

同位体置換中性子回折法を用いた 超臨界メタノール-水混合溶液の構造解析

(福岡大理¹・ラザフォード・アップルトン研²) 石田 成¹, 酒井 優¹, 吉田 亨次¹, Alan Soper², 山口 敏男¹)

【背景と目的】液体は、臨界点以上の温度・圧力にすることによって超臨界状態となる。超臨界状態とは、液体に匹敵する高い溶解性、気体に匹敵する高い拡散性、そして、温度・圧力を変化させることにより、密度などの物理化学的諸量を連続的に変化させることができる状態である。この性質を利用し、新規溶媒として化学反応に多く用いられている。

近年、超臨界水中での難分解性塩素化合物であるポリ塩化ビフェニル等の完全分解が注目されている。さらに、メタノールを加えることにより温和な条件で分解率は著しく上昇することがわかっている(エントレーナ効果)(Fig. 1)[1]。この効果には水素結合が関与しているのではないかと考え、水素の位置を確定できる同位体置換中性子回折法を用いて構造解析を行った。このエントレーナ効果による著しい PCB の分解率向上について考察する。

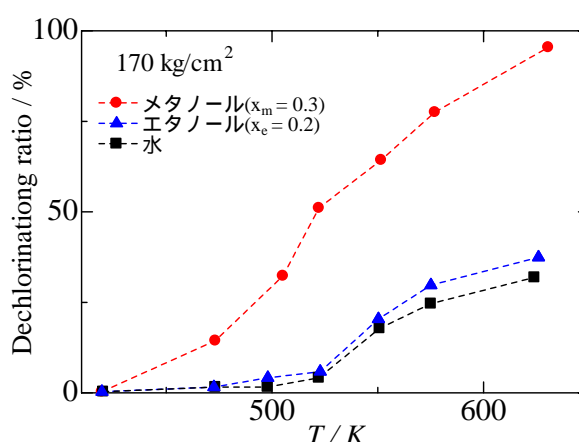


Fig. 1. ポリ塩化ビフェニル(PCB)の分解率

【実験】英国のラザフォード・アップルトン研究所のISISにあるSANDALS分光器を用い、室温(298 K, 0.1MPa) と超臨界状態(618 K, 100 MPa) における同位体置換中性子回折実験を行った。メタノールのモル分率は0.3であり、以下の7つの同位体試料を調製した。(1) CD₃OD-D₂O, (2) CH₃OD-D₂O, (3) CM₃OD-D₂O, (4) CD₃OM-M₂O, (5) CD₃OH-H₂O, (6) CM₃OM-M₂O, (7) CH₃OH-H₂O。ここでM は軽水素と重水素の1:1 混合を示す。それぞれの同位体試料の構造因子から各原子対の二体分布関数を得るためにEmpirical Potential Structure Refinement (EPSR) 法を用いた。EPSR計算には水にSPC/E、メタノールにOPLS-all atomポテンシャルを用いた。

【結果と考察】Fig. 2 は水の酸素原子間の二体分布関数を示している。室温から超臨界状態になると第一ピークの高さが著しく減少している。これは、水分子間の水素結合が弱まることを意味している。また、超臨界状態では第二、第三ピークは、ほぼ消失している。これは、水の正四面体類似構造が壊れていることを意味する。

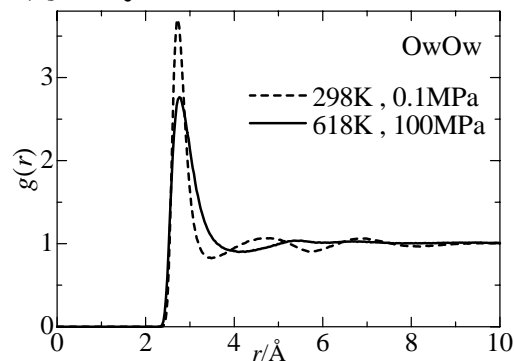


Fig. 2. 水の酸素原子間の二体分布関数

Fig.3 は、室温(a)と超臨界状態(b)における中心水分子の周りに存在する水分子の三次元分布を示している。第一配位圏と第二配位圏の両方とも、室温において局在化している分布が超臨界状態では非局在化していることがわかる。これは水素結合が弱まったことが原因だと考えられる。

