

令和 3 年 8 月 19 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05754

研究課題名（和文）超・亜臨界水 - 有機混合溶媒の局所的水素結合とゆらぎに関するNMRおよび計算機実験

研究課題名（英文）NMR and computer experiments on local hydrogen bonding and fluctuations in super- and subcritical water-organic mixtures

研究代表者

吉田 健（YOSHIDA, Ken）

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・講師

研究者番号：80549171

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：水とシクロヘキサンの二成分混合流体中の自己拡散係数を、パルス磁場勾配スピンエコー法を用いて、超臨界状態および超臨界状態の中密度から低密度まで測定した。NMRによる実験結果と系統的に行った分子動力学シミュレーションと組み合わせ、密度、温度、水のモル分率を変数として、拡散係数に対する多項式フィッティング関数を開発した。水とシクロヘキサンの差異及び水素結合の影響を、拡散係数に対する活性化エネルギーと活性化体積により議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水は、超臨界条件においても強い極性を持ち水素結合を生成する。このような超臨界水中での溶媒和の構造や寿命は、多くの研究者の関心の的であり、重要である。溶質分子の分極、振動は、原子の組み換え現象である化学反応と密接に関連するため、本研究は産業界も注目する超臨界水反応の反応物同士の遷移状態と水和のダイナミクスに関連を解明する糸口となる。本研究で用いる高温NMR装置は、申請者らの独自開発であり、非常にユニークな高分解能NMR装置である。臨界温度が374℃と高い水については、疎水性有機溶媒の組み合わせの報告例は無い。

研究成果の概要（英文）：The self-diffusion coefficients for water and cyclohexane in their binary mixture are determined using the proton pulsed-field-gradient spin-echo method from medium- to low-densities in supercritical conditions. A polynomial fitting function was developed for self-diffusion coefficients with density, temperature, and water mole fraction as variables in combination with a comprehensive molecular dynamics simulation. The effect of hydrogen bonds is discussed through the examination of the activation energies and the activation volumes for the self-diffusion coefficients of water and cyclohexane based on their dependencies on the temperature, density, and water mole fraction.

研究分野：溶液物理化学

キーワード：超臨界水 NMR分光法 分子動力学シミュレーション 水素結合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

超・亜臨界の熱水は、疎水性有機分子を大量に溶かすことのできる安価でクリーンな溶媒として高い関心を集めている。当研究グループでは研究開始時点までに、世界に先駆けて開発した高分解能の高圧高温多核 NMR 装置を用い、純溶媒としての水の並進ダイナミクスを常温から超臨界までの広い温度・圧力(密度)領域において観測した。前例の無い高精度の測定データにより、軽水/重水の同位体効果からみた水素結合の効果、 0.004 g cm^{-3} という極めて低い密度の超臨界水の拡散測定と気体分子運動論の適用限界の検証と、いずれも従来は議論すら不可能であったテーマで論文発表した。さらに水の特異性に焦点を当てるため、無極性有機溶媒(シクロヘキサン、ベンゼン)の純溶媒の並進拡散を参照系として調べ、分子間相互作用の影響の解明に成功した。これらの実験データは、拡散係数のもっとも信頼のおける最新の報告値として国内外から高く評価されている。

純溶媒系での研究の成果により水-有機混合溶媒系に研究を進める状況が整ったため、本研究では、熱水と有機溶媒との二成分混合系における水素結合とミクロ不均一の関係解明に挑戦することとした。高温の混合溶媒では、水素結合が切断され水の部分電荷が分子表面に露出する。この水素結合網の割れ目に、嵩高い無極性有機溶媒が挿入されると、水の並進運動は制約され、部分電荷を帯びた分子クラスター境界の存在寿命が長期化すると予想した。実際に、予備的な検討結果からは、水-水間の強い水素結合の影響が示唆される結果が得られていた。本研究では、実験と理論的・計算化学的アプローチを組み合わせ、分子描像を考究することとした。

