超臨界水・メタノール中での酸塩基平衡の分光測定

Spectroscopic Measurements of Acid-Base Equilibria in Supercritical Water and Methanol

竹林 良浩

Yoshihiro TAKEBAYASHI

Acid-base equilibria in supercritical water and alcohols are of great importance in controlling chemical processes in the high-temperature and high-pressure media. Recent advances in spectroscopic measurement of acid-base equilibria in supercritical water are reviewed together with those in conductmetric and potentiometric methods. I also present our recent study of acid-base equilibria in supercritical methanol using a flow-through apparatus and 2,5-dichlorophenol (DCP) as an indicator. It is explained how to determine the degree of dissociation of DCP in ambient to supercritical methanol from the absorption spectra at various concentrations of base.

[UV-visible spectroscopy, acid-base equilibrium, supercritical water, supercritical methanol, indicator, dissociation constant, flow-through apparatus]

1. はじめに

超臨界状態の水やアルコール中での酸塩基平衡は、これらの高温・高圧流体中での化学プロセスを制御する上で重要な役割を果たす[1]。例えば近年、これらの超臨界流体を利用した有機合成反応[2, 3]やナノサイズの金属微粒子合成[4, 5]の研究が盛んに行われているが、それらの中には、酸・塩基を用いて反応の経路や速度、生成物の形状を大幅に制御できるものが少なくない。こうした超臨界反応の機構を明らかにし、効率的に活用していくためには、超臨界流体中での多様な化学種の酸塩基平衡データが必要となる。ただし Table 1 に示すように、これらの溶媒の臨界温度・圧力は非常に高いため、それに適した測定装置や手法の開発が要求される。本稿では、その1つとして、呈色指示薬を用いる分光測定法に焦点を当て、他の手法との比較を交えつつ紹介する。

超臨界状態の水やアルコール中での酸・塩基の解離挙動は、常温・常圧下でのそれとは大きく異なるとともに、温度や溶媒の密度に顕著に依存する。これは、水やアルコールの溶媒物性が、大きく変化することによる。例えば、水の誘電率は、25℃、

Table 1. The critical parameters of water and methanol.

	T_c (°C)	P_c (MPa)	ρ_c (g/cm ³)
H ₂ O	374.2	22.1	0.315
CH ₃ OH	239.4	8.1	0.276

1.0 g/cm³ では約 78 であるが、400℃では 0.6 g/cm³ のとき 13 に、0.3 g/cm³ のとき 4.7 にまで低下することが知られている[6]。誘電率が減少すると、酸や塩基などの電解質は一般に解離しにくくなり、多くの強酸や強塩基が弱電解質のようにふるまう。こうした極限環境における特異な現象を観測することは、応用のみならず、電解質溶液の基礎化学を一般化する上においても、重要な知見となる。

2章では、超臨界水中での酸塩基平衡測定に関する最近の研究例を概説する。3章と4章では、我々が初めて着手した超臨界メタノール中での酸塩基平衡の分光測定を題材として、指示薬の選定、装置の製作、スペクトルの解析など実験における注意点を、実例とともに示すことにする。

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門

Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

Electronic address: chikulin@ni.aist.go.jp

2. 超臨界水中での酸塩基平衡の測定法と既存データ

高温・高圧水溶液中での酸塩基平衡の測定法としては、①紫外可視分光法の他にも、②電気伝導度法、③電位差法、④溶解度法、⑤熱量法などがある[1]。特に①～③においては、ここ十年間に装置や手法の開発が飛躍的に進み、超臨界水溶液に対しても適用できるようになってきた。

これらの手法にはそれぞれ特長があるため、それを踏まえて相補的にデータを活用することが重要である。後述するように、超臨界水中では、通常は強電解質と呼ばれる HCl や NaOH などが完全解離しない。そのため、ある酸の解離定数を測定するときに、別の塩基や中和塩の解離定数の値が必要になる場合が少なくない。そこで本章では、各手法の原理や特長とともに、それらが適用された系とその測定値をまとめて紹介することにする。

