

## 原始地球の化学進化に学ぶ：超臨界水反応の研究から

中原 勝\*

### 1. はじめに

色がある，香りがある．甘く，苦く，辛い．燃え上がり火となる．光り輝く，ものが溶ける．ものが動き，流れる．美しい結晶が現れる．記憶する石がある．絵や文字を遠くに送る糸がある．温和を保ち，寒を防ぐ糸がある．病を癒し，痛さを和らげ，人を心の病から解放する薬がある．使い方次第で善とも悪ともなる自然の変化はどうして起こるか？複雑でわからないことばかりだ．“やってみる”，“考えてみる”楽しみがそこにある．

これは「化学とは何か」に対する素朴な回答（20年前の筆者の）である[1]．道具による人間の技術と英知とによって，人間生活と深い関わりを持つ物質を自由自在に変換（変化）させることを夢とし，物質制御に必要な，ありとあらゆる法則・原理を探求する自然科学の一分野が化学である．その領域は兄弟分の物理学，生物学などと接し，相互に深く侵入しあっている．それは人間の本能的欲望の対象となり，幸福・富・支配力などとの関係を生み出すことによって社会性を帯びる．これが多次元の学問座標における化学の位置である．物質の性質とその変化を対象の中心に置き，これをめぐるすべての因子に興味を抱き，抽象性よりも具象性を是とし，人間の直感力を最大限に発揮し，演繹法より帰納法によって真理を探究する傾向が強いことに特徴がある．化学らしさの本質は良い意味でも悪い意味でも，化学の語源である「錬金術」

の性格とその追い求めたものの中にある．長い間の「錬金術」の夢は，無機化学 → 分析化学 → 有機化学 → 物理化学 → 環境化学へと分化・発展・輪廻し，時代にふさわしい形で今日の化学によって現実化されている．観察・実証を重視する京都の化学者には Faraday (1791-1867) や Ostwald (1853-1932) の影響を感じる．

液相での化学反応，平衡に対する分子論的理解の基本的枠組みを統計力学と熱力学の立場からつくりたい．液体についての今日的な理解から出発して，さらには超臨界流体中での化学反応に挑戦し，通常の高密度液体の分子配置（構造）を支配する分子間斥力ではなく，水などの異常性を支配する分子間引力の個性的役割を明らかにし，それを溶液化学一般にフィードバックしたい．また，溶液中のイオンのダイナミクス（飛び舞う姿）を電気流体力学の立場から解明し，液相反応の理解に役立てたい．巨視的起源をもつ連続体モデルの基本的役割とその限界を究明したい．衣食住のすべてに深く浸透した化学は，工業の力とその宿命的原則とがあいまって，つぎつぎと神秘のベールをはがしながら，素晴らしい性能の物質を，人びとに安く開放した．この化学の力は今後も続くであろうが，物質現象に対する「驚きと感動」，「全地球的理解」，「思弁的側面」なしには，「文化としての化学」が定着しにくいであろう．そこに化学論の必要性がある．三度のメシより……というに及ばず，我をして求道者たらしめるのが化学である．以

\*京都大学化学研究所環境物質化学系分子環境解析化学教授

第182回京都化学者クラブ例会（平成17年8月6日）講演

上のように書いたのは助教授になったばかりの頃[1]であった。教授歴10年の還暦の時点で、上記表題の研究を語る。

## 2. 原始地球と物質形成

今から約140億年前宇宙は誕生し、銀河に属する太陽系にある地球は約46億年前にできたとされる。広大な宇宙の中で地球にだけ生命が存在し、数万年前から進化の系統樹の最高位に人類（ホモサピエンス）が「君臨」する。生命体は循環系をなして共生するが、水を必要とする生命は如何にして地球で誕生したのか、何処（大気中、海中、土中）で誕生したのか、種子、孢子、菌類は水が無い時間・場所では眠り、水によって目覚める。水は生命の「ゆりかご」であるだけではなく、物質の誕生と進化（化学進化）の場であったと考えられる。高温原始地球において、 $H_2O$ は過熱水蒸気または高温高压では液相の熱水あるいは超臨界水として存在した。それは化学進化の場として作用したと考えられる[2-7]。化学進化論において重要なことは証拠を集めることである。

原始地球は簡単な原子・分子の化学反応・核反応により宇宙の塵（元素、星間分子）から創造された。初期地球は高温のガス状態からスタートし、地球中心核付近では核反応によって軽い元素から重い元素がつくられ、表面付近では構成要素の塵や分子が運動エネルギーを失って、高温液体へと次第に相変化した。約40億年前、高温原始大気の温度高低差によって生じた「酸性雨（ $HCl$ ,  $SO_2$ ）」が降り、冷却効果で高温気体から高温の液体相（海）や固体相（大陸）が誕生した[8, 9]。約38億年前初期生命体として紅色細菌（バクテリア）が地球に現れ、水素や硫化水素等からなる還元的大気を食して二酸化炭素を生成し、物質循環の一つとして生命サイ

