近くでのコロイド粒子の挙動」では、気/液臨界点近傍のエタノール中でシリカ表面間に発現する超長距離斥力相互作用に着目し、昨年度までに、高温・高圧光学顕微鏡を用いた地上実験によって、斥力が発現する温度・圧力条件を詳細に調べた。その結果、超長距離斥力は、超臨界エタノールの尾根線近傍のみで特異的に発現することが明らかとなり、本現象が、超臨界エタノール中での密度ゆらぎと密接な関係がある事が強く示唆された。

本年度は、この未知の超長距離斥力の起源に迫るべく、超臨界エタノールに微量の電解質を添加して実験を行ったところ、 $\text{NaNO}_3$ 濃度の増加と共に、斥力が抑えられることが分かった。斥力の起源は静電的反発力であると考えられる。また超臨界アセトン( $T_c = 235^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 4.7\text{MPa}$ )中でも実験を行ったところ、超臨界エタノール中と同様にシリカ表面間に超長距離斥力が発現したことから、現象の普遍性が示唆された。

本研究では JAXA の SCOF に装備される光学観察系の利用を計画している。しかしながら、既存の光学観察系では、これまでに用いてきた粒子のサイズからすると倍率が不足する。そこで様々なサイズの粒子でも実験を行った結果、直径が $10\mu\text{m}$ の粒子でも、超長距離斥力が発現することを確認した。今後は SCOF の仕様をもとに、軌道上実験の可能性も検討する予定である。

### 4. 参考文献と成果発表

- 1) 宇宙航空研究開発機構；基礎化学研究シナリオ案 (2004).
- 2) R. Saito, M. Kaneda, T. Wada, A. Katoh, Y. Inoue, *Chem. Lett.*, **31**, 860-861 (2002).
- 3) Y. Nishiyama, M. Kaneda, R. Saito, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, Enantiodifferentiating Photoaddition of Alcohols to 1,1-Diphenylpropene in Supercritical Carbon Dioxide: Sudden Jump of Optical Yield at the Critical Density, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6568-6569 (2004).
- 4) S. Deguchi, K. Tsujii, *Soft Matter*, **3**, 797-803 (2007).
- 5) S. Mukai, S. Deguchi, K. Tsujii, *Colloids Surf., A.*, **282-283**, 483-488 (2006).
- 6) 井上佳久、高圧力下ならびに超臨界流体中でのキラル光化学、高圧力の科学と技術、21 巻 1 号 (2011 年 2 月 20 日発行予定)
- 7) 夏井坂 誠、国際宇宙ステーションを利用した宇宙実験の概要と高圧力を利用した宇宙実験の現状、高圧力の科学と技術、21 巻 1 号 (2011 年 2 月 20 日発行予定)
- 8) 出口 茂、辻井 薫、宇宙とコロイド界面科学 2：微小重力、現代界面コロイド科学の事典—サンプルから宇宙まで—、丸善株式会社、2010 年
- 9) Takehito Koyama, Shigeru Deguchi, Sada-atsu Mukai, Sayuki Ota and Kaoru Tsujii, Unknown repulsive interaction between silica beads in supercritical fluids, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, Chiba, Japan, September 19 - 22, 2010
- 10) Shigeru Deguchi, Takehito Koyama, Sada-atsu Mukai, and Sayuki Ohta, Colloidal Phenomena in Supercritical Fluids, 8th Japan-China-Korea Workshop on Microgravity Sciences for Asian Microgravity Pre-Symposium, Sendai, Japan, September 22 - 24, 2010.
- 11) Masayuki Sawada, Makoto Natsuisaka, Makoto Nagasawa, Masamitsu Matsumoto, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi, Shigeru Deguchi, Yoshihisa Inoue, Chiral Photochemistry in Near- and Supercritical Carbon Dioxide, 8th Japan-China-Korea Workshop on Microgravity Sciences for Asian Microgravity Pre-Symposium, Sendai, Japan, September 22 - 24, 2010.
- 12) Makoto Natsuisaka, Yasuhiro Nishiyama, Yoshihisa Inoue, Makoto Nagasawa, Masamitsu Matsumoto, Shigeru Deguchi, Newly Developed Photochemical Reactor for Parabolic Flight Experiments with Supercritical Fluids, 8th Japan-China-Korea Workshop on Microgravity Sciences for Asian Microgravity Pre-Symposium, Sendai, Japan, September 22 - 24, 2010.
- 13) 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中におけるコロイド結晶の異常な格子拡大現象、第9 回関東ソフトマター研究会、お茶の水大学、東京、2010 年 12 月 11 日
- 14) 小山岳人、出口茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井薫、超臨界流体中におけるコロイド粒子間の長距離相互作用 2、日本物理学会、新潟大学、2011 年 3 月