2.1 電気伝導度法

溶液中において、イオン解離していない化学種は、電気伝導に寄与しない。また、他のイオンの運動に対しても、静電的な影響を及ぼさない。そのため、電気伝導度を測定すると、弱電解質の解離率を求めることができる。

具体的には、モル電気伝導度 Λ の溶質濃度 c に対する依存性を測定し、次に示す Fuoss-Hsia-Fernández-Prini 型の式でフィッティングすると、解離率 α と極限モル電気伝導度 Λ_0 (無限希釈での Λ) の値が得られる[7]。

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(ac)^{1/2} + E \ln(ac) - J_1 ac + J_2 (ac)^{3/2} - \Lambda_0 c \gamma_{\pm}^2 K_A \quad (1)$$

係数 S , E , J_1 , J_2 は、溶媒の誘電率 ϵ と粘度 η が既知であれば、それらと温度 T および Λ_0 の関数として与えられる。また、会合定数 $K_A = (1-\alpha)\alpha^2 c \gamma_{\pm}^2$ も、 α と、Debye-Hückel 式から求めたイオンの活量係数 $\gamma_{\pm}$ を使えば計算できる。解析が複雑であるものの、塩類を含めた電解質一般に適用できることや、 Λ_0 から動的な構造情報も得られる点が、この手法の特長である。

超臨界水中の酸塩基解離の電気伝導度測定においては、装置の腐食の影響が長らく問題であったが、2000 年に Oak Ridge 国立研究所の Ho ら[8] が流通

型の装置を開発して以降は、水酸化物(LiOH[9, 10], NaOH[10, 11], KOH[10, 12])や HCl[13] に対しても、信頼性の高いデータが得られるようになってきている。

2.2 電位差法 (pH 測定法)

水素イオン濃度が異なる 2 つの溶液の間には、その濃度比に応じた電位差 ΔE が生じる。被検液と参照液の水素イオン濃度をそれぞれ $m_{\text{H}^+}^{\text{test}}$ および $m_{\text{H}^+}^{\text{ref}}$ とすると、電位差 ΔE は Nernst の式に基づいて次のように与えられる。

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{H}^+}^{\text{test}}}{m_{\text{H}^+}^{\text{ref}}} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^{\text{test}}}{\gamma_{\pm}^{\text{ref}}} \right) \quad (2)$$

ただし、 R は気体定数、 F はファラデー定数である。活量係数 $\gamma_{\pm}$ の項は、被検液と参照液に同濃度の無関係塩 (NaCl など) を添加してイオン強度を等しくすれば無視できる。

被検液と参照液をつなぐ液絡には、水熱条件ではテフロン多孔質膜が使われてきたが、超臨界水には耐熱上使用できない。これに対し東北大の陶ら[14, 15] は、2001 年に物理的な液絡を必要としない流通型の電位差測定装置を開発した。この装置では、Y 字型の流路の 2 方から被検液と参照液を導入し、電極を通過後、接触させて残りの流路から排出する。電極には白金水素電極を用いており、被検液と参照液に水素ガスを飽和させて使用する。このため、水素で還元されやすい化学種には適用が難しいという制約があるものの、pH が直接測定できることや、一般の酸化還元反応に拡張可能な点が特長である。これまでに、フェノール[16]、酢酸[17]、硫酸[18] などの解離定数が、超臨界水中で測定されている。

2.3 紫外可視分光法

呈色指示薬を利用すると、酸塩基平衡を分光学的に観測することができる。指示薬を HA とし、その一部が解離して H^+ と A^- になるとすると、指示薬の解離率が α のときのモル吸光係数 ϵ は、Lambert-Beer の式により次のように表される。

$$\epsilon(\lambda; \alpha) = (1-\alpha) \cdot \epsilon_{\text{HA}}(\lambda) + \alpha \cdot \epsilon_{\text{A}^-}(\lambda) \quad (3)$$