クルをもたらした。海は生命の誕生を用意した可能性がある。約28億年前、光合成を行う生命体が誕生すると、太陽の光エネルギーを吸収したクロロフィルによって水と二酸化炭素は炭化水素と酸素に化学変化した。原始大気は急速に変化し、還元的状態から酸素（三重項状態ラジカルで反応性大）に富んだ大気が生成した。エネルギーを放出する太陽から適した距離に存在してエネルギー（sunshine, sun-heat, sunwind）をもらい、熱容量の大きな水に守られ、気象変動の小さな惑星となった。

誕生後約10億年間の、「生命誕生」前の原始地球の化学進化に学ぶ意義は大きい。地球の歴史に比べれば人類の歴史は始まったばかりで、その持続と調和的発展が望まれる。ルソーは「自然に帰ろう」と言った。Wöhler (1800-1882) の「尿素合成」から天然有機物の合成化学が始まった。天然高分子から開放されて合成高分子の恩恵を受けている人類は「バイオマス」に「再生可能エネルギー」を求め始めている。原始地球の高温水中で、低分子から複雑な分子が形成され、生命に必要な生体関連分子が準備された。この原始的化学進化の過程には化学反応の神秘が隠されている。現在のように冷えた水の化学に閉じこもらないで、原始地球の熱水・超臨界水中における物質（化学）進化の本質に学ぶことが望まれる。

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・高温を含む広領域の視点に移行することによって新しいものがうまれる。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

ギー問題に取り組むことが期待される。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が今必要である。水ではあるが通常の水でない、他の有機溶媒では得られない特性をもつ、超臨界水の魅力の虜になった話である[2-7]。

### 3. 超臨界水の性質・構造・ダイナミクス

超臨界とは何か。水は1気圧(0.1 MPa)では100°Cでバブル(沸騰する)。富士山の頂上では100°C以下で、深海では100°C以上で沸騰する。水を容器の体積の約1/3まで入れて封じ込めて加熱すると、水蒸気の圧力も上昇し、沸点も上昇する。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呼ぶこともある。

講演では簡潔に述べたが、本稿では「水素結合構造」、「水素結合のダイナミクス」についての詳細は割愛する。文献[2-7]を参照されたい。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。この原因は水が氷類似の、正四面体的構造(open structure)を有することにある。熱水の密度は150°C付近で0°Cの水の密度( $\rho_s$ )にまで低下し、これ以上の高温水の密度( $\rho_L$ )は低下し、気体の密度( $\rho_G$ )は増加して、両相の密度の大小関係( $\rho_L > \rho_G$ )がなくなる温度(臨界)まで、液相と気相が共存する。水の臨界密度は0.32g cm<sup>-3</sup>である。加熱により水の密度が低下すると、水1分子当たりの水素結合数は約4からほぼ密度に比例して減少する。超臨界水の水素結合数はゼロとの説があったが、我々のNMR研究によって水素結

合は残っていることが証明された[10-12]。

超臨界水(D<sub>2</sub>O)の動的構造についても興味深い結果がNMRより得られた[13]。回転ダイナミクスの時間スケールは常温常圧水においては2 ps(ピコ秒)程度であるが、400°Cの超臨界水においては、臨界密度の前後で数十 fs(フェムト秒)に高速化していることがわかった。これは振動や電子移動等の時間スケールのオーダーにある。新しく発見された超臨界水反応がこの時間スケールを利用して起こっている可能性がある。最近、自己拡散係数を軽水と重水に対して世界標準となる精密な値を決定し、アイソトープ効果を論じることができるようになった。詳しくは原論文[14]を参照されたい。

### 4. 超臨界水反応

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系統的に調査し、触媒を使わない有機合成や生命の誕生にも関る化学進化の過程を分子のレベルで明解明することに挑戦している。

最近、高温高圧多核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にした[14]。特に、高温高圧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可能である。特に、水素の生成や熱水中でのC1化学の合成機構の解明に期待している。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[15]。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。膨張した高温高圧水は、「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[15].