このようにユニークな水分子・クラスターの寄与が観測される高温水溶液反応の実例を研究開始の前に発見していた。その1つは、水-有機溶媒(ジメチルスルホキシド、DMSO)混合溶媒中の多糖の分解反応である(参考文献[1,2])。無触媒条件の速度論解析から、糖のグリコシド結合の切断は水の含有率が低いほど速いことを発見した。これは、グリコシド結合の切断が加水分解であることからすると驚くべき微視的效果である。この現象のメカニズムの解明には、水の含有率が低いときに、非プロトン性 DMSO に囲まれて孤立した水分子が、どのように反応サイト(糖の C-O-C 結合の O 原子近傍)へ近接するかを知る必要がある。さらには、合成高分子(ポリビニルピロリドン)の $250 \text{ }^\circ\text{C}$ までの高温 NMR 観測で、有機溶媒(DMSO とクロロホルム)中ではなく水中において最もシャープな NMR 信号を示す(分子鎖の高い運動性を反映)ことを発見した(参考文献[3])。これらの詳細なメカニズムの理解には熱水の微視的なダイナミクスの解明が鍵を握るであろうと注目したことが本研究の着想を得た契機であった。

2. 研究の目的

超臨界水は常温常圧では水に不溶な疎水性分子を溶解させ、また常温では起こりえない反応性を示すことから、新規な反応媒体として注目される。微視的レベルの超臨界水反応の知見を得るには、超臨界条件における水と疎水性分子との間の特殊な相互作用による溶媒和をダイナミクスと構造の両面から理解することが必要である。超臨界水の溶媒としての特性の理解には、高温・高圧の極端条件において有機分子に近接する(溶媒であり、かつ反応物でもある)水分子の構造とダイナミクスの情報が必要であるが、水の臨界温度・臨界圧力はともに高く、これまで実験的研究は困難であった。本研究では、当研究グループでこれまで独自に開発した高感度多核の高温高圧 NMR 法による並進ダイナミクス観測と、理論的手法(分子動力学シミュレーションと溶媒和の動態の解析スキーム)を組み合わせ、水-有機溶媒混合系の動的な分子描像を考究することが目的である。予備的な実験から示唆される不均一な溶媒和(ゆらぎ)と異方的な水素結合がダイナミクスに与える影響の解明を目指した。

3. 研究の方法

高温実験は、NMR 分光器(JEOL ECA500 ワイドボア型)と高温プローブを用いて実施した。自己拡散係数の測定には、プロトンパルス磁場勾配スピンエコー法を用いた。流体試料を石英ガラス製の耐圧セルに封入し、転移温度以上の高温領域(一相状態)にて観察した。低密度での水とシクロヘキサンの二成分系の密度の決定には、以前に我々が提案した化学シフト法を用いた。水-シクロヘキサン系の一相領域における水のモル分率 x_w は、水とシクロヘキサンの $^1\text{H NMR}$ ピークの積分強度で決定した。

MD 計算のソフトウェアは Gromacs 4.6.1、水のポテンシャルには SPC/E、シクロヘキサンには OPLS-AA モデルを用いた。分子数は水とシクロヘキサンの合計で 1000 個とし、水のモル分率 x_w は 0.1 から 0.9 まで計算した。バルク密度 ρ (水とシクロヘキサンの合計のモル濃度)は $1.0\text{--}6.0 \text{ M}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)、温度は 300 から $800 \text{ }^\circ\text{C}$ の各条件で 50 ns の計算を行った。

拡散係数の相関式は、MD と NMR の結果を相補的に用いて得た。拡散係数 D は積 $\rho D/T^{1/2}$ にスケールリングして扱い、項の増減による RMSD への影響が RMSD への影響が 0.1% のオーダーになることを閾値として関数形の収束を判定した。MD 計算による水とシクロヘキサンの D の値の相関式からの RMSD はそれぞれ 1.2% と 1.4% で得ることができた。手法の詳細は参考文献[4]を参照されたい。