ただし、 $\epsilon_{\text{HA}}(\lambda)$ と $\epsilon_{\text{A}^-}(\lambda)$ はそれぞれ、波長 λ における HA と A^- のモル吸光係数を示す。よって、 $\epsilon_{\text{HA}}(\lambda)$

と $\varepsilon_A(\lambda)$ が既知であれば、その線形結合でスペクトルをフィッティングすることにより、指示薬の解離率 α が求められる。

ただし、超臨界水中では、指示薬の多くが分解するために、安定な指示薬の探索が課題であった。これに対し、1994年にTexas大学のJohnstonらは、2-ナフトール[19]をはじめ、2-ナフトール酸[20]やアクリジン[21]などが指示薬として利用できることを示した。これらの指示薬の構造式を、Fig. 1に示す。また、クロム酸[22]や硝酸[23]も、それ自身や解離後のイオンが紫外可視域に吸収を持つため、指示薬として利用されている。

指示薬の解離定数が決まれば、それをもとに、他の溶液のpHや、酸・塩基の解離定数を求めることができる。Johnstonらは、2-ナフトールやアクリジンを指示薬として、硫酸[24]やホウ酸[25]の解離定数を求めている。また、Guelph大学のTremainら[26]は、同様にして、水熱条件 ($\leq 250^\circ\text{C}$) での種々のアミノ酸の解離定数を求めている。

分光法の特長の一つは、その簡便さである。他の電気化学的手法と異なり、電極周りの圧力シールや絶縁が不要であるため、高圧容器の構造がシンプルになる。ただし、光学窓が必要であり、その腐食や汚染に関しては細心の注意を要する。また、スペクトルの形状変化やピークシフトから、指示薬分子と溶媒（あるいは対イオン）との相互作用に関する情報が得られることも、他の方法にはない利点である。

2.4 超臨界水中での酸・塩基の解離定数

超臨界水中 ($380\text{--}410^\circ\text{C}$) での酸・塩基の解離定数の値をまとめたものを、Fig. 2に示す[9, 11–13, 16–19, 23, 27]。横軸は、水の密度（対数軸）である。解離定数は、体積モル濃度基準ではなく、重量モル濃度基準で表した。重量モル濃度であれば、水の密

Fig. 1. Acid-base indicators for supercritical aqueous solutions.

度変化に関係なく溶質のモル分率と比例するため、熱力学的な解析に適しているからである。超臨界水中では、解離定数が以下の性質を示すことが明らかになっている[28]。

- 1) HCl や NaOH など、通常は強酸・強塩基に分類される化学種が、超臨界水中では小さな解離定数 ($10^{-1}\text{--}10^{-7}$) しか持たず、弱酸や弱塩基として働く。
- 2) 塩基の強さの順番は、 $\text{KOH} > \text{NaOH} \gg \text{LiOH}$ であり、カチオンの半径が大きいほど解離しやすい。
- 3) 一方、酸の中では HCl の解離定数が最も大きい。それでも NaOH の解離定数に比べて 1–2 桁小さい。そのため、超臨界状態の NaCl 水溶液は、中性ではなく塩基性を示す。また、HCl-Cl⁻ 系の緩衝作用を利用すると、高温用の緩衝溶液が調製できる。
- 4) 解離定数 K は、水の密度 ρ に大きく依存する。温度が一定であれば、水の密度が高いほど解離しやすい。また、 $\log K$ は $\log \rho$ に対して、ほぼ線形に増加することが経験的に知られており、これを利用した推算法（密度モデル）が提唱されている。

Fig. 2. Molal dissociation constants K of various acids and bases in supercritical water at $380\text{--}410^\circ\text{C}$ as functions of the water density ρ : KOH[12], NaOH[11], LiOH[9], HCl[13], HNO₃[23], H₂SO₄[18], CH₃COOH[17], NH₄OH[27], phenol[16], and 2-naphthol[19]. The lines are the linear fits to the data.

