

臨界点近傍ならびに超臨界二酸化炭素中におけるキラル光化学反応

井上 佳久 (大阪大), 澤田 昌幸 (大阪大), 夏井坂 誠 (JAXA), 西山 靖浩 (奈良先端大), 垣内 喜代三 (奈良先端大), 永澤 眞 (シン・コーポレーション), 松本 雅光 (シン・コーポレーション), 出口 茂 (海洋研究開発機構)

Chiral Photochemistry in Near- and Supercritical Carbon Dioxide

Yoshihisa Inoue*, Masayuki Sawada, Makoto Natsuisaka, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi, Makoto Nagasawa, Masamitsu Matsumoto, Shigeru Deguchi

*Osaka University, Suita, Osaka 565-0871

E-Mail: inoue@chem.eng.osaka-u.ac.jp

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, Chiral photochemistry, Asymmetric reaction, Colloidal behavior, Microgravity

1. はじめに

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、対象とする系がメゾ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、「メゾス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「臨界密度ゆらぎ中での化学過程」WG を立ち上げ、活動を開始した。

(1) 臨界点近傍でのキラル光化学反応

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

「臨界密度ゆらぎ中での化学過程」WG では、上記 2 テーマの内、航空機実験による重力効果の検証により適した「臨界点近傍でのキラル光化学反応」に注力して活動を進めてきた。

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、平成 20 年度までに、小型で自動運転が可能な航空機実験用光反応装置を開発した¹⁰⁾。本装置はコンパクト（およそ 300×200×150mm の金属製密閉容器 2 個で構成）かつ自動運転が可能であるので、航空機、旋回腕、小型ロケット、宇宙往還機、回収衛星、ISS などに容易に搭載が可能である。

平成 21 年度には、微小重力化学分野では初となる航空機実験を行い、ゆらぎの尾根線より下の領域で、地上実験と航空機実験の結果が異なる可能性を示唆する結果を得た。

平成 22 年度には、キラル光化学反応において生成する励起状態錯体へのクラスタリングに与える重力の影響を明確にすると同時に、微小重力下での実験のデータ再現性の厳密な検証を効率よく行うために、試料セルを 1 個から 3 個に増設するとともに、より高い光学収率を与え、微小重力効果の検証により有効と考えられる新たなキラル増感剤を用いた。計 11 回（2010 年 10 月 16 日、10 月 18 日、11 月 1 日、11 月 2 日、2011 年 1 月 11 日、1 月 13 日、1 月 14 日、2011 年 2 月 4 日、2 月 7 日、2 月 8 日、2 月 9 日）の航空機実験を行ったところ、やはりゆらぎの尾根線より下の領域において、地上実験とは異なる

可能性を示唆する結果を得た。

本年度は、平成 22 年度にその有効性が確認された同じ系で、光反応装置とサンプル回収、光学収率の分析条件の改善を行った上で、より多くのデータを取得すべく航空機実験を継続している。これまでに 4 回（2011 年 12 月 16 日、12 月 17 日、12 月 20 日、12 月 21 日）の微小重力実験を行っており、平成 22 年度の予備的結果を補強する結果を得た（詳細はシンポジウムにおいて報告）。本年 2 月にもフライトを予定しており、さらに条件を変えてキラル光化学反応に対する微小重力効果の有無とその有効性を確認する予定である。

4. 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. 辻井 薫、出口 茂、微小重力下における化学過程、日本マイクログラビティ応用学会誌、8 巻 4 号、144-149
7. T. Koyama, S. Deguchi, S. Mukai, S. Ota, K. Tsujii, Unusual long-range repulsion between surface of silica-beads forming 2D hexagonal crystals in supercritical fluids, 8th Liquid Matter Conference (University of Vienna, Vienna, Austria), September 6-10, 2011.
8. 小山岳人、出口 茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井 薫、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 3、日本物理学会 2011 年秋季大会（富山大学、富山）、2011 年 9 月 21 - 24 日
9. 小山岳人、出口 茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井 薫、超臨界流体中におけるコロイド結晶の連続的変化と普遍性について、関東ソフトマター研究会（東京大学生産技術研究所、東京）、2011 年 11 月 12 日
10. 夏井坂誠、西山靖浩、井上佳久、永澤 眞、松本雅光、出口 茂、航空機実験用超臨界 CO₂ 光反応装置の開発、日本マイクログラビティ応用学会第 25 回学術講演会（IHI 横浜事業所内ゲ

- ストハウス、横浜)、2011年11月28-29日
11. 小山岳人、出口 茂、向井貞篤、太田沙由紀、辻井 薫、超臨界流体中のコロイド結晶における連続的格子変化とその普遍性について、日本物理学会第67回年次大会(関西学院大学、西宮)、2012年3月24-27日
 12. M Natsuisaka, K Tsujii, M Shimomura, H Yabu, Y Hirai, T Mashiko, S Deguchi, S Mukai, Y Inoue, Y Nishiyama, M Sawada, K Okumura and K Sakamoto, Microgravity experiments in the field of physical chemistry in Japan, 4th International Symposium on Physical Sciences in Space (Bad-Godesberg, Bonn, Germany), September 11-15, 2011
 13. M. Natsuisaka *et all* 2011 *J. Phys.: Conf. Ser.* **327**