

計算科学で超臨界水の化学反応解明

超臨界流体というのは、気体と液体が共存できる限界の温度・圧力を越えた流体で、液体でも気体でもない状態である。このような状態では密度は液体に近く、化学原料・製品等から不純物を除去する抽出プロセスや洗浄プロセスなど、広く産業界で利用されている。最近では、水の超臨界状態を化学反応の場として利用することが、グリーンケミストリの観点から進められている。

臨界点(374℃、0.32 g/cm³、22 MPa)に近い超臨界水では、水に特有の水素結合ネットワークが完全に無くなる訳ではないが、液体の水のようにネットワークが発達していないことが、知られている。このような中で化学反応はどのような影響を受けるのだろうか?産総研では、通常は強酸あるいは強アルカリの必要な反応が、超臨界水中では、このような触媒を必要としないことを数年前に実験的に明らかにした^{*1}。特に、ナイロンの原料であるε-カプロラクタムを合成する過程で、濃硫酸を消費して大量の硫酸が生成するベックマン転位反応が、超臨界水中では強酸や強アルカリなどの添加物なしで進むことを見いだした。

超臨界流体に対するシミュレーションでは、これまでは古典分子動力学が使われてき

た。しかし、この方法では化学反応を扱うことができないし、化学反応の解析によく使われる分子軌道計算では、温度を表現できない。そこで、当研究部門では、いわゆるカー・パリネロ法と言われている、第一原理分子動力学^{*2}を用いた研究を、前記発見と同時に開始した。水60分子の中に、反応種としてシクロヘキサノンオキシム1分子(+プロトン)を入れて、種々のテクニックを使ってコンピュータ上で化学反応を起こさせた(図1)。その結果、超臨界水に特徴的な中途半端な水素結合ネットワークが重要な役割をしていることがわかった。図2aのように超臨界状態の温度・密度では、ベックマン転位反応が起るが、同じ高い温度であっても、密度が高く水素結合ネットワークが十分に発達していると(亜臨界状態に相当)、図2bのようにベックマン転位反応が進まない。実験では、水素結合ネットワークを直接見ることはできないが、計算シミュレーションでは、それを目で見ることができる。その結果、超臨界水中ではプロトンは完全に水和されているのでなく、水和が不完全で反応性に富むことがわかった^{*3}。このような計算シミュレーションの活用により、工業的な応用に必要な反応条件を効率的に得られると期待されている。

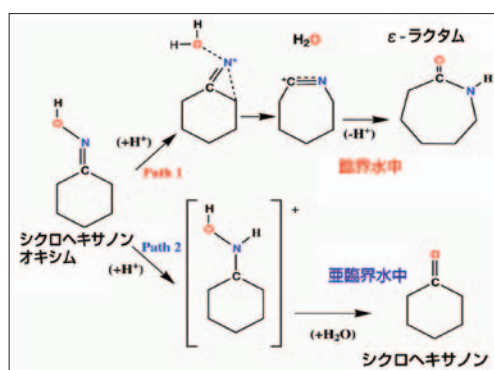
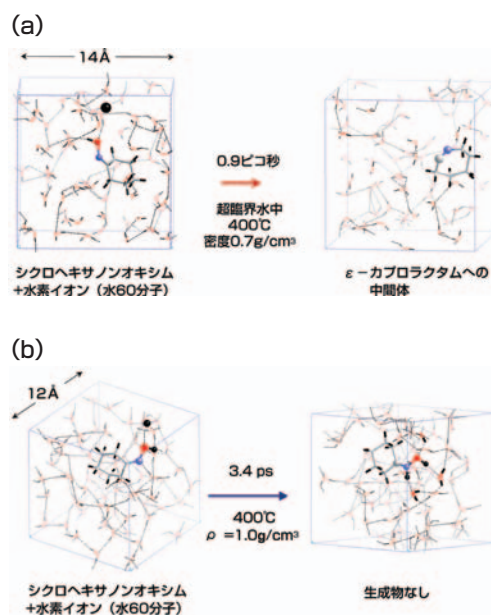


図1(上) ベックマン転位反応の機構

図2(右) 第一原理分子動力学計算による化学反応の追跡

(a) 超臨界中で反応が進む様子。
(b) 高密度(亜臨界状態相当)では反応が進まない。



関連情報

- *1 Y. Ikushima, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai; Angew.Chem. Int. Ed., Vol. 38, 2910-2914 (1999).
- *2 「第一原理分子動力学」化学反応や物質の基本的な性質は、多くは分子や結晶などの電子状態が決まる。このような電子状態計算を量子力学の方程式(シュレディンガー方程式)で計算しながら、原子がどのように動くかを古典力学(ニュートン方程式)で計算する。
- *3 M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Parrinello; J. Amer. Chem. Soc., Vol. 126, 6280-6286 (2004).



いけしょうじたみお
池庄司民夫
t.ikeshoji@aist.go.jp
計算科学研究部門