3. 超臨界メタノール中での酸塩基平衡の測定

超臨界メタノール中での化学プロセスにおいても、酸塩基平衡は重要な制御因子となる。例えば、通常は酸触媒を必要とするフェノールの環のメチル化反応が、超臨界メタノール中では、逆にごく少量の塩基で加速されることを、我々は最近明らかにした[29]。メチル化生成物中のオルト位の選択性が高いことも含めて考えると、フェノール自身の酸解離が、反応において重要な役割を果たしていることが示唆される。しかし、超臨界メタノール中において、フェノールなどの酸がどの程度解離しているのか、また、その解離率が塩基の添加によりどの程度影響を受けるのかに関しては、これまで全く研究がなされていない。対象を塩類の解離にまで広げても、超臨界メタノール中での研究例は、保科ら[30, 31]によるアルカリ金属塩化物の電気伝導度測定のみである。そこで我々は、超臨界メタノール中での酸塩基平衡を分光学的に測定するべく、指示薬の選定・装置の製作・解析手法の検討を開始した。

3.1 指示薬の選定

超臨界メタノールに適した酸塩基指示薬を選ぶ際には、その分解安定性に加えて、解離のしやすさが重要な条件になる。というのも、メタノール中では、水溶液中に比べて指示薬が解離しにくいからである。例えば、超臨界水に適した指示薬である2-ナフトールを、メタノール中で完全に解離させるには、常温でも高い塩基濃度（ ~ 0.1 mol/l）が必要になる。高温での塩基による装置の腐食を防ぐためには、より解離しやすい指示薬を選ぶなくてはならない。解離しやすい指示薬としては、2-ナフトール酸などのカルボン酸類が考えられるが、超臨界メタノール中ではエステル化されるため使えない。また、同じく解離しやすい指示薬として試した4-ヒドロキシベンゾフェノンも、超臨界メタノール中で安定なものの、塩基が存在すると分解することが分かった。

こうした試行錯誤の結果、もっとも熱的に安定で解離しやすい指示薬として、以下では、2,5-ジクロロフェノール（DCP）を用いることにした。

3.2 実験装置と測定手順

装置の構成をFig. 3に示す。指示薬の分解や腐食の影響を防ぐため、流通型の装置とした。

光学セル（Taiatsu Techno）は、ハステロイ HC-22

製であり、 400°C 、30 MPa まで使用可能である。窓材はサファイア（直径 15 mm、厚さ 8 mm）であり、光路長は 12 mm、内容積は 0.6 cm^3 である。圧力シールには、金でコーティングしたインコネル製の中空リングパッキンを用いた。セルの周囲には水冷ジャケットを設置し、セルの熱が光学系に影響しないようにしたうえで、ファイバー式マルチチャンネル分光器（Otsuka Electronics, MCPD-3000）を用いて吸収スペクトルを測定した。

この光学セルに、3 台の HPLC ポンプ（Shodex, DS-4）を用いて、溶液を流通させた。その手順について説明する。まず、ポンプ A から純メタノールを流し、溶媒の吸収スペクトルをベースラインとして測定した。次に、ポンプ B から指示薬（DCP）のメタノール溶液を流し、解離をしていない指示薬のスペクトル $I_{\text{HA}}(\lambda)$ を測定した。続いて、ポンプ C から指示薬と高濃度の塩基（ここでは KOH）を含む溶液を流し、完全に解離した指示薬のスペクトル $I_{\text{A}^-}(\lambda)$ を測定した。最後に、ポンプ B と C の流速比を変えつつ、溶液を混合して流すことにより、スペクトルの塩基濃度依存性を測定した。溶液 B と C に含まれる指示薬の濃度を同じにしておけば、指示薬の濃度を変えることなく、塩基の濃度のみを変化させることができる。なお、高温で塩基の濃度が高いときには、サファイア窓が腐食される恐れがあるため、ベースラインが変化していないか頻繁に確認することが重要である。

Fig. 3. The flow-through apparatus for the UV-visible spectroscopic measurement of acid-base equilibria in supercritical methanol. T: thermocouples, P: pressure gauge.

