

特集 —— 亜臨界・超臨界流体を反応場とした化学反応と物質創成 ——

高温高圧水における有機反応研究の進歩

Recent Advances in Studies on Organic Reactions in Water at
High Temperatures and High Pressures中原 勝^{1,*}Masaru NAKAHARA^{1,*}辻野 康夫¹Yasuo TSUJINO¹八坂 能郎¹Yoshiro YASAKA¹吉田 健²Ken YOSHIDA²魚崎 泰弘²Yasuhiro UOSAKI²若井 千尋¹Chihiro WAKAI¹松林 伸幸^{1,3}Nobuyuki MATUBAYASI^{1,3}

Chemical reactions in super- and subcritical water have been studied in our group over the decades, and recent advances are reviewed. The reaction mechanism in hydrothermal conditions is disclosed for ether and aldehyde in general form, and a new type of C-C bond formation is discovered in connection to the chemical evolution on primitive earth. Toward a new-generation hydrogen-fuel technology, it is proposed on the basis of physico-chemical reaction properties of formic acid that formic acid acts as a chemical tank for hydrogen storage and transportation. The hot-water chemistry is further discussed in the contexts of energy and environmental concerns, and its role in establishing green chemistry is stressed.

[*supercritical water, chemical reaction, C1 chemistry, C-C bond formation, water-gas-shift reaction, formic acid, hydrogen cycle, dechlorination, NMR spectroscopy*]

1. はじめに

今から約 140 億年前誕生した宇宙の中で、約 46 億年前に高温高密度（非平衡状態）の地球は、ガス（プラズマ）星雲から太陽の子として誕生した。分子の要素単位が認められる状態にまで地球が冷却した後の物質変化は、高温高圧条件における化学反応の古典的法則—質量保存則、定数比例則、倍数比例則、質量作用則—により進行した。この物質変化を時間に依存する量子力学・統計力学・多体の計算科学でより詳細に理解する方向に進歩しているのが現代反応論である。反応場としての地球環境は太陽か

ら受ける光・熱エネルギーと水の存在に特徴がある。初期地球の物質変化、すなわち、「化学進化」に着目して化学反応を探求することは、今世紀最大の難題ともいえるエネルギー・環境問題の解決に役立つ[1-3]。これは地球規模の反応全体がエネルギー・環境問題の根底にあるからである。反応場であると同時に反応物である水は、分子（大きな双極子モーメント、大きな部分電荷）間の強い水素結合相互作用により、液体および固体状態の構造形成に多様性を示し、ユニークである。広い範囲の熱力学的条件下で発現される水の特異な性質は、水の惑星となった地球の物質変化および生命の誕生・維持に重要な

¹ 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学 化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011

² 〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部
Institute of Technology and Science, University of Tokushima, 2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506

³ 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8 川口センタービル 独立行政法人 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST)
Japan Science and Technology Agency (JST), CREST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

* Electronic address: nakahara@scl.kyoto-u.ac.jp

役割を果たしたと考えられている。火星や金星の大気である二酸化炭素（双極子モーメントがゼロで分子間相互作用が弱い）と違って、地球を囲む水は大きな熱容量、大きな気化・液化熱、小さな分子量に似合わない高凝固点・沸点、異常な拡散係数（移動度）を示す。また、水は降り注ぐ太陽光の場合および自転公転運動する地球の重力場における大気（気体）・海（液体）の流体運動に関係し、気候や環境に影響を与える。超臨界水を代表とする高温高压水は自然界—海底熱水溝や地球内部のマグマ—to 大量に存在する。一方、人間生活により直結した水は、大気の水蒸気・雲・雨・雪として低温・常温領域に非平衡状態で循環している。今の地球は、灼熱の原始地球の面影を内部にだけ残し、表面温度は水の三重重点（0°C）方向に向かっている。

観測量-温度-圧力（密度）の座標空間で、常温常圧付近の狭い視点から超臨界・高温を含む広領域へ視点を広げることによって、より普遍的で、新規な概念を生み出すことができる。膨張した高温高压水は、「疎水的」有機分子が自由に溶解した混沌の多成分系をもたらし、無機物質→有機物質→バイオ物質への化学進化の場を提供した。このように重要な高温高压水化学の基礎を築くことによって、21世紀の課題である環境、生命、物質、エネルギー問題に取り組むことができる。20世紀に百花繚乱した有機合成化学を、地球にやさしい化学に改革、転換するための物理化学的基盤の構築とその応用が今こそ必要である[1-16]。水ではあるが通常の水でない、有機溶媒では得られない特性をもつ超臨界水は環境に優しい新反応場として世界的に注目されている[17-29]。本総説では超臨界を含む高温高压水中の反応過程に焦点を当てる。反応の視点から水の本性を理解し、自然環境そのものといえる水と物質・エネルギーの関係を考察し、超臨界水研究の応用の可能性を示す。超臨界水の理解と物質転換への応用は人工から地球自然に回帰することを意味する。地球環境に調和する化学を探索することは人類社会の sustainability につながる。熱水の構造・物性・ダイナミクスに関する話題については他の総説[4-16]を参照されたい。

