

氏 名 八 木 康 彦

授 与 学 位 博 士 (工 学)

学位授与年月日 平成 5 年 3 月 25 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 1 項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻

学位論文題目 超臨界流体の溶媒和構造に関する基礎的研究

指 導 教 官 東北大学教授 斎藤正三郎

論文審査委員 東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 高橋 信次

東北大学教授 田中 實 東北大学教授 新井 邦夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

すべての物質には気液臨界点が存在し、臨界温度、臨界圧力以上では気液の相転移は見られず、単一流体である超臨界流体となる。超臨界流体は圧力・温度により密度さらには密度の関数である多くの物性を連続的に変え得る流体である。またそのような性質から超臨界流体は分離、精製の溶媒として用いられ、薬効成分、フレーバーの抽出など工業的に実用化されたものも少なくない。

また最近では超臨界流体の高度な工学的利用が望まれるようになり、そのためには超臨界流体中での溶媒和構造の理解が急務となってきた。この溶媒和構造は定義も定まっておらず、その実態は不明瞭というのが現状である。そこで本研究では分光 (IR, 蛍光) を用いて超臨界流体中の溶媒和現象の分子論的理解を深めることを目的とした。具体的には最も広範囲に利用されている超臨界流体である超臨界 CO₂ 中でのプローブからのスペクトルを観測し、またプローブの分子内、分子間反応を通して、局所的な溶媒和構造である溶媒和圏や介在する溶媒分子の影響を受ける溶質-溶質相互作用である溶媒和力について検討した。

第 2 章 既往の研究

本章では超臨界流体の溶媒和構造に関する既往の研究として部分モル体積に関する研究、分光法に関する研究、理論及び計算機実験に関する研究、超臨界流体中での反応に関する研究について調査した結果を述べた。

臨界密度付近での負に大きな部分モル体積の測定結果から、局所的な溶媒和構造の存在が示唆され、そのような局所的な溶媒和構造は計算機実験からも確認されていることを示した。

超臨界流体中でのプローブのスペクトルのシフトは誘電体モデルによって表すことはできず、流体の密度に対して非線形的な挙動を示し、これは局所的な溶媒和構造に起因するものである。

また溶媒和構造は超臨界流体中での反応の際には l/mol 程度の大きな活性化体積の要因となっていることが報告されており、超臨界流体中での反応においては溶質分子間に働く溶媒和力も重要な働きをすることを示した。

以上、従来の研究においては超臨界流体中では局所的な溶媒和構造が存在し、これが種々の現象に寄与していることが示されているが、その溶媒和構造と溶質-溶媒、溶質-溶質間に働く分子間相互作用との因果関係については依然、明確とは言えないため、本研究では種々のプローブを用いて分光法により溶媒和構造と分子間相互作用との関係を明らかにする立場をとりそれらを明確にした。

第3章 FT-IRによる超臨界CO₂および超臨界CO₂/naphthaleneの溶媒和構造の検討

本研究では溶媒和構造に対する溶質-溶媒相互作用、溶媒分子を介しての溶質-溶質相互作用の検討が目的であり、まず溶媒分子として取りあげたCO₂の溶媒特性について検討した。CO₂のHildebrandの溶解度パラメーターをPeng-Robinson状態式より、またスペクトルのシフトと比較のためのCO₂の誘電体関数についても誘電率の密度に関するポリアル式により計算し、いずれも密度で大きく変化しCO₂は単溶媒でありながら、温度・圧力の操作で種々の溶媒環境をとり得ることを確認した。特に高密度域では四重極の影響でCO₂はわずかに極性を示すことが分かった。

超臨界CO₂流体中でのプローブのIRスペクトルのその場測定を行うために、まずbackgroundであるCO₂のIRスペクトルを各実験圧力、温度にて測定した。CO₂に特徴的な三つの大きな吸収の他に、非調和振動によるFermi共鳴による吸収が観測された。Fermi共鳴の吸光度は流体の密度により整理されると言う報告があったが、臨界温度近傍では密度のみならず温度にも依存するようになり、従来の相関式では表現できないことが分かった。