セルの加熱には、4本のカートリッジヒーター(Nimblox)を使用した。セル内を流れる溶液の温度を、2本のシース熱電対(Nimblox)を用いて上流側と下流側に分けて測定し、温度勾配が生じないように、コントローラー(Shimaden, SR253)でヒーター電圧を制御した。その結果、 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ の精度で温度制御することができた。セルから出た溶液は、二重管式のクーラーで急冷して回収・分析し、指示薬が分解していないことを確認した。系内の圧力は、ひずみゲージ式圧力計(Kyowa, PG-500KU)で測定しつつ、背圧弁(JASCO, 880-81)で制御した。圧力の制御精度は、 $\pm 0.1\text{ MPa}$ であった。

3.3 実験条件

以下では、圧力を25 MPaで一定とし、温度を25°Cから250°Cまで変化させた。それにともなうメタノールの密度と誘電率の変化を、Table 2に示す。メタノールの密度は、IUPAC式[32]を用いて計算した。誘電率は、文献値[33-35]を内挿して推算した。250°Cまで温度を上げると、メタノールの密度は約2/3に、誘電率は約1/5に減少することが分かる。

指示薬であるDCPの濃度は、0.2 mmol/kg (25°Cにおいて0.16 mmol/l相当)とした。KOHの濃度が異なる3種類の溶液(10, 1, 0.1 mmol/kg)を用意し、それらを指示薬のみの溶液と10:0-1:9の流速比で混合することにより、KOH濃度を10-0.01 mmol/kgまで変化させた。ポンプBとCの合計流速は、150°C以下では1.0 ml/min、それ以上の温度では0.5 ml/minとした。この流速のとき、セル内に温度勾配が生じず、指示薬の分解も起こらなかった。

Table 2. The density [32] and dielectric constant [33-35] of methanol at the experimental conditions.

$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{MPa})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$\varepsilon(-)$
25	25.0	0.808	34.2
100	25.0	0.744	21.8
150	25.0	0.693	16.2
200	25.0	0.630	11.3
250	25.0	0.543	6.9

4. 結果と考察

4.1 スペクトルのKOH濃度・温度依存性

25°CにおけるDCPのスペクトルのKOH濃度に対する依存性を、Fig. 4(a)に実線で示す。KOHの濃度が0のときには、280 nmにピークをもつスペクトルが得られた。これは、解離していないDCPのスペクトル $I_{\text{HA}}(\lambda)$ に対応する。KOHの濃度を上げると、この280 nmのピークが低くなるとともに、

Fig. 4. The absorption spectrum of 2,5-dichlorophenol (DCP) in methanol at (a) 25°C, (b) 150°C, and (c) 250°C and 25 MPa as a function of the molality of KOH. The dotted lines are the fits to the data by Eq. (3).

300 nm 付近に新たな吸収バンドが出現して高くなった。このとき、264 nm と 287 nm に等吸収点が見られることに注目されたい。KOH の濃度が 0.6 mmol/kg を超えると、スペクトルの変化は緩やかになり、KOH の濃度が 2.0 mmol/kg 以上では、スペクトルが全く変化しなかった。したがって、このスペクトルが、完全に解離した DCP のスペクトル $I_{A^-}(\lambda)$ に相当すると考えられる。各 KOH 濃度で測定されたスペクトル $I(\lambda)$ を、Eq. (3) に基づいて、 $I_{HA}(\lambda)$ と $I_{A^-}(\lambda)$ の線形結合でフィッティングした結果を、図に点線で示す。どの KOH 濃度においても、良好にフィッティングできていることから、得られたスペクトルの変化が、酸塩基平衡のみに由来することが確認できた。