2. 反応場としての高温高压水の存在

超臨界水は、気体—液体相転移点（沸点）を表す気液共存線が消える点（臨界点と呼ぶ）を超える熱

力学条件にある。臨界点以下の水は通常亜臨界水と呼ばれるが、温度域についての正確な定義は無い。水は1気圧（0.1 MPa）では100°Cでバブル（沸騰）する。気圧の低い富士山頂上では100°C以下で、水圧の高い深海では100°C以上で沸騰する。水を容器の体積の約1/3まで入れて密閉して加熱すると、水蒸気の圧力が上昇し、沸点は上昇する。このとき、熱水は膨張して密度を下げ、気体は圧縮され密度を上げる。臨界点で両者の密度は一致し、重力による気体と液体の区別が不可能になる。よって、気体と液体の共存状態（気液共存線）は臨界点（374°C, 22 MPa）までしか続かない。この温度・圧力が臨界点より高い条件の水を狭義の「超臨界水」と呼ぶ。広義には、温度だけが臨界温度より上にあるときの水を「超臨界水」と呼ぶ。高温水としての括りでは熱水と総称することもある。臨界点は溶存分子の種類と量に依存して変化する。変化の方向の目安は臨界密度近傍での水との相互作用の強さである。水の臨界点は溶質が親水的（引力的；電解質のイオンのように）であれば上昇し、疎水的（斥力的）であれば下降する[16]。水が「超臨界水」として存在できるのはこのような高温高压下であるが、そのような極端条件下においても依然として水と溶質（水熱反応の反応物・生成物）の分子間相互作用が重要であるということを上の事実は意味している。

水の密度（体積の逆数）は、身の回りの有機物質と比較して、異常な温度依存性を示す。常圧（0.1 MPa）で水の密度は融点0°Cから最大密度温度4°Cまで増大し、負の膨張係数という異常性を示す。密度の異常な温度依存性の原因は、水が氷類似の、正四面体的構造を有することにある。単純な液体（L）の配位数は最密充填結晶の値12の10%–15%程度減少している。水の配位数は異常で、固体（S）の値より10%程度増加する。熱水の密度（ ρ_L ）は150°C付近で0°Cの氷の密度（ ρ_S ）にまで低下し、これ以上の温度ではじめて固体の密度以下となる。共存する気体（G）の密度（ ρ_G ）は増加して、両相の密度の大小関係（ $\rho_L > \rho_G$ ）がなくなる臨界温度まで、液相と気相は共存する。臨界点（c）における水の密度＝臨界密度は $\rho_c = 0.32 \text{ g cm}^{-3}$ であり、常温常圧の値の約1/3である。この因子は物質によってあまり変化しない。臨界温度の低い物質でも、臨界点近傍ではこの程度の割合で分子間平均距離が引き伸ばされた状態（ポテンシャル井戸内）にある[16]。ここでは原理的な議論を省略するが、密度を

誘電率に置き換えても、同様な議論ができる。密度が高いほど、温度による構造揺らぎが小さい（分子の双極子モーメントの配向相関が大きい）ほど、誘電率は高い。言い換えると、超臨界水の誘電率は、高温効果と低密度効果によって小さくなる。

3. 超臨界水・熱水反応

3.1 研究の目的と意義

高温高压超臨界流体中の有機・無機反応の研究は化学反応基礎論の立場から重要であり、新しい物理化学の発展につながる。マグマと超臨界水との関係の理解は地球物理学的にも重要である。さらに、超臨界水反応は大気環境科学、星間分子科学、化学進化論にも関係する。超臨界流体反応の応用研究は合成化学、反応工学、エネルギー工学、燃焼工学、地球環境技術の発展に役立つ。社会的にも、有機金属や強い酸塩基触媒を必要としない、「地球に優しい」超臨界流体中の有機・無機分子の新反応はグリーンケミストリーとして高い関心を集めている。超臨界水化学は基礎研究の新しい発展に役立つだけでなく、超臨界流体反応の応用技術の開発にも役立つ。応用を含めた研究目的は次のようにまとめられる。

- (1) 化学兵器、毒性・有害廃棄物、食品生産過程で生じる不用品、産業廃棄物（タイヤゴム等）の処理、有用物に転換する化学リサイクル、
- (2) 蒸留等による分離精製過程で耐熱性が低く劣化または分解が生じる物質の超臨界流体抽出、
- (3) 地球内部、大気・宇宙での反応過程の解明・シミュレーション、
- (4) 原始地球での物質誕生（化学進化）の解明、
- (5) 環境汚染を最小限にした（グリーンな）物質合成法の新規開発、
- (6) 環境・エネルギー問題を解く鍵となる物質の探求。

我々は環境に優しい化学反応の構築を目指して、超臨界水内での化学反応を官能基および単位反応に着目して系統的に研究し、触媒を使わない有機合成や生命の誕生に関する化学進化の過程を分子のレベルで解明することに挑戦している。最近、高温高压多核 NMR 装置によって、超臨界条件下における化学反応のその場観察を可能とした[30-32]。特に、高温高压水媒質中での無触媒化学反応を主たる対象として、その場観察でのみ検出可能な反応中間体を捉えることができる。特に、水素の生成や熱水中での

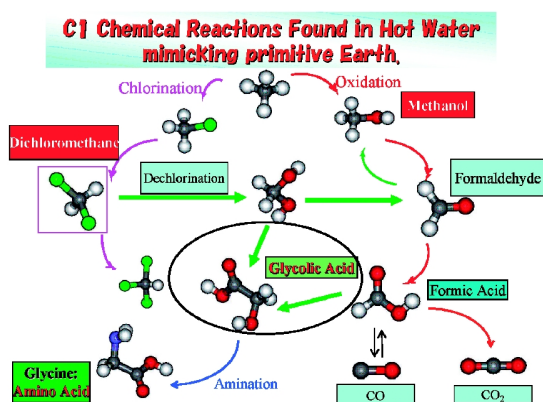


Fig. 1. (Color online) The C1 chemistry in supercritical water; new reaction pathways under hydrothermal conditions.