4. 研究成果

自己拡散係数の温度依存性は、水素結合などの引力的な分子間相互作用のダイナミクスを明らかにするうえで重要である。ここでは、水とシクロヘキサンの自己拡散係数（それぞれ D_w, D_{ch} と表記）の比 D_w/D_{ch} と活性化エネルギー $E_{a,w}$ および $E_{a,ch}$ を考慮する。これらの量を考察することで密度の不確かさ（約 10%）の影響を除いた議論が可能となる。 D_w/D_{ch} の比を考察することは、一方の成分を他方の成分の内部参照とみなすことに相当する。図 1(a)は、NMR により得られた D_w/D_{ch} の実験値を温度 T の関数としてプロットしたものである。水のモル分率 x_w が大きいほど、温度の増加に伴い D_w/D_{ch} が増加するが、 x_w の値が小さいほど、比 D_w/D_{ch} は温度にほとんど依存しない。これらの傾向は、図 1(b)に示すように、より広い温度範囲を小さな不確かさでカバーする MD の結果から、より明確に示されている。図 1(b)では、密度 ρ を 1.0 M に固定しているが、これは純水の密度 55 M や純シクロヘキサンの密度 9.3 M に比べてかなり低い値である。 D_w/D_{ch} が高い x_w で温度の上昇とともに増加する傾向は、 D_w が D_{ch} よりもはるかに強く T に依存し、より大きな活性化エネルギーを持つことを意味する。これはまさに、強い水素結合効果によるものである。

活性化エネルギー E_a に関しては、得られた多項式型の相関式に基づき、相関式の各項の寄与を分析した。水の E_a には水のモル分率 x_w の一次の項が最も支配的であることがわかった（図 2）。これは、水分子にとっては、溶媒和殻内のシクロヘキサンが水に置き換わり引力的相互作用を持つことが拡散の障壁となることを意味する。シクロヘキサンの E_a は剛体球的な温度依存性（ $D \propto T^{1/2}$ の挙動）に支配されており、 x_w の寄与は小さい。

水素結合数を水分子の密度で規格化した量である \bar{n}_{HB} ($=n_{HB}/x_w\rho = n_{HB}/\rho_w$) を MD 計算から求めた。ここで、 n_{HB} は水素結合数、 ρ_w は水の密度である。 \bar{n}_{HB} は x_w の減少とともに増加し、 x_w への依存性は ρ が大きくなるほど大きくなった。これは、水分子が孤立するほど水素結合が強まることを反映する。この傾向は、 x_w が一定での ρ 依存性にも当てはまった。すなわち、水素結合を形成するペアがより孤立するほど水分子ペア間の水素結合は強化される。この現象は、水の孤立が疎水性共溶媒由来でも空隙由来でも起こる普遍的現象である。

拡散プロセスに対する溶媒和構造の影響を理解するために、微視的なレベルでの分析を行うことは非常に興味深い。この目的に我々は、NMR 実験と MD シミュレーションを相補的に活用した。我々は、局所的な溶媒和構造に関連した動径分布関数（RDF; $g(r)$ ）と、それらの x_w への依存性について、系統的に調べた。図 3 に、 $g_{w-w}(r)$ 、 $g_{ch-ch}(r)$ 、および $g_{w-ch}(r)$ の値を示す。RDF が水の濃

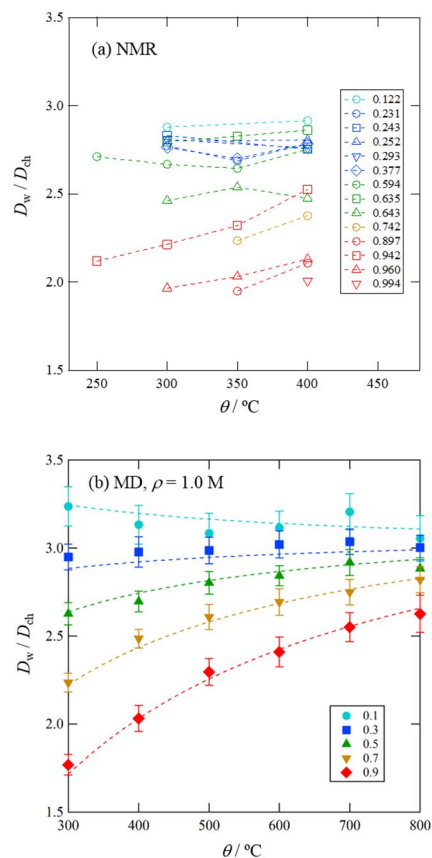


図 1. (a) NMR 実験および (b) MD シミュレーションによって得られた水の自己拡散係数とシクロヘキサンの自己拡散係数の比 D_w/D_{ch} 。図中の凡例の記号に添えた数値は、水のモル分率 x_w を示す。(a)の点を結ぶ線は見やすさのために各点を繋いだもの、(b)の破線の曲線は相関式に基づくフィット値である。