次に、150°C におけるスペクトルを、Fig. 4(b) に示す。この温度においても、KOH 濃度が 5.0 mmol/kg のときのスペクトルを $I_{A^-}(\lambda)$ として、良好にフィッティングすることができた。得られた解離率については、後ほど考察することにして、ここでは、 $I_{A^-}(\lambda)$ のピーク位置に注目してみよう。 $I_{A^-}(\lambda)$ のピーク波長は、25°C では 300.7 nm であるが、150°C では 306.4 nm まで長波長シフトする。これは、 A^- イオンと、それを取り囲むメタノール分子との間の静電相互作用が、温度により大きく変化することを示している。 A^- の吸収の基底状態では、励起状態よりも極性が高い構造をしているため、一般に、溶媒の極性や水素結合性が高いほど、基底状態がより大きく安定化され、ピーク波長が短くなることが知られている[19]。よって、ここで見られた長波長シフトは、 A^- とメタノールの間の静電相互作用が、温度が上がると減少することを表している。これは、定性的には、Table 2 に示す誘電率の低下や、溶質-溶媒間の水素結合数の減少により説明できる。

最後に、250°C におけるスペクトルを、Fig. 4(c) に示す。この温度においても、KOH 濃度が 0.5 mmol/kg 以下では、等吸収点が観測された。しかし、それよりも高い KOH 濃度では、スペクトル全体がわずかながら (0.5–1.0 nm) 短波長側にシフトした。シフトの原因は、次項に示す考察の結果、 K^+ イオンとの相互作用であると分かったが、この場合も、KOH 濃度が高いときのスペクトルを長波長側にずらすと、良好にフィッティングすることができた。

4.2 カチオンとの相互作用と、その温度変化

超臨界メタノールのような極性の低い環境において、KOH の濃度が高い場合には、全ての A^- が遊離のイオンとして存在するのではなく、その一部が K^+ イオンと強く相互作用してイオン対などを形成している可能性がある[36]。これを検証するため、KOH, NaOH, LiOH をそれぞれ 10 mmol/kg 加えたときの、ピーク波長の温度依存性を比較した。結果を Fig. 5 に示す。150°C 以下では、ピーク波長はカチオンの種類に依存せず、温度を上げると単調に長波長側へシフトした。一方、150°C を超えるとカチオン依存性が現れ、 Li^+ のときにピーク波長が最も短く、次いで Na^+ , K^+ の順となった。250°C まで温度を上げると、カチオン種によるピーク波長の差が 3 nm まで大きくなり、 Li^+ では温度依存性の反転も見られた。これらの結果から、①半径が小さいカチオンほど A^- との間に強い静電相互作用が存在すること、②それが A^- のピークを短波長側へシフトさせること、また、③その影響は、温度が上昇し溶媒の誘電率が低下するにつれ顕著になることが分かる。なお、常温においても、誘電率が 250°C, 25 MPa の超臨界メタノールと同程度に低い THF 中 ($\epsilon = 7.6$) では、同様のカチオン依存性が観測される (K^+ のとき $\lambda_{max} = 312.2$ nm, Na^+ のとき 309.1 nm)。このような極性の低い条件で解析を行う場合、特に塩基として NaOH や LiOH を用いる際には、カチオンとの相互作用によるスペクトルシフトに注意する必要がある。超臨界水の場合にも、誘電率が 1 桁となる低密度の領域では、同様のカチオン依存性が観測されている[19]。

Fig. 5. The wavelength of the maximum absorbance of 2,5-dichlorophenolate anion (A^-) in the presence of K^+ , Na^+ , and Li^+ as a function of the temperature at 25 MPa.