Hydrothermal C1 Chemistry before Origin of Life

In hot water, several reaction paths are available for C1 compounds and the C1 chemistry is rich even without catalysts

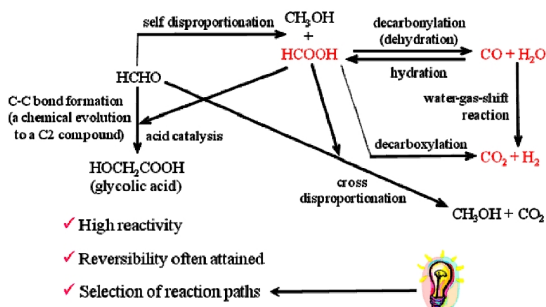


Fig. 2. (Color online) Hydrothermal C1 chemistry before origin of life.

炭素原子 1 個を持つ分子の化学—C1 化学—の合成機構の解明が期待される。これは、超臨界水内無触媒反応の開拓により、新燃料開発、グリーンケミストリーおよび化学進化論の発展に寄与するものである。通常の水にない、有機溶媒では得られない特性が超臨界水の魅力である。超臨界水は 21 世紀のグリーン溶媒であり、常温水中に難溶性有機物を自由に溶解する力がある。その結果、Figs. 1, 2 に示すように、常温常圧で不可能であった新有機反応を高温水・超臨界水中で起こさせることが可能となった。その多くは無触媒での実現が可能であるので、Fig. 3 に示すような新しい水素エネルギーサイクルへの応用が期待される。

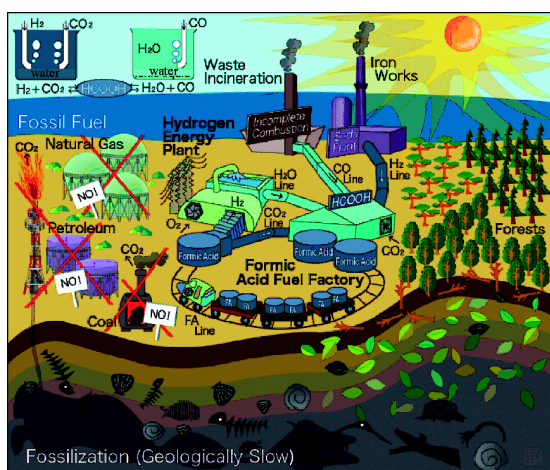


Fig. 3. (Color online) The hydrogen-water-energy-cycle via formic acid intermediate by using the water-gas-shift reaction.

3.2 有機塩素化合物

我々の最初の反応研究はゴムのリサイクル超臨界水反応[33]から始まった。当然、NMR 分光学を駆使した研究であったが、複雑なゴムの研究は困難をきわめた。その後、有機塩素化合物の脱塩素による無毒化の研究に着手した[34,35]。使用後の有機塩素化合物を焼却処理すると、燃焼温度の十分高くない炉では毒性の強いダイオキシン類が生成し、環境汚染を引き起こす危険性がある。これが大きな社会問題となっていた。そこで、超臨界を含む高温水を使って閉鎖系で湿式燃焼させ、脱塩素化する反応過程の解明を目標にして研究が進められた。より重要な観点は、毒物や廃棄物の単なる分解ではなく、有用物質へ転換・リサイクルすることである。ジクロロメタン CH_2Cl_2 は安定有機溶媒として工場および実験室で広く一般に使用されてきたが、気化しやすいので使用・回収時には取り扱いに注意すべき物質である。このジクロロメタンを熱水中で反応させると、C-Cl 結合は加水分解により C-OH 結合に転換される。すなわち、 CH_2Cl_2 はメタンジオール $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ となる。メタンジオールは、ジェミナル位置に水酸基を配した多価アルコールで、最も単純なホルムアルデヒド HCHO の水和体であることに気がついた。簡単な物質 CH_2Cl_2 から出発して教科書に載っていない、シンプルで新しい反応の数々が発見された (Figs. 1-3 を参照)。

3.3 アルデヒドの自己および交差不均化反応

ホルムアルデヒドの水熱反応として、通常の有機化学の教科書に記述されていない、非 Cannizzaro タイプの不均化反応が無触媒ないしは酸性条件で起こることが発見された[36]。この不均化反応 disproportionation で、2 分子のホルムアルデヒドの一方は還元されてメタノール CH_3OH となり、他方は酸化されてギ酸 HCOOH となる。これは、これまでの Cannizzaro タイプとは異なる不均化反応が無触媒ないしは酸性条件で起こりうることを意味する偶発的な発見であった (Fig. 2)。さらに重要なことは、生成比、メタノール/ギ酸が 1 ではなく、その数倍に及ぶことである。この意外な事実はホルムアルデヒド同士の無触媒自己不均化反応以外に、親分子のホルムアルデヒドと生成したギ酸が交差不均化反応を起こすことを示す。この熱水反応は使用済みのジクロロメタンを焼却処分して捨てるのではなく、脱塩素化して有用な有機物質メタノールに転換・改質する反応過程として有用であり、「地球に優しい反応」である[36-41]。ここで C1 分子について議論した無触媒自己、交差不均化反応は、炭素数の多い、他のアルデヒド類一般についても可能であることを示した[37-39]。

