

## 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>、  
元・北海道大学 辻井 薫<sup>4)</sup>

### Chemical Processes in Critical Density Fluctuation

Shigeru Deguchi,<sup>1)</sup> Yoshihisa Inoue,<sup>2)</sup> Makoto Natsuisaka,<sup>3)</sup> and Kaoru Tsujii<sup>4)</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) 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 PCRF 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<sub>60</sub> 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 μm）についても行ったところ、臨界点近傍において、10 μm 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とするために、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。

まずは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19年度に従来より大幅に小型化し温度均一性も高めた簡易型の実験装置を設計した。本装置はコンパクト（およそ 300×200×150mm 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20年度には試作機を製作し、地上実験において実験条件（反応温度、圧力など）の最適化を行った。また平成21年3月に実機を用いて2回の航空機実験を行うことにより重力センサーの感受性と制御系ソフトウェアを最適化することができた。これにより、無人での自動運転により-0.25~0.25G の範囲になれば、光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

置が完成した。

本年度は、1フライトで3つの異なる条件でのデータが取得できるよう、上記の装置に改良を加え、実験効率を大幅に向上させた上で、2009年12月と2010年1月に、微小重力化学分野では初となる、航空機実験を行った。予備的解析の段階では、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が示唆されている。現在、重力効果を明確にすべく、詳細なデータ解析が進行中である。

今後は、さらなる航空機実験によって、活性錯体のクラスタリングに与える重力の影響を検証すると同時に、さらに小さな微小重力環境を求め、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、昨年度高温・高压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、超臨界エタノール中でのシリカ粒子表面の荷電状態を検討した。直径 200nm の単分散シリカ粒子のエタノール分散液を密閉容器に封入した。密閉容器を、電気炉内で加熱する事によって試料を超臨界状態とした。1時間の処理後、試料を冷却、回収し、シリカ粒子のゼータ電位を測定した。実験温度を固定し、圧力を変えて測定を繰り返したところ、尾根線の近傍では、ゼータ電位の絶対値が小さくなる（表面電荷が無くなる）ことを見出した。尾根線近傍では、シリカ表面のシラノール基とエタノールとの化学反応が促進されたものと推察される。

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、本実験で用いるコロイドのサイズからすると倍率が不足するために、マクロ光学系の挿入などが必要となる。今後は SCOF の仕様をもとに、これら要素技術の検討を行う予定である。

### 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) 出口 茂、向井貞篤、小山岳人、深海環境における高温・高圧の極限状態—超臨界水とその不思議—、日本海水学会誌、**63**, 226-230 (2009).
- 7) 出口 茂、超臨界、第3版現代界面コロイド化学の基礎原理・応用・測定ソリューション、丸善株式会社、2009年
- 8) 出口 茂、辻井 薫、微小重力・過重力、第3版現代界面コロイド化学の基礎原理・応用・測定ソリューション、丸善株式会社、2009年
- 9) 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、印刷中
- 10) Shigeru Deguchi, Takehito Koyama, Sada-atsu Mukai, Sayuki Ohta, Kaoru Tsujii, Koki Horikoshi, Anomalous long-range repulsion between silica surfaces in supercritical ethanol near the critical point, 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, Turkey, September 6 - 12, 2009.
- 11) 出口 茂、小山岳人、太田沙由紀、向井貞篤、辻井 薫、超臨界流体中における圧力に依存した2次元コロイド結晶の構造変化、第62回コロイドおよび界面化学討論会、岡山理科大学、岡山、2009年9月17-19日