4.3 解離率の KOH 濃度・温度依存性

各温度においてスペクトルをフィッティングすることにより得られた DCP の解離率 α を、KOH の濃度に対してプロットしたものを、Fig. 6 に示す。横軸が対数軸になっていることに注意されたい。

25°C の場合、KOH の濃度を上げると、およそ 0.2 mmol/kg までは解離率が緩やかに増加するが、それを超えると急激な増加を示した。KOH の濃度が 0.8 mmol/kg のとき、解離率は 95% に達した。さらに KOH 濃度を上げると、解離率の増加は再び緩やかになり、解離率が 1 に漸近した。

温度を 25°C から 100°C に上げると、KOH 濃度が低い領域においては、DCP の解離率が顕著に増加した。これは、温度上昇により、DCP 自身が解離しやすくなったことを示している。一方、解離曲線の最大傾きは、25°C のときに比べて緩やかになり、KOH 濃度が高い (> 0.8 mmol/kg) 領域では、25°C のときに比べて DCP の解離率が低くなった。これは、温度上昇により、KOH の塩基としての強さが、弱くなったことによると考えられる。DCP と KOH の解離に対する温度効果の向きが異なることは、解

離にともなう系のエンタルピーの変化 ΔH の正負が、酸や塩基の種類によって異なることを示しており、興味深い。同様の現象は、常温付近の水溶液でも見られる。例えば、2-ナフトールの解離定数や水の自己解離定数は温度上昇とともに増加するが、炭酸の第一解離定数は 60°C 付近に極大を持ち、リン酸の第一解離定数は単調減少することが知られている[1, 26]。

一方、100°C から 250°C に至るまでの解離率の温度変化は、非常に小さいことが分かった。250°C、25 MPa の超臨界状態においても、0.15 mmol/kg の KOH を加えれば、約 50% の DCP が解離した。ただし、DCP を完全解離させるには、高温ほど高濃度の KOH が必要であった。温度上昇により誘電率が大幅に減少するにも関わらず、解離率の変化が小さいのは意外であったが、この理由の 1 つとして、塩基による指示薬の解離 ($\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$, または、 $\text{HA} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{CH}_3\text{OH}$) が、電荷数の変化しない反応であることが考えられる。つまり、 H_2O や CH_3OH の電離に対する温度効果が、HA の電離に対する温度効果と、この温度領域では相殺している可能性がある。こうした各解離定数の寄与を分離して議論するためには、今後、他の測定手法から得られるデータを含めて、相補的に解析を進めていく必要があるだろう。

5. おわりに

超臨界水中での酸塩基平衡の分光測定について、関連する最近の話題を交えて解説するとともに、我々が最近開始した、超臨界メタノール中での酸塩基平衡の分光測定について紹介した。この手法におけるポイントは、熱的に安定で解離しやすい指示薬の選択である。超臨界メタノールの場合は、2,5-ジクロロフェノールが指示薬として適しており、流通型の装置を用いてそのスペクトルを測定することにより、解離率が求められることを示した。本手法を用いると、例えば、超臨界メタノール中での種々の酸・塩基の解離率の大小関係を調べ、それをもとに、超臨界反応に対する酸塩基効果の大小関係との相関を議論するといったことが現時点で可能である。ただし、解離定数という形で熱力学的な解析を進めるには、超臨界メタノールの場合は、基礎データ（メタノールの自己解離定数など）が不足しており、今後は他の測定法を併用したデータの蓄積が期待される。

Fig. 6. The degree of dissociation α of DCP in methanol at 25, 100, 150, and 250°C and 25 MPa as a function of the molality m of KOH.