3.4 水熱 C-C 結合生成反応と化学進化

極めて簡単な分子構造を持ち、広範に使用されているジクロロメタンの熱水反応の(濃度、温度、酸性度)制御により、さらに驚くべき新反応が発見された[42-44]。ホルムアルデヒドの水和体とギ酸の間で新たな C-C 結合をつくることがわかった。分子間に炭素-炭素結合を作る反応は有機合成において極めて重要である。人名反応である Diels-Alder や Friedel-Crafts はその典型例である。これらの合成反応は有機溶媒と触媒を必要とするのに対して、新反応は水中の反応である。ジクロロメタンだけでなくトリオキサンやホルマリンから出発して、生成するホルムアルデヒドの水和体とギ酸の間で新たな C-C 結合をつくることができる。その速度論的解析が行われたが、ここでは詳細を省略する。無害化の研究に使われたジクロロメタンと水だけを出発物質にすれば、 300°C 以下の熱水中で、洗浄その他に有用なグリコール酸 HOCH_2COOH を合成することができる。これは有機塩素化合物から金属触媒なしで分子間に新たな炭素-炭素結合が生じたこと (C1→C2) を意味し、有機合成の観点から画期的で

ある。

表面を海に囲まれた原始地球は、誕生期の単純低分子から、炭素数の多い炭化水素、脂質、アルコール類、脂肪酸、アミン類、糖、窒素を含む環状塩基、アミノ酸を多様に生成し、生命の誕生を準備した。この物質変化の過程は今も謎である。さらに、複雑な生体関連分子として、生命を支える基本物質の炭水化物、蛋白質や核酸（DNA）を生成し、分子の非区別性から生命体組織の区別性への質的転換の起点となる膜形成が行われた。これらの生体関連分子を創生する反応場や反応経路が何であったかを推論・証明することが化学進化論の対象である。進化論にはいろいろなシナリオがあるが、光を必要としない、暗黒の深海における水熱反応のシナリオも重要であるに違いない。炭素 1 個を含む C1 化合物の熱水反応についてまとめられた Figs. 1, 2 に示すとおり、グリコール酸はアミノ化によって最も簡単なアミノ酸、グリシン $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ に転換することが出来る。同様に、アセトアルデヒド CH_3CHO からアラニン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ ができる。これは熱水反応の化学進化への寄与を示唆する[45]。

生命誕生の前夜として、Darwin (1809–1882) は原始スープ説を唱え、Oparin (1894–1980) は溶液中の親水コロイドの粒子集合系を考えた。また、簡単な気体のメタン、水素、アンモニアと水の混合系に対する光（雷のモデル）反応を想定した Urey やその弟子 Miller [46] の化学進化仮説は有名である。仮定された混合系組成は、二酸化炭素を含む原始大気のものに対応しないとの批判が後になされたが、宇宙・地球に大量のメタンが存在したことは確かである。メタン源から何が出来たのか。分子構造から考えて、最も還元された状態の C1 分子であるメタン CH_4 が段階的に酸化されると、メタノール $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ ホルムアルデヒド $\text{HCHO} \rightarrow$ ギ酸 $\text{HCOOH} \rightarrow$ 二酸化炭素 CO_2 に変化する。還元性の不活性気体分子がアミノ酸につながる連鎖の接合点がメタンでも二酸化炭素でもなく、これらの中間に位置する、比較的活性なギ酸にあるとの考え方に本説[45]の特徴がある（Fig. 1 を参照）。地球の歴史と関係の深い化学進化の諸説については、本誌に掲載された、古川による「隕石の海洋衝突による有機物生成」の総説[47]およびそこに引用された文献を参照されたい。

3.5 水性ガスシフト反応の中間体・ギ酸の発見

水素は究極的にグリーンな燃料である。グリーン度を H 数/C 数と定義すれば、水素の値は無量大（メタン CH_4 やメタノール CH_3OH のグリーン度は 4 で、重油等の鎖状炭化水素の値は～2 で、石炭は～0）であるからである[16]。水素の燃焼で生じるのは水だけである。



この反応が緩やかに制御されたとき、環境に優しい燃料電池による発電の源となる。いうまでもなく、これは水の電気分解や光分解によって水素と酸素を得る反応の逆反応である。



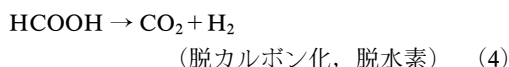
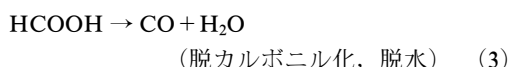
すなわち、水素の循環反応（双方向反応）を人類に役立てる反応の一例である。これは、ある（酸化還元反応という）意味で、鉄の利用に類似している。人類は酸化鉄の鉱石を掘り出し、高温の溶鉱炉でコークス（炭素）の存在下で還元反応を起こして金属鉄を得ることに成功した。人類の文明はこれにより飛躍的に発展した。今日でも鉄の需要量はどこかの国における急速な発展・工業化を反映する、文明進歩のバロメータとなっている。燃料資源とともに鉄の価格も最近急上昇を続け、2008 年夏をピークにして降下した。これもまたエネルギー・資源の問題である。

水素は理想の燃料であるが、液化温度が超低温であり、メタンの液化コストよりもはるかに大きなエネルギーコストを要する。沸点は -253°C と低く、この温度での密度も 0.07 g cm^{-3} と小さい。もし、水素ガスを「室温付近で安定領域をもつ適当な別の液体物質」の姿にかえて「貯蔵し、搬送し、再生」させることに成功すれば、燃料電池や燃料電池自動車を超えて、水素電池や水素エンジン自動車の開発が夢でなくなる。ガソリンステーションに替わって、水素ステーションも全国各地に出現するであろう。すなわち、水素燃料技術は飛躍的に進歩し、21 世紀のエネルギー危機の回避に貢献するに違いない。水素貯蔵のための「化学タンク」が見つければ、文明は革命的にグリーン度を増し、地球に優しい、持続的発展に光明がさす。