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期待される。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が今必要である。水ではあるが通常の水でない、他の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世紀のクリーン溶媒であり、常温水に難溶解性有機物を自由に溶解する力がある。その結果、常温常圧で不可能であった新有機反応[5]が高温水・超臨界水中では起きる。その多くは無触媒で進行する。

#### • 有機塩素化合物

使用後の有機塩素化合物を焼却処理すると、高くない燃焼温度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。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が目された。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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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いるが、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である。このジクロロメタンを熱水中で反応させると[15]、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、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{HCHO}$  の水和体である。以下に示すとおり、簡単な物質  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  から出発して教科書に載っていない新反応の数々が発見された。

#### • 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、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[15]。この不均化反応で、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  $\text{CH}_3\text{OH}$  となり、他方は酸化されてギ酸  $\text{HCOOH}$  となる。これは 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りうることを意味する発見であり、通常の有機化学の教科書に記述されていない。さらに重要なことは、メタノールとギ酸の生成比が1ではなく、その数倍に及ぶことである。この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意味する。この熱水反応は使用済みのジクロロメタンを分解廃棄処分するのではなく、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。ここで解説した無触媒自己、交差不均化反応が他のアルデヒド類一般についても普遍的に可能であることもわかった[15]。

#### • 水熱 C-C 結合生成反応

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。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ことがわかった。分子間に炭素-炭素結合を新たに作る反応は有機合成において極めて重要である。ホルムアルデヒドを生成するトリオキサンやホルマリンから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[15]が行われたが、ここでは詳細には触れない。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を生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を意味し、画期的である。グリコール酸はアミノ化によって最も簡単なアミノ酸、グリシンに転換することが出来る。同様に、アセトアルデヒドからアラニンができる。これは熱水反応の化学進化への寄与を示唆する[15]。

• 水性ガスシフト反応の中間体・ギ酸の発見  
ギ酸は無触媒熱水中で2つの分解反応経路をもつ。比較的高温でない熱水中では一酸化炭素と水に分解し、高温の熱水中では二酸化炭素と水素に分解する。この反応の選択性は金属、酸性度、濃度、温度によって決まる。ギ酸から水素を発生させる反応は重要である。水素は究極のクリーン燃料であり、燃焼によって生じるのは水だけである。水素エネルギー技術の困難さは液化温度が極低温である[16] ことによる。ギ酸を水素の化学的貯蔵タンクとみなして、ギ酸の形で大量に輸送・貯蔵すれば水素エネルギーの利用は飛躍的に拡大するかもしれない。我々のNMRによる水熱反応研究によれば、一酸化炭素と水からの水性ガスシフト反応においてギ酸が中間体として生成する。この反応は無機物の簡単な有機物への化学進化の過程である。(一酸化炭素と水素を高温の炭素と水だけから作るのが水性ガス反応である。水素生成に水が2回も利用されている点に留意。) これまでもこの反応は強い塩基性条件で起こることは知られていたが、無触媒水性ガスシフト反応からギ酸が生成することは知られていなかった。このように、無機物から合成したギ酸とホルムアルデヒドの水熱反応によってアミノ酸の合成が可能である[15]。

#### • 反応化学種の水和自由エネルギー計算

温度の調節によって反応を望む方向に制御する技術を確立するためには、反応が吸熱的であるか、発熱的であるか、を理解することが大切である。分子数の変化(増減)に伴う並進エントロピーの変化の正負を理解することも重要である。これらを総合的に捉らえて、自由エネルギー“風景”(landscape)を確立することも大切であり、今そのような解析が新しい溶液論「エネルギー表示法」の枠組みの中で進められつつある[17-20]。

化学平衡の自由エネルギー変化、反応熱は、熱水の密度変化によってどのように系統的变化を示すかを明らかにし、その結果を利用して化学反応や化学平衡を調節・制御すること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圧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。

#### 参考文献

- [1] 中原勝, 化学, 42, 1 (1987).
- [2] 中原勝, 松林伸幸: ふんせき, 29 (2004).
- [3] 中原勝, 熱測定, 31, 14 (2004).
- [4] 中原勝, 日本ゴム協会誌, 77, 29 (2004).
- [5] 中原勝, 高圧力の科学と技術, 15, 224 (2005).
- [6] 松林伸幸, 中原勝, 現代化学, No. 410, 40 (2005).

- [7] 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
- [8] 藤永太一郎監修, 宗林由樹／一色健司編 (2005) 「海と湖の化学」京都大学出版会, 序
- [9] R. Fortey, 渡辺正隆 (2003) 「Life, 生命40億年全史」草思社
- [10] N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2573 (1997).
- [11] N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9133 (1997).
- [12] N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8000 (1999).
- [13] N. Matubayasi, N. Nakao, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4107 (2001).
- [14] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* (2005); in press.
- [15] S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6610 (2005).
- [16] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7479 (2004).
- [17] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8089 (2000).
- [18] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10352 (2000).
- [19] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3605 (2002).
- [20] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074509 (2005).