参考文献

- [1] P.R. Tremaine, K. Zhang, P. Benezeth, C. Xiao: in *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, eds. D.A. Palmer, R. Fernandez-Prini, A.H. Harvey (Academic Press, London, 2004), Chap. 13.
- [2] N. Akiya, P.E. Savage: *Chem. Rev.*, **102**, 2725 (2002).
- [3] Y. Takebayashi, Y. Morita, H. Sakai, M. Abe, S. Yoda, T. Furuya, T. Sugeta, K. Otake: *Chem. Commun.*, 3965 (2005).
- [4] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4901 (2000).
- [5] M. Harada, D. Abe, Y. Kimura: *J. Colloid Interface Sci.*, **292**, 113 (2005).
- [6] M. Uematsu, E.U. Franck: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1291 (1980).
- [7] K. Ibuki, M. Ueno, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5139 (2000).
- [8] P.C. Ho, H. Bianchi, D.A. Palmer, R.H. Wood: *J. Solution Chem.*, **29**, 217 (2000).
- [9] P.C. Ho, D.A. Palmer: *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 162 (1998).
- [10] P.C. Ho, D.A. Palmer, R.H. Wood: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12084 (2000).
- [11] P.C. Ho, D.A. Palmer: *J. Solution Chem.*, **25**, 711 (1996).
- [12] P.C. Ho, D.A. Palmer: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3027 (1997).
- [13] P.C. Ho, D.A. Palmer, M.S. Gruszkiewicz: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1260 (2001).
- [14] K. Sue, K. Murata, Y. Matsuura, M. Tsukagoshi, T. Adschiri, K. Arai: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4442 (2001).
- [15] K. Sue, M. Uchida, T. Usami, T. Adschiri, K. Arai: *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 287 (2004).
- [16] K. Sue, K. Murata, Y. Matsuura, M. Tsukagoshi, T. Adschiri, K. Arai: *Fluid Phase Equilib.*, **194**, 1097 (2002).
- [17] K. Sue, T. Usami, K. Arai: *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1081 (2003).
- [18] K. Sue, M. Uchida, T. Adschiri, K. Arai: *J. Supercrit. Fluids*, **31**, 295 (2004).
- [19] T. Xiang, K.P. Johnston: *J. Phys. Chem.*, **98**, 7915 (1994).
- [20] T. Xiang, K.P. Johnston: *J. Solution Chem.*, **26**, 13 (1997).
- [21] E.T. Ryan, T. Xiang, K.P. Johnston, M.A. Fox: *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1827 (1997).
- [22] J.B. Chlistunoff, K.P. Johnston: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3993 (1998).
- [23] J. Chlistunoff, K.J. Ziegler, L. Lasdon, K.P. Johnston: *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1678 (1999).
- [24] T. Xiang, K.P. Johnston, W.T. Wofford, E.F. Gloyna: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4788 (1996).
- [25] W.T. Wofford, E.F. Gloyna, K.P. Johnston: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2045 (1998).
- [26] R.G.F. Clarke, C.M. Collins, J.C. Roberts, L.N. Trevani, R.J. Bartholomew, P.R. Tremaine: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 3029 (2005).
- [27] A.S. Quist, W.L. Marshall: *J. Phys. Chem.*, **72**, 3122 (1968).
- [28] K. Sue, K. Arai: *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 57 (2004).
- [29] 堀田裕之, 庄野厚, 竹林良浩, 依田智, 古屋武, 大竹勝人: 第 46 回高圧討論会講演要旨集, 2P36, p. 189 (2005).
- [30] T. Hoshina, K. Tanaka, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, M. Ueno: *J. Chem. Phys.*, **121**, 9517 (2004).
- [31] T. Hoshina, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, M. Ueno: *J. Chem. Phys.*, **120**, 4355 (2004).
- [32] K.M. de Reuck, R.J.B. Craven: *Methanol, International Thermodynamic Tables of the Fluid State 12, IUPAC* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993).
- [33] W. Dannhauser, L.W. Bahe: *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058 (1964).
- [34] Y. Hiejima, Y. Kajihara, H. Kohno, M. Yao: *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 10307 (2001).
- [35] E.U. Franck, R. Deul: *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **66**, 191 (1978).
- [36] J.P. Soumilion, P. Vandereecken, M. Auweraer, F.C. Schryver, A. Schanck: *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 2217 (1989).

[2006 年 2 月 6 日受理]