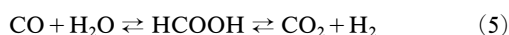
Fig. 3 に示すように、ギ酸 HCOOH がこの「化学タンク」の役目を果たしうる物質であることが発見された[48,49]。ギ酸の液体状態は 8.4 から 100.8

℃の範囲にあって、水の液体状態の温度範囲に非常に近く、不燃性の水への溶解が自由である。ギ酸水溶液からの水素供給・保存は水素のハンドリング上避けられない困難さの解消につながる。ギ酸水溶液から水素を供給するアイディアは偶然に生まれた。ギ酸の熱水中での分解反応過程が二つ、競争的に存在することを見つけた[49]ことがきっかけである。温度効果、濃度効果、酸添加効果、金属触媒効果を明確にした研究[48]が大きな転換点となり、特許の申請となった。

炭素原子 1 個を持つ (C1) 分子であるギ酸が水素の「化学タンク」の役目を果たしうる物質であることを見つけるきっかけとなったのは、亜臨界条件での熱水 (275–350℃) 中のギ酸分解反応の研究である。ギ酸の分解には 2 つの競争的反応経路があることがわかった。それらは次の通りである。



論文中[49]でも言及したが、最近、ギ酸の熱水反応は注目されている[1–3,50]。多くの研究は水素が生成する反応(4)に向けられていた。著者らのグループは数年前から一酸化炭素と水に分解する反応過程(3)の存在に気付いていた。一般のアルデヒド類の亜臨界・超臨界水反応の経路選択則の確立を意図した研究において、アルデヒド基は無触媒不均化反応に加えて、脱カルボニル化するという反応パターンを見出していた[37–39]。ギ酸も最小のカルボン酸であると同時に水酸基をもつ C1 アルデヒドである。ホルムアルデヒドの水素を親水性の水酸基に置換しただけであり、強い還元性が残っている。このように、ギ酸の競争的分解反応の過程が逆反応を示すことに気付いたことが、ギ酸は水素の「化学タンク」の役目を果たしうる物質であることを見つけるきっかけとなった。さらに、この可逆性の発見は、ギ酸の分解反応を水性ガスシフト反応に結びつけた。水性ガスシフト反応を、中間体としてギ酸を加えた形式に書き直す



この式で示すとおり、水性ガスシフト反応により水素を取り出すことができるだけでなく、その中間状態として、水素をギ酸分子の中に「貯蔵」すること

ができる。一酸化炭素はコークス (純炭素) と高温水蒸気を反応させること (水性ガス反応) によって水素と共に得られる。したがって、炭素と水という無機物からギ酸という有機物が「化学進化」したことになる。さらに重要なことは、炭素は水と 2 段階 (水性ガス反応と水性ガスシフト反応) の反応によって、水素を供給することが出来る、優れた非金属還元剤と見なすことが出来る。このように、反応式 (5) は有名な水性ガスシフト反応の最新バージョンである。最近、式 (5) に含まれる反応過程の平衡定数が理論的に計算され[51,52]、実験的に求められた値との合理的な対応関係が確認された[53]。そのパラメータは反応 (5) の応用、設計、反応制御に有用である。このようなエネルギーサイクルが実現された夢の社会を描いたのが Fig. 3 である。

3.6 反応化学種の水和自由エネルギー計算

物体の安定位置が重力のポテンシャルによって決まるように、分子集合体の安定性は化学ポテンシャルによって決まる。温度の調節によって反応を望む方向に自由に制御する技術を確立するためには、反応の吸熱性・発熱性だけでなく、分子数の変化 (増減) に伴う並進エントロピーの増減を理解することも重要である[16]。これらを総合的に捉えて、自由エネルギー“風景”を確立することが大切である。今そのような解析が新しい溶液論「エネルギー表示法」の枠組みの中で計算科学的手法によって発展しつつある[2,41,51,52]。この理論的方法によれば、測定が困難であるか手段を欠く場合、あるいは大きな分子に対しても、化学ポテンシャルが求められる。

新しい形式に書き直された水性ガスシフト反応 (5) に含まれる 2 つの化学平衡に関する自由エネルギーダイアグラムを、Fig. 4 に示す。電子エネルギーの変化に匹敵する、顕著な効果を示す水和のパワーにより、ギ酸と「水+一酸化炭素」の平衡およびギ酸と「水素+二酸化炭素」の平衡過程の優先性が逆転し、ギ酸と分解成分がより均衡した状態の方向に変化することがわかる。言い換えると、ギ酸の生成および分解において、どちらの場合にも仕込みの反応物と生成物との存在比がより等しい方向に変化する。教科書的な用語にしたがえば、この反応に対する溶媒効果は、親水性のギ酸および水分子に対する強い安定化作用であり、疎水性の水素および二酸化炭素に対する非常に強い不安定化作用である。安定性の議論に用いた疎水性と親水性という両極の

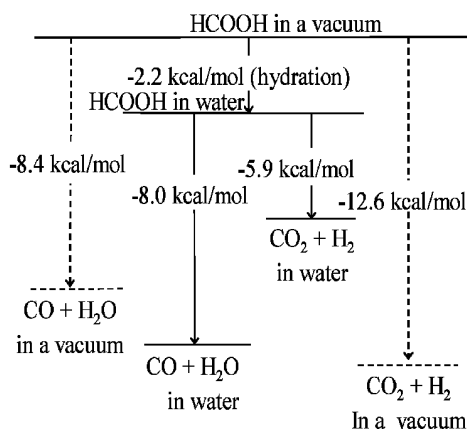


Fig. 4. Free-energy diagram for the H_2O and H_2 decomposition pathways of formic acid in vacuum at 300°C and in hot water at 300°C and 10 MPa . The free-energy diagram plays a key role in controlling or designing the reaction conditions for the storage of hydrogen from water.