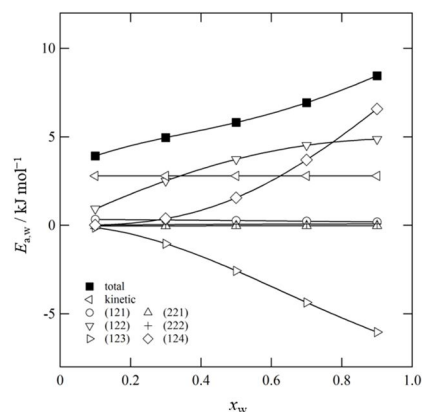


図 2. 水の拡散係数の活性化エネルギー E_a 、気体分子運動論的寄与 $E_{a,kin}$ 、および相関式の各成分の寄与 $E_{a,klm}$ 。温度は 400°C、密度は 1.0M である。各プロットの 3 桁の数字は $E_{a,klm}$ の添え字 klm を示す。 x_w の 1 次項である $E_{a,121}$ は、 x_w に伴う全体の E_a の増加に圧倒的に寄与しており、 x_w の 2 次項である $E_{a,123}$ と 3 次項である $E_{a,124}$ は、それぞれ互いにほぼ相殺されている。

度 x_w によってどのように変化するかを、一定の ρ で調べた。今回の実験で最も低い ρ にほぼ対応する 1.0 M での RDF を図 3(a)-(c) に示す。水-水ペア関数 $g_{w-w}(r)$ は、最初のピークが最も高い。これは、 x_w の全範囲にわたって、このような低い ρ でも水分子間の H 結合が極めて強いことを意味する。シクロヘキサン-シクロヘキサンのペア関数 $g_{ch-ch}(r)$ は、シクロヘキサン分子間のファンデルワールス相互作用に支配されて、2 番目に高い第 1 ピークを持つが、水-シクロヘキサンのペア関数 $g_{w-ch}(r)$ は、微視的な不均一性により、最も小さい第 1 ピークを持つ。 $g_{w-ch}(r)$ の第 1 ピークが最も小さいことから、水-シクロヘキサンのペアは、水-水のペアだけでなく、シクロヘキサン-シクロヘキサンのペアよりも不利であることがわかる。このように、密度不均一性はペアポテンシャルの単純な結合則とは異なり、微視的なレベルで強められている。密度が低い $\rho=1.0$ M でも、水の濃度 x_w が変化しても $g_{w-ch}(r)$ の第 1 ピークがほとんど変化しないのは、ペアの相互作用が優先されているからである。言い換えれば、中心の水分子の周りに水和する水分子の数は、 x_w の増加にほぼ比例して増加する。 x_w の増加に伴う水和数の増加は、 x_w が高いほど D_w/D_{ch} が減少する主な要因となりうる。これは、溶媒和殻内の局所的な分子回転によって水素結合が壊れることで起こる水和殻の開放が、溶質としての水分子のランダムなケージアウトプロセスに伴う並進拡散の支配的な制御因子であることを示唆している。

参考文献

- [1] H. Kimura, K. Yoshida, Y. Uosaki and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, 117, 10987 (2013).
- [2] H. Kimura, M. Hirayama, K. Yoshida, Y. Uosaki and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, 118, 1309 (2014).
- [3] T. Hirano, Y. Miyamoto, S. Amano, K. Tatsumi, T. Anmoto, H. Kimura, K. Yoshida, M. Oshimura and K. Ute, *RSC Advances*, 4, 53079 (2014).
- [4] K. Yoshida and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, 150, 174505 (2019).