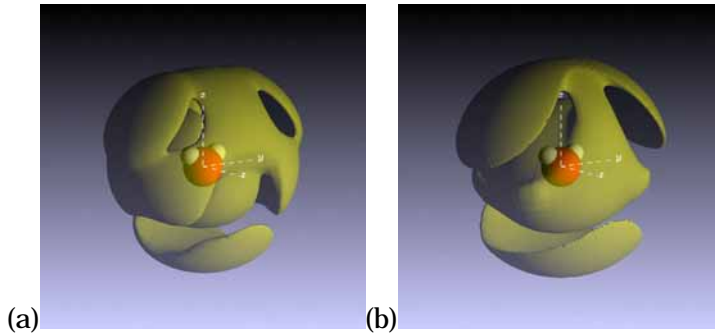


Fig. 3. 中心の水分子の周りに存在する水分子の三次元分布を示している。(a)は室温、(b)は超臨界状態を示している。

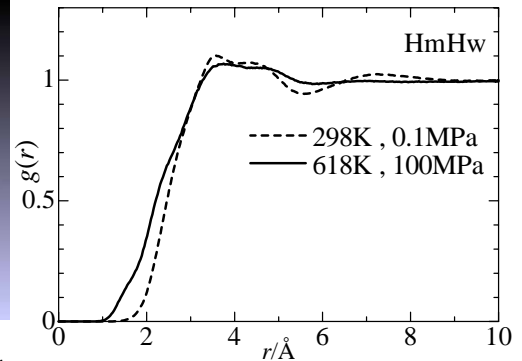


Fig. 4. メタノールのメチル基の水素原子と水の酸素原子間の二体分布関数

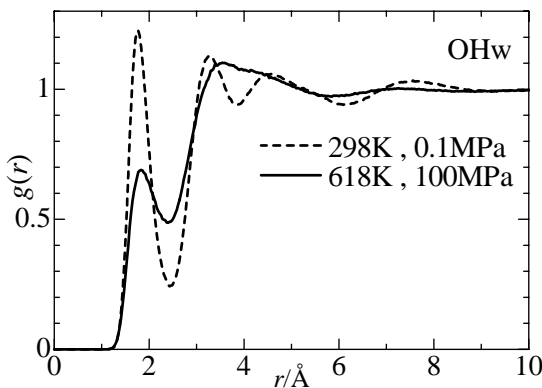


Fig. 5. メタノールの酸素原子と水の水素原子間の二体分布関数

Fig. 4 は、メチル基の水素原子と水の水素原子間の二体分布関数を示していて、メタノール分子の疎水基周りの水和構造を表している。また、Fig. 5 は、メタノールの酸素原子と水の水素原子間の二体分布関数を示していて、メタノール分子の親水基周りの水和構造を表している。疎水基周りの水和構造は、常温常圧から超臨界状態へ変化しても大きく変化しない。疎水性水和は常温常圧から超臨界状態へ変化しても変わ

らないことを示している。一方、親水基周りの水和構造は、常温常圧から超臨界状態へ変化すると大きく変化する。第一ピークが大きく減少し、その周りがブロードになる。常温常圧で存在した多くの水素結合が、超臨界状態になることで大きく減少したことを示している。

これらすべての結果から、室温から超臨界状態へ変化することにより水-水間およびメタノール-水間の水素結合が弱まることがわかる。この結果、超臨界状態において小さな水クラスターの出現が考えられる。この小さな水クラスターが増加することによって、PCB分解反応を促進すると考えられる。