概念は、水環境を必要とする生態系の複雑な過程が疎水性経路と親水性経路のどちらを選ぶかを定める「経路選択則」として重要な役割を果たしている。水和現象は生体分子の疎水基と親水基の選択的機能差を発現するだけでなく、しばしば予想を遥かに超える反応パスコントロールに寄与する。

反応熱だけでなく、化学平衡の自由エネルギーが、熱水の密度変化によってどのように変化するかを明らかにし、その原理を利用して化学反応や化学平衡を調節・制御する新技術が可能になるものと期待される。高温ではエネルギー項よりもエントロピー項が大きく寄与すると予想するのが普通であるが、斥力よりも引力の影響が強くなる超臨界水では依然としてエネルギーの役割は極めて重要であり、超臨界水反応の生成物はランダム化することなく、極めて鋭く制御された反応経路を示す場合が多い。また、ほとんど起こらないとみなされていた遅い反応が高温高压水では秒の時間スケールで起こるように高速化し、無触媒超臨界水反応の工業的利用価値も高い。未だに、超臨界水中で新規な反応が起こる原因を、古典的化学の概念—水の電離によって生じたプロトンの作用—to求める事例が見られるが、それは間違いである[54]。中性の超臨界水分子、クラスターの部分電荷のマイクロ電場界面の役割で起こる[55,56]のである。この新しい視点からエーテルの超臨界水反応の系統的研究が展開された。詳細は文献に譲るが、エーテルから無触媒でアルデヒドが生

成する過程を見つけたことが重要である。その理由は、これによってエーテルの熱水反応も Figs. 1, 2 で論じられた興味深い反応サイクルに組み込まれることになるからである。

3.7 熱水反応から見たエネルギー問題

21 世紀の中盤から後半には、真に深刻なエネルギー問題が人類を襲う危機が到来するかもしれない。化石燃料の石油は有限であるからである。学問研究の目的のひとつは将来を見据えて、人類の危機を回避することである。基礎研究は現在のためというより未来のためにある。炭素税や環境税の設定あるいは二酸化炭素の排出権取引は過渡的措置に過ぎず、不十分である。焦眉の課題は新たな科学による技術のイノベーションである。

化石燃料の枯渇を予想して、再生可能エネルギー源の開拓・開発が進められている。最近の石油価格の高騰は記録的なものであり、「地勢的な理由」、「政治的な背景」もあるが、それだけではない。地球の歴史とともに生成された化石燃料物質には、時間・空間・元素的制約があり、燃料使用量の急激な増大（アジア、南アメリカ、南アフリカの急速な成長）は石油燃料の枯渇を招く危険性がある。一年から十数年の短時間スケールでの光合成と億年単位の長時間スケールでの化石燃料生成とは位相がマッチングしていない（Fig. 3 参照）。位相不一致問題の克服のヒントは、生命誕生（光合成のはじまり）よりも前の初期地球における超臨界水反応場での化学進化に学ぶことから得られる。化学進化の創生は反応の時間スケールを選択・制御する自由をもたらす。消費の時間スケール（スピード）と生産の時間スケールをマッチングさせるには人工的化学進化の道を開拓するしかない。光合成由来の化石エネルギー・燃料物質への依存体質からの脱却は古くて新しい問題である。

人類がエネルギー源として利用してきたものをまとめてみる。(1)木材・木炭、(2)太陽熱、(3)太陽光、(4)化石燃料（石炭・石油）、(5)原子力、(6)水力（ダム、川、海の干満）、(7)風力、(8)バイオマス（メタノール抽出等）、(9)電池、(10)液化天然ガス、(11)新エネルギー源（水素・メタンハイドレート）。化石燃料に依存しない方法は、(3)太陽光（ソーラーエネルギー）、(5)原子力（核反応エネルギー）、(6)水力（地球循環している水—雨・雪—の位置エネルギー）、その他に、人間を含む動物の筋肉による労働力（人

力、牛馬の牽引力)がある。これらの方法およびその組み合わせは化石燃料に依存せず、温室(グリーンハウス)効果のある二酸化炭素の放出を抑制する手段として重要である。一方、炭素と水素の燃焼反応から化学エネルギーを開放する技術は人類の歴史とともに始まっており、人類の歴史が終わるまで続くに違いない。発電におけるボイラー、自動車のエンジンにおける燃焼反応は、他を圧倒する規模で、人類の文明的生活を支えている。電気自動車の開発が進んでいるが、エネルギー全体に占める割合は小さく、この状況から脱却するには、まだ時間がかかる。この燃焼化学の問題について考えてみる。

化石燃料、バイオマスの燃焼反応の基本は燃料に含まれる炭素 C と水素 H の酸化である。反応式は次のように書ける。



この熱反応のエネルギー収支は大幅にプラスであり、大量のエネルギーが反応系の外に向かって放出される(発熱反応)。この原理にしたがって、化石燃料の消費により得たエネルギーをタービンによって電気的エネルギーに変換し、得られた電力エネルギーを様々な形のエネルギーに変えて、人類は産業革命を起こし、生産活動、知的活動、娯楽活動、戦争をしてきた。その意味で、光合成により光エネルギーが変換された化学結合(C-C, C=C, C≡C, C-H, C-O-H, C-O-C)中に蓄えられた化学エネルギーを、人類はいわば「食べている」のである。燃料としての石油消費量は物質合成の原料としての消費量とは比較にならないほど大きい。この事実を、我々は化学工学的に正しく認識しなければならない。