超臨界CO₂と比較的親和性のある無極性溶質であるnaphthaleneをプローブ分子とした場合、流体の密度増加にともなって最大吸収振動数は赤方にシフトしたが、この赤方シフトは誘電体モデルにより表すことができ、局所的な溶媒和構造のスペクトルに与える影響は見られなかった。またnaphthaleneの吸光度の濃度依存性は一定密度下においてはBeer-Lambert則に従うものの、そのモル吸光係数には流体密度依存性があることが分かった。

本結果はモル吸光係数が密度に依存しないという仮定の下での超臨界溶液中の溶解度測定の危険性を指摘するものである。なおモル吸光係数が流体密度に依存する結果に対しては溶媒分子との相互作用による振動遷移のギャップの縮小によるものと推察した。

第4章 FT-IRにより超臨界CO₂中での分子内、分子間水素結合の検討

本章ではCO₂との親和性が低い水酸基を有するプローブを用いて超臨CO₂溶液の溶媒和構造の検討を行った。水酸基を有するプローブとしては分子内水素結合により互変異性平衡を示すacetylacetoneと、分子内環状水素結合により二量平衡を示す安息香酸を用いた。

acetylacetone の互変異性平衡は流体の極性の変化で説明された。個々の異性体（ケト体，エノール体）の振動遷移の最大吸収振動数のシフトには溶媒和の局所構造の影響が現れていることが分かった。分子間水素結合による安息香酸の二量化平衡は圧力を増加させると単量体側にシフトすることが分かった。直感的には圧力の増加は二量体の増加を起こすものと思われるが，二量化の際に脱溶媒和した溶媒分子が緩やかな二量体溶媒和構造を形成し，二量体を形成する際の反応体積が正になると考え，上述の圧力増加による単量体測への平衡のシフトを説明した。これは溶質分子間の水素結合よりも介在する溶媒分子が平衡を支配し，それが圧力・温度に大きく依存するという超臨界流体に特徴的な挙動と考えられる。また安息香酸の単量体のカルボニル基の最大吸収振動数のシフトはバルクの密度から計算された誘電体関数に対して非線形的な振る舞いをしており，カルボニル基周辺には溶媒分子の局所構造が形成されており，その影響は低密度領域で顕著となることが分かった。

第5章 蛍光法による超臨界 CO₂ 中での溶質-溶媒，溶質-溶質相互作用の検討

本章では蛍光法により超臨界体の溶媒和構造を検討した。pyrene プローブの発光スペクトルの第一ピークと第三ピークの比はプローブ周辺の溶媒環境を表すとされているが，超臨界 CO₂ においては溶媒和構造が形成される低密度領域で急激に極性増加した後，溶媒和構造が形成され，高密度領域ではその外圍から影響を受け極性は緩やかに変化するのみであることが分かった。pyrene の分子間 excimer が pyrene 濃度 5×10^{-5} M という希薄な超臨界 CO₂ 溶液中において観測することができた。分子間 excimer は流体の密度増加とともに減少し，これは流体の粘度の増加にともなう拡散性の低下と考察した。次に pyrene 分子をプロパンでつないだ 1,3-(1-pyrenyl) propane の蛍光スペクトルを測定したところ分子内 excimer が観測された。1,3-bis(1-pyrenyl)propane (10^{-5} M) の分子内 excimer は流体の密度増加とともに増大したが，これは低密度領域では局所的な溶媒和構造が excimer 形成を抑制し，高密度領域ではその局所構造とバルクの密度差が少なくなり excimer 形成が容易となり，上述の分子間 excimer 形成の流体密度依存性と対照的な結果となったと考察した。超臨界 CO₂/pyrene (10^{-5} M)/N,N-dimethylaniline (10^{-5} M) の蛍光発光スペクトルを測定したところ，pyrene/N,N-dimethylaniline の exciplex によるスペクトルが確認できた。またその圧力を変化させた場合のスペクトルは常圧下 n-hexane 中で N,N-dimethylaniline の濃度を 2 オーダー変化させたものに相当するものであった。これは超臨界 CO₂ 中での pyrene 溶質周辺の第三成分である N,N-dimethylaniline の局所組成が流体の圧力により極めて大きく変化することを具体的に示した結果である。