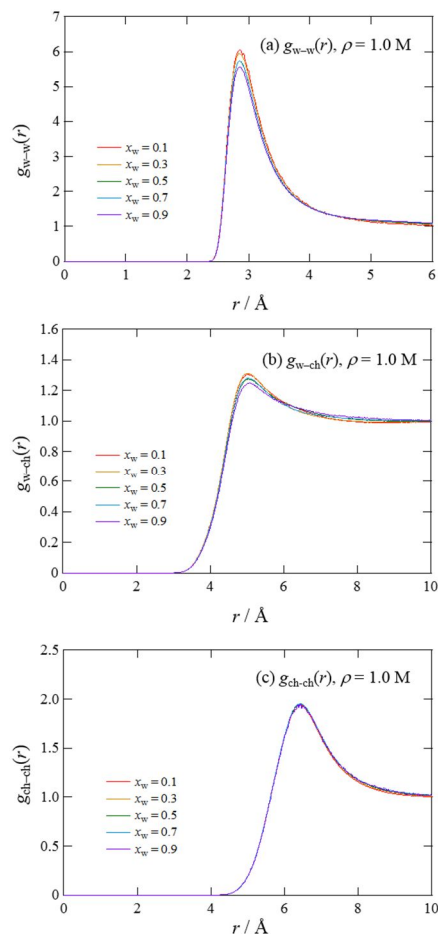


図 3. MD によって得られた動径分布関数 $g(r)$ 。(a) 水分子間 $g_{w-w}(r)$ 、(b) 水-シクロヘキサン間 $g_{w-ch}(r)$ 、(c) シクロヘキサン間 $g_{ch-ch}(r)$ 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshida Ken, Nakahara Masaru	4. 巻 150
2. 論文標題 Self-diffusion of water-cyclohexane mixtures in supercritical conditions as studied by NMR and molecular dynamics simulation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 174505 ~ 174505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5047540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 平野 朋広, 吉田 健, 押村 美幸, 右手 浩一	4. 巻 28
2. 論文標題 合成高分子の高圧高温NMR観測: 亜臨界流体中の高い分子運動性を利用した高分解能測定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 高圧力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 95-101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4131/jshpreview.28.95	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Ken, Yoshioka Haruka, Ushigusa Natsuko, Nakahara Masaru	4. 巻 50
2. 論文標題 14N NMR Evidence for Initial Production of NH ₃ Accompanied by Alcohol from the Hydrolysis of Ethylamine and Butylamine in Supercritical Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 316 ~ 319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200783	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Ken Yoshida
2. 発表標題 Report on progress toward IAPWS Guideline on diffusivity of ordinary water
3. 学会等名 IAPWS Annual Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 健, 中原 勝
2. 発表標題 高温NMRとMDシミュレーションによる超臨界条件下の水 有機溶媒混合系の並進拡散に対する水素結合の影響の解析
3. 学会等名 第42回 溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 健, 中原 勝
2. 発表標題 NMRとMDによる超臨界条件下の水 シクロヘキサン混合系の並進拡散の解析
3. 学会等名 2019年 日本化学会中国四国支部大会 徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Yoshida
2. 発表標題 Progress in the development of a guideline on self-diffusion coefficients of sub- and Supercritical Water
3. 学会等名 IAPWS Annual Meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken Yoshida, Yasuo Tsujino and Masaru Nakahara
2. 発表標題 Unimolecular pyrolysis of dimethyl ether: Elementary fragmentation into methane and formaldehyde evidenced by gas 1H NMR
3. 学会等名 17th International Conference on the Properties of Water and Steam (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken Yoshida and Masaru Nakahara
2. 発表標題 High-Temperature NMR and MD study on self-diffusion coefficients of water and cyclohexane in binary mixture in supercritical states
3. 学会等名 17th International Conference on the Properties of Water and Steam (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken Yoshida and Masaru Nakahara
2. 発表標題 Self-diffusion of water and cyclohexane in supercritical mixture studied by NMR and MD
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池北 尚人, 吉田 健, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 Pure Shift NMRを用いたポリ(N-ビニルピロリドン)の構造解析
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken Yoshida
2. 発表標題 Self-Diffusion Coefficients of Sub- and Supercritical Water: Available Data, Reliable Fitting Functions, and Effects of Temperature and Density
3. 学会等名 IAPWS Annual Meeting 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

徳島大学 / 教育研究者総覧 --- 吉田 健
<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/189117/work-ja.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------