燃料の利用形態として、①固体(マキ、枯草→石炭)、②液体(石油)、③気体(液化天然ガス、メタン)へと冷却技術の進歩と共に推移し、生成・輸送・貯蔵・燃焼の各過程のコストは状態に依存するがグリーン度が増している。固体の密度と液体の密度には大差ないが、気体の密度は数百分の一に(エネルギー密度が)低下する。輸送・貯蔵にはコンパクトな(高密度)①固体、②液体が便利であり、低コストにつながる。一方、燃焼過程は③気体状態で起こる。常温常圧での状態としては、燃料の歴史は固体→液体→気体へと移行してきている。木炭や石炭は室温で固体の燃料である。石炭化学の次に登場した石油化学は原油を種々の液体燃料に加工(石油

クラッキング、石油精製)して利用する。最近では、液化天然ガスの主成分であるメタンおよび燃料電池やロケットに使われる水素(H₂)等の燃料が注目されている。固体に比べ液体は輸送・保存・燃焼に関する過程で有利である。これに比較して、常温常圧で気体の燃料は有利な点と不利な点があり、その利用には工夫が必要である。加圧すれば密度は増大するが、高压容器が必要となり、安全管理のコスト高をまねく。ありとあらゆる科学の先見的設計力を駆使して、この困難を克服することが大切である。

総説を終える前に、水素エネルギーの貯蔵とギ酸燃料という考え方についてまとめる(Fig. 3を参照)。水素エネルギーという言葉は社会に広く普及してきているが、一般人が水素エネルギーを目にする機会はまだまだほとんどない。環境問題への関心の高まり、二酸化炭素放出量の削減が全世界の今世紀最大の関心事となったにもかかわらず…。実用化の大きな壁となっているのが、水素の貯蔵法である。水素は室温で気体であるため、貯蔵するとなると石油の約1000倍の空間が必要になってしまう。水素は、あらゆる化学物質の中でもっとも沸点の低い物質のひとつで、天然ガスのように圧縮して液化することもまた難しく、現実的でない。さらに、水素は爆発性の気体であり、取り扱いを誤っては大惨事となる。いかにして安全に水素を蓄えるかということが、水素エネルギー研究開発における重要課題となっている。水素をより安全でコンパクトに貯蔵するために、ギ酸という化合物に注目し、ギ酸と水素の相互変換反応を利用する方法を我々は研究している。水性ガスシフト反応、式(5)の条件制御によって、一酸化炭素と水からギ酸を合成することも、二酸化炭素と水素からギ酸を合成することもできる。また、その逆に、ギ酸を分解して水素を発生させることもできる。これを応用すると、ギ酸という形で水素エネルギーを貯蔵したり、輸送したりすることができる。太陽光発電で合成した水素や、植物の光合成で得られる有機物から導かれる一酸化炭素を原料としてギ酸を作ることもできる。これは、太陽エネルギーからギ酸という人工燃料を合成したことになる。ギ酸の液相領域は水とよく似ている。ギ酸は人体には刺激性が強いが(アリの毒の主成分)、水素のように爆発する危険が少ない点で安全である。ギ酸工場で生産されたギ酸燃料は、消費地に輸送し、必要な場面でギ酸を二酸化炭素と水素に変換すればよい。ここで発生する二酸化炭素は回収され、新たに水素と

反応させてギ酸をつくる原料として再利用される。二酸化炭素は、いわば水素のための容器であり、飲料水の入ったペットボトルと同じようにリサイクルされるのである[1,2]。

4. おわりに

高温高压水の化学反応に関する基礎研究が、化学進化の理解への手がかりとなり、エネルギー資源と地球環境の問題解決に貢献する可能性をもつことを示した。水素を生み出す反応サイクルの基礎研究はグリーンケミストリーの中心部分であり、シンプルな反応の実用化が期待される。超臨界・熱水反応の基礎研究(理論と実験)は、地球環境という厳しい条件に適合する反応の発見と制御に役立つことを示した。地球の温暖化に影響するエネルギー資源の問題は、食糧問題とともに今世紀最大の課題であり、世界人類の平和と安全に関係する問題である。化学知識のすべてを動員して、水素の問題と取り組むことが重要である[1,2]。

著者の一人(M.N.)は、成書[57]および十数年前の本誌小特集「有機反応に対する圧力効果」[58]において、「高圧力と有機反応」の課題を反応ダイナミクスの視点から取り上げた。そこでは、Kramersの反応理論の妥当性のテストを、溶媒の粘性係数を圧力(密度)を変えることによって行うことの重要性を指摘した。本総説では、その後の高压反応の研究を一味違う視点で展開した成果をまとめ、未来を展望した。それは感慨深い時の流れである。

謝 辞

本研究は科学研究費・基盤研究(A, B)、戦略的基礎研究および学術創成研究、ENEOS 水素基金等からの支援によって推進された。ここに記して深甚の謝意を表す。また、寄附による水化学エネルギー(AGC)研究部門の設置に対し Asahi Glass Company, Ltd. および株式会社産業科学研究開発センターの高倉満博士に感謝する。

参考文献

- [1] 中原勝, 松林伸幸, 八坂能郎: 化学, **62**, 12 (2007).
- [2] 松林伸幸, 中原勝: 化学, **63**, 12 (2008).