第6章 総括

本章では本研究によって得られた結果を総括し，ここで溶媒和構造が顕著だった系とあまり見られなかった系について全体的に考察した結果をまとめた。局所的な溶媒和構造は CO₂ と親和性の低い溶質に特徴的なもので，その微妙な溶媒和は圧力・温度により大きく変化することが分かった。また局所的な溶媒和構造は分子間反応に対して顕著な影響を及ぼすことが分かった。naphthalene/

CO₂系の場合のように親和性が良い場合は局所的な溶媒和構造は見られなかった。

pyrene/N,N-dimethylanilineのような電荷移動相互作用は低密度領域で顕著であり、CO₂の極性が増加するにつれてN,N-dimethylanilineの局所組成は減少する。最後に併せて今後の課題について述べた。

審査結果の要旨

近年、超臨界流体の高度な工学的利用が注目されており、超臨界流体の溶媒和構造の分子レベルでの理解が望まれている。溶質周辺に超臨界溶媒分子が局所的に密度増加した溶媒和構造は、微視的には非常に特異的な溶媒環境を作り出している。溶媒和構造は溶質-溶媒分子の相互作用に起因すると考えられるが、それらの詳細な因果関係は依然明確にされていない。本研究は超臨界流体として最も広く用いられている CO₂ を溶媒とし、分光による超臨界 CO₂ 中での種々のプローブ分子のスペクトルのその場測定により、超臨界流体の溶媒和構造の特性の解明を試みており、本論文は全編 6 章より構成されている。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的と背景および本論文の概要が述べられている。

第 2 章では超臨界流体の溶媒和構造に関する既往の研究がまとめられている。

第 3 章では FT-IR による超臨界 CO₂/naphthalene の IR スペクトルの測定を行いその結果を解析している。超臨界 CO₂ と比較的親和性のある無極性溶質である naphthalene をプローブ分子とした場合、流体の密度増加にともなう赤方シフトは誘電体モデルにより表すことができるとしている。また naphthalene の吸光度は Beer-Lambert 則に従うものの、そのモル吸光係数には流体密度依存性があることを指摘している。

第 4 章では FT-IR により超臨界 CO₂ 中での分子内、分子間水素結合を示すプローブを用い溶媒和構造の検討を行っている。分子内水素結合を示す acetylacetone の互変異性平衡は流体の極性の変化で表せるが、個々の異性体の振動遷移のシフトには溶媒和の局所構造の影響が現れていること、分子間水素結合による安息香酸の二量体平衡は圧力を増加させると単量体にシフトしそれには溶質間に介在する溶媒分子の影響が顕著に現れていることを明らかにしている。

第 5 章では蛍光法による超臨界 CO₂ 中での溶質-溶媒、溶質-溶質相互作用の検討結果が述べられている。pyrene プローブによる溶媒和構造の形成過程や、pyrene の分子間 excimer は流体の密度増加とともに減少し、一方分子内 excimer は流体の密度増加とともに増大すること、さらに exciplex 発光により第 3 成分である dimethylaniline の pyrene 分子周囲の局所組成が流体密度により大きく変化することが観測されている。

第 6 章は総括であり、併せて今後の課題について述べられている。

以上要約すると、本論文は種々のプローブ分子を用いることによって分光法により超臨界流体中の局所的な溶媒和構造の実験的検討法を確立し、それと溶媒特性との関連に関する基礎的な知見を得たもので、超臨界流体の工学的利用ならびに化学工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。