

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¹⁾、大阪大学 井上佳久²⁾、宇宙航空研究開発機構 夏井坂 誠³⁾、
元・北海道大学 辻井 薫⁴⁾

Chemical Processes in Critical Density Fluctuation

Shigeru Deguchi,¹⁾ Yoshihisa Inoue,²⁾ Makoto Natsuisaka,³⁾ and Kaoru Tsujii⁴⁾

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¹⁾。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 CO₂ 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、CO₂ 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 CO₂ の臨界点付近で大きく上昇する²⁾。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 (CO₂) 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³⁾、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⁴⁾。

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⁵⁾、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 C₆₀ 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が、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、簡易型の実験装置を製作した。本装置はコンパクトかつ自動運転が可能であるので、航空機、小型ロケット、宇宙往還機、回収衛星、ISS などへ容易に搭載が可能である。現在、プロトタイプセルを用いて、実験条件（反応温度、圧力など）の検討を行っている。得られた結果を基に、実験条件の最適化を図り、3 月に航空機実験を行う予定である。本装置はまた、旋回腕などへの搭載も可能であり、重力影響を調べるための過重力実験の実施も予定している。

「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、高温・高圧光学顕微鏡を用いた地上実験をおこない、斥力が発現する温度・圧力条件の詳細な検討をおこな

った。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、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. 国際共同研究の推進

平成 18 年度末に、国際共同ミッション推進研究「国際宇宙ステーション搭載その場観察装置を利用した超臨界流体研究の推進」が採択されたのを機に渡欧し、ITT (International Topical Team) を組織することを目的に、ヨーロッパ側の研究者と積極的に議論した。ESA Topical Team "Chemical Physics in Critical Fluids" が使用する CNES (フランス宇宙庁) 開発の実験装置 DECLIC (2008 年打ち上げ予定) が、臨界点近くでの化学過程の研究目的にも合致した優れた装置であること、ならびに Uwe Meierhenrich 教授 (Nice-Sophia Antipolis 大学、フランス) がロゼッタ計画で使用予定のキラルクロマトグラフィーが「臨界点近くでの不斉化学反応」に極めて有用であることを確認した。加えて、日本、ヨーロッパ双方で興味を共有するテーマが存在することが分かった。昨年度も 10 月 22 日に奈良で開催された「Near and supercritical fluids international topical team meeting」、および同じく奈良で開催された International Symposium on Physical Sciences in Spaces 2007 (ISPS 2007) の機会を利用して、継続検討を行った。日欧の研究チームが、装置の相互利用を通じた、国際共同研究を推進することは、実験機会が単に 2 倍になるというだけでなく、大きなシナジー効果が期待される。

そこで国際共同研究のさらなる推進を図るべく、フランスの Daniel Beysens 教授 (CEA、フランス) が世話役となり、昨年 12 月 12 日に ESA-ESTEC にて開催された「International topical Team on Near- and Supercritical Fluids」に夏井坂委員が参加し、ヨーロッパ側の研究者に向けて、本研究班の活動状況を報告した。これまでの日欧両チームでの研究成果の相互理解が促進されるとともに、今後の共同研究推進に向けた調整を行った。

5. 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) Y. Nishiyama, T. Wada, S. Asaoka, T. Mori, T. A. McCarty, N. D. Kraut, F. V. Bright, Y. Inoue, Entrainer Effect on Photochirogenesis in Near- and Supercritical Carbon Dioxide: Dramatic Enhancement of Enantioselectivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7526-7527 (2008).
- 7) S. Deguchi, Dispersion Stability of Colloids in Supercritical Water, 17th International Symposium on Surfactants in Solution, Berlin, Aug. 17-22, 2008.
- 8) S. Deguchi, S. Mukai, T. Koyama, S. Ohta, M. Iwahashi, K. Tsujii, K. Horikoshi, Pressure-Dependent Structural Change of 2D Colloid Crystal in Supercritical Ethanol, Australian Colloid and Interface Symposium, Adelaide, Feb. 1-5, 2009.
- 9) 出口 茂、小山岳人、太田沙由紀、岩橋槇夫、向井貞篤、掘越弘毅、超臨界流体中におけるコロイド粒子間の超長距離相互作用、日本物理学会第64回年次大会、東京、2009年3月27～30日