- [3] 中原勝: ENEOS Technical Review, **50**(1), 5 (2008).
- [4] 中原勝: 高圧力の科学と技術, **4**, 186 (1995).
- [5] 中原勝: 水熱科学ハンドブック, 山崎伸道他編(技報堂, 1997), 第2章, p. 21.
- [6] 松林伸幸, 中原勝: 高圧力の科学と技術, **6**, 16 (1997).
- [7] 松林伸幸, 中尾奈穂子, 中原勝: 高圧力の科学と技術, **10**, 283 (2000).
- [8] 松林伸幸, 中原勝: 高圧力の科学と技術, **13**, 320 (2003).
- [9] 中原勝, 若井千尋, 松林伸幸: 新しい高圧力の科学, 毛利信男編(講談社サイエンティフィク, 2003), 第4.2章(流体・溶液物性研究への応用), p. 147.
- [10] 中原勝, 松林伸幸: ぶんせき, **29** (2004).
- [11] 中原勝: 熱測定, **31**, 14 (2004).
- [12] 中原勝: 日本ゴム協会誌, **77**, 29 (2004).
- [13] 中原勝: 水の事典, 太田猛彦他編(朝倉書店, 2004), 第4章, p. 3.
- [14] 中原勝: 高圧力の科学と技術, **15**, 224 (2005).
- [15] 松林伸幸, 中原勝: 現代化学, No. **410**, 40 (2005).
- [16] 中原勝: 集合系の熱力学・統計熱力学(岩波書店, 2007).
- [17] F.N. Spiess, K.C. Macdonald, T. Atwater, R. Ballard, A. Carranza, D. Cordoba, C. Cox, V.M. Diaz Garcia, J. Francheteau, J. Guerrero, J. Hawkins, R. Haymon, R. Hessler, T. Juteau, M. Kastner, R. Larson, B. Luyendyk, J.D. Macdougall, S. Miller, W. Normark, J. Orcutt, C. Rangin: Science, **207**, 1421 (1980).
- [18] R.W. Show, T.B. Brill, A.A. Clifford, C.A. Eckert, E.U. Franck: Chem. Eng. News, **69**(51), 26 (1991).
- [19] J.S. Seewald: Nature (London), **370**, 285 (1994).
- [20] C. Huber, G. Wächtershäuser: Science, **276**, 245 (1997).
- [21] R. Noyori, Invited Ed.: Chem. Rev., **99**(2) (1999).
- [22] D. Broll, C. Kaul, A. Kramer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehne: Angew. Chem., **38**, 2998 (1999).
- [23] A.R. Katritzky, D.A. Nichols, M. Siskin, R. Murugan, M. Balasubramanian: Chem. Rev., **101**, 837 (2001).
- [24] A.R. Katritzky, S.M. Allin, M. Siskin: Acc. Chem. Res., **29**, 399 (2001).
- [25] N. Akiya, P.E. Savage: Chem. Rev., **102**, 2725 (2002).
- [26] J.M. DeSimone: Science, **297**, 799 (2002).
- [27] M. Watanabe, T. Sato, R.L. Smith, Jr., K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus: Chem. Rev., **104**, 5803

- (2004).
- [28] M. Nakahara: in *Water, Steam, and Aqueous Solutions*, edited by M. Nakahara, N. Matubayasi, M. Ueno, K. Yasuoka, K. Watanabe, (Maruzen, Tokyo, 2005), p. 12.
- [29] A. Kruse, E. Dinjus: *J. Supercrit. Fluids*, **39**, 362 (2007).
- [30] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Chem. Phys.*, **122**, 11082 (2005).
- [31] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara, T. Ikeda, T. Anai: *JEOL News*, **42**, No. 1, 16 (2007).
- [32] 吉田健, 松林伸幸, 中原勝, 池田武義, 穴井孝弘: *日本電子 News*, **39**, 2 (2007).
- [33] M. Nakahara, T. Tanno, C. Wakai, E. Fujita, H. Enomoto: *Chem. Lett.*, 163 (1997).
- [34] Y. Yamasaki, H. Enomoto, N. Yamasaki, M. Nakahara: *Chem. Lett.*, 83 (1999).
- [35] Y. Yamasaki, H. Enomoto, N. Yamasaki, M. Nakahara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2687 (2000).
- [36] Y. Tsujino, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *Chem. Lett.*, 287 (1999).
- [37] Y. Nagai, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *Chem. Lett.*, **32**, 310 (2003).
- [38] Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *Chem. Lett.*, **33**, 622 (2004).
- [39] Y. Nagai, S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 11635 (2004).
- [40] S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **111**, 2697 (2007).
- [41] N. Matubayasi, S. Morooka, M. Nakahara, H. Takahashi: *J. Mol. Liq.*, **134**, 58 (2007).
- [42] C. Wakai, S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara: *Chem. Lett.*, **33**, 302 (2004).
- [43] S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *Chem. Lett.*, **33**, 624 (2004).
- [44] S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6610 (2005).
- [45] S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **112**, 6950 (2008).
- [46] S. L. Miller: *Science*, **117**, 528 (1953).
- [47] 古川善博: *高圧力の科学と技術*, **19**, 195 (2009).
- [48] C. Wakai, K. Yoshida, Y. Tsujino, N. Matubayasi, M. Nakahara: *Chem. Lett.*, **33**, 572 (2004).
- [49] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7479 (2004).
- [50] 日経産業新聞, 平成 21 年 6 月 3 日付, 11 面.
- [51] N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Chem. Phys.*, **117**, 3605 (2002).
- [52] N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Chem. Phys.*, **122**, 074509 (2005).
- [53] Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11082 (2006).
- [54] Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 691 (2004).
- [55] Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3550 (2005).
- [56] Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3558 (2005).
- [57] 中原勝: *高圧流体技術*, 蒔田薫, 西原正夫編, (丸善, 1992), 第 12 章高圧流体反応, p. 167.
- [58] 中原勝: *高圧力の科学と技術*, **2**, 93 (1993).
- [2009 年 11 月 16 日受付, 2010 年 1 月 7 日受理]
© 2009 